



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

205 727

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 22 02 79

(21) PV 1182-79

(51) Int. Cl. ³ C 23 F 14/02

(40) Zverejnené 29 08 80

(45) Vydané 01 09 83

(75)

Autor vynálezu

ŠPACÍR JOZEF ing.,

PAULOVÍČ MILAN ing.,

ŠEBO TOMÁŠ ing., PRIEVIDZA

NOVÁK LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA

BARTONÍČEK ROBERT ing. CSc., PRAHA a

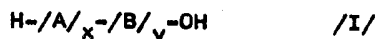
MALÝ KLEMENT ing., ŠAĽA

(54)

Spôsob zamedzovania tvorby a/alebo odstraňovania úsad a korózných splodín z kovových povrchov cirkulačného vodného chladiaceho systému

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania úsad a korózných splodín z kovových povrchov cirkulačného vodného chladiaceho systému pomocou antikorózne dispergačného prostriedku.

Do chladiacej vody sa pridáva 1 až 50 mg.l⁻¹ látky obecného vzorca



kde A je C₃H₆O, B je C₂H₄O, x je 0 až 50, pričom x + y ≥ 1 a 0,1 až 10 mg.l⁻¹ dusíkatej látky obecného vzorca



kde X je H, -CH₂-CH₂-OH alebo alkyl o počte uhlíkov 10 až 18, Y a Y' je -(C₂H₄O)_ZH a Z má hodnotu 1 až 25.

Vynález sa týka spôsobu odstraňovania úsad a korózných splodín z kovových povrchov cirkulačného vodného chladiaceho systému pomocou antikorózne dispergačného prostriedku.

Súčasné veľkokapacitné procesy, najmä chemické a potravinárske, vyžadujú aparáty s maximálnou chladiacou účinnosťou a ekonomického hľadiska aj s optimálnou veľkosťou. Postupom času suspendované látky a tvrdosť vody v cirkulačných chladiacich systémoch vytvárajú na povrchu trubiek tepelných výmenníkov vrstvu usadenín, ktorá spôsobuje zhoršenie prechodu tepla a silnú koróziu chladiacich zariadení. Uhličitan vápenatý, ako látka so slabou rozpustnosťou vo vode, začne z presýteného roztoku vypadávať. Jeho vypadávanie začína sa v prvom rade v medznej vrstve vody, priliehajúcej k povrchu chladiacich zariadení, pretože teplota vody je v tomto mieste vyššia ako v hlavnom prúde a rozpustnosť uhličitanu vápenatého so stúpajúcou teplotou klesá. Kovový povrch poskytuje tiež aktívne jadrá pre kryštalizáciu uhličitanu vápenatého a zároveň priťahuje kladne nabitú časticu uhličitanu vápenatého, vyzrážané vo vode ku katóde korózneho galvanického článku. Na povrchu zariadenia obvykle vznikajú tiež korózne splodiny.

Tieto úsady a korózne splodiny sa z kovových povrchov cirkulačných vodných chladiacich systémov odstraňujú viacerými spôsobmi, a to mechanicky alebo chemicky.

Nevýhodou mechanického spôsobu je to, že už v priebehu času vzniká vrstva úsad a korózných splodín je silno priľnutá ku kovovému povrchu zariadenia a jej odstraňovanie je z hľadiska časového a pracovnosti veľmi náročné. Pri týchto spôsoboch sa aparáty musia odstavíť z prevádzkového chodu. Okrem toho pri mechanickom čistení môže dôjsť k poškodeniu zariadenia. Pri chemickom čistení sa často používajú minerálne kyseliny, ktoré popri rozpúšťaní korózných úsad napádajú aj samotný konštrukčný materiál. Okrem týchto vymenovaných spôsobov odstraňovania úsad a korózných splodín z kovových povrchov cirkulačného vodného chladiaceho systému v posledných rokoch začínajú sa vo svete uplatňovať preventívne metódy, zabráňujúce vzniku úsad a korózných splodín na stenách aparátov chladiaceho systému. Tieto metódy spočívajú v dávkovaní rôznych chemických prísad do vôd cirkulačných chladiacich systémov.

Prísady môžeme rozdeliť do nasledujúcich skupín:

1. Prísady, ktoré sa naadsorbujú na kovových povrchoch a tým zmenia ich fyzikálne vlastnosti, v dôsledku čoho sa zhorší priľnavosť suspendovaných látok k povrchu kovu a ich usadzovanie sa zmenší.

