



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 25.04.75 (P. 179919)

Pierwszeństwo: 30.04.74 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.76

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1981

Int. Cl.<sup>3</sup> C02B 5/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy (UK) Limited, Londyn (Wielka  
Brytania)

### Sposób zapobiegania osadzaniu się kamienia kotłowego przy odparowywaniu zasolonej wody

1  
Przedmiotem wynalazku jest sposób zapobiegania osadzaniu się kamienia kotłowego w urządzeniach do odparowywania zasolonej wody, np. przy przetwarzaniu zasolonej wody w wodę pitną.

Pod określeniem „woda zasolona” rozumie się wodę zawierającą w roztworze jedną lub większą liczbę nieorganicznych soli, co czyni ją niezdolną do celów przemysłowych i do użytku domowego. Pojęcie to obejmuje wodę morską, wody słone i wody z ujścia rzek do mórz.

Osadzanie się alkalicznego kamienia kotłowego, np. w postaci  $\text{CaCO}_3$ , lub  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , na powierzchniach wymiany ciepła w urządzeniach do odparowywania zasolonej wody stanowi poważny problem, którego źródłem jest obecność wodorowęglanów wapnia i magnezu w zasolonej wodzie. Znany sposób traktowania takiej wody polega na całkowitym lub prawie całkowitym zobojętnianiu alkalicznej zawartości wody przez dodawanie kwasu, zwykle kwasu siarkowego lub solnego. Sposób ten zapobiega wprawdzie osadzaniu się kamienia kotłowego, ale ma tę wadę, że dodatek kwasu powoduje stosunkowo znaczne obniżenie wartości pH zasolonej wody, co potęguje korozję urządzenia. Poza tym, w praktyce trudno jest zapewnić ciągle dozowanie właściwych ilości kwasu do urządzenia wyparnego i w pewnych okresach wartość pH wody może być nawet niższa od żądanej.

Inny znany sposób polega na tym, że do zasolonej wody wprowadza się dodatki, które zmniejszają ilość osadzającego się kamienia kotłowego i niekiedy zmiękczej ją. Jako tego typu dodatki, zwane dodatkami progowymi, stosuje się

2  
np. polifosforan lub kwasy wielokarboksylowe, np. hydrolizowany bezwodnik polimaleinowy.

Stwierdzono, że stosowanie kombinowanych zabiegów, a mianowicie dozowania kwasu i dodawania środka progowego, przynosi nieoczekiwane korzyści.

Sposób zapobiegania osadzaniu się kamienia kotłowego na powierzchniach wymiany ciepła w urządzeniach do odparowywania zasolonej wody, zawierającej alkaliczne wodorowęglany, według wynalazku polega na tym, że do zasolonej wody dodaje się kwas mineralny w takiej ilości, aby zobojętnić tylko częściowo alkaliczność wodorowęglanową i do częściowo zobojętnionej wody zasolonej dodaje się środek zapobiegający tworzeniu się kamienia kotłowego. Kwas dodaje się w takiej ilości, aby wartość pH zasolonej wody w urządzeniu nie była mniejsza niż 7,5 w temperaturze 25°C.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że sposób według wynalazku zapobiega osadzaniu się kamienia kotłowego w stopniu znacznie większym od tego, którego można oczekiwać biorąc pod uwagę skuteczność kwasu i środka jako dodatków stosowanych pojedynczo i równocześnie. Kamień, który ewentualnie osadza się, jest miękniejszy niż ten, który osadza się przy stosowaniu samego środka progowego lub samego kwasu, dodanego w ilości mniejszej od wynikającej z obliczeń stechiometrycznych. Pionieważ zaś zgodnie z wynalazkiem zobojętnianie za pomocą kwasu jest tylko częściowe, przeto unika się korozji w rozmiarach występujących przy stosowaniu kwasu w znany sposób.

