



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **69566**

(13) **U**

(51) МПК

C02F 5/14 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **а 2011 10983**
(22) Дата подання заявки: **13.09.2011**
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.05.2012**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.05.2012, Бюл.№ 9**

(72) Винахідник(и):
**Шаблій Тетяна Олександрівна (UA),
Резніков Станіслав Юрійович (UA),
Узбек Роман Васильович (UA),
Івченко Владислав Володимирович (UA),
Тамазашвілі Анжела Тамазівна (UA),
Гомеля Микола Дмитрович (UA)**
(73) Власник(и):
**ПРИВАТНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО
"ДОНЕЦЬКСТАЛЬ" - МЕТАЛУРГІЙНИЙ
ЗАВОД",
вул. Івана Ткаченка, 122, м. Донецьк, 83062
(UA)**

(54) СПОСІБ ЗАПОБІГАННЯ УТВОРЕННЮ НАКИПУ ТА КОРОЗІЇ В ВОДОЦИРКУЛЯЦІЙНИХ СИСТЕМАХ ОХОЛОДЖЕННЯ

(57) Реферат:

Спосіб запобігання утворенню накипу та корозії у водоциркуляційних системах охолодження включає обробку води оксіетилідендифосфоною або нітрилотриметиленфосфоною кислотами або їх сумішшю. У воду окремо дозують розчини фосфонових кислот або їх суміші та розчин суміші сірчаної кислоти і сульфату цинку.

**U
69566
UA**

Корисна модель належить до методів стабілізаційної та протикорозійної обробки води і може бути використана при кондиціонуванні води для водоциркуляційних систем охолодження в промисловості та енергетиці, для теплоенергетичних систем комунальних господарств.

Відомі методи стабілізаційної обробки води, методи зниження корозійної активності води основані на використанні інгібіторів корозії та накипоутворення. Частіше за все використовують фосфонові кислоти та їх суміші (Патент США 547847, МКИ⁶ С 02F5/14, опубл. 26.12.95; Патент США 6063289, МКИ⁷ С 02F5/14). Недоліками таких методів є низька ефективність фосфонових кислот, як інгібіторів корозії металів, особливо при обробці вод з підвищеним рівнем мінералізації.

Найближчим за технічною суттю до корисної моделі є спосіб стабілізаційної обробки води з допомогою фосфонатів цинку (А. С. СРСР 1465427, МКИ⁴ С 02F5/14 № 4252348.23-26, опубл. 15.03.89, бюл. № 10).

До недоліків цього методу слід віднести низьку розчинність нітрилотриметиленфосфонатів цинку у воді, що суттєво ускладнює процеси приготування робочих розчинів та дозування реагенту, значне зниження ефективності реагенту, як стабілізатора накипоутворення. Крім того, при стабілізаційній обробці вод з підвищеною мінералізацією, шахтних вод, які в промислових вододефіцитних регіонах дедалі частіше використовуються в промислових водоциркуляційних системах і які характеризуються високою жорсткістю та лужністю, карбонатний індекс яких сягає, а інколи перевищує 70 (мг-екв/дм³)², застосування фосфонових кислот та їх солей не забезпечує необхідної стабільності води, достатнього ефективного зниження її корозійної активності.

В основу корисної моделі поставлена задача забезпечення високої стабільності води щодо накипоутворення, зниження її корозійної активності за умов використання води з високим рівнем жорсткості, лужності та мінералізації.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі запобігання утворенню накипу та корозії в водоциркуляційних системах охолодження, що включає обробку води оксіетилідендифосфеновою або нітрилотриметиленфосфеновою кислотами або їх сумішшю, згідно з корисною моделлю, у воду окремо дозують розчини фосфонових кислот або їх суміші в кількості 1-5 мг/дм³ та розчин суміші сірчаної кислоти і сульфату цинку в кількості 25-300 мг/дм³ по сірчаній кислоті та 1-2 мг/дм³ по іонах цинку.

