



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 100 294** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 02 F 5/14**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 95114109/25, 04.08.1995

(46) Дата публикации: 27.12.1997

(56) Ссылки: Кузнецов Ю.И. и др. Защита низкоуглеродистой стали цинкфосфонатами. Защита металлов, 1987, т.23, N 1, с.86.

(71) Заявитель:

Акционерное общество открытого типа
"Ангарская нефтехимическая компания"

(72) Изобретатель: Томин В.П.,
Бабиков А.Ф., Кольванова Е.М., Войтик
В.С., Горявин С.С., Корчевин Н.А.

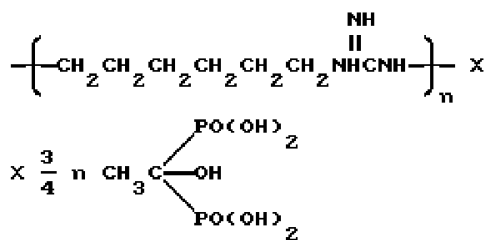
(73) Патентообладатель:

Акционерное общество открытого типа
"Ангарская нефтехимическая компания"

(54) СПОСОБ ЗАЩИТЫ ВОДООБОРОТНЫХ СИСТЕМ ОТ КОРРОЗИИ, СОЛЕОТЛОЖЕНИЯ И БИООБРАСТАНИЯ

(57) Реферат:

Использование: защита систем обратного водоснабжения от коррозии. Сущность изобретения: в воду оборотной системы добавляют полимерное производное гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты - полигексаметиленгуанидин гидроксиэтилидендифосфоната (ПГМГОЭДФ) формулы



n = 10-100. Эффективное ингибирование по трем показателям (коррозия, солеотложение, биообрастание) наблюдается при концентрации данного реагента в воде 10-20 мг/л. 1 з.п. ф-лы.

RU 2 1 0 0 2 9 4 C 1

RU 2 1 0 0 2 9 4 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 100 294** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁶ **C 02 F 5/14**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 95114109/25, 04.08.1995

(46) Date of publication: 27.12.1997

(71) Applicant:

**Aktsionernoe obshchestvo otkrytogo tipa
"Angarskaja neftekhimicheskaja kompanija"**

(72) Inventor: Tomin V.P.,

**Babikov A.F., Kolyvanova E.M., Vojtik
V.S., Gorjavin S.S., Korchevin N.A.**

(73) Proprietor:

**Aktsionernoe obshchestvo otkrytogo tipa
"Angarskaja neftekhimicheskaja kompanija"**

(54) **METHOD OF PROTECTION OF WATER-RETURN SYSTEM FROM CORROSION, SALIFICATION AND BIOOVERGROWING**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry. SUBSTANCE: polymeric derivative of hydroxyethylidene diphosphonic acid - hydroxyethylidene diphosphonate polyhexamethylene guanidine of the formula \$\$\$ where $n = 10-100$ is added to

water of return system. Effective inhibition by three indices (corrosion, salification, bioovergrowing) is observed at concentration of this reagent in water 10-20 mg/l. EFFECT: improved method of protection, enhanced effectiveness of agent. 2 cl

RU 2 1 0 0 2 9 4 C 1

RU 2 1 0 0 2 9 4 C 1

Изобретение относится к эксплуатации систем оборотного водоснабжения и может быть использовано для защиты оборудования этих систем от коррозии, солеотложения (накипеобразования) и биообрастаний.

В мировой практике защиты водооборотных систем используется как отдельные подходы к каждому из этих нежелательных эффектов, так и комплексные технические решения, позволяющие исключить (или существенно ослабить) сразу два (например, коррозию и солеотложение или коррозию и биообрастание) или все три процесса [1 и 2]

Для ингибирования коррозии используют растворы солей щелочных, щелочноземельных или переходных металлов (полифосфаты, фосфаты, хроматы, нитраты, силикаты, бораты, бензоаты и др.) [3 и 4]

Однако полифосфаты подвержены гидролизу, полифосфаты, фосфаты, нитраты и нитриты способствуют биообрастаниям систем, многие соли не оказывают ингибирующего действия в воде с высокой жесткостью (или высоким содержанием), активны только при определенных значениях концентрации, некоторые из этих солей высокотоксичны. Иногда для усиления антикоррозионного действия используют смеси солей [3]. Одной из наиболее эффективных смесей является смесь бихромата калия, полифосфата натрия (или фосфорной кислоты) и сульфата цинка [5 и 6]

Однако указанные смеси обладают многими недостатками индивидуальных соединений.