Przy stosowaniu sposobu według wynalazku wartość pH wody w urządzeniu wynosi, jak wyżej wspomniano,

co najmniej 7,5. Korzystnie jednak wartość ta wynosi co najmniej 8. Należy nadmienić, że dwutlenek węgla wytwarzający się podczas procesu zobojętniania nie powoduje obniżenia wartości pH wody, gdyż ulatnia się z wody praktycznie biorąc całkowicie.

Ilościowy stosunek kwasu do dodawanego środka inhibitującego powstawanie kamienia zależy od szeregu czynników, np. od właściwości zasolonej wody i od charakterystyki wyparki. Korzystnie dodaje się kwas w takiej ilości, aby zobojętnić mniej niż 80%, zwłaszcza 30—80%, a najkorzystniej 50—70% alkaliczności wodorowęglanowej. Badania wykazały, że bardzo korzystne wyniki uzyskuje się dodając kwas w takiej ilości, aby alkaliczność wodorowęglanowa była zobojętniona w 50%. Ilość środka inhibitującego powstawanie kamienia wynosi 0,5—20 części na milion korzystnie 0,5—10, a zwłaszcza 0,5—5 części na milion. Ilość ta może się oczywiście zmieniać w zależności od okoliczności.

Zgodnie w wynalazkiem, że względu na koszt i łatwą dostępność stosuje się korzystnie kwas mineralny, taki jak kwas siarkowy lub solny. Jako środki inhibitujące stosuje się znane środki tego typu, takie jak polifosforany, poliakrylany, polimetakrylany, fosfoniany, aminofosfoniany, polimery kwasów karboksylowych, takie jak hydrolizowane bezwodniki polimaleinowe o ciężarze cząsteczkowym 300—5000, opisane w opisie patentowym RFN-DOS nr 2 159 172 oraz kopolimery lub terpolimery nienasyconych kwasów z jednym lub kilkoma innymi monomerami.

Sposób według wynalazku może być stosowany w różnego typu urządzeniach do odparowywania zasolonej wody w celu otrzymania świeżej wody, takich jak urządzenia do odparowywania przez wielostopniowe rozprężanie ogrzanej wody lub wyparki takie jak pionowo, rurowe z cienką warstwą cieczy, poziome wyparki rurowe z rozpylaczami lub wyparki z rurami zanurzonymi.

Kwas i środek inhibitujący może dodawać do zasolonej wody oddzielnie lub uprzednio zmieszane. Środek stosowany zgodnie z wynalazkiem stanowi zestaw kwasu mineralnego, zwłaszcza solnego lub siarkowego i opisanego wyżej dodatku inhibitującego w ilości 0,5—50% wagowych w stosunku do kwasu. Korzystnie środek ten zawiera 0,5—25%, a zwłaszcza 0,5—12,5% wagowych dodatku inhibitującego, w stosunku do ilości kwasu. Wynalazek jest dokładnie zilustrowany w niżej podanych przykładach.

Przykłady I—XXI. Próby prowadzi się w sposób opisany przez Elliot i in. w III International Symposium on Fresh Water from the Sea, tom, 1, str. 46. Sposób ten polega na tym, że morską wodę traktuje się kwasami i/lub dodatkami podanymi w tablicach i w sposób ciągły wprowadza do komory badań, mającej przewód odprowadzający zasoloną wodę. Zawartość komory miesza się za pomocą powietrza, które równocześnie służy do usuwania dwutlenku węgla z roztworu, a równocześnie ogrzewa się parą wodną wprowadzaną do rury w kształcie litery U, umieszczonej w komorze centralnie. Ogrzewanie prowadzi się tak, aby utrzymać żądaną temperaturę wody w ciągu 2 tygodni, po czym usuwa się kamień osadzony na rurze parowej i na ścianach komory, suszy go i waży. Stopień osadzania się kamienia na rurze parowej oblicza się jako ilość kamienia osadzonego na tej rurze w przeliczeniu na 1 litr wody morskiej wprowadzonej do komory, a całkowite osadzenie się kamienia określa się jako ilość kamienia osadzonego na rurze parowej i na ścianach komory w przeliczeniu na 1 litr wody morskiej wprowadzonej do komory.