2. Prísady, ktoré sa naadsorbujú na povrch suspendovaných látok, a tým znižujú ich sklon k nalepovaniu sa na povrch kovu.

3. Prísady, ktoré fyzikálnou adsorpciou na povrchu kryštálov uhličitanu vápenatého zabráňujú ich narastaniu.

4. Prísady, ktoré chemicky reagujú so suspendovanými látkami, čím menia charakter tvoriacich sa kryštálov a tým zabráňujú ich narastaniu.

Medzi takéto prídavné látky patria už dávnejšie známe lignínové deriváty a tanín. Už jednotlivé základné zložky, obsiahnuté v zmesiach z tanínu alebo lignínu (napr. pyro-

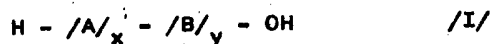
205 727

katechín a hydrochinón), ktorých -OH skupiny sú v orto- alebo para- polohe, pozitívne v tomto smere vplyvajú na vlastnosti CaCO_3 . Podobné vlastnosti má aj pyrogallol. Naproti tomu rezorcín, ktorého -OH skupiny sú v meta- polohe, tieto vlastnosti nemá.

Zamedzovať tvorbu úsad a dispergovať pevné látky môžu aj syntetické dispergačné látky, medzi ktoré patrí kyselina polymetakrylová, polyakryláty a polyakrylamid. Tak ako u tanínu a lignínových derivátov, aj u týchto tzv. syntetických polymérov pripisujú sa dispergačné schopnosti hydroxylovým skupinám.

Nedostatkom uvádzaných látok je ich pomerne nízka účinnosť z hľadiska zamedzovania tvorby úsad. Doteraz používané systémy nemali požadovaný účinok v celom rozsahu a navyše mnohé boli ekonomicky veľmi neatraktívne.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom zamedzovania tvorby a/alebo odstraňovania úsad a korózných epločin z kovových povrchov cirkulačného vodného chladiaceho systému podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že do chladiacej vody, najmä upravenej z hľadiska chemických a/alebo biologických vlastností sa pridáva 1 až 50 mg.l^{-1} látky obecného vzorca



kde

A je $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$,

B je $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$,

x je 0 až 30,

y je 0 až 50, pričom $x + y \geq 1$

a 0,1 až 10 mg.l^{-1} dusíkatej látky obecného vzorca



kde

X je H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ alebo alkyl o počte uhlíkov 10 až 18,

Y a Y' je $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O/}_2\text{H}$ a Z má hodnotu 1 až 25.

Hlavnou výhodou postupu podľa vynálezu je jeho vyvážený komplexný účinok, a to ako z hľadiska zamedzovania tvorby a nárastu úsad, tak aj z hľadiska antikorózneho účinku. Ukázalo sa, že prísada má dobré dispergačné vlastnosti na suspendované látky, zároveň účinkuje ako stabilizátor tvrdosti vody a inhibitor korózie. Produkt je kvapalnej konzistencie, dobre rozpustný vo vode a má pri aplikácii čiastočne biocidné účinky na mikroorganizmy.

Pri postupe podľa vynálezu pridávaná látka obecného vzorca $\text{H} - \text{/A/}_x - \text{/B/}_y - \text{OH}$ je v podstate etoxamér a/alebo propoxamér v priemere s menšou molekulovou hmotnosťou aká je bežná pre typické povrchovo-aktívne látky. Nemá alebo má nízku penivosť, pričom má veľmi dobrú rozpustnosť vo vode a veľmi dobré dispergačné vlastnosti zvlášť pre látky, ktoré sa vyskytujú vo vodných chladiacich systémoch.

Ďalším aplikovateľným komponentom je dusíkatá látka už uvádzaného všeobecného vzorca, ktorá harmonicky dopĺňa antikorózne vlastnosti, prípadne aj despergačné vlastnosti. Typickými predstaviteľmi sú alkanolamíny, najmä etanolamíny a oxyetylované vyššie mastné amíny ako dedecylamín, oktaedecylamín a podobne.

