

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 20067

(13) С1

(46) 2016.04.30

(51) МПК

C 02F 5/10 (2006.01)

C 23F 11/14 (2006.01)

(54)

КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ В ВОДООБОРОТНЫХ СИСТЕМАХ

(21) Номер заявки: а 20121748

(22) 2012.12.14

(43) 2014.08.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Дормешкин Олег Борисович; Воробьев Артем Дмитриевич; Воробьев Павел Дмитриевич; Черденченко Денис Викторович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) RU 2230766 С1, 2004.

JP 55-79095 А, 1980.

GB 1491494, 1977.

ФЕДОРЕНКО В.И. Серия. Критические технологии. Мембраны. - 2003. - № 2. - С. 23-30.

СА 2278084 А1, 2000.

US 5078879 А, 1992.

US 3959168, 1976.

(57)

Композиция для предотвращения осадкообразования в водооборотных системах, включающая фосфовую кислоту, отличающаяся тем, что в качестве фосфоновой кислоты содержит аминотриметиленфосфовую кислоту или 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновую кислоту и дополнительно содержит сополимер метакриловой кислоты с α -пиненом при соотношении фосфоновой кислоты и сополимера, равном 1:(0,25-1).

Изобретение относится к химическим реагентам для предотвращения осадкообразования на поверхностях теплообменного оборудования в водооборотных системах (циклах) промышленных предприятий.

Отложение малорастворимых солей жесткости - преимущественно карбонатов и сульфатов щелочноземельных металлов CaCO_3 , $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - на внутренних поверхностях трубопроводов и теплообменников при нагревании воды приводит к снижению эффективности теплопереноса, повышению энергозатрат производства, общему нарушению технологического режима работы предприятия. Образование отложений провоцирует возникновение подповерхностной коррозии, приводящей к преждевременному износу оборудования, а также требует регулярного осуществления дорогостоящих и продолжительных операций по его очистке.

Известны химические реагенты на основе карбоновых кислот, предназначенные для предотвращения накипеобразования на поверхности теплообменных устройств, например дикарбоновых кислот [1], производных малеиновой кислоты, полиакриловой кислоты (ПАК) с одно- или многоатомными спиртами [2]. Общими недостатками применения карбоновых кислот для предотвращения солеотложений являются узкий температурный режим, ограниченный рН-интервал, высокая коррозионная активность.

В настоящее время для предотвращения отложений солей применяют различные ингибиторы, содержащие фосфорорганические соединения. Известно применение состава для предотвращения отложений, включающего органофосфонат и добавки антифриза [3]. Известно использование состава для ингибирования роста кристаллов карбонатов, содержащего оксиэтилидендифосфоновую кислоту, алканоламин и этиленгликоль [4]. Основным недостатком указанных фосфорорганических реагентов является то, что при их применении происходит образование экологически небезопасных фосфорсодержащих примесей в водах водооборотных циклов предприятий, которые, попадая с продувкой в природные водоемы, способствуют их эвтрофикации (заращению водорослями).

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является состав [5], включающий производные фосфоновой кислоты и полимерных карбоновых кислот, в частности натриевую соль полиакриловой кислоты. К недостаткам указанной композиции относится ее низкая эффективность в условиях работы теплообменного оборудования при изменении pH и температуры.

Задачей изобретения является разработка новой композиции для предотвращения осадкообразования в водооборотных системах, обеспечивающей повышение эффективности действия за счет увеличения интервала времени, необходимого для образования накипи в системе, что позволяет оптимизировать параметры теплопереноса, снизить энергозатраты производства и увеличить срок использования технологического оборудования.

Для решения поставленной задачи в композиции для предотвращения осадкообразования в водооборотных системах, включающей фосфоновую кислоту (ФК), дополнительно вводят сополимер метакриловой кислоты с α -пиненом (МАК-П) при соотношении ФК: МАК-П = 1:(0,25-1).

В качестве фосфоновой кислоты используется аминотриметиленфосфоновая кислота (АТМФ) и 2-фосфобутан-1,2,4-три-карбоновая кислота (ФБТК).

В предпочтительных вариантах реализации изобретения МАК-П имеет молекулярную массу от 2000 до 8000.

Как показали исследования, проведенные авторами, использование композиций фосфорорганического и карбоксилсодержащего соединений при оптимальном соотношении компонентов приводит к увеличению эффективности ингибирования накипеобразования по сравнению с АТМФ на 45 %, с ФБТК - на 40 %, с поликислотами (ПАК, МАК-П) - в 3,4 раза (табл. 1, 2). Наблюдаемый синергизм ингибирующего действия компонентов свидетельствует о том, что композиция не является механической смесью фосфорорганического и карбоксилсодержащего соединения, а также об их взаимном влиянии на механизм адсорбции.