Суть способу полягає в тому, що використання сірчаної кислоти дозволяє частково знизити лужність води, а в присутності фосфонових кислот суттєво зростає стабільність води щодо накипоутворення. В даному разі проявляється чітко виражене явище синергізму. При кислотній обробці води помітного підвищення стабільності для води з початковою жорсткістю 12-14 мг-екв/дм³, при лужності 12-16 мг-скв/дм³ вдалось досягти при витраті сірчаної кислоти 300-500 мг/дм³. При використанні фосфонових кислот без кислотної обробки високих значень стабілізаційного ефекту було досягнуто при витраті фосфонових кислот 10-20 мг/дм³. При комбінованій обробці повної стабільності води (стабілізаційний ефект (СН) дорівнював 100 %) було досягнуто при витраті сірчаної кислоти 25-100 мг/дм³ при дозі фосфенової кислоти 1-5 мг/дм³.

Крім того, при використанні суміші фосфонових кислот та солей цинку в робочих розчинах при зберіганні та використанні утворюються малорозчинні фосфонати цинку, які втрачають властивості стабілізаторів накипоутворення і які складно дозувати у воду. При внесенні іонів цинку з сірчаною кислотою, окремо від фосфонових кислот, утворення комплексів відбувається на поверхні металу, що значно підвищує стабільність пасиваційної кисневої плівки на поверхні металу та знижує швидкість його корозії. Активність фосфонових кислот, як стабілізаторів накипоутворення, залишається високою.

Таким чином, комбінована обробка води фосфеновими кислотами, сірчаною кислотою та сульфатом цинку забезпечує високу стабільність води щодо накипоутворення, знижує її корозійну активність.

Спосіб реалізується таким чином. У воду при ефективному перемішуванні вносили розчин оксіетилідендифосфенової, нітрилотриметиленфосфенової кислоти або їх суміш в масовому співвідношенні 1:1 (витрата кислоти 1-5 мг/дм³) та розчин суміші сірчаної кислоти та сульфату цинку (витрата сірчаної кислоти 25-100 мг/дм³, витрата цинку 1-2 мг/дм³ по Zn²⁺). Для визначення стабільності води щодо накипоутворення воду нагрівали при температурі 40-98 °С протягом 6-72 годин. Після цього визначали коефіцієнт випаровування (відношення об'єму проби після нагрівання до початкового об'єму), залишкову жорсткість води.

Ефективність стабілізаційної обробки води визначають по зниженню жорсткості води.

Корозійну агресивність води визначали методом поляризаційного опору перед обробкою реагентами та після обробки реагентами.

Про ефективність стабілізаційної обробки води можна судити з результатів, наведених в прикладах.

Приклад 1. До проб шахтної води (шахта ім. М. Горького, м. Донецьк) ($pH=7,7$; $J=12,5$ мг-екв/дм³; $L=13,8$ мг-екв/дм³) об'ємом 200 см³ при перемішуванні додавали розчин оксіетилідендифосфонової кислоти (ОЕДФК) або нітрлотриметилефосфонової кислоти (НТМФК) (витрата 1-10 мг-екв/дм³), в окремі проби, крім фосфонових кислот, додавали суміш сірчаної кислоти та сульфату цинку. Проби нагрівали в термостаті при 95-98 °С протягом 6 годин. Для запобігання випаровуванню проби були закриті. Після нагрівання визначали залишкову жорсткість води та розраховували стабілізаційний ефект за формулою:

$$CE = \left(1 - \frac{\Delta J_i}{\Delta J}\right) \cdot 100, \% \quad (1),$$

де ΔJ_i - різниця між початковою жорсткістю води та жорсткістю води в пробі, яка оброблена інгібітором, після нагрівання, мг-екв/дм³;

ΔJ - різниця між початковою жорсткістю води та жорсткістю води, яка необроблена інгібітором, після нагрівання, мг-екв/дм³.

Результати приведені в таблиці 1.

Таблиця 1.

