# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



# 段 段 段

密

路路

段

密

密

日

密

密

密

密

数

数

密

密

数

密

段

数

数

肉

肉

肉

肉

肉

容

肉

数

肉

肉

容

容

密

数

效

数

数

数

肉

密

路路路路路路

<u>務務務務務務</u> 務

数

段

密

数

斑

政政

数

数

密

密

容

容

密

密

日

斑

密

密

段

段

斑

密

密

段

段

日

段

密

容

数

段

田

容

数

数

段

段

密

容

数

### СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2304084

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 **10 августа 2007 г.** Срок действия патента истекает **06 сентября 2025 г.** 

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам

teen

Б.П. Симонов

#### РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



# <sup>19)</sup> RU<sup>(11)</sup> **2 304 084**<sup>(13)</sup> C2

(51) M⊓K *C02F 5/14* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ, ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

#### (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005127830/15, 06.09.2005 (72) Автор(ы): Чаусов Федор Федорович (RU) (24) Дата начала отсчета срока действия патента: 06.09.2005 (73) Патентообладатель(и): Чаусов Федор Федорович (RU) (43) Дата публикации заявки: 10.04.2006 フ (45) Опубликовано: 10.08.2007 Бюл. № 22 (56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ЧАУСОВ Ф.Ф. и др. Комплексонный водно-химический режим теплоэнергетических N 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:  $\infty$ 426065, г.Ижевск 65, а/я 3728, Ф.Ф. Чаусову

#### **(54) СПОСОБ ИНГИБИРОВАНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ**

#### (57) Реферат:

C

đ

00

đ

3

R

Изобретение способам относится к 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  $\ln(C_{+}^{i}C_{-}^{j}/P_{0}) < \sigma(2ab\sin\gamma + 2a\sin\beta + bc\sin\alpha)/kTn$ 

где C<sub>+</sub> - концентрация в воде катиона соли, образующей отложения, моль/дм <sup>3</sup>; і - число катионов в формуле соли, образующей отложения; С<sub>-</sub> - концентрация в воде аниона соли, образующей отложения, моль/дм<sup>3</sup>; ј - число анионов в формуле соли, образующей отложения; Р 0 - произведение растворимости соли, образующей отложения; о свободная энергия поверхности раздела воды и соли, образующей отложения, Дж/м<sup>2</sup>; a, b, c длины ребер ячейки кристаллической решетки соли, образующей отложения, м; а, β, γ - углы между ребрами ячейки кристаллической решетки соли, образующей отложения; k - постоянная Больцмана, k=1.38.10<sup>-23</sup> Дж/К; Т - 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 солеотложении на поверхностях технологического оборудования. 9 з.п. ф-лы, 2 ил., 2 табл.

C

N



R U N ω 0 4 0  $\boldsymbol{\infty}$ 4 ဂ N

## 2 ပ 4 ω 0 4 0 ო 2

R U

#### **RUSSIAN FEDERATION**



# RU<sup>(11)</sup> 2 304 084<sup>(13)</sup> C2

(51) Int. Cl. *C02F 5/14* (2006.01)

#### FEDERAL SERVICE FOR INTELLECTUAL PROPERTY, PATENTS AND TRADEMARKS

#### <sup>(12)</sup>ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2005127830/15, 06.09.2005

- (24) Effective date for property rights: 06.09.2005
- (43) Application published: 10.04.2006
- (45) Date of publication: 10.08.2007 Bull. 22
- Mail address: 426065, g.lzhevsk 65, a/ja 3728, F.F. Chausovu

#### (54) SCALE INHIBITION METHOD

(57) Abstract:

FIELD: scale prevention methods.

SUBSTANCE: invention relates to methods for preventing deposits of mineral salts and can find use in prevention of scaling on surfaces boilers and equipment in heat and steam supply systems as well as in recycling water supply systems. Method comprises adding organophosphonic acids, salts thereof, or metal complexes of these acids, to water. Indicated acids or their derivatives are added in amounts meeting following scale inhibition limits relationship:  $\ln(C^{i}_{+}C^{j}_{-}/P_{o}) < \sigma(2ab \sin \gamma)$ + 2 ac sin  $\beta$  + bc sin  $\alpha$ )/kTn, where C<sub>+</sub> represents concentration of scale forming salt cation in water, mole/dm<sup>3</sup>; i number of cations in scale forming salt; C<sub>-</sub> concentration of scale forming salt anion in water, mole/dm<sup>3</sup>; j number of anions in scale forming salt; Po product of solubility of scale forming salt;  $\sigma$  free energy of water/salt interface for scale forming salt, J/m<sup>3</sup>; a, b, c are lengths of ribs of the cell in crystalline lattice of scale forming salt, m;  $\alpha,~\beta,~\gamma$  are angles between ribs of the cell in crystalline lattice of scale forming salt; k is Boltzmann constant, k = 1.38.10<sup>-23</sup> J/K; T absolute temperature, K; and n number of formula units of scale forming salt in

