

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2458867

СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

Патентообладатель(ли): **Чаусов Федор Федорович (RU)**

Автор(ы): **Чаусов Федор Федорович (RU)**

Заявка № **2005127830**

Приоритет изобретения **06 сентября 2005 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **20 августа 2012 г.**

Срок действия патента истекает **06 сентября 2025 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов




 ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2005127830/05, 06.09.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.09.2005

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.09.2005

(65) Номер аннулированного патента: 2304084

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2006 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 20.08.2012 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **ЧАУСОВ Ф.Ф. и др. Комплексонный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. Практическое руководство. - М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2003, с.65-97. RU 2128628 C1, 10.04.1999. RU 2100294 C1, 27.12.1997. SU 1746203 A1, 07.07.1992. US 5057228 A, 15.10.1991.**

Адрес для переписки:

426065, г.Ижевск 65, а/я 3728, Ф.Ф. Чаусову

(72) Автор(ы):

Чаусов Федор Федорович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Чаусов Федор Федорович (RU)

(54) СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам предотвращения отложений минеральных солей и может найти применение для защиты от образования накипи поверхностей котлов и оборудования в системах тепло- и пароснабжения, а также оборотных систем водоснабжения. Способ ингибирования солеотложений включает введение в воду органофосфоновых кислот, солей указанных кислот, либо комплексов указанных кислот с металлами, причем указанные кислоты или их производные вводят, если выполняется соотношение границы ингибирования солеотложений

$$\ln(C_+^i C_-^j / P_0) < \sigma(2ab \sin \gamma + 2ac \sin \beta + bc \sin \alpha) / kTn$$

где C_+ - концентрация в воде катиона соли,

образующей отложения, моль/дм³; i - число катионов в формуле соли, образующей отложения; C_- - концентрация в воде аниона соли, образующей отложения, моль/дм³; j - число анионов в формуле соли, образующей отложения; P_0 - произведение растворимости соли, образующей отложения; σ - свободная энергия поверхности раздела воды и соли, образующей отложения, Дж/м²; a, b, c - длины ребер ячейки кристаллической решетки соли, образующей отложения, м; α, β, γ - углы между ребрами ячейки кристаллической решетки соли, образующей отложения; k - постоянная Больцмана, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T - абсолютная температура, К; n - число формульных единиц соли, образующей отложения, в одной ячейке кристаллической решетки. Технический

эффект - предотвращение образования
солеотложений и снижение технологических
рисков, связанных с образованием

солеотложения на поверхностях
технологического оборудования. 2 з.п. ф-лы, 2
ил., 2 табл.

RU 2 4 5 8 8 6 7 C 2

RU 2 4 5 8 8 6 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2005127830/05, 06.09.2005**

(24) Effective date for property rights:
06.09.2005

Priority:

(22) Date of filing: **06.09.2005**

(65) Number of cancelled patent: **2304084**

(43) Application published: **10.04.2006** Bull. 10

(45) Date of publication: **20.08.2012** Bull. 23

Mail address:

426065, g.Izhevsk 65, a/ja 3728, F.F. Chausovu

(72) Inventor(s):

Chausov Fedor Fedorovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Chausov Fedor Fedorovich (RU)

(54) METHOD OF INHIBITING SCALING

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to methods of preventing deposit of mineral salts and can be used in protection from scaling of surfaces of boilers, boiler auxiliary equipment and devices of heat energy users in heat and steam supply systems in industry, energy and public utilities, as well as for protection from scaling of recycling water supply systems. The method of inhibiting scaling involves adding into water organophosphonic acids, salts of said acids or complexes of said acids with metals if the relationship of the scaling inhibition boundary is satisfied

$\ln(C_+^i C_-^j / P_0) < \sigma(2ab \sin \gamma + 2ac \sin \beta + bc \sin \alpha) / kTn$,
where C_+ is concentration in water of the cation of the salt which forms scales, mol/dm³; i is the number of cations in the formula of the salt which forms scales; C_- is concentration in water of the anion of the salt which forms scales, mol/dm³; j is the number of anions in the formula of the salt which forms scales; P_0 is the product of solubility of the salt which forms scales; σ is the free surface energy of the boundary between water and the salt which

forms scales, J/m²; a, b, c are the lengths of the cell edges of the crystal lattice of the salt which forms scales, m ($a < b < c$); α, β, γ are the angles between cell edges of the crystal lattice of the salt which forms scales; k is the Boltzmann constant, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K; T is the absolute temperature, K; n is the number of symbolic units of the salt which forms scales in one cell of the crystal lattice. If said relationship is not satisfied, water is further treated to reduce concentration of at least one of the ions of the salt which forms scales via ion exchange or acidification of water or decarbonisation of water, wherein concentration of ions of the salt which forms scales in the water is periodically monitored using a titrimetric, electrochemical or photocolometric method until the relationship of the scaling inhibition boundary is satisfied, after which organophosphonic acids, salts of said acids or complexes of said acids with metals are added to the water.

