

40965



409965

Int. Cl.:	C 02 B // F 28 B
	F 28 C

F. E. 22-2-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención a nombre de:  
 GRILLO-WERKE AKTIENGESELLSCHAFT, de nacionalidad alemana, domiciliada en 41 Duisburg - Hamborn, Weseler Strasse 1, (Alemania);  
 por : "PROCEDIMIENTO PARA IMPEDIR LA FORMACION DE SEDIMENTACIONES EN SUPERFICIES CALENTADAS".

A1 409.965 751201 C 02 B 5/06

El invento se refiere en primer lugar a un procedimiento para impedir la formación de sedimentaciones en superficies calentadas que están en contacto con agua que contiene sales inorgánicas disueltas (por ejemplo  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $NaSO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Ca(HCO_3)_2$  y otras. El invento se refiere en particular a un procedimiento para impedir la formación de sedimentaciones en cambiadores de calor tubulares, por cuyos tubos corre el agua como agua de refrigeración, para lo cual al agua antes de su contacto con las superficies calentadas se añade un agente desincrustante. El invento se refiere además a una combinación de materias que es especialmente apropiada para el procedimiento de acuerdo con el invento. Dentro del marco del invento se entienden

409965



por superficies calentadas también y especialmente aquellas cuya temperatura es superior a 100°C, en las que, como se sabe por experiencia, la formación de sedimentaciones es especialmente frecuente. Por cambiadores de calor tubulares se entienden en particular los condensadores que se usan en las centrales de energía. Con esto se explica al mismo tiempo que dentro del marco del invento las superficies calentadas pueden estar calentadas por un medio que por su parte por motivos técnicos es refrigerado por el agua. El campo de empleo principal del invento es por un lado esta refrigeración con agua del mar como agua de refrigeración y por otro lado la llamada evaporación de agua del mar.

Se conocen muchos procedimientos del tipo descrito y también se han propuesto muchas veces materias para la realización de los procedimientos conocidos como agentes desincrustantes tanto de naturaleza inorgánica como orgánica. El mecanismo de todas las medidas conocidas consiste en que del agua que entra en contacto con las superficies calentadas se ligan por la formación de complejos las sales inorgánicas disueltas y se aumenta así su solubilidad. Sin embargo se ha visto que las medidas conocidas no funcionan correctamente en la práctica. En la mayoría de los casos el empleo de los agentes desincrustantes fracasa porque estos no poseen una eficacia en el campo de temperaturas de más de 100°C.

El invento tiene el objeto de indicar un procedimiento del tipo descrito que funciona correctamente también a temperaturas de más de 100°C. El invento tiene además el objeto de indicar combinaciones de materias especialmente apropiadas para la realización del nuevo procedimiento.

409965



El invento se refiere a un procedimiento para impedir la formación de sedimentaciones en superficies calentadas (también y de un modo especial en aquellas cuya temperatura es superior a 100°C) que están en contacto con agua que contiene sales inorgánicas disueltas, en particular para impedir la formación de asientos en cambiadores de calor tubulares por cuyos tubos corre el agua, para lo cual al agua antes de su contacto con las superficies calentadas se añade un agente desincrustante. El invento consiste en que composiciones que forman complejos con cationes se combinan con sustancias de efecto anionico que son capaces para formar sales con los cationes ligados en complejos, y que por la adición al agua de una combinación de este tipo se forman en las zonas cercanas a las paredes de la superficie calentada cristalitas de combinación que sorprendentemente no se adhieren a la superficie calentada. Por cristalitas de combinación se entienden dentro del marco del procedimiento de acuerdo con el invento las cristalitas producidas por la formación de sales de las sustancias de efecto anionico con los cationes ligados en complejos, las cuales cristalitas tienen una estructura cristalográfica completamente diferente a la que tendrían sin la influencia de la combinación de materias de acuerdo con el invento. La expresión combinación de materias se eligió para significar que aquí en una fusión funcional las composiciones que forman complejos con cationes y las sustancias de efecto anionico conducen al resultado, es decir a la formación de cristalitas de combinación que no se adhieren y que son arrastradas tan pronto como alcanzan un tamaño que en cierto modo sobresale de la capa laminar límite del agua que está en contacto con las superficies

409965



calentadas, de modo que fuerzas hidrodinámicas pueden realizar su transporte. Realmente, en la práctica hay que partir siempre del hecho de que el agua que entra en contacto con las superficies calentadas fluye o puede ponerse en un movimiento de flujo.