(72) Inventor(s): Chausov Fedor Fedorovich (RU)

(73) Proprietor(s): Chausov Fedor Fedorovich (RU)

> C N ω 0 4 0  $\infty$

フ



Фиг. 1

#### 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

5 энергии в системах тепло- и пароснабжения в промышленности, энергетике и коммунальном хозяйстве, а также для защиты от образования накипи оборотных 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 (pH) не менее 7,5. Способ включает добавление к воде сульфированных органофосфонатов в известном интервале концентраций. Недостатком данного способа является ограниченная область применения, обусловленная отсутствием

- 20 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
- 25 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 воднохимического режима теплоэнергетических систем низких параметров с использованием
- 30 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
- 35 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
- 40 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 нередки случаи, когда при соблюдении условий, рекомендованных в источнике [4], не удается добиться эффективного торможения или предотвращения образования солеотложений.
- 45 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

50 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

 $\ln(C_{+}^{i}C_{-}^{j}/P_{0}) < \sigma(2ab\sin\gamma + 2ac\sin\beta + bc\sin\alpha)/kTn$ 5

> где C<sub>+</sub> - концентрация в воде катиона соли, образующей отложения, моль/дм<sup>3</sup>; і - число катионов в формуле соли, образующей отложения;

С. - концентрация в воде аниона соли, образующей отложения, моль/дм<sup>3</sup>;

ј - число анионов в формуле соли, образующей отложения;

Ро - произведение растворимости соли, образующей отложения;

σ - свободная энергия поверхности раздела воды и соли, образующей отложения, Дж/м<sup>2</sup>;

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

- α, β, γ углы между ребрами ячейки кристаллической решетки соли, образующей
- отложения; 15

10

50

k - постоянная Больцмана, k=1,38.10<sup>-23</sup> Дж/К;

Т - 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 20 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

- 25 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
- $(моль/дм^3)^2$ , где  $C_{Ca}$  концентрация ионов кальция, моль/дм<sup>3</sup>;  $C_{Co_7}$  ${\rm C_{Ca}C_{CO_2}} < 6.5 \cdot 10^{-3}$ 30 концентрация карбонат-ионов, моль/дм<sup>3</sup>. По сравнению с прототипом то, что учитывают концентрации в воде ионов кальция и карбонат-ионов, а также используют соотношение

 $C_{Ca}C_{CO_3} < 6,5\cdot 10^{-3}$  (моль/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, является новым.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения для ингибирования 35 солеотложений сульфата кальция органофосфоновые кислоты или их производные вводят, если выполняется соотношение границы ингибирования солеотложений  $C_{Ca}C_{SO_4} < 4,7\cdot 10^{-3}$ 

(моль/дм $^3$ ) $^2$ , где С<sub>Са</sub> - концентрация ионов кальция, моль/дм $^3$ ; С $_{SO_4}$  - концентрация сульфат-

ионов, моль/дм<sup>3</sup>. По сравнению с прототипом то, что учитывают концентрации в воде 40 ионов кальция и сульфат-ионов, а также используют соотношение  $C_{Ca}C_{SO_4} < 4.7 \cdot 10^{-3}$ 

 $(моль/дм^3)^2$ , является новым.

В частном случае осуществления заявляемого изобретения концентрации в воде ионов соли, образующей отложения, контролируют титриметрическим, электрохимическим или 45 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,

#### RU 2 304 084 C2

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

5 прототипом.