Zahamowanie procesu osadzania się kamienia oblicza się w procentach z następującego równania:

$$\% \text{ zahamowania osadzania się kamienia} = \frac{B - T}{B} \times 100$$

w którym B oznacza stopień osadzania się kamienia kotłowego na rurze parowej bez dodawania środka zapobiegającego osadzania się kamienia, a T oznacza stopień osadzania się kamienia na rurze parowej przy dodaniu badanego środka.

We wszystkich próbach porównawczych i przykładach procesu według wynalazku jako kwas stosuje się kwas siarkowy i wartość pH wody poddanej obróbce jest większa niż 8. Badanie prowadzi się w temperaturze 104—120°C, przy czym najpierw prowadzono próby bez dodawania kwasu i środka inhibitującego, a następnie stosując 50% i 75% teoretycznie obliczonej ilości kwasu, łącz bez innego dodatku. Wyniki tych prób podane w tablicy 1.

Tablica 1

Ilość dodanego kwasu (%)	Temperatura (°C)	Stopień osadzania się kamienia w mg/litr		Stopień zahamowania (%)
		na rurze parowej	łącznie	
0	104	16,9	60,7	0
50	104	11,2	24,0	34
75	104	4,3	14,8	74
0	120	10,5	22,9	0
50	120	9,7	17,7	8

Dalsze próby prowadzi się stosując różne dodatki inhibitujące, zarówno same jak i z kwasem, podane w tablicach 2—7, w których podano również uzyskane wyniki.

Tablica 2  
Stosowanie polibezwodnika maleinowego

Numer przykładu	Stężenie dodatku (ppm)	Ilość dodanego kwasu (%)	Temperatura °C	Stopień osadzania się kamienia w mg/litr		Stopień zahamowania %
				na rurze	łącznie	
—	0,5	0	104	31,9	58,2	—88
—	1,0	0	104	19,3	40,7	—14
I	0,5	50	104	12,3	22,8	27
—	2,0	0	104	12,7	14,3	25
II	1,0	50	104	5,0	15,6	70
—	4,0	0	104	6,75	35,8	60
III	2,0	50	104	1,3	12,3	92
—	8,0	0	104	0,5	26,0	97
IV	4,0	50	104	0,12	6,5	99
—	3,0	0	120	8,7	17,6	17
—	5,0	0	120	1,5	11,8	86
V	3,0	50	120	0,76	9,1	93
—	10,0	0	120	2,8	14,2	73
VI	5,0	50	120	1,12	6,5	89
—	2,0	0	104	12,7	14,3	25
VII	0,5	75	104	2,8	9,6	83
—	4,0	0	104	6,75	35,8	60
VIII	1,0	75	104	0,59	12,8	96
—	8,0	0	104	0,5	26,0	97
IX	2,0	75	104	0,51	10,0	97

5

Tablica 3

Stosowanie kwasu poliakrylowego  
o temperaturze 104°C

Numer przy- kładu	Stężenie dodatku (ppm)	Ilość doda- nego kwa- su (%)	Stopień osadzania się w mg/litr		Sto- pień zaha- mo- wa- nia %
			na rurze	łącznie	
—	1,0	0	13,5	32,0	20
X	0,5	50	3,8	15,6	77
—	2,0	0	8,7	27,1	48
XI	1,0	50	2,3	15,4	86
—	4,0	0	5,0	24,2	70
XII	2,0	50	0,8	6,1	95
—	8,0	0	1,4	21,5	92
XIII	4,0	50	0,55	10,3	97

Tablica 4

Stosowanie terpolimeru z bezwodnika maleinowego,  
octanu winylu i akrylanu metylu w stosunku molowym  
9:2:1, w temperaturze 104°C