Uvedené látky sa vnášajú do systémov buď jednotlivito, alebo vo forme zmesného roztoku, vzhľadom na veľmi dobrú vzájomnú chemickú znášanlivosť a miešateľnosť. Ich množstvo sa volí vzhľadom na požadovaný účinok, tzn., že pri preventívnej úprave chladiacich médií sa pridáva menšie množstvo, ako pri vlastnom odstraňovaní úsad a korozívnych spločín. Obvyklé množstvo látky všeobecného vzorca /I/ je 2 až 5 mg.l^{-1} chladiacej vody a látky všeobecného vzorca /II/ 0,2 až 0,5 mg.l^{-1} vodného chladiaceho média.

Pri odstraňovaní úsad zo stien chladiacich zariadení sa množstvo pridávanej látky zvyšuje a látky všeobecného vzorca /I/ a /II/ sa pridávajú v množstvách 35 až 50 mg.l^{-1} chladiacej vody a 3,5 až 5 mg.l^{-1} chladiacej vody. Pridávané množstvo jednotlivých látok nemusí však vždy zodpovedať vzájomným uvádzaným množstvám a môže sa meniť jednak v dôsledku charakteru vodného chladiaceho média, žiadaného účinku a vlastností použitých konštrukčných materiálov. Postup podľa vynálezu taktiež umožňuje aplikovať aj niekoľko látok toho istého všeobecného vzorca.

Pre dosiahnutie vyššieho účinku pri dávkovaní a rovnomernej distribúcii látky sa aplikujú do vodného chladiaceho média obvykle na jeho prúdenie, pričom je ich možné dávkovať aj vo forme vodných roztokov. Vodné chladiace médium môže byť pred aplikáciou upravované, čo však neznižuje účinok podľa postupu vynálezu.

Príklad 1

V laboratórnom autokláve obsahu 2,5 l je pripravený kopolymér etylénoxidu - propylénoxid, majúci mol. hmotnosť polypropylénglykolového reťazca 360 a obsah etylénoxidu 50 % hmot. Vzniklý produkt je kvapalnej konzistencie, hustoty pri 20 °C 1,058 g.cm^{-3} a viskozity pri 20 °C 166,44 mPas. Účinok prísady sa vyhodnocoval na dvoch paralelných cirkulačných laboratórnych aparátúrach. Obidve aparátúry sa naplnia rovnakou chemicky neupravenou vodou filtrovanou. Do jednej aparátúry sa pridá skúšaná prísada v množstve 2 mg.l^{-1} vody, druhá aparátúra pracuje s vodou bez prísady. Sleduje sa tvrdosť a obsah vápnika vo vodách pred pokusom a po pokuse. Na skúšobných plieškoch a trúbkách, ktoré boli exponované v aparátúrach sa sledovali váhové prírastky počas pokusov. Voda v aparátúrach cirkuluje pri teplote 50 °C počas 5-tich hodín. Výsledky merania sú uvedené v tabuľkách 1,2,3. V tabuľke 1 sú uvedené tvrdosti a obsah vápnika vo vode násadovej a vo vodách po pokusoch. Na tabuľku 1 naväzuje tabuľka 2, kde sú uvedené rozdiely tvrdosti a obsahu vápnika vo vodách pred pokusom a po pokuse v aparátúrach a účinnosť stabilizácie tvrdosti, ktorá je počítaná z rozdielu prechodných tvrdostí podľa vzťahu

$$U_s = \frac{p - q}{p} \cdot 100 (\%)$$

205 727

kde:

 U_s - účinnosť stabilizácie trdosťi p - rozdiel prechodnej tvrdosti vody pred a po pokuse v aparátúre bez činidla q - rozdiel prechodnej tvrdosti vody pred a po pokuse v aparátúre s činidlom

V poslednom stĺpci tabuľky sú uvedené hodnoty % vápnika. Tieto hodnoty udávajú percentuálnu hodnotu rozdielu obsahu vápnika vo vode s činidlom, v porovnaní s rozdielom obsahu vápnika vo vode bez činidla.

Ako hlavné veličiny, podľa ktorých sa určujú vlastnosti činidla boli zmeny prechodnej tvrdosti vody a zmeny v obsahu vápnika vo vodách.

Skúšané pliešky a trubky exponované v laboratórnych aparátúrach po ukončení pokusov sa vysušia a zvažia. Z rozdielu váh sa počítajú váhové prírastky skúšobných plieškov a trubiek, záporné hodnoty znamenajú vlastné váhové úbytky.