25

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 10 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. Использованы следующие обозначения:

- 1 растущий кристалл соли;
- 2 ступени роста кристалла;

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

- 20 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. Использованы 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.
- 30 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

- <sup>35</sup> 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 (органофосфоновых кислот, солей указанных кислот, либо комплексов указанных кислот
- 40 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
- <sup>45</sup> этом случае введение в воду органофосфоновых кислот, солей указанных кислот либо комплексов указанных кислот с металлами приводит к ингибированию солеотложений. Следовательно, способ ингибирования солеотложений, включающий введение в воду органофосфоновых кислот, солей указанных кислот, либо комплексов указанных кислот с металлами, является эффективным только в том случае, когда наименьший зародыш
- 50 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

#### RU 2304084C2

находиться в неустойчивом равновесии с раствором, если при его образовании изменение изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) ∆G будет положительным [5]. Значение ∆G дается формулой

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

где S - поверхность зародыша;

σ - свободная энергия поверхности раздела воды и соли, Дж/м<sup>2</sup>;

N - число формульных единиц соли в зародыше;

Δµ - разность химических потенциалов соли, образующей отложения, в растворе и в кристаллической решетке.

<sup>10</sup> 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, (3)

15

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

<sup>20</sup> Разность химических потенциалов соли, образующей отложения, в растворе и в кристаллической решетке <u>Ди</u>, дается формулой

 $\Delta \mu = kT \ln(C_{+}^{i}C_{-}^{j}/P_{0}), \quad (4)$ 

где k - постоянная Больцмана, k=1,38.10<sup>-23</sup> Дж/К;

Т - абсолютная температура, К;

<sup>25</sup> С<sub>+</sub> - концентрация в воде катиона соли, моль/дм<sup>3</sup>;

і - число катионов в формуле соли;

С<sub>-</sub> - концентрация в воде аниона соли, моль/дм<sup>3</sup>;

ј - число анионов в формуле соли;

Р<sub>0</sub> - произведение растворимости соли.

<sup>30</sup> 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<sup>i</sup><sub>+</sub>C<sup>j</sup><sub>-</sub>/P<sub>0</sub>) > 0,

откуда, окончательно,

 $\ln(C_{+}^{i}C_{-}^{j}/P_{0}) < \sigma(2ab\sin\gamma + 2ac\sin\beta + bc\sin\alpha)/kTn.$  (5)

35 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 либо комплексов указанных кислот с металлами процесс роста зародыша будет блокирован.

40 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 кислот с металлами, причем указанные кислоты или их производные вводят, если выполняется

45 соотношение границы ингибирования солеотложений, обеспечивает надежное предотвращение образования солеотложений и снижение технологических рисков, связанных с образованием солеотложений на поверхностях технологического оборудования.

Возможность осуществления заявляемого изобретения для ингибирования

50 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 один катион (i=1) и один анион (j=1). Произведение растворимости карбоната кальция в виде кальцита, по данным

#### RU 2304084C2

[6], составляет Р<sub>0</sub>=4,8·10<sup>-9</sup> (моль/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup> при абсолютной температуре Т=300 К. Свободная энергия поверхности раздела воды и кальцита, по данным [7], составляет <sub>о</sub>=8·10<sup>-2</sup> Дж/м<sup>2</sup>. Длины ребер ячейки кристаллической решетки кальцита, рассматриваемой в ромбоэдрической (миллеровской) установке, по данным [8], составляют a=b=c=6,37·10<sup>-10</sup>

- <sup>5</sup> м, углы между ребрами α=β=γ=46°05' (соотношения a=b=c и α=β=γ 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 Са, два атома углерода С, шесть атомов кислорода О). (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
- <sup>10</sup> данные в соотношение (5), получим: C<sub>Ca</sub>C<sub>CO3</sub> < 6,5 · 10<sup>-3</sup> (моль/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>. 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 ГОСТ 83-79. Исходные концентрации компонентов в различных примерах приведены в табл.1. Эффективность ингибирования определяли по формуле:

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

где С<sub>Се,∞</sub> - установившаяся концентрация ионов кальция после выпадения осадка,

*20* моль/дм<sup>3</sup>;

 $\mathrm{C}^*_{\scriptscriptstyle\mathrm{Ca},\scriptscriptstyle\infty}$  - установившаяся концентрация ионов кальция после выпадения осадка в

контрольном опыте (без добавления оксиэтилиденди-фосфоновой кислоты), моль/дм<sup>3</sup>. Из таблицы 1 видно, что в примерах 1-3, в которых соотношение  $C_{Ca}C_{CO_3} < 6.5 \cdot 10^{-3}$ 

- <sup>25</sup> (моль/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup> выполнено, эффективность ингибирования 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 кислоты в этих примерах выше. Таким образом, способ
- <sup>30</sup> 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/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>,

обеспечивает надежное предотвращение образования солеотложений и снижение зъ технологических рисков, связанных с образованием солеотложений на поверхностях технологического оборудования.