EFFECT: method provides reliable prevention of scaling and reduces technological risks associated with formation of scales on surfaces of process equipment.

3 cl, 2 dwg, 2 tbl

Область техники

Изобретение относится к способам предотвращения отложений минеральных солей и может найти применение, например, для защиты от образования накипи поверхностей котлов, котельно-вспомогательного оборудования и приборов потребителей тепловой энергии в системах тепло- и пароснабжения в промышленности, энергетике и коммунальном хозяйстве, а также для защиты от образования накипи обратных систем водоснабжения.

Уровень техники

Известны комплексы ионов металлов для применения в качестве ингибиторов солеотложений [1]. Комплексы состоят из фосфоновых кислот и ионов переходных металлов, в частности меди, а также добавок никеля, кобальта, цинка. Данные комплексы предотвращают солеотложения только в узком интервале условий и имеют ограниченную область применения.

Известен способ ингибирования накипеобразования и коррозии сульфированными органофосфонатами [2]. Способ предназначен для торможения или предотвращения образования осадка на поверхностях, контактирующих с водой, имеющей показатель концентрации ионов водорода (рН) не менее 7,5. Способ включает добавление к воде сульфированных органофосфонатов в известном интервале концентраций.

Недостатком данного способа является ограниченная область применения, обусловленная отсутствием контроля содержания в воде ионов, участвующих в образовании солеотложений.

Известен способ предотвращения щелочного накипеобразования [3], который заключается в том, что в подкисленную воду после ее декарбонизации вводят ингибитор накипеобразования. Недостатком данного способа является недостаточная эффективность, так как при подготовке воды к введению ингибитора накипеобразования не учитывают содержание в воде, помимо ионов, разрушаемых и удаляемых при подкислении и декарбонизации, других ионов, входящих в состав отложений накипи.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности и достигаемому положительному эффекту является способ ведения комплексонного водно-химического режима теплоэнергетических систем низких параметров с использованием органофосфоновых кислот, выпускаемых отечественной промышленностью, например, оксиэтилидендифосфоновой или нитрилотриметилфосфоновой кислоты, либо солей указанных кислот, либо комплексов указанных кислот с металлами [4, страницы с 65 по 97]. Способ включает контроль показателей ионного состава воды, например жесткости (сумма концентрации ионов кальция и концентрации ионов магния) или карбонатного индекса (произведение концентрации ионов кальция на общую щелочность воды) и последующее введение в воду, в известном количестве, органофосфоновых кислот, их солей или комплексов указанных кислот с металлами. Недостатком данного способа является недостаточная эффективность, так как при подготовке воды к введению органофосфоновых кислот либо их производных учитывают концентрации в воде некоторых ионов, но не учитывают концентрации в воде ионов соли, образующей отложения, помимо ионов кальция и магния, а также суммарного влияния ионов на щелочность воды. Вследствие этого нередко случаи, когда при соблюдении условий, рекомендованных в источнике [4], не удастся добиться эффективного торможения или предотвращения образования солеотложений.

Раскрытие изобретения

Целью заявляемого изобретения является повышение эффективности и надежности ингибирования солеотложений.

Техническим результатом, который достигается при использовании заявляемого способа, является надежное предотвращение образования солеотложений при использовании в качестве ингибитора органофосфоновых кислот или их производных, и снижение технологических рисков, связанных с образованием солеотложений на поверхностях технологического оборудования.

Технический результат достигается тем, что способ ингибирования солеотложений включает введение в воду органофосфоновых кислот, солей указанных кислот, либо комплексов указанных кислот с металлами, причем органофосфоновые кислоты или их производные вводят, если выполняется соотношение границы ингибирования солеотложений

$$\ln(C_+^i C_-^j / P_0) < \sigma(2ab \sin \gamma + 2ac \sin \beta + bc \sin \alpha) / kTn ,$$

где C_+ - концентрация в воде катиона соли, образующей отложения, моль/дм³;

i - число катионов в формуле соли, образующей отложения;

C_- - концентрация в воде аниона соли, образующей отложения, моль/дм³;

j - число анионов в формуле соли, образующей отложения;

P_0 - произведение растворимости соли, образующей отложения;

σ - свободная энергия поверхности раздела воды и соли, образующей отложения, Дж/м²;

a, b, c - длины ребер ячейки кристаллической решетки соли, образующей отложения, м;

α, β, γ - углы между ребрами ячейки кристаллической решетки соли, образующей отложения;

k - постоянная Больцмана, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

T - абсолютная температура, К;

n - число формульных единиц соли, образующей отложения, в одной ячейке кристаллической решетки.

