RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) OPIS PATENTOWY (19) PL (11) 156095

(13) B1

(21) Numer zgłoszenia: 276350

(22) Data zgłoszenia: 12.12.1988

(51) IntCl[5]:
C23F 11/00
C01B 21/16

CZYTELNIA OGÓLNA

(54) **Sposób aktywowania wodnych roztworów hydrazyny stosowanych do redukcji tlenu rozpuszczonego w wodzie, zwłaszcza zasilającej układy energetyczne i ciepłownicze**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
25.06.1990 BUP 13/90

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.02.1992 WUP 02/92

(73) Uprawniony z patentu:
Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice, PL

(72) Twórcy wynalazku:
Anatol Chomiakow, Gliwice, PL
Szymon Banasik, Gliwice, PL
Józef Marszałek, Gliwice, PL
Barbara Chajduga, Katowice, PL
Henryk Maciejewski, Mysłowice, PL

(57) 1. Sposób aktywowania wodnych roztworów hydrazyny stosowanych do redukcji tlenu rozpuszczonego w wodzie, zwłaszcza zasilającej układy energetyczne i ciepłownicze polegający na dodaniu do hydrazyny substancji aktywujących, **znamienny tym**, że jako substancję aktywującą stosuje się sól sodową kwasu 1,4-naftochinono-2-sulfonowego korzystnie z dodatkiem soli dwuwartościowego kobaltu zwłaszcza octanu lub mrówczanu.

PL 156095 B1

SPOSÓB AKTYWOWANIA WODNYCH ROZTWORÓW HYDRAZYNY STOSOWANYCH DO REDUKCJI TLENU ROZPUSZCZONEGO W WODZIE, ZWŁASZCZA ZASILAJĄCEJ UKŁADY ENERGETYCZNE I CIEPŁOWNICZE

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób aktywowania wodnych roztworów hydrażyny stosowanych do redukcji tlenu rozpuszczonego w wodzie, zwłaszcza zasilającej układy energetyczne i ciepłownicze, polegający na dodaniu do hydrazyny substancji aktywujących, z n a m i e n n y t y m, że jako substancję aktywującą stosuje sól sodową kwasu 1,4-naftochinono-2-sulfonowego korzystnie z dodatkiem soli dwuwartościowego kobaltu zwłaszcza octanu lub mrówczanu.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że aktywator wprowadza się do roztworu hydrazyny w postaci rozpuszczonej w wodzie.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się dodatek aktywatora w ilości 0,15 do 0,35% masowych.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób aktywowania wodnych roztworów hydrazyny stosowanych do redukcji tlenu rozpuszczonego w wodzie zwłaszcza zasilającej układy energetyczne i ciepłownicze z równoczesną inhibicją korozji.

Przyczyną intensywnej korozji w wodnych obiegach energetycznych i ciepłowniczych jest obecność rozpuszczonego tlenu w wodzie. Stosowane w obiegach wodnych metody fizyczne usuwania tlenu przez odgazowanie termiczne oraz próżniowe, powodują spadek stężenia tlenu do wartości około 0,01 do 0,03 mg tlenu/dm^3 wody. Tę szczątkową zawartość tlenu w wodzie usuwa się przy użyciu redukujących związków chemicznych. W obiegach ciepłowniczych i w wodzie zasilającej kotły pracujące przy ciśnieniu do 1,6 MPa stosuje się reduktor tlenu rozpuszczonego siarczyn sodowy, który utlenia się do siarczanu. Metoda ta, daje jednak uboczne niekorzystne efekty, jak określone zasolenie wody i korozyjnie działające zanieczyszczenie pary dwutlenkiem siarki. Tych wad nie posiada metoda odtleniania za pomocą reduktora hydrazyny, która w reakcji z tlenem daje wodę i azot nie przejawiający żadnych korozyjnych własności. Reakcja ta przebiega szybko w podwyższonej temperaturze. Wadą tej metody, w warunkach temperatur poniżej 50°C, jest zbyt wolny dla celów technicznych przebieg redukcji tlenu rozpuszczonego w wodzie wynoszący do kilkunastu godzin. Ta stosunkowo wolno przebiegająca reakcja tlenu z hydrazyną sprzyja korozji postojowej urządzeń energetycznych, występująca w wyłączonym z ruchu urządzeniach, a napełnianych wodą. Wady tej nie posiadają roztwory hydrazyny aktywowanej. Przegląd literatury wykazał, że reakcje hydrazyny z tlenem rozpuszczonym w wodzie mogą przyśpieszać zarówno związki organiczne jak i nieorganiczne, a także mieszane substancje nieorganiczno-organiczne mogące tworzyć kompleksy lub związki aktywne katalitycznie. Charakterystycznym dla stosowanych w aktywacji hydrazyny związków organicznych jest to, że są to przeważnie pochodne aromatyczne zawierające hydroksy i amino-podstawne. Stosowane związki nieorganiczne to jony katalizujące jak: srebro, miedź, mangan i molibden. Z jonów najczęściej wymienianych w piśmiennictwie tematu jest jon kobaltu Co^{3+} w postaci soli kompleksowych $/Co(NH_3)_6/.Cl_3$. Produkowane zestawy fabryczne hydrazyny aktywowanej przez firmy: "Bayer" AG - RFN o nazwie handlowej "Levoxin", "Atochem" - Francja o nazwie handlowej "Liozan", "Leuna Kombinat" - NRD o nazwie handlowej "Leuna-Hydral" nie są publikowane.