| Реагент | Доза, мг/дм ³ | J_k , мг-екв/дм ³ | ΔJ , мг-екв/дм ³ | СЕ, % |
|--|--------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------|
| - | - | 7,9 | 4,6 | 0,0 |
| ОЕДФК | 1,0 | 7,9 | 4,6 | 0,0 |
| | 2,0 | 9,6 | 2,9 | 37,0 |
| | 5,0 | 11,6 | 0,9 | 80,4 |
| | 10,0 | 12,0 | 0,5 | 89,1 |
| НТМФК | 1,0 | 8,0 | 4,5 | 2,2 |
| | 2,0 | 9,3 | 3,2 | 30,4 |
| | 5,0 | 11,7 | 0,8 | 82,6 |
| | 10,0 | 12,2 | 0,3 | 93,5 |
| H ₂ SO ₄ ; ОЕДФК; Zn ²⁺ | 98; 1; 2 | 11,9 | 0,6 | 87,0 |
| | 98; 2; 2 | 12,2 | 0,3 | 93,5 |
| | 98; 5; 2 | 12,5 | 0,0 | 100,0 |
| | 98; 10; 2 | 12,5 | 0,0 | 100,0 |
| | 148; 2; 2 | 12,5 | 0,0 | 100,0 |
| | 245; 2; 2 | 12,5 | 0,0 | 100,0 |
| H ₂ SO ₄ ; НТМФК; Zn ²⁺ | 98; 1; 2 | 12,0 | 0,5 | 89,1 |
| | 98; 2; 2 | 12,1 | 0,4 | 95,8 |
| | 98; 5; 2 | 12,5 | 0,0 | 100,0 |
| | 98; 10; 2 | 12,5 | 0,0 | 100,0 |
| | 148; 2; 2 | 12,5 | 0,0 | 100,0 |
| | 245; 2; 2 | 12,5 | 0,0 | 100,0 |

Приклад 2. Проби шахтної води, оброблені реагентами як це описано в прикладі 1, нагрівали в термостаті при 40 °С протягом 72 годин за умов випаровування води. Після цього визначали залишкові об'єми проб, розраховували коефіцієнт випаровування (K_y):

$$K_y = \frac{V_k}{V_p}, \quad (2)$$

де V_k - кінцевий об'єм проби, см³;

V_p - початковий об'єм проби, см³.

Визначали залишкову жорсткість води в усіх пробах. За коефіцієнтом випаровування розраховували теоретично можливу жорсткість води (J^T) з урахуванням випаровування:

$$J^T = J \cdot K_y, \quad (3)$$

Після цього розраховували стабілізаційний ефект:

$$CE = \left(1 - \frac{\Delta J_i^T}{\Delta J^T} \right) \cdot 100, \% \quad (4)$$

де ΔJ_i^T - різниця між розрахованим значенням жорсткості J^T (мг-екв/дм³) і вимірним значенням жорсткості після нагрівання в присутності інгібітору J_i (мг-екв/дм³);

ΔJ^T - різниця між розрахованим значенням жорсткості J^T (мг-екв/дм³) і вимірним значенням жорсткості після нагрівання в пробі без інгібітору J (мг-екв/дм³).
Результати приведені в таблиці 2.

Таблиця 2.

| Реагент | Доза, мг/дм ³ | Коефіцієнт упарювання, K_y | J_k , мг-екв/дм ³ | J_T , мг-екв/дм ³ | ΔJ , мг-екв/дм ³ | CE, % |
|--|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------|
| - | - | 1,50 | 23,4 | 16,2 | 7,23 | - |
| H ₂ SO ₄ ; ОЕДФК; Zn ²⁺ | 25; 1; 2 | 1,60 | 24,9 | 24,6 | 0,3 | 95,9 |
| | 25; 2; 2 | 1,87 | 29,2 | 29,0 | 0,2 | 97,2 |
| | 25; 5; 2 | 1,87 | 29,2 | 29,2 | 0,0 | 100,0 |
| | 49; 1; 2 | 1,57 | 24,5 | 24,3 | 0,2 | 97,22 |
| | 49; 2; 2 | 1,76 | 27,5 | 27,4 | 0,1 | 98,6 |
| | 49; 5; 2 | 1,50 | 23,4 | 23,4 | 0,0 | 100,0 |
| | 74; 1; 2 | 1,60 | 25,0 | 25,0 | 0,0 | 100,0 |
| | 74; 2; 2 | 1,56 | 24,3 | 24,3 | 0,0 | 100,0 |
| H ₂ SO ₄ ; НТМФК; Zn ²⁺ | 74; 5; 2 | 1,62 | 25,2 | 25,2 | 0,0 | 100,0 |
| | 25; 1; 2 | 1,58 | 24,7 | 24,5 | 0,2 | 97,2 |
| | 25; 2; 2 | 1,92 | 29,9 | 29,9 | 0,0 | 100,0 |
| | 25; 5; 2 | 1,90 | 29,7 | 29,7 | 0,0 | 100,0 |
| | 49; 1; 2 | 1,63 | 25,4 | 25,3 | 0,1 | 98,6 |
| | 49; 2; 2 | 1,70 | 26,5 | 26,5 | 0,0 | 100,0 |
| | 49; 5; 2 | 1,56 | 24,3 | 24,3 | 0,0 | 100,0 |
| | 74; 1; 2 | 1,65 | 25,7 | 25,7 | 0,0 | 100,0 |
| | 74; 2; 2 | 1,79 | 28,0 | 28,0 | 0,0 | 100,0 |
| | 74; 5; 2 | 1,69 | 26,4 | 26,4 | 0,0 | 100,0 |