То, что учитывают концентрации в воде ионов соли, образующей солеотложения, а органофосфоновые кислоты или их производные вводят, если выполняется соотношение границы ингибирования солеотложений

$$\ln(C_+^i C_-^j / P_0) < \sigma(2ab \sin \gamma + 2ac \sin \beta + bc \sin \alpha) / kTn ,$$

является новым по сравнению с прототипом. Вследствие новой совокупности существенных признаков заявляемого способа достигается технический результат.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения для ингибирования солеотложений карбоната кальция органофосфоновые кислоты или их производные вводят, если выполняется соотношение границы ингибирования солеотложений

$$C_{Ca} C_{CO_3} < 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}^2, \text{ где } C_{Ca} - \text{концентрация ионов кальция, моль/дм}^3;$$

C_{CO_3} - концентрация карбонат-ионов, моль/дм³. По сравнению с прототипом то, что учитывают концентрации в воде ионов кальция и карбонат-ионов, а также используют соотношение $C_{Ca} C_{CO_3} < 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}^2$, является новым.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения для ингибирования солеотложений сульфата кальция органофосфоновые кислоты или их производные вводят, если выполняется соотношение границы ингибирования солеотложений

$$C_{Ca} C_{SO_4} < 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3\text{)}^2, \text{ где } C_{Ca} - \text{концентрация ионов кальция, моль/дм}^3; C_{SO_4} - \text{концентрация сульфат-ионов, моль/дм}^3. \text{ По сравнению с прототипом то, что}$$

учитывают концентрации в воде ионов кальция и сульфат-ионов, а также используют соотношение $C_{Ca} C_{SO_4} < 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/дм}^3)^2$, является новым.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения концентрации в воде ионов соли, образующей отложения, контролируют титриметрическим, электрохимическим или фотоколориметрическим способом перед введением органофосфоновых кислот или их производных. Это является новым по сравнению с прототипом.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения концентрации в воде ионов соли, образующей отложения, контролируют титриметрическим, электрохимическим или фотоколориметрическим способом в процессе введения органофосфоновых кислот или их производных периодически. Это является новым по сравнению с прототипом.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения перед введением органофосфоновых кислот или их производных воду дополнительно обрабатывают для снижения концентрации, по крайней мере, одного из ионов соли, образующей отложения, до тех пор, пока не будет выполняться соотношение границы ингибирования солеотложений. Это является новым по сравнению с прототипом.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения дополнительную обработку воды осуществляют путем ионного обмена. Это является новым по сравнению с прототипом.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения дополнительную обработку воды осуществляют путем подкисления воды. Это является новым по сравнению с прототипом.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения дополнительную обработку воды осуществляют путем декарбонизации воды. Это является новым по сравнению с прототипом.

Краткое описание чертежей

На фиг.1 схематически изображен фрагмент растущего кристалла соли, образующей отложения, с частицами органофосфоновых кислот или их производных на его поверхности. Используются следующие обозначения:

1 - растущий кристалл соли;

2 - ступени роста кристалла;

3 - частицы органофосфоновых кислот или их производных, препятствующие движению ступени роста.

На фиг.2 схематически изображен наименьший зародыш кристалла соли, образующей отложения, на поверхности которого частица органофосфоновой кислоты или производного такой кислоты еще может препятствовать движению ступени роста. Используются следующие обозначения:

1 - возможное положение движущейся ступени роста;

2 - возможное положение частицы ингибитора на поверхности;

a, b, c - длины ребер ячейки кристаллической решетки;

α , β , γ - углы между ребрами ячейки кристаллической решетки;

V - объем зародыша;

S - поверхность зародыша.

Осуществление изобретения

Возможность осуществления заявляемого изобретения подтверждается изложенными далее теоретическими предпосылками и примерами практического осуществления.

Процесс образования солеотложений включает две стадии: образование зародышей кристаллов солей и дальнейший рост кристаллов за счет последовательного застраивания формульными единицами соли ячеек кристаллической решетки, примыкающих к ступеням роста на поверхности кристалла. Заявляемый способ ингибирования солеотложений, схематически показанный на фиг.1, основан на том, что на кристалле 1, на поверхности которого присутствуют ступени роста 2, адсорбируются (осаждаются) частицы ингибитора 3 (органوفосфоновых кислот, солей указанных кислот, либо комплексов указанных кислот с металлами), которые препятствуют застраиванию ячеек кристаллической решетки, примыкающих к ступеням роста. За счет этого рост кристалла соли оказывается невозможным. Если вследствие блокирования движения ступеней роста процесс роста зародыша кристалла прекращается прежде, чем зародыш укрупнится до размеров, обеспечивающих его устойчивость, зародыш остается неустойчивым и разрушается. В этом случае введение в воду органوفосфоновых кислот, солей указанных кислот либо комплексов указанных кислот с металлами приводит к ингибированию солеотложений.