Sposób aktywowania wodnych roztworów hydrazyny według wynalazku polegający na dodaniu do hydrazyny substancji aktywujących charakteryzuje się tym, że jako substancję aktywującą

stosuje się sól sodową kwasu 1,4-naftochinono-2-sulfonowego korzystnie z dodatkiem soli dwuwartościowego kobaltu zwłaszcza octanu lub mrówczanu. Aktywator wprowadza się do roztworu hydrazyny w postaci rozpuszczonej w wodzie. Dodatek aktywatora stosuje się korzystnie w ilości od 0,15 do 0,35% masowych. Odtlenianie wody w obiegach energetycznych i ciepłowniczych za pomocą zaktywowanej hydrazyny zachodzi najszybciej przy pH wody powyżej 9.

Sposób według wynalazku pozwala na skuteczną aktywację roztworu hydrazyny stosowanej do końcowego odtleniania wody zasilającej kotły, do odtleniania wody obiegowej układów ciepłowniczych oraz do odtleniania wody stosowanej do celów zabezpieczenia przed korozją postojową układów energetycznych. Ważną zaletą hydrazyny aktywowanej według wynalazku jest bardzo szybkie wiązanie tlenu rozpuszczonego w wodzie w relatywnie niskich temperaturach na drodze katalizowanej redukcji według reakcji:

$$N_2H_4 + O_2 \xrightarrow{\text{katalizator}} N_2 + 2H_2O$$

Usunięcie wolnego tlenu z wody /a przez to i pary/ wybitnie obniża zagrożenie korozyjne stosowanej aparatury stalowej.

P r z y k ł a d I. Do zlewki zawierającej 20 ml destylowanej wody o temperaturze 40°C /313°K/ dodano 1 g soli sodowej kwasu 1,4-naftochinono-2-sulfonowego i 0,71 g octanu kobaltawego mieszając roztwór do rozpuszczenia się kryształów. Następnie roztwór ten wprowadzono ilościowo podczas mieszania do 1000 ml 40% wodzianu hydrazyny. Z tak sporządzonego roztworu hydrazyny aktywowanej pobrano mikropipetą 0,6 ml i wkroplono do 1000 ml natlenionej wody. Porównawczo przeprowadzono odtlenienie 1000 ml wody przez hydrazynę nie aktywowaną. Szybkość odtleniania wody przez hydrazynę aktywowaną i nie aktywowaną dla: 150 mg N_2H_4/dm^3 odtlenianej wody, 20°C /293°K/ temperatura wody, 9,7 pH wody, 9,1 mg tlenu/dm^3 wody, podano w tablicy.

Czas odtleniania min.	Hydrazyna		
	aktywowana	nie aktywowana	aktywowana
	% nasycenia tlenem		
	Przykład I		Przykład II
0	100,0	100,0	100,0
6	84,5	96,0	61,0
12	64,0	93,0	21,0
18	47,0	88,9	3,0
24	30,0	84,6	1,1
30	18,0	81,0	-
36	8,5	78,0	-
39	4,5	77,1	-
45	2,5	75,0	-
50	-	73,0	-
60	-	70,0	-
120	-	58,5	-
240	-	38,6	-

P r z y k ł a d II. Do zlewki zawierającej 20 ml destylowanej wody o temperaturze 40°C /313°K/ dodano 2 g soli sodowej kwasu 1,4-naftochinono-2-sulfonowego i 1,4 g octanu

kobaltawego mieszając roztwór do rozpuszczenia się kryształów. Następnie roztwór ten wprowadzono ilościowo podczas mieszania do 1000 ml 40% wodzianu hydrazyny. Ztak sporządzonego roztworu hydrazyny aktywowanej pobrano mikropipetą 0,6 ml i wkroplono do 1000 ml natlenionej wody. Szybkość odtleniania wody podano w tablicy.

Zakład Wydawnictw UP RP. Nakład 90 egz.
Cena 5000 zł.