5                   En cuanto a los detalle, existen dentro del marco del procedimiento de acuerdo con el invento varias posibilidades.

Una forma de realización preferida del invento se caracteriza porque con composiciones que forman complejos con cationes y que al rebasarse la concentración de saturación de los cationes actúan en la zona de las superficies calentadas, se combinan las sustancias de efecto aniónico. Esto se puede conseguir sin dificultades si se trabaja con una mezcla de ésteras del ácido sulfuroso de disacáridos y/o polisacáridos y de productos de desintegración carboximetilados de celulosa como composiciones que forman complejos con cationes y que se combinan estos con alcoholes grasos sulfinados y/o ácidos grasos. Una combinación de este tipo debe añadirse por regla general en cantidades de 10 a 60 miligramos por litro de agua, de un modo preferente en cantidades de 20 a 30 miligramos por litros de agua.

20                   El invento parte del conocimiento de que el problema difícilmente se puede resolver por la adición de materias que conducen a composiciones de solubilidad mayor. Como ya se dijo, en el procedimiento de acuerdo con el invento el componente aniónico halógeno de la combinación de materias realiza la formación de un cuerpo de estructura cristalográfica completamente diferente de la que se pudiera obtener sin añadir la combinación de materias. Este cuerpo forma ya dentro del campo de turbulencias del tubo por el que fluye núcleos de cristales y con la

409965



creciente saturación hace posible en zona cerca de la pared la formación de determinadas cristalitas que sorprendentemente no tienen la inclinación de asentarse directamente en dicha superficie. Este proceso intencionado de precipitación o formación de cristales se produce debido a la composición descrita de la combinación de materias y es regulable por medio de la dosificación. Con este conocimiento de causas es fácil encontrar en la práctica la dosificación acertada por medio de ensayos. El efecto de formación de complejos de la combinación de materias debe ser suficientemente grande para impedir con seguridad fenómenos de sobresaturación (tales como los producidos especialmente por  $\text{CaSO}_4$  libre de agua en la capa límite de una pared tubular calentada). Por otra parte el momento de formación de complejos de la combinación de materias no debe ser tan grande que la deseada formación de sales se demore por el componente aniónica-mente eficaz de alcoholes grasos sulfina- dos o de ácidos grasos. Este efecto se desarrolla también sin merma alguna en el campo de temperaturas de más de  $100^\circ\text{C}$ , y el efecto que resulta de acuerdo con el invento queda por lo tanto completamente asegurado también a temperaturas de más de  $100^\circ\text{C}$  hasta  $150^\circ\text{C}$ . La formación de sales que en una parte pequeña se realiza ya en la zona de turbulencia del líquido que corre a lo largo de la superficie calentada, dando lugar a la formación de núcleos, aumenta con la transición en la zona límite laminar. El crecimiento de cristales correspondiente es favorecido por las fuerzas de fricción que prevalecen en la zona de flujo laminar dentro del líquido. Las sedimentaciones cristalinas de los endurecedores, formadas de esta manera, son arrastradas por el flujo del agua y entran

409965



5 en forma de suspensión en la solución espesada de sal que sale,  
o tal vez, después de su sedimentación en zonas de reposo, son  
eliminadas por dispositivos de eliminación de lodos. Aquellos se-  
dimentos que en dependencia del volumen dosificado de la combina-  
5 ción de materias y en dependencia de la densidad térmica de la  
corriente pudieran formarse en las superficies calentadas por el  
asiento de partículas muy finas de los mencionados cristales de  
combinación, se pueden quitar con facilidad mecánicamente en forma  
conocida. A este respecto, para cambiadores de calor tubulares,  
10 por cuyos tubos fluye el agua, es el objeto del invento un pro-  
cedimiento que se caracteriza porque por una parte se introducen  
en el agua en forma conocida bolas de limpieza elásticas, cuyos  
diámetros están adaptados al diámetro interior de los tubos de  
tal manera que las bolas de limpieza son empujadas a través de  
15 los tubos con efecto activo sobre las capas límite, mientras por  
otra parte se añade al agua la combinación de materias arriba  
descrita, lo que sorprendentemente se puede hacer en una canti-  
dad reducida en comparación con el trabajo sin bolas de limpieza.  
Con efecto activo sobre las capas límite quiere decir que las  
20 bolas de limpieza barren en cierto modo también las zonas límite  
laminares.