Следовательно, способ ингибирования солеотложений, включающий введение в воду органوفосфоновых кислот, солей указанных кислот, либо комплексов указанных кислот с металлами, является эффективным только в том случае, когда наименьший зародыш кристалла соли, образующей отложения, на поверхности которого частица ингибитора еще может препятствовать движению ступени роста, находится в неустойчивом равновесии с раствором. Геометрическая форма и размеры такого зародыша, состоящего из двух ячеек кристаллической решетки, схематически показаны на фиг.2. Такой зародыш будет находиться в неустойчивом равновесии с раствором, если при его образовании изменение изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) ΔG будет положительным [5]. Значение ΔG дается формулой

$$\Delta G = S\sigma - N\Delta\mu, \quad (1)$$

где S - поверхность зародыша;

σ - свободная энергия поверхности раздела воды и соли, Дж/м²;

N - число формульных единиц соли в зародыше;

$\Delta\mu$ - разность химических потенциалов соли, образующей отложения, в растворе и в кристаллической решетке.

Как можно видеть из геометрического построения на фиг.2, поверхность зародыша составляет

$$S = 4ab \sin \gamma + 4ac \sin \beta + 2bc \sin \alpha, \quad (2)$$

где a, b, c - длины ребер ячейки кристаллической решетки, м;

α, β, γ - углы между ребрами ячейки кристаллической решетки.

Число формульных единиц соли в зародыше

$$N = 2n, \quad (3)$$

где n - число формульных единиц соли, образующей отложения, в одной ячейке кристаллической решетки.

Разность химических потенциалов соли, образующей отложения, в растворе и в кристаллической решетке $\Delta\mu$, дается формулой

$$\Delta\mu = kT \ln(C_+^i C_-^j / P_0), \quad (4)$$

где k - постоянная Больцмана, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

T - абсолютная температура, К;

C_+ - концентрация в воде катиона соли, моль/дм³;

i - число катионов в формуле соли;

C_- - концентрация в воде аниона соли, моль/дм³;

j - число анионов в формуле соли;

P_0 - произведение растворимости соли.

5 Рассмотрев условие $\Delta G > 0$ и подставив в формулу (1) формулы (2), (3) и (4), получим
 $(4ab \sin \gamma + 4ac \sin \beta + 2bc \sin \alpha) \sigma - 2nkT(C_+^i C_-^j / P_0) > 0$,

откуда, окончательно,

$$\ln(C_+^i C_-^j / P_0) < \sigma(2ab \sin \gamma + 2ac \sin \beta + bc \sin \alpha) / kTn. \quad (5)$$

10 Соотношение (5) есть соотношение границы ингибирования солеотложений. При выполнении соотношения границы ингибирования солеотложений зародыш соли, схематически показанный на фиг.2, будет находиться в неустойчивом равновесии с раствором. При введении в воду органофосфоновых кислот, солей указанных кислот
 15 либо комплексов указанных кислот с металлами процесс роста зародыша будет блокирован. Следовательно, зародыш не сможет укрупняться и вследствие неустойчивого равновесия с раствором разрушится.

Таким образом, способ ингибирования солеотложений, включающий введение в воду органофосфоновых кислот, солей указанных кислот либо комплексов указанных
 20 кислот с металлами, причем указанные кислоты или их производные вводят, если выполняется соотношение границы ингибирования солеотложений, обеспечивает надежное предотвращение образования солеотложений и снижение технологических рисков, связанных с образованием солеотложений на поверхностях технологического оборудования.

25 Возможность осуществления заявляемого изобретения для ингибирования солеотложений карбоната кальция подтверждается расчетом и примерами практического осуществления. При пересыщении воды карбонатом кальция он кристаллизуется чаще всего в виде кальцита. Формула карбоната кальция включает
 30 один катион ($i=1$) и один анион ($j=1$). Произведение растворимости карбоната кальция в виде кальцита, по данным [6], составляет $P_0=4,8 \cdot 10^{-9}$ (моль/дм³)² при абсолютной температуре $T=300$ К. Свободная энергия поверхности раздела воды и кальцита, по данным [7], составляет $\sigma=8 \cdot 10^{-2}$ Дж/м². Длины ребер ячейки кристаллической решетки кальцита, рассматриваемой в ромбоэдрической (миллеровской) установке, по
 35 данным [8], составляют $a=b=c=6,37 \cdot 10^{-10}$ м, углы между ребрами $\alpha=\beta=\gamma=46^\circ 05'$ (соотношения $a=b=c$ и $\alpha=\beta=\gamma$ вытекают из наличия оси симметрии 3-го порядка), а число формульных единиц карбоната кальция в одной ячейке кристаллической решетки кальцита $n=2$ (два атома кальция Ca, два атома углерода C, шесть атомов
 40 кислорода O). (Сведения из источника [8] доступны в сети Интернет по адресу <http://students.web.ru/db/msg.html?mid=1163834&uri=11-2-3.htm>). Подставляя эти данные в соотношение (5), получим: $C_{Ca} C_{CO_3} < 6,5 \cdot 10^{-3}$ (моль/дм³)². В примерах практического осуществления в воду вводили оксиэтилидендифосфоновую кислоту по ТУ 2439-363-05763441-2002, хлорид кальция (гексагидрат) по ТУ 6-09-3834-80, и карбонат натрия по
 45 ГОСТ 83-79. Исходные концентрации компонентов в различных примерах приведены в табл.1. Эффективность ингибирования определяли по формуле:

$$E = \frac{(C_{Ca,\infty} - C_{Ca,\infty}^*)}{(C_{Ca} - C_{Ca,\infty}^*)} \cdot 100\%, \quad (6)$$

50 где $C_{Ca,\infty}$ - установившаяся концентрация ионов кальция после выпадения осадка, моль/дм³;

$C_{Ca,\infty}^*$ - установившаяся концентрация ионов кальция после выпадения осадка в

контрольном опыте (без добавления оксиэтилиденди-фосфоновой кислоты), моль/дм³.