Возможность осуществления заявляемого изобретения для ингибирования солеотложений сульфата кальция также подтверждается расчетом и примерами практического осуществления. При пересыщении воды сульфатом кальция он

- 40 кристаллизуется чаще всего в виде гипса. Произведение растворимости сульфата кальция в виде гипса, по данным [6], составляет P<sub>0</sub>=2,5·10<sup>-5</sup> (моль/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup> при абсолютной температуре T=300 К. Свободная энергия поверхности раздела воды и гипса, по данным [7] , составляет α=2,6·10<sup>-2</sup> Дж/м<sup>2</sup>. Длины ребер ячейки кристаллической решетки гипса, по данным информационно-вычислительной системы «MINCRYST» [9], составляют а=
- <sup>45</sup> 5,68.10<sup>-10</sup> м, b=15,2.10<sup>-10</sup> м, c=6,52.10<sup>-10</sup> м. Углы между ребрами ячейки кристалли ческой решетки α=γ=90°, β=118°. Число формульных единиц сульфата кальция в одной ячейке кристаллической решетки гипса n=4. (Сведения из 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: С<sub>Са</sub>С<sub>SO4</sub> < 4,7.10<sup>-3</sup> (моль/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>. 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

#### RU 2304084C2

ГОСТ 6318-77. Исходные концентрации компонентов в различных примерах приведены в табл.2. Эффективность ингибирования определяли по формуле (6).

Из таблицы 2 видно, что в примерах 6-8, в которых соотношение  $C_{Ca}C_{SO_4} < 4.7 \cdot 10^{-3}$ 

- (моль/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup> выполнено, эффективность ингибирования солеотложений достаточно высока для практического использования данного способа (не менее 82%). В примерах 9 и 10, в которых рассматриваемое соотношение 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 выполняется соотношение C<sub>Ca</sub>C<sub>SO4</sub> < 4,7.10<sup>-3</sup> (моль/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>,

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.

<sup>20</sup> 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.

<sup>25</sup> 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

<sup>30</sup> 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.

- <sup>35</sup> 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-
- <sup>40</sup> 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

<sup>45</sup> использован способ подкисления воды, например, фосфорной кислотой  $H_3PO_4$ , по реакции:  $H_3PO_4+3OH^- \rightarrow 3H_2O+PO_4^{3-}$ .

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:

 $CO_3^{2-}+2H^+\rightarrow H_2O+CO_2\uparrow$ .

50

15

Промышленная применимость

Предлагаемый способ ингибирования солеотложений прост и доступен. Все входящие в его состав операции (введение в воду оксиэтилидендифосфоновой кислоты,

#### RU 2304084 C2

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 5 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
10	№ примера	2 примера Концентрация ингибитора (ОЭДФ кислоты), отложения, моль/дм		Значение произведения концентраций	Абсолютная температура Т, К	Выполнение условия ${ m C}_{ m Ca} { m C}_{ m CO_3} < 6,5 \cdot 10^{-3}$	Эффективность ингибирования солеотложений, %	
		мг/дм <sup>3</sup>	Ионы кальция, С <sub>Са</sub>	Карбонат- ионы С <sub>СО3</sub>	$C_{ca}C_{CO_3}$		(моль/дм <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	
15	1	20	3,0.10 <sup>-2</sup>	0,16	4,8.10 <sup>-3</sup>	300	Выполнено	98
	2	20	0,10	4,0.10 <sup>-2</sup>	4,0.10 <sup>-3</sup>	300	Выполнено	99
	3	30	8,0.10 <sup>-2</sup>	8,0.10 <sup>-2</sup>	6,4.10 <sup>-3</sup>	300	Выполнено	85
	4	36	0,12	0,12	1,4.10 <sup>-2</sup>	300	Не выполнено	24
	5	40	0,15	0,16	2,4.10 <sup>-2</sup>	300	Не выполнено	12