Numer przy- kładu	Stężenie dodatku (ppm)	Ilość dodanego kwasu (%)	Stopień osadzania się w mg/litr		Sto- pień zaha- mo- wa- nia %
			na rurze	łącznie	
—	3,0	0	6,8	31,2	60
XIV	1,5	50	0,78	11,1	95
—	5,0	0	0,97	28,5	94
XV	2,5	50	0,42	8,1	97

Tablica 5

Stosowanie kwasu aminotrój metylenofosfonowego  
w temperaturze 104°C

Numer przy- kładu	Stężenie dodatku (ppm)	Ilość dodanego kwasu (%)	Stopień osadzania się w mg/litr		Sto- pień zaha- mo- wa- nia %
			na rurze	łącznie	
—	3,0	0	11,6	25,0	31
XVI	2,0	50	4,9	16,7	71
—	5,0	0	6,2	29,3	63
XVII	3,0	50	1,5	6,4	91

Wyniki podane w tablicach wykazują skuteczność sposobu według wynalazku, a poza tym dowodzą, że zgodnie z wynalazkiem skuteczność zapobiegania osadzaniu się kamienia jest większa niż osiągnięta przy stosowaniu samego dodatku bez kwasu lub samego kwasu bez dodatku inhibi-

6

Tablica 6

Stosowanie związku o wzorze  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)(\text{PO}_3\text{H}_2)_2$  w temperaturze 104°C

Numer przy- kładu	Stężenie dodatku (ppm)	Ilość dodanego kwasu (%)	Stopień osadzania się w mg/litr		Sto- pień zaha- mo- wa- nia %
			na rurze	łącznie	
—	2,0	0	7,74	13,7	54
XVIII	1,0	50	1,87	6,82	90
—	3,0	0	1,74	5,5	90
XIX	1,5	50	1,0	4,6	94
—	5,0	0	0,39	5,16	98
XX	3,0	50	0,3	5,6	98

Tablica 7

Stosowanie kwasu polimetakrylowego w temperaturze 104°C

Numer przy- kładu	Stężenie dodatku (ppm)	Ilość dodanego kwasu (%)	Stopień osadzania się w mg/litr		Sto- pień zaha- mo- wa- nia %
			na rurze	łącznie	
—	12,0	0	4,42	26,7	74
XXI	6,0	50	0,9	10,9	95

tującego, użytych w takich samych ilościach, ponieważ zgodnie z wynalazkiem 50—75% alkaliczności wodorowęglanowej ulega zobojętnieniu przez kwas, dzięki czemu proporcjonalnie mniejsza ilość dodatku pozwala na uzyskanie efektu takiego, który w braku kwasu wymagałby użycia większej ilości tego dodatku.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zapobiegania osadzaniu się kamienia kotłowego przy odparowywaniu zasolonej wody zawierającej alkaliczność pochodzącą od wodorowęglanów, **znamienny tym**, że do zasolonej wody dodaje się kwas mineralny w takiej ilości, aby zobojętnić częściowo, ale nie całkowicie, alkaliczność wodorowęglanową i aby wartość pH zasolonej wody przepływającej przez urządzenie do odparowywania uległa zmniejszeniu do nie poniżej 7,5, przy czym do wody dodaje się również dodatek inhibujący osadzanie się kamienia kotłowego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kwas mineralny stosuje się kwas siarkowy lub solny.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek inhibujący osadzania się kamienia kotłowego, stosuje się polifosforan, poliakrylan, polimetakrylan, fosfonian, aminofosfonian, kwas wielokarboksylowy albo kopolimer lub terpolimer nienasyconego kwasu z jednym lub kilkoma monomerami.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że kwas dodaje się w takiej ilości, aby zobojętnić 30—80%, korzystnie 50—70% alkaliczności pochodzącej od wodorowęglanów.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 3, **znamienny tym**, że dodatek inhibujący dodaje się w ilości 0,5—10, korzystnie 0,5—5 części na milion części zasolonej wody.