В последние годы большое распространение получили органические ингибиторы коррозии, содержащие серные, азотные и кислородные функциональные группы [7, 8 и 9]

Хотя многие из этих ингибиторов обладают одновременно действием против солеотложения, они, в большинстве случаев, труднодоступны, дороги, токсичны, требуют предварительной обработки системы, способствуют развитию биообрастаний.

Для предотвращения солеотложения на технологическом оборудовании используют органические комплексоны [10 и 11] которые зачастую одновременно защищают и от коррозии. Наибольшее применение для ингибирования солеотложений нашли этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) [12] и гидроксипропилендииминдифосфоновая кислота (ОЭДФ) [13]

Однако эти вещества, обладая кислотными свойствами, слабо защищают металлы (особенно низкоуглеродистую сталь) от коррозии. Растворы этих кислот нестабильны в средах с высокой жесткостью и во многих случаях благоприятствуют биообрастаниям. Кроме того, ЭДТА является дорогим и дефицитным реагентом. Иногда комплексоны применяются в сочетании с другими веществами, относящимися к ингибиторам коррозии, например с полифосфатом натрия [14]

Однако такой способ защиты обладает основными указанными выше недостатками, характерными для полифосфатов и комплексонов.

Для защиты водооборотных систем от биообрастаний помимо традиционных

методов (хлорирование, озонирование, обработка гипохлоритом) широко используется способ обработки с применением биоцидов [15]

Однако большинство используемых биоцидов обладают следующими недостатками:

- низкая растворимость в воде;
- узкий спектр биоцидного действия;
- высокая токсичность для высших

животных и человека;

труднодоступность и дороговизна.

Известен способ биоцидной обработки воды с применением полигексаметиленгуанидина [16]. Фосфат полигексаметиленгуанидина является высокоэффективным ингибитором коррозии [17]

Однако такой способ обработки водооборотных систем не защищает от солеотложения.

Наиболее близким к изобретению является способ защиты водооборотных систем с использованием гидроксипропилендииминдифосфоната цинка (ОЭДФЦ) [18]. Это производное наиболее эффективно по сравнению с другими солями ОЭДФ [19] оно действует в присутствии солей жесткости до 10 мг.экв/л [20]

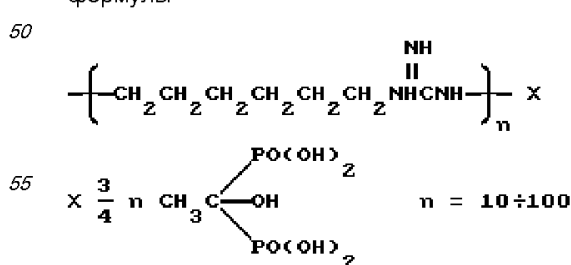
Однако использование ОЭДФЦ для защиты обладает следующими недостатками: обладая достаточным защитным эффектом от солеотложения, ОЭДФЦ защищает от коррозии в меньшей степени и обладает слабым биоцидным действием; антикоррозионный эффект существенно проявляется в узком значении pH (5-6), с увеличением pH эффект ингибирования снижается;

при высокой жесткости ионы цинка вытесняются из комплексонов и эффект защиты от коррозии и солеотложения резко снижается;

соединения цинка относятся к высокотоксичным веществам.

Цель изобретения разработка способа защиты водооборотных систем одновременно от коррозии, солеотложения и биообрастаний с высоким эффектом по каждому из указанных процессов.

Поставленная цель достигается путем введения в воду оборотной системы нового производного ОЭДФ полигексаметиленгуанидин гидроксипропилендииминдифосфоната (ПГМГ ОЭДФ) формулы



Данное соединение образуется при действии ОЭДФ на основании полигексаметиленгуанидина в эквивалентном соотношении в водной среде. В результате реакции образуется гомогенный раствор с pH 4. Концентрация реагента в растворе определялась по количеству взятых реагентов и растворителя;

по сухому остатку после выпаривания;
по определению производных полигексаметилен гуанидина [21]
по количеству фосфоната в пересчете на P_2O_5 .