20

25

30

№ примера	Концентрация ингибитора (НТФ кислоты), мг/дм <sup>3</sup>	Концентрация ионов соли, образующей отложения, моль/дм <sup>3</sup>		Значение произведения концентраций	Абсолютная температура Т, К	Выполнение условия ${ m C}_{{ m Ca}} { m C}_{{ m SO}_4} < 4,7 \cdot 10^{-3}$	Эффективность ингибирования солеотложений, %
		Ионы кальция С <sub>Са</sub>	Сульфат- ионы С <sub>SO4</sub>	$C_{Ca}C_{SO_4}$		(моль/дм <sup>3</sup> ) <sup>2</sup>	
6	30	0,1	4,0.10 <sup>-2</sup>	4,0.10 <sup>-3</sup>	300	Выполнено	92
7	30	3,0.10 <sup>-2</sup>	0,15	4,5.10 <sup>-3</sup>	300	Выполнено	84
8	30	6,5.10 <sup>-2</sup>	6,5.10 <sup>-2</sup>	4,2.10 <sup>-3</sup>	300	Выполнено	82
9	40	8,0.10 <sup>-2</sup>	8,0.10 <sup>-2</sup>	6,4.10 <sup>-2</sup>	300	Не выполнено	16
10	40	0,1	0,1	1,0.10 <sup>-2</sup>	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.

35

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 С02F 5/08, опубл. 20.01.1996.

40 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.

45

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=

50 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/).

#### Формула изобретения

- 1. Способ ингибирования солеотложений, включающий введение в воду
- 5 органофосфоновых кислот, солей указанных кислот либо комплексов указанных кислот с металлами, отличающийся тем, что органофосфоновые кислоты или их производные вводят, если выполняется соотношение границы ингибирования солеотложений ln(C<sup>i</sup><sub>+</sub>C<sup>j</sup><sub>-</sub>/P<sub>0</sub>) < σ(2ab sin γ + 2ac sin β + bc sin α)/kTn,</p>
- где С<sub>+</sub> концентрация в воде катиона соли, образующей отложения, моль/дм<sup>3</sup>; <sup>10</sup> і - число катионов в формуле соли, образующей отложения;

С<sub>-</sub> - концентрация в воде аниона соли, образующей отложения, моль/дм<sup>3</sup>;

ј - число анионов в формуле соли, образующей отложения;

Ро - произведение растворимости соли, образующей отложения;

σ - свободная энергия поверхности раздела воды и соли, образующей отложения, Дж/м<sup>2</sup>;
 a, b, c - длины ребер ячейки кристаллической решетки соли, образующей отложения, м;
 α, β, γ - углы между ребрами ячейки кристаллической решетки соли, образующей
 отложения;

к - постоянная Больцмана, к=1,38.10<sup>-23</sup> Дж/К;

20 Т - абсолютная температура, К;

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

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что органофосфоновые кислоты или их производные вводят, если выполняется соотношение границы ингибирования

 $_{25}$  солеотложений  $C_{Ca}C_{CO_3} < 6,5 \cdot 10^{-3}$  (моль/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, где  $C_{Ca}$  - концентрация ионов кальция,

моль/дм<sup>3</sup>; С<sub>со-</sub> - концентрация карбонат-ионов, моль/дм<sup>3</sup>.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что органофосфоновые кислоты или их производные вводят, если выполняется соотношение границы ингибирования

 $_{30}$  солеотложений  $C_{Ca}C_{SO_4} < 4,7\cdot 10^{-3}$  (моль/дм<sup>3</sup>)<sup>2</sup>, где  $C_{Ca}$  - концентрация ионов кальция,

моль/дм<sup>3</sup>; С<sub>во.</sub> - концентрация сульфат-ионов, моль/дм<sup>3</sup>.

4. Способ по любому из пп.1, 2 или 3, отличающийся тем, что концентрации в воде ионов соли, образующей отложения, контролируют титриметрическим, электрохимическим *35* или фотоколориметрическим способом перед введением органофосфоновых кислот или их производных.

5. Способ по любому из пп.1, 2 или 3, отличающийся тем, что концентрации в воде ионов соли, образующей отложения, контролируют титриметрическим, электрохимическим или фотоколориметрическим способом в процессе введения органофосфоновых кислот или их производных периодически.

6. Способ по любому из пп.1, 2 или 3, отличающийся тем, что 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 сопеотложений

45 солеотложений.

40

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что дополнительную обработку воды осуществляют путем ионного обмена.

9. Способ по п.6, отличающийся тем, что дополнительную обработку воды осуществляют путем подкисления воды.

50 10. Способ по п.6, отличающийся тем, что дополнительную обработку воды осуществляют путем декарбонизации воды.



Фиг. 2