Из таблицы 1 видно, что в примерах 1-3, в которых соотношение $C_{Ca} C_{CO_3} < 6,5 \cdot 10^{-3}$

(моль/дм³)² выполнено, эффективность ингибирования

5 солеотложений достаточно высока для практического использования данного способа (не менее 85%). В примерах 4 и 5, в которых рассматриваемое соотношение не выполнено, эффективность ингибирования оказывается недопустимо низкой (не более 24%), даже несмотря на то, что концентрация оксиэтилиден-дифосфоновой
10 кислоты в этих примерах выше. Таким образом, способ ингибирования солеотложений карбоната кальция, включающий введение в воду органофосфоновых кислот или их производных, причем указанные кислоты или их производные вводят, если выполняется соотношение $C_{Ca} C_{CO_3} < 6,5 \cdot 10^{-3}$ (моль/дм³)², обеспечивает надежное
15 предотвращение образования солеотложений и снижение технологических рисков, связанных с образованием солеотложений на поверхностях технологического оборудования.

Возможность осуществления заявляемого изобретения для ингибирования солеотложений сульфата кальция также подтверждается расчетом и примерами
20 практического осуществления. При пересыщении воды сульфатом кальция он кристаллизуется чаще всего в виде гипса. Произведение растворимости сульфата кальция в виде гипса, по данным [6], составляет $P_0 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ (моль/дм³)² при абсолютной температуре $T = 300$ К. Свободная энергия поверхности раздела воды и гипса, по данным [7], составляет $\alpha = 2,6 \cdot 10^{-2}$ Дж/м². Длины ребер ячейки
25 кристаллической решетки гипса, по данным информационно-вычислительной системы «MINCRYST» [9], составляют $a = 5,68 \cdot 10^{-10}$ м, $b = 15,2 \cdot 10^{-10}$ м, $c = 6,52 \cdot 10^{-10}$ м. Углы между ребрами ячейки кристаллической решетки $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 118^\circ$. Число формульных единиц сульфата кальция в одной ячейке кристаллической решетки гипса $n = 4$. (Сведения из
30 информационно-вычислительной системы «MINCRYST» доступны в сети Интернет по адресу http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/s_carta.php?GYPSUM+1828). Подставляя эти данные в соотношение (5), получим: $C_{Ca} C_{SO_4} < 4,7 \cdot 10^{-3}$ (моль/дм³)². В примерах практического осуществления в воду вводили нитрилотриметилфосфоновую кислоту по ТУ 2439-347-05763441-2001, хлорид кальция (гексагидрат) по ТУ 6-09-3834-80, и сульфат натрия по ГОСТ 6318-77. Исходные концентрации компонентов в различных примерах приведены в табл.2. Эффективность ингибирования определяли по формуле (6).

40 Из таблицы 2 видно, что в примерах 6-8, в которых соотношение $C_{Ca} C_{SO_4} < 4,7 \cdot 10^{-3}$

(моль/дм³)² выполнено, эффективность ингибирования

солеотложений достаточно высока для практического использования данного способа (не менее 82%). В примерах 9 и 10, в которых рассматриваемое соотношение
45 не выполнено, эффективность ингибирования оказывается недопустимо низкой (не более 16%), в то время как концентрация нитрилотриметилфосфоновой кислоты в этих примерах выше. Таким образом, способ ингибирования солеотложений сульфата кальция, включающий введение в воду органофосфоновых кислот или их производных, причем указанные кислоты или их производные вводят, если
50 выполняется соотношение $C_{Ca} C_{SO_4} < 4,7 \cdot 10^{-3}$ (моль/дм³)², обеспечивает надежное предотвращение образования солеотложений и снижение технологических рисков, связанных с образованием солеотложений на поверхностях технологического

оборудования.

Для выполнения операции контроля концентраций в воде ионов соли, образующей отложения, может быть использован любой известный из химии способ определения концентрации конкретных ионов, например титриметрический, электрохимический, фотоколориметрический или иной способ.

Контроль концентраций в воде ионов соли, образующей отложения, может предшествовать введению в воду органофосфоновых кислот или их производных.

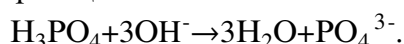
Контроль концентраций в воде ионов соли, образующей отложения, может производиться также в процессе введения органофосфоновых кислот или их производных периодически.