Príklad 2

90 % hmot. kopolyméru pripraveného podľa príkladu 1, je zhomogenizované s 10 % hmot. amínu s počtom uhlíkov 16 až 18, ktorý je etoxylovaný so 7 mólmí etylénoxidu. Vzniklý produkt je kvapalnej konzistencie, hustoty pri 20 °C 1,050 g.cm⁻³ a viskozity pri 20 °C 161,84 mPas. Dávkovanie i vyhodnotenie je uskutočňované ako v príklade 1 a výsledky sú zachytené v tabuľkách 1 až 3, zaradenými za príkladom 5. Ako je zrejmé z tabuľky, s týmto činidlom sa dosiahla najmenšia zmena prechodnej tvrdosti. Rozdiel prechodnej tvrdosti pred pokusom a po pokuse je 0,5 °N, čo je 58,3 %-ná účinnosť stabilizácie tvrdosti. Obsah vápnika sa znížil o 4 mg.l⁻¹, čo je 58 % z hodnoty rozdielu obsahu vápnika vo vode bez prísady.

Príklad 3

90 % hmot. kopolyméru pripraveného podľa príkladu 1, je zhomogenizované s 10 % hmot. trietanolamínu. Vzniklý produkt je kvapalnej konzistencie, hustoty pri 20 °C 1,066 g.cm⁻³ a viskozity pri 20 °C 219,00 mPas. Vyhodnotenie a celá metodika je zhodná s vyhodnotením, uvedeným v príklade 1, pričom výsledky sú uvedené v tabuľkách 1 až 3.

Príklad 4

50 % hmot. polyetylén glykolu o priemernej molekulovej hmotnosti 600 je zhomogenizované s 50 % hmot. amínu s počtom uhlíka 10 až 14, ktorý bol etoxylovaný s 2 mólmí etylénoxidu. Vzniklý produkt je kvapalnej konzistencie, hustoty pri 20 °C 1,003 g.cm⁻³ a viskozity pri 20 °C 132,32 mPas. Vyhodnotenie a celá metodika je zhodná s vyhodnotením uvedeným v príklade 1, pričom výsledky sú uvedené v tabuľkách 1 až 3.

Príklad 5

90 % hmot. kopolyméru pripraveného podľa príkladu 1 je zhomogenizované s 10 % hmot. amínu s počtom uhlíkov 16 až 18, ktorý bol oxetylovaný s 20 mol etylénoxidu. Vzniklý produkt je kvapalnej konzistencie, hustoty pri 20 °C 1,058 g.cm⁻³ a viskozity pri 20 °C 198,5 mPas. Vyhodnotenie a celá metodika je zhodná s vyhodnotením, uvedeným v príklade 1, pričom výsledky sú uvedené v tabuľkách 1 až 3. Ako je zrejmé z tabuliek, činidlo má veľmi dobrý stabilizačný účinok na vodu. Rozdiel tvrdosti je 0,7 °N a účinnosť stabilizácie tvrdosti je 46,2 %.

Príklad 6

Uskutočňuje sa prevádzková skúška s prídavkom prísady pripravenej podľa príkladu 5 do cirkulačnej vody chladiaceho systému. Priebeh dávkovania je nasledovný:

Deň	Hodina	Koncentrácia prísady v cirkulačnej vode (mg/l)
1	7 ⁰⁰ až 8 ⁰⁰	25
	8 ⁰⁰ až 14 ⁰⁰	20
	14 ⁰⁰ až 24 ⁰⁰	10
2	po celý deň	4
3 až 10	po celý deň	4

Počas dávkovania prísady sleduje sa agresivita vody pomocou skúšobných plieškov. Rýchlosť korózie v dobe dávkovania prísady vykazovala hodnotu 0,0473 mm za rok. Skúšobné pliešky, ktoré boli sledované počas desaťdňového dávkovania prísady boli ponechané v cirkulačnom systéme na ďalšie sledovanie ešte 15 dní. Ukázalo sa, že i počas týchto dní bola korózna rýchlosť 0,0650 mm za rok, z čoho možno usudzovať, že prísada vytvorila na povrchu skúšobného pliešku ochranný protikorózný film. Pre porovnanie boli do cirkulačného vodného chladiaceho systému, do ktorého sa nedávkuje prísada, vložené skúšobné pliešky a meraná rýchlosť korózie uvedenou metódou. Rýchlosť korózie v tomto prípade je 0,1075 mm za rok. Z príkladu je vidieť, že prídavkom prísad do cirkulačnej chladiacej vody sa rýchlosť korózie zníži o cca 50 %.