Dentro del marco de las mencionadas medidas específicas  
del invento con ésteres de ácido sulfuroso de disacáridos y/o  
polisacáridos hidrolizados, realizan estos la formación de com-  
25 plexos de cationes endurecedores, en los que el sulfuro se pre-  
senta como átomo central. El efecto de estos se refuerza sinér-  
gicamente por adiciones de celulosa carboximetilada, cuya canti-  
dad se puede sintonizar con las concentraciones existentes en

409965



las soluciones salinas a evaporar o con las concentraciones a  
 obtener por el espesamiento de las mismas. Su proporción en vo-  
 lumen es entre el 5 y el 10% referida al volumen total de ésteres  
 del ácido sulfuroso y se determina en lo esencial por la relación  
 5 existente en el agua entre el ion Ca y el ion Mg.

Objeto del invento es también una combinación de mate-  
 rias para la realización de las medidas descritas, con la carac-  
 terística de que esta consiste por una parte en una mezcla de  
 ésteres de ácido sulfuroso de disacáridos y/o polisacáridos y  
 10 productos de desintegración de celulosa carboximetilada como com-  
 posiciones que forman complejos con cationes, por otra parte con  
 alcoholes grasos sulfinados y/o ácidos grasos como sustancias  
 que son capaces de formar sales con los cationes ligados o com-  
 plejos, siendo la relación de combinación entre composiciones y  
 15 sustancias 85 : 15 hasta 80 : 20, preferentemente 90 : 10 hasta  
 95 : 5. El nuevo mecanismo descrito se hace más comprensible por  
 los datos numéricos de las tablas siguientes que se establecie-  
 ron para CaSO<sub>4</sub> como sal inorgánica.

Tabla 1)

20 Dependencia de la solubilidad de CaSO<sub>4</sub> de la temperatura y de la  
 adición de la combinación de materias en agua destilada.

Temperatura	$[Ca \times SO_4]^{1/2}$ ppm			
	Adición de inhibidor ppm			
°C	0	20	30	150
25	1120	1340	1400	1560
50	800	1000	1050	1210
80	500	680	720	870
100	310	460	500	650
120	200	350	385	420

409965



Tabla 2)

Concentración de CaSO<sub>4</sub> en evaporación continua de agua del mar y 30 ppm adición de combinación de materias a temperaturas de 120 hasta 140°C.

Espesamiento	Ca ppm	So <sub>4</sub> ppm	$\sqrt{Ca \times SO_4}^{1/2}$ ppm
1 : 2	870	3740	1803
1 : 2,02	880	3720	1806
1 : 2,85	1250	5340	2586
1 : 2,88	1230	5310	2559
1 : 2,88	1110	4800	2300
1 : 4,0	1020	5900	2472

5 Se conoce a primera vista el ajuste de una concentración máxima del ion Ca calculado como CaSO<sub>4</sub> mediante la precipitación regulada de los endurecedores en forma inocua. El máximo de concentración ajustado se encuentra manifiestamente encima del límite de saturación normal para CaSO<sub>4</sub> en agua del mar como se desprende de la tabla siguiente:

10

Tabla 3)

Dependencia de la solubilidad de CaSO<sub>4</sub> en agua del mar del tiempo, a 120°C y 30 ppm de adición de combinación de materias

Tiempo	$\sqrt{Ca \times SO_4}^{1/2}$ ppm		ppm
	Materia adicional		
h	0	30	50
2	1829	1806	1860
3	2011	2586	2700
5	1900	2559	2680
6	1750	2300	2450
8	1600	2472	2650

En lo que sigue se describe el invento con ayuda de un ejemplo.

409965



Ejemplo

Una mezcla de 70 partes de azúcar de caña y 30 partes de fécula de maiz con adición de carbonato de sosa y a una presión de 3 - 10 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de 120 - 160°C se trata en el autoclave con dióxido de azufre seco al 100% durante tres a cuatro horas. El agua formada durante la esterificación de los sacáridos es absorbida por la fécula con hidrólisis, Se continua con la esterificación hasta que se ha alcanzado una relación molecular de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> : SO<sub>2</sub> de por lo menos 1 : 2. El producto de reacción una vez enfriado puede ser absorbido sin peligro de desintegración y puede ser limpiado de sales inorgánicas sobrantes,

Paralelamente con esto, en un segundo autoclave se trata una mezcla de 80 partes de cera de abejas y 20 partes de alcoholes grasos del tipo C<sub>10</sub> - C<sub>18</sub> a una temperatura de 160 - 180°C con SO<sub>2</sub> seco al 100% a una presión de 8 - 12 kg/cm<sup>2</sup>. La reacción está terminada cuando la mezcla ha alcanzado un contenido del 40% de dióxido sulfúrico ligado.