В случае, если соотношение границы ингибирования солеотложений не выполняется, то, как показано выше, введение в воду органофосфоновых кислот или их производных не обеспечит надежного предотвращения солеотложений.

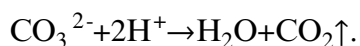
В этом случае перед введением органофосфоновых кислот или их производных воду подвергают дополнительной обработке способом, приводящим к снижению концентрации в воде, по крайней мере, одного из ионов соли, образующей отложения, до тех пор, пока не будет выполняться указанное соотношение. В качестве способа, приводящего к снижению концентрации в воде, по крайней мере, одного из ионов соли, образующей отложения, может быть использован любой известный из технологии водоподготовки способ обработки воды.

В частном случае, когда в состав соли, образующей отложения, входят ионы кальция или магния, в качестве способа, приводящего к снижению концентрации этих ионов, может быть использован способ ионного обмена, а более конкретно - способ катионирования воды (например, Н-катионирование или Na-катионирование на универсальном катионите КУ-2-8 по ГОСТ 20298-74). Если в состав соли, образующей отложения, входят сульфат-ионы, то в качестве способа, приводящего к снижению концентрации этих ионов, может быть использован иной вариант способа ионного обмена - способ анионирования воды, например, на слабоосновном анионите АН-2Ф или АН-31 по ГОСТ 20301-74.

В частном случае, когда в состав соли, образующей отложения, входят гидроксид-ионы, в качестве способа, приводящего к снижению концентрации этих ионов, может быть использован способ подкисления воды, например, фосфорной кислотой H_3PO_4 , по реакции:



В частном случае, когда в состав соли, образующей отложения, входят карбонат-ионы, в качестве способа, приводящего к снижению концентрации этих ионов, может быть использован способ декарбонизации воды по реакции:



Промышленная применимость

Предлагаемый способ ингибирования солеотложений прост и доступен. Все входящие в его состав операции (введение в воду оксиэтилидендифосфоновой кислоты, нитрилотриметилфосфоновой кислоты, солей указанных кислот, либо комплексов указанных кислот с металлами, а также контроль концентрации ионов соли, образующей отложения) просты и могут быть осуществлены известным путем, с использованием стандартного оборудования. Способ эффективен и может найти применение, например, для защиты от образования накипи поверхностей котлов, котельно-вспомогательного оборудования и приборов потребителей тепловой энергии в системах тепло- и пароснабжения в промышленности, энергетике и

коммунальном хозяйстве, а также для защиты от образования накипи оборотных систем водоснабжения.

Таблица 1

№ прим ера	Концентрация ингибитора (ОЭДФ кислоты), мг/дм ³	Концентрация ионов соли, образующей отложения, моль/дм ³		Значение произведени я концентраци й $C_{Ca} C_{CO_3}$	Абсолютная температура Т, К	Выполнение условия $C_{Ca} C_{CO_3} < 6,5 \cdot 10^{-3}$ (моль/дм ³) ²	Эффективность ингибирования солеотложений, %
		Ионы кальция, C_{Ca}	Карбонат- ионы C_{CO_3}				
1	20	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,16	$4,8 \cdot 10^{-3}$	300	Выполнено	98
2	20	0,10	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	300	Выполнено	99
3	30	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	300	Выполнено	85
4	36	0,12	0,12	$1,4 \cdot 10^{-2}$	300	Не выполнено	24
5	40	0,15	0,16	$2,4 \cdot 10^{-2}$	300	Не выполнено	12

Таблица 2

№ прим ера	Концентрация ингибитора (НТФ кислоты), мг/дм ³	Концентрация ионов соли, образующей отложения, моль/дм ³		Значение произведения концентраций $C_{Ca} C_{SO_4}$	Абсолютная температура Т, К	Выполнение условия $C_{Ca} C_{SO_4} < 4,7 \cdot 10^{-3}$ (моль/дм ³) ²	Эффективность ингибирования солеотложений, %
		Ионы кальция C_{Ca}	Сульфат- ионы C_{SO_4}				
6	30	0,1	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	300	Выполнено	92
7	30	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,15	$4,5 \cdot 10^{-3}$	300	Выполнено	84
8	30	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	300	Выполнено	82
9	40	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	300	Не выполнено	16
10	40	0,1	0,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	300	Не выполнено	10

Источники информации

1. Патент США 5057228. Комплексы ионов металлов для применения в качестве ингибиторов солеотложений / P.J.Breen, H.H.Downs, B.N.Diel. - МПК C02F 5/14, опубл. 15.10.1991.

2. Патент США 5221487. Ингибирование накипеобразования и коррозии сульфированными органофосфонатами / Ch.G.Carter - МПК C02F 5/14, опубл. 22.06.1993.

3. Заявка РФ 93037800. Способ предотвращения щелочного накипеобразования / О.Д.Линников, В.П.Подберезный, Е.А.Анохина. - МПК C02F 5/08, опубл. 20.01.1996.

4. Чаусов Ф.Ф., Раевская Г.А. Комплексонный водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. Практическое руководство. Москва - Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2003. - 280 с.