Предлагаемый состав смеси ингибиторов осадкообразования по сравнению с известными составами обладает новыми свойствами, не являющимися простым суммированием их известных свойств. Введение данных веществ в индивидуальном порядке не обеспечивает достижения эффективности ингибирующего действия, сравнимого с прототипом. Полученный положительный эффект не является очевидным и мог быть установлен только в результате проведенных экспериментальных исследований.

Нижеприведенные примеры конкретного осуществления данного изобретения не ограничивают объем заявляемого изобретения, который определен прилагаемой формулой.

Пример 1.

Определение эффективности ингибирующей способности индивидуальных реагентов ПАК, МАК-П, АТМФ и композиций на их основе проводили с использованием лабораторной установки, моделирующей водооборотные циклы в динамических условиях "PMAC SCL-30P-2A" (Великобритания). Принцип действия установки заключается в динамическом измерении возрастающего в результате накипеобразования дифференциального давления в металлическом капилляре при изменяющихся либо постоянных экспериментальных параметрах.

ВУ 20067 С1 2016.04.30

Модельные растворы (раствор хлорида кальция, хлорида магния, гидрокарбоната натрия) с концентрацией компонентов, соответствующей значению жесткости модельной системы, $10,7 \text{ ммоль/дм}^3$ нагнетаются в капилляр при постоянном объеме и расходе. Ингибиторы накипеобразования - смесь МАК-П и АТМФ, а также тройная смесь ПАК, МАК-П и АТМФ - при различном соотношении компонентов подаются отдельно. Дозы индивидуальных реагентов и их композиций одинаковы в рамках одной и той же системы. Молекулярная масса ПАК и МАК-П - 5000.

После смешивания и нагревания растворов на внутренних стенках капилляра происходит образование осадка карбоната кальция, что вызывает рост давления в капилляре.

Температуру в модельной системе поддерживают в интервале от 30 до 90 °С. Значение рН задается до эксперимента и остается постоянным - 9,0.

В качестве характеристики эффективности ингибирования осадкообразования использован относительный показатель - интервал времени, в течение которого образуется слой накипи в капилляре, приводящий к увеличению дифференциального давления от нуля до определенной величины, аналогичной для всех экспериментов (в нашем случае - до 4 psi).

В табл. 1 приведены данные, характеризующие промежуток времени (мин) до изменения значения дифференциального давления до 4 psi, вызванного образованием отложений в капилляре.

Как следует из данных табл. 1, в исследуемом интервале температур продолжительность ингибирования в случае добавки МАК-П увеличивается в среднем на 20 %. Введение АТМФ приводит к значительному увеличению времени ингибирования по сравнению с контрольным вариантом и добавкой МАК-П - продолжительность ингибирования увеличивается в среднем в 2,1 раза.

Результаты, представленные в табл. 1, можно разделить на три части, каждая из которых соответствует определенному содержанию компонентов в смеси:

в области соотношений МАК-П:АТМФ = (5-3):1 наблюдается незначительное увеличение эффективности ингибирующего действия состава, сравнимое с эффективностью прототипа;

в области соотношений МАК-П:АТМФ = (1-0,25):1 (выделено курсивом) эффективность ингибирующего действия композиции выше эффективности прототипа, а при соотношении МАК-П:АТМФ = 0,33:1 наблюдается максимум, который характеризует наиболее эффективный состав во всем испытываемом интервале температур. Эффективность смеси в этой точке выше эффективности прототипа в 1,3-1,4 раза;

область соотношений МАК-П:АТМФ = (0,2 и ниже):1 - область снижения эффективности.

Пример 2.

Растворы хлорида кальция, хлорида магния, гидрокарбоната натрия с концентрацией, соответствующей жесткости модельной системы, $10,7 \text{ ммоль/дм}^3$ нагнетаются в капилляр при постоянном объеме и расходе. Ингибитор накипеобразования - смесь МАК-П и ФБТК, а также тройная смесь ПАК, МАК-П и ФБТК - при различном соотношении компонентов подается отдельно. Молекулярная масса ПАК и МАК-П - 5000.

рН модельной системы задают до начала эксперимента (значения рН 8,0; 8,5; 9,0, 9,5). Температура остается постоянной - 70 °С. После смешивания и нагревания растворов на внутренних стенках капилляра прибора происходит образование осадка карбоната кальция.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие интервал времени (мин) до момента скачкообразного изменения давления, вызванного образованием отложений в капилляре.

Как следует из данных табл. 2, в исследуемом интервале рН продолжительность ингибирования в случае добавки МАК-П увеличивается в среднем на 30 %. Введение ФБТК приводит к значительному увеличению времени ингибирования по сравнению с контрольным вариантом и добавкой МАК-П - продолжительность ингибирования увеличивается в среднем в 2,8 раза.