Полученный водный раствор ПГМГОЭДФ доводился разбавлением водой до 20% и использовался для исследований. При обработке воды этим раствором эффективное ингибирование по всем трем показателям (коррозия, солеотложение, биообрастания) наблюдалось при концентрации ПГМГОЭДФ 10-20 мг/л. В концентрации ниже 10 мг/л наблюдается снижение ингибирующего эффекта по коррозии и солеотложению, а использование концентрации ПГМГОЭДФ выше 20 мг/л практически не дает улучшения антикоррозионного воздействия, несколько ухудшает эффект защиты от солеотложения и приводит к ненужному перерасходу реагента. Биоцидное действие оставалось эффективным до концентрации ПГМГОЭДФ в воде 1 мг/л.

Предлагаемый способ защиты водоборотных систем имеет следующие преимущества:

обработка оборотной воды по данному способу обеспечивает одновременно эффективную защиту от коррозии биообрастаний и солеотложений;

оба компонента, образующие ПГМГОЭДФ, являются малотоксичными (10, 22);

применение данного способа защиты не требует предварительной обработки воды (деаэрации, обессоливания, хлорирования и т.д.);

полигексаметиленгуанидин и ОЭДФ доступны на отечественном рынке, их использование дешевле ингибиторных программ зарубежных фирм;

в случае нарушения технологии осуществления данного способа защиты (например, при передозировке или недодозировке реагента) в системе не наблюдается аномального увеличения скорости коррозии, солеотложения или биообрастаний.

Возможность осуществления способа защиты водоборотных систем проверено на лабораторной установке, моделирующей оборотную систему, в которой для оценки скорости коррозии находились цилиндрические образцы из Ст.10 ($d=8$ мм, $l=60$ мм), отшлифованные и обезжиренные с помощью толуола и этанола. Солеотложение оценивалось с применением нагревательного элемента площадью 30 см² с удельной тепловой нагрузкой 100 кВт/м². Биоцидное действие проверяли путем оценки количества бактерий в единице объема воды по тесту ТТС.

Продолжительность каждого испытания составляла 350 ч. Для испытаний была использована водопроводная вода с начальным солесодержанием 40-50 мг/л и содержанием ионов Ca^{2+} 4-10 мг/л. По мере работы модельной водоборотной системы происходило испарение воды, которое компенсировалось добавлением свежей водопроводной воды. Это приводило к увеличению жесткости и общего солесодержания, что, в конечном итоге, вызывало солеотложения на теплонагревательных поверхностях.

В отсутствие обработки воды ингибитором

скорость коррозии образца составила 0,37 мм/год, солеотложение 193 г/м² (достигнута жесткость воды 1,9 мг.экв/л), количество бактерий 10^8 бак/см³.

5 Пример 1. При введении в воду ПГМГОЭДФ в концентрации 20 мг/л скорость коррозии составила 0,021 мм/год, солеотложение 4 г/м² (достигнута жесткость за 350 ч 9,7 мг.экв/л), количество бактерий 10^4 бак/см³.

10 Пример 2. В условиях примера 1, но при концентрации ПГМГОЭДФ 15 мг/л скорость коррозии 0,026 мм/год, солеотложение 6 г/м², количество бактерий 10^5 бак/см³.

15 Пример 3. В условиях примера 1, но при концентрации ПГМГОЭДФ 10 мг/л скорость коррозии составила 0,034 мм/год, солеотложение 6 г/м², количество бактерий 10^5 бак/см³.

20 Пример 4. В условиях примера 1, но при концентрации ПГМГОЭДФ 5 мг/л скорость коррозии составила 0,13 мм/год, солеотложение 34 г/м², количество бактерий 10^5 бак/см³.

25 Пример 5. В условиях примера 1, но при концентрации ПГМГОЭДФ 1 мг/л скорость коррозии составила 0,32 мм/год, солеотложение 87 г/м², количество бактерий 10^6 бак/см³.

30 Пример 6. В условиях примера 1, но при концентрации ПГМГОЭДФ 22 мг/л скорость коррозии составила 0,02 мм/год, солеотложение $4,6$ г/м², количество бактерий 10^3 бак/см³.