205 727

Tabuľka 1

Tvrdosť vody a obsah vápnika vo vodách

Činidlo podľa príkladu	Voda pred pokusom				Voda s činidlom po pokuse				Voda bez činidla po pokuse			
	tvrdosť (°N)			Ca ⁺⁺ (mg/l)	tvrdosť (°N)			Ca ⁺⁺ (mg/l)	tvrdosť (°N)			Ca ⁺⁺ (mg/l)
	celková	prechodná	stála		celková	prechodná	stála		celková	prechodná	stála	
1	9,1	7,0	2,1	46,2	8,3	5,7	2,6	34,8	8,1	5,1	3,0	36,5
2	9,0	5,7	3,2	46,0	7,9	5,2	2,7	38,8	7,4	4,5	2,9	34,8
3	9,3	6,8	2,5	43,3	7,8	5,8	2,0	36,7	7,4	5,3	2,1	34,5
4	10,1	8,0	2,1	50,7	8,4	6,4	2,0	39,8	7,8	5,7	2,1	36,2
5	10,0	7,0	3,0	39,5	8,5	6,3	2,2	43,6	7,9	5,7	2,2	39,1

Tabuľka 2

Rozdiely tvrdosti a koncentrácie vápnika vo vodách s činidlom a bez činidla

Činidlo podľa príkladu	koncentrácia (mg/l)	Voda bez činidla				Voda s činidlom						
		tvrdosť (°N)			Ca ⁺⁺ (mg/l)	tvrdosť (°N)			U _s (%)	Ca ⁺⁺		
		celková	prechodná	stála		celková	prechodná	stála		(mg)	(%)	
1	2	1,0	1,9	-0,9	9,7	0,8	1,3	-0,5	31,6	11,4	-	
2	2	2,4	1,2	0,3	11,2	1,1	0,5	0,5	58,3	7,2	64,3	
3	2	1,9	1,5	0,4	8,9	1,5	1,0	0,5	33,3	6,7	75,0	
4	2	2,3	2,3	0	14,5	1,7	1,6	0,1	30,4	10,9	75,2	
5	2	2,1	1,3	-0,8	10,4	1,5	0,7	0,8	46,2	5,9	56,7	

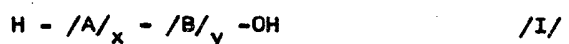
Tabuľka 3

Váhové prírastky na skúšobných plieškach a trúbkach

Činidlo podľa prí- kladu	Váhové prírastky (g)				Rozdiel hmot. prí- rastkov (g)	
	voda + činidlo		voda bez činidla			
	pliešky	trubky	pliešky	trubky	pliešky	trubky
1	0,0034	0,0833	0,0084	0,0857	0,0050	0,0024
2	0,0110	0,0715	0,0118	0,1180	0,0008	0,0465
3	0,0087	0,0477	0,0486	0,0812	0,0399	0,0335
4	-0,0009	0,0585	0,0087	0,1237	0,0096	0,0652
5	-0,0104	0,0569	0,0149	0,1353	0,0253	0,0784

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob zamedzovania tvorby a/alebo odstraňovania úsad a korózných splođín z kovových povrchov cirkulačného vodného chladiaceho systému, vyznačujúci sa tým, že do chladiacej vody, najmä upravenej z hľadiska chemických a/alebo biologických vlastností sa pridáva 1 až 50 mg.l⁻¹ látky obecného vzorca



kde

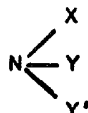
A je C₃H₆O,

B je C₂H₄O,

x je 0 až 30,

y je 0 až 50, pričom x + y ≥ 1

a 0,1 až 10 mg.l⁻¹ dusíkatej látky obecného vzorca



/II/

kde X je H, -CH₂ - CH₂ - OH alebo alkyl o počte uhlíkov 10 až 18, Y a Y' je -(C₂H₄O)_ZH a Z má hodnotu 1 až 25.