5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика. - М.: Наука, 1976. - 584 с.

6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1962. - С.76-79.

7. Lasaga A.C. Kinetic theory in the Earth sciences. Princeton, 1998. - P.499.

8. Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П. Теория симметрии кристаллов. Научный редактор - чл.-корр. РАН, профессор В.С.Урусов. Учебник для высшей школы - М. ГЕОС, 2000, 410 с. (Доступ в сети Интернет по адресу <http://students.web.ru/db/msg.html?mid=1163834&uri=index.htm>).

9. Чичегов А.В. и др. Информационно-вычислительная система по данным

кристаллической структуры минералов (MINCRYST) // Кристаллография, Т.35, №3, 1990. - С.610-616. (Доступ к информационно-вычислительной системе в сети Интернет по адресу <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>).

5

Формула изобретения

1. Способ ингибирования солеотложений, включающий введение в воду органофосфоновых кислот, солей указанных кислот либо комплексов указанных кислот с металлами, отличающийся тем, что, если выполняется соотношение границы ингибирования солеотложений

10

$$\ln(C_+^i C_-^j / P_0) < \sigma (2ab \sin \gamma + 2ac \sin \beta + bc \sin \alpha) / kTn,$$

где C_+ - концентрация в воде катиона соли, образующей отложения, моль/дм³;

i - число катионов в формуле соли, образующей отложения;

15

C_- - концентрация в воде аниона соли, образующей отложения, моль/дм³;

j - число анионов в формуле соли, образующей отложения;

P_0 - произведение растворимости соли, образующей отложения;

σ - свободная энергия поверхности раздела воды и соли, образующей отложения,

20

Дж/м²;

a, b, c - длины ребер ячейки кристаллической решетки соли, образующей отложения, м;

α, β, γ - углы между ребрами ячейки кристаллической решетки соли, образующей отложения;

25

k - постоянная Больцмана, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

T - абсолютная температура, К;

n - число формульных единиц соли, образующей отложения, в одной ячейке кристаллической решетки,

30

то в воду вводят органофосфоновые кислоты, соли указанных кислот либо комплексы указанных кислот с металлами, а если вышеуказанное соотношение границы ингибирования солеотложений не выполняется, то воду дополнительно обрабатывают для снижения концентрации, по крайней мере, одного из ионов соли, образующей отложения путем ионного обмена, или подкисления воды, или декарбонизации воды, при этом периодически контролируя концентрации в воде ионов соли, образующей отложения, титрометрическим, электрохимическим или фотоколориметрическим способом до тех пор, пока не будет выполняться соотношение границы ингибирования солеотложений, после чего в воду вводят органофосфоновые кислоты, соли указанных кислот, либо комплексы указанных кислот с металлами.

40

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что органофосфоновые кислоты, соли указанных кислот либо комплексы указанных кислот с металлами вводят, если выполняется соотношение границы ингибирования солеотложений

45

$$C_{Ca} C_{CO_3} < 6,5 \cdot 10^{-3} \left(\text{моль} / \text{дм}^3 \right)^2, \text{ где } C_{Ca} - \text{концентрация ионов кальция, моль/дм}^3;$$

C_{CO_3} - концентрация карбонат-ионов, моль/дм³.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что органофосфоновые кислоты, соли указанных кислот либо комплексы указанных кислот с металлами вводят, если выполняется соотношение границы ингибирования солеотложений

50

$$C_{Ca} C_{SO_4} < 4,7 \cdot 10^{-3} \left(\text{моль} / \text{дм}^3 \right)^2, \text{ где } C_{Ca} - \text{концентрация ионов кальция, моль/дм}^3;$$

C_{SO_4} - концентрация сульфат-ионов, моль/дм³.