Приклад 3. До проб шахтної води (шахта ім. М. Горького, м. Донецьк) (рН=7,1; Ж=12,5 мг-екв/дм³; Л=13,8 мг-екв/дм³, [SO₄²⁻]=815 мг/дм³, [Cl⁻]=331 мг/дм³) вимірювали поляризаційний опір за допомогою індикатора Р5126.

Величина поляризаційного опору обернено пропорційна швидкості корозії сталі 20.

$$I = \frac{K}{R_{pCP}}, \text{ мм/рік (5)},$$

де K - коефіцієнт пропорційності (із масометричних вимірювань $K = 20 \text{ мм} \cdot \text{Ом} / \text{рік}$);

R_{pCP} - середнє значення поляризаційного опору, Ом.

Коефіцієнт зниження швидкості корозії (j) визначали відношенням R_{pCP}^i розчину, обробленого реагентом, до R_{pCP} необробленого розчину:

$$j = \frac{R_{pCP}^i}{R_{pCP}} \quad (6)$$

Ступінь захисту від корозії розраховували за формулою (7):

$$Z = \left(1 - \frac{1}{j} \right) \cdot 100, \% \quad (7).$$

Результати приведені в таблиці 3.

Таблиця 3.

| Реагент | Доза, мг/дм ³ | Середній поляризаційний опір $R_{p\text{CP}}$, Ом | | Швидкість корозії I, мм/рік | | Коефіцієнт зниження швидкості корозії, j | | Ступінь захисту, % | |
|--|-----------------------------|--|-----|--------------------------------|--------|---|------|-----------------------|------|
| | | I | II | I | II | I | II | I | II |
| - | - | 427 | 108 | 0,0470 | 0,1880 | - | - | - | - |
| H ₂ SO ₄ | 245 | 275 | 82 | 0,0726 | 0,2442 | 0,64 | 0,77 | - | - |
| H ₂ SO ₄ | 49 | 431 | 109 | 0,0464 | 0,1820 | 1,01 | 1,03 | 0,9 | 2,9 |
| H ₂ SO ₄ ; ОЕДФК | 25;2 | 403 | 100 | 0,0495 | 0,2000 | 0,94 | 0,94 | - | - |
| H ₂ SO ₄ ; ОЕДФК | 245;5 | 298 | 95 | 0,0664 | 0,2116 | 0,70 | 0,90 | - | - |
| H ₂ SO ₄ ; Zn ²⁺ ; ОЕДФК | 25;2;2 | 409 | 228 | 0,0489 | 0,0879 | 0,96 | 2,15 | - | 53,5 |
| H ₂ SO ₄ ; Zn ²⁺ ; ОЕДФК | 49;2;2 | 458 | 482 | 0,0437 | 0,0415 | 1,07 | 4,55 | 6,1 | 78,1 |
| H ₂ SO ₄ ; Zn ²⁺ ; ОЕДФК | 245;2;5 | 313 | 467 | 0,0640 | 0,0428 | 0,73 | 4,41 | - | 77,3 |

I - статичні умови

II - динамічні умови

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб запобігання утворенню накипу та корозії у водоциркуляційних системах охолодження, що включає обробку води оксіетилідендифосфоною або нітрлотриметилефосфоною кислотами або їх сумішшю, який **відрізняється** тим, що у воду окремо дозують розчини фосфонових кислот або їх суміші в кількості 1-5 мг/дм³ та розчин суміші сірчаної кислоти і сульфату цинку в кількості 25-300 мг/дм³ по сірчаній кислоті та 1-2 мг/дм³ по іонах цинку.

10

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601