Таблица 1

Продолжительность ингибирования фосфорорганических (аминотриметилфосфоновая кислота, АТМФ) и карбоксилсодержащих реагентов-ингибиторов солеотложений и их композиций при различных температурах. Концентрация реагентов 0,1 мг/л (ppm), рН = 9,0

Компонентный состав	Продолжительность ингибирования, мин			
	Температура, °С			
	30	50	70	90
Контроль (ингибитор отсутствует)	67	51	38	32
АТМФ	158	139	103	85
ПАК	86	63	53	39
МАК-П	74	57	47	35
Прототип (ПАК:АТМФ = 4:1)	194	143	108	87
МАК-П: АТМФ = 5:1	194	152	112	89
МАК-П:АТМФ = 4:1	207	159	119	96
МАК-П: АТМФ = 3:1	212	168	124	99
<i>МАК-П:АТМФ = 1:1</i>	<i>218</i>	<i>175</i>	<i>128</i>	<i>104</i>
<i>МАК-П: АТМФ = 1:2</i>	<i>236</i>	<i>178</i>	<i>132</i>	<i>112</i>
<i>МАК-П: АТМФ = 1:3</i>	<i>262</i>	<i>196</i>	<i>148</i>	<i>121</i>
<i>МАК-П: АТМФ = 1:4</i>	<i>243</i>	<i>184</i>	<i>134</i>	<i>111</i>
МАК-П:АТМФ = 1:5	198	159	123	98
ПАК:МАК-П:АТМФ = 2:2:1	205	159	116	92
ПАК:МАК-П:АТМФ = 0,5:0,5:1	215	171	125	99
ПАК:МАК-П:АТМФ = 0,5:0,5:4	240	181	132	107

Таблица 2

Продолжительность ингибирования фосфорорганических (2-фосфонбутан-1,2,4-три-карбоновая кислота, ФБТК) и карбоксилсодержащих реагентов-ингибиторов солеотложений и их композиций при различных значениях рН. Концентрация реагентов 0,1 мг/л (ppm), температура 70 °С

Компонентный состав, вес %	Продолжительность ингибирования, мин			
	рН			
	8,0	8,5	9,0	9,5
Контроль (ингибитор отсутствует)	51	46	38	29
ФБТК	164	147	115	101
ПАК	70	63	53	41
МАК-П	63	56	47	36
ПАК:ФБТК = 4:1	201	162	121	106
МАК-П:ФБТК = 5:1	204	171	128	109
МАК-П:ФБТК = 4:1	211	178	133	113
МАК-П:ФБТК = 3:1	217	188	141	118
<i>МАК-П:ФБТК = 1:1</i>	<i>226</i>	<i>197</i>	<i>150</i>	<i>127</i>
<i>МАК-П:ФБТК = 1:2</i>	<i>238</i>	<i>209</i>	<i>159</i>	<i>136</i>
<i>МАК-П:ФБТК = 1:3</i>	<i>250</i>	<i>216</i>	<i>167</i>	<i>140</i>
<i>МАК-П:ФБТК = 1:4</i>	<i>232</i>	<i>208</i>	<i>156</i>	<i>132</i>
МАК-П:ФБТК = 1:5	202	174	132	111
ПАК:МАК-П:ФБТК = 2:2:1	202	169	126	109
ПАК:МАК-П:ФБТК = 0,5:0,5:1	219	194	148	126
ПАК:МАК-П:ФБТК = 0,5:0,5:4	225	201	154	131

ВУ 20067 С1 2016.04.30

Результаты, представленные в табл. 2, можно разделить на три части, каждая из которых соответствует определенному содержанию компонентов в смеси:

в области соотношений МАК-П:ФБТК = (5-3):1 наблюдается незначительное увеличение эффективности ингибирующего действия состава, сравнимое с эффективностью прототипа;

в области соотношений МАК-П:ФБТК = (1-0,25):1 (выделено курсивом) эффективность ингибирующего действия композиции выше эффективности прототипа, а при соотношении МАК-П:ФБТК = 0,33:1 наблюдается максимум, который характеризует наиболее эффективный состав во всем испытываемом интервале значений рН. Эффективность смеси в этой точке выше эффективности прототипа в 1,2-1,3 раза;

область соотношений МАК-П:ФБТК = (0,2 и ниже):1 - область снижения эффективности.

Реализация предлагаемого изобретения с применением новой композиции для предотвращения осадкообразования в водооборотных системах обеспечивает повышение эффективности действия за счет увеличения интервала времени, необходимого для образования накипи в системе 1,3-1,4 раза по сравнению с прототипом.

Практическая реализация изобретения может быть осуществлена на предприятиях химического и нефтехимического профиля в водооборотных охлаждающих системах.

Источники информации:

1. Патент РФ 2183593, МПК С 02F 5/10, 2002.
2. Патент РБ 3225, МПК С 23F 11/08, 2000.
3. Патент РФ 2065410, МПК С 02F 5/14, 1996.
4. Патент РФ 2122981, МПК С 02F 5/14, 1998.
5. Патент РФ 2230766, МПК С 09К 3/00, 2004 (прототип).