Антикоррозионный эффект дополнительно подтвержден

35 коррозионно-электрохимическими исследованиями методом хроно-вольт-амперометрии (потенциостат ПИ-50-1М с программатором ПР-8, самописцем ЛКД-004 и электрохимической ячейкой ЯВС-2 с хлорсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом). В качестве образцов использовали лопаточные электроды с поверхностью 1 см² из Ст. 10, подготовленные, как описано выше. Эффект защиты от солеотложения дополнительно оценивался с использованием

40 экспресс-методики, изложенной в (11, с. 37) с применением растворов Na_2CO_3 , $CaCl_2$, $MgCl_2$, $NaOH$.

Источники

50 1. Балашов Е. В. и др. Некоторые вопросы совершенствования водоборотных охлаждающих систем. Обзорная информация НИИТЭХим. М. 1990.

2. Дирей П. А. и др. Ингибирование аномальных процессов в системах водоснабжения. -Обзорная информация. НИИТЭХим. М. 1988.

55 3. Куделин Ю. И. и др. Защита от коррозии водоохлаждаемого оборудования. -Обзорная информация. НИИТЭХим. М. 1979.

4. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел. -Справочное руководство. Л. Химия, 1988, с. 82-98.

60 5. Бергман Дж. Ингибиторы коррозии. М. Химия, 1966.

6. Старостин В. Г. и др. Исследование эффективности ингибитора коррозии на основе хроматополифосфата-цинка.

Химическая промышленность, 1974, N 8, с. 30.

7. Акользин А. П. Противокоррозионная защита стали пленкообразователями. М. Металлургия, 1989, с. 192.

8. Робинсон Д. С. Ингибиторы коррозии. М. Металлургия. 1993, с. 272

9. Акользин П. А. Предупреждение коррозии оборудования технологического водо- и теплоснабжения. М. Металлургия, 1988.

10. Дятлова Н. М. и др. Комплексоны и комплексоны металлов. М. Химия, 1988, с. 466.

11. Чапманов П. Е. и др. Ингибиторы отложения солей. -Тематический обзор. ЦНИИТЭНефтехим, 1989.

12. Маргулова Т. Х. и др. Очистка и защита поверхностей теплоэнергетического и технологического оборудования с помощью комплексонов. ЖВХО им. Менделеева, 1984, т.29, N 3, с. 95.

13. Кабачник М. И. и др. Оксидэтилендифосфоновая кислота и ее применение. Химическая промышленность, 1975, N 4, с. 14-18.

14. Пономарева Л. В. и др. Ингибитор комплексного действия для систем оборотного водоснабжения. -Химия и технология воды, 1987, т.9, N4, с. 312-313.

15. Абахилина Т. А. и др. Микробиологические аспекты оборотного водоснабжения. -Обзорная информация. НИИТЭХим. М. 1988.

16. Авторское свидетельство СССР N 1773876 (С 02 Г 1/50) с приоритетом от 26.12.89. Кузнецов О. Ю. и др. Способ биоцидной обработки воды оборотных систем. Б.И. N 41, 1992.

17. Заявка на патент N 94025102/26 (024544). Уфимцев А. В. и др. Применение полигексаметиленгуанидин фосфата в качестве ингибитора коррозии.

18. Кузнецов Ю. И. и др. Защита низкоуглеродистой стали цинкфосфонатами. -Защита металлов. 1987, N 1, т. 23, с. 86.

19. Кузнецов Д. И. и др. Влияние катиона комплексообразователя на защиту стали ОЭДФосфонатами. Защита металлов. 1990, N 5, т. 26, с. 798.

20. Кузнецов Ю. И. и др. Влияние солей жесткости на защиту стали ОЭДФ цинка. -Защита металлов. 1988, N 3, т. 24, с. 389.

21. Малышева Л. Ф. и др. Фотометрическое определение в воде некоторых фунгицидных веществ с гуанидиновой функцией. Зав. лаборатория. 1985, N 5, с. 3-4.

22. Химическая энциклопедия, т.3. Изд-во Большая Российская энциклопедия. М. 1992, с. 1239.

Формула изобретения:

1. Способ защиты водооборотных систем от коррозии, солеотложения и биообрастаний путем добавления в оборотную воду производного гидроксиэтилендифосфоновой кислоты, отличающийся тем, что, с целью повышения антикоррозионного и биоцидного действия, в качестве производного гидроксиэтилендифосфоновой кислоты используют полигексаметиленгуанидин гидроксиэтилендифосфонат (ПГМГОЭДФ).
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что концентрация ПГМГОЭДФ в оборотной воде составляет 10-20 мг/л.