Los dos productos de reacción se mezclan entre sí en caliente y de acuerdo con la aplicación prevista se revuelven con un 0,5 al 10% de celulosa carboximetilada del peso molecular 20 - 30.000 hasta formar un gel viscoso de la combinación de materias de acuerdo con el invento.

Con la combinación de materias que se acaba de indicar ha sido tratada un agua de mar de la composición siguiente :

409965



Análisis de agua de mar :

ion	ppm
Ca <sup>++</sup>	395
Mg <sup>++</sup>	958
SO <sub>4</sub> <sup>++</sup>	1920
Cl	14800
Na <sup>+</sup>	10750
K <sup>+</sup>	380
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	120
dureza de carbonato como CaCO <sub>3</sub>	161
dureza total comp CaCO <sub>3</sub>	5080
alcalinidad total como CaCO <sub>3</sub>	161

Este agua en una evaporación de 1 : 2,2 ya precipita sedimentos de yeso que cristalizan en forma de agujas. Se mezcló con 10 - 50 mg/l, preferentemente con 20 - 30 mg/l de la combinación de materias. En una evaporación de 1 : 4, correspondiente a una concentración de iones de calcio de 1600 mg/l, se forman precipitaciones floculosas de aglomerados microcristalinos.

El agua de mar de la composición arriba mencionada se calienta y se evapora en un cambiador de calor tubular a una temperatura de 120°C. En un espesamiento de 1 : 2,15 ya se producen precipitaciones de yeso a modo de piel que se adhiere a las paredes de los tubos con inequívoca estructura de agujas.

En cambio la adición de 20 mg/l de la combinación de materias hace posible la evaporación hasta 1 : 4 sin la for-

409965



mación de sedimentaciones térmicamente aislantes en las paredes de los tubos.

--- N O T A ---

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

5 1. Procedimiento para impedir la formación de sedimentaciones en superficies calentadas, también y preferentemente en aquellas cuya temperatura es superior a 100°C que están en contacto con agua que contiene sales inorgánicas disueltas, especialmente para impedir la formación de sedimentaciones en cambiadores de calor tubulares por cuyos tubos corre el agua, para lo cual el agua antes de su contacto con las superficies calentadas se añade un agente desincrustante, caracterizado porque con composiciones que forman complejos con cationes se combinan sustancias de efecto aniónico que están capacitadas para formar sales con los cationes ligados a los complejos, y porque por la adición de esta combinación de materias al agua se forman cristalitas de combinación en las zonas cercanas a las paredes de las superficies calentadas.

20 2. Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque con composiciones que forman complejos con cationes y que al rebasarse la concentración de saturación de los cationes ejercen efectos en la zona de las superficies calentadas, se combinan las sustancias de efectos aniónicos.

25 3. Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque con una mezcla de ésteres del ácido sulfuroso

409965



de disacáridos y/o polisacáridos hidrolisados y de productos de desintegración carboximetilados de celulosa se trabaja como composiciones que forman complejos con cationes y se combinan estos con alcoholes grasos sulfinados y/o ácidos grasos.

4. Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la combinación se añade al agua en cantidades de 10 a 60 miligramos por litro, preferentemente en cantidades de 20 a 30 miligramos por litro.

5. Procedimiento, de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la forma de realización para cambiadores de calor tubulares por cuyos tubos fluye el agua, se establece que en el agua se introducen por un lado bolas de limpieza elásticas, cuyo diámetro está adaptado al diámetro interior de los tubos de tal manera que las bolas de limpieza son empujadas a través de los tubos con efectos activos sobre las capas límite, y porque por otro lado se añade al agua la combinación de materias - por cierto en una cantidad reducida en comparación con el trabajo sin bolas de limpieza.

6. PROCEDIMIENTO PARA IMPEDIR LA FORMACION DE SEDIMENTACIONES EN SUPERFICIES CALENTADAS.

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 DIC. 1972

CARLOS FERNANDEZ SANCHEZ  
P. F.