5

10

15

20

25

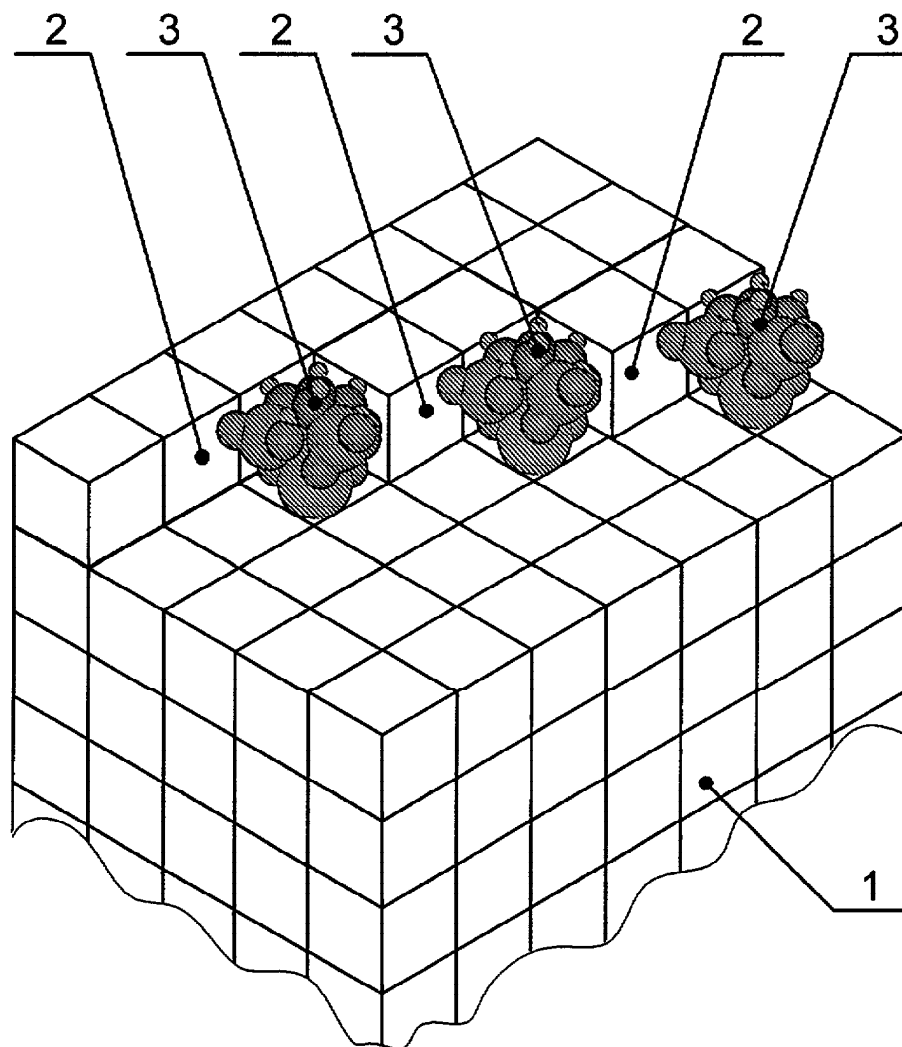
30

35

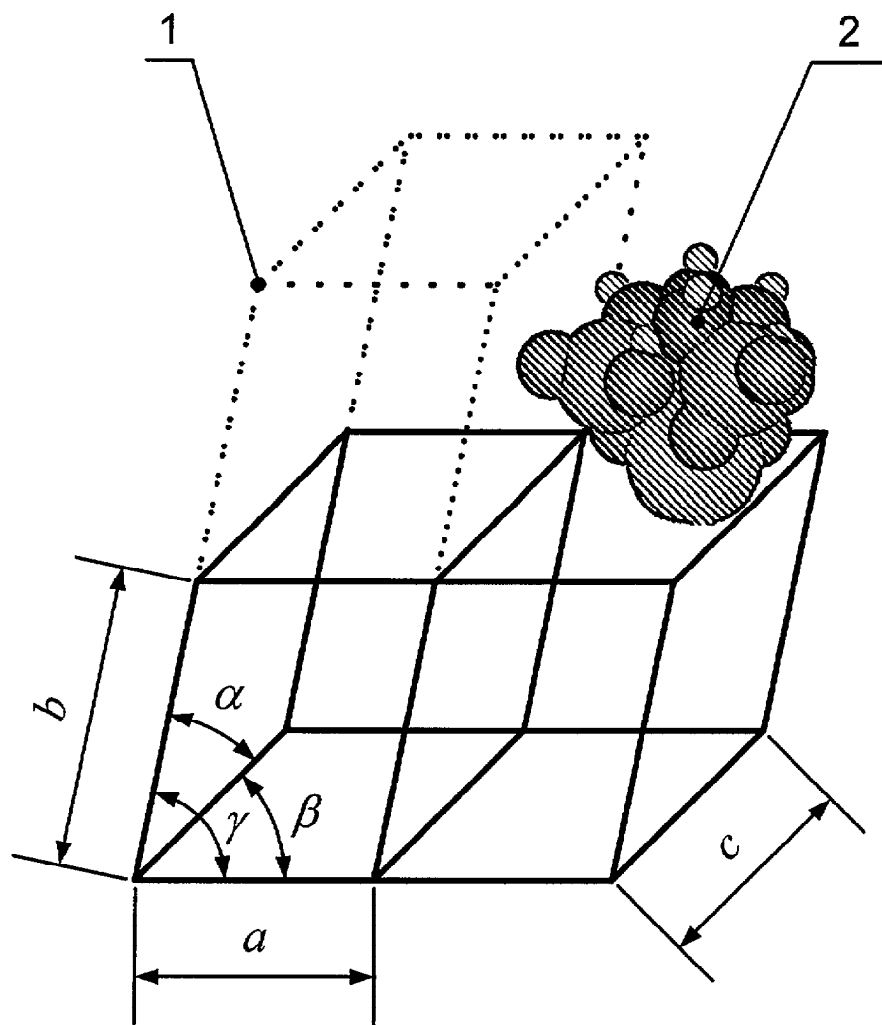
40

45

50



Фиг. 1



Фиг. 2