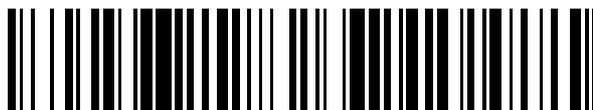


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 766 763**

51 Int. Cl.:

C02F 5/10 (2006.01)
C02F 5/00 (2006.01)
F22B 37/52 (2006.01)
C02F 1/66 (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
C23F 11/173 (2006.01)
C23F 14/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2014 PCT/JP2014/059039**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14162992**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2014 E 14779849 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2982655**

54 Título: **Método para eliminar incrustaciones en instalaciones de generación de vapor**

30 Prioridad:

02.04.2013 JP 2013076803

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.06.2020

73 Titular/es:

**KURITA WATER INDUSTRIES LTD. (100.0%)
10-1, Nakano 4-chome
Nakano-ku, Tokyo 164-0001, JP**

72 Inventor/es:

**SAKAI, MIZUYUKI y
SHIMURA, YUKIMASA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 766 763 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para eliminar incrustaciones en instalaciones de generación de vapor

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para eliminar incrustaciones en una instalación de generación de vapor.

10 **Antecedentes**

En los últimos años, a fin de reducir los costes de energía, está aumentando la cantidad de sistemas de agua que operan a una alta concentración al reducir la cantidad de agua expulsada del sistema. En dichos sistemas de agua, un componente de incrustaciones disuelto en agua, como el calcio, magnesio, sílice, etc., también está altamente concentrado y, por lo tanto, existe la preocupación de que dicho componente forme una deposición de incrustaciones, causando así una reducción de la eficiencia térmica o una obstrucción de un intercambiador de calor, o similar.

En particular, en los sistemas de agua de caldera, los componentes de incrustación que se han introducido en el interior de un recipiente de caldera, como calcio, magnesio, sílice, hierro, etc., forman depósitos de incrustación en superficies de calentamiento de alta carga térmica, por lo tanto posiblemente causando abultamiento, arrastre, ruptura o una reducción de la eficiencia térmica debido al sobrecalentamiento de los materiales de acero.

Además, la adhesión de incrustaciones sobre la superficie de calentamiento provoca perturbaciones de transferencia de calor y genera una pérdida de energía, lo que resulta en un aumento del coste del combustible. Por esta razón, en el sistema de agua de la caldera, etc., para evitar la adhesión de una incrustación, el agua se ablanda al eliminar el calcio y el magnesio que son los componentes duros en el agua cruda mediante un ablandador de agua que se utiliza como agua de alimentación.

Además, también se adoptó un método de tratamiento de agua en el que se añade un dispersante de incrustación en el agua de la caldera, lo que no solo inhibe la deposición de una cantidad traza de un componente duro o un componente de incrustación, como la sílice, etc., en el agua de alimentación que se ha introducido en el recipiente de la caldera en el interior del sistema, sino que también descarga estos componentes fuera del sistema por medio de purga.

El agente de inhibición de incrustaciones al que se hace referencia en este documento es uno que sirve para evitar la incrustación del componente duro que se ha introducido en el sistema de agua y, por ejemplo, se utilizan fosfatos, como fosfato trisódico, tripolifosfato de sodio, etc., o polímeros, tales como poliacrilato de sodio, etc.

Mientras tanto, incluso en el caso de adoptar dicho método de inhibición de incrustaciones, en el caso de que se produzcan fugas inesperadas de componentes duros o similares, y una deposición de incrustaciones, el funcionamiento de una caldera se detiene, el agua de la caldera se descarga por medios de purga completa y, posteriormente, se realiza una limpieza química con un agente de disolución y eliminación de incrustaciones. Por ejemplo, la PTL 1 describe un método de eliminación de incrustaciones mediante limpieza química con un agente quelante, como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) de alta concentración, etc., o un ácido orgánico, como ácido sulfámico, etc.

Sin embargo, de acuerdo con el método de eliminación de incrustaciones de la PTL 1, la caldera se detiene una vez y, por lo tanto, existen problemas que afectan la productividad; y los costes de limpieza que se generan por separado.

Para resolver los problemas anteriores, se propone un método para eliminar incrustaciones sin detener el funcionamiento de la caldera. Por ejemplo, la PTL 2 describe un método en el cual un agente quelante específico, como EDTA, ácido nitrilotriacético (NTA), dietilentriamina, etc., y un dispersante específico, como ácido polimaleico, etc., se añaden al agua de la caldera, y se quitan las incrustaciones al operar la caldera.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

60 PTL 1: JP H04-193971A
PTL 2: JP 2000-154996A

Sumario de la invención

65 **Problema técnico**

Sin embargo, el agente quelante utilizado en el método de eliminación de incrustaciones de la PTL 2 se enfrenta a un problema tal que el agente quelante también actúa sobre el hierro que es un material base de la caldera, lo que resulta en corrosión. Otros documentos relevantes de la técnica anterior incluyen: US 4 711 726 A, US 5 024 783 A y CA 2 280 586 A1.

En dichas circunstancias, se ha realizado la presente invención, y un objeto de la misma es proporcionar un método para eliminar incrustaciones en una instalación de generación de vapor, por lo que es posible eliminar la incrustación depositada en el interior de un recipiente de caldera durante el funcionamiento de la caldera sin fallos de corrosión de la caldera.

Solución al problema

Para resolver el problema anterior, los presentes inventores realizaron investigaciones extensas e intensivas. Como resultado, se ha descubierto que un ácido poliacrílico o su sal, que hasta ahora se ha utilizado con el fin de evitar el depósito de incrustaciones en el interior de un recipiente de caldera, puede eliminar las incrustaciones depositadas. A continuación, como resultado de investigaciones adicionales, los presentes inventores han encontrado una condición de uso eficaz del ácido poliacrílico o su sal, bajo la cual la eficiencia de eliminación de incrustaciones se puede mejorar considerablemente, llevando a la realización de la presente invención.

Específicamente, la presente invención proporciona lo siguiente:

[1] Un método para eliminar incrustaciones en una instalación de generación de vapor, en el que en la instalación de generación de vapor, el pH del agua de la caldera se ajusta a 11,3 o más, y se añade un ácido poliacrílico que tiene un peso molecular promedio en peso de 0,70 a 2,00 veces el peso molecular promedio en peso de referencia calculado a partir de la siguiente fórmula de cálculo (1), o una de sus sales, de acuerdo con el valor de pH del agua de la caldera durante el funcionamiento de una caldera, eliminando así las incrustaciones depositadas en el interior de un recipiente de caldera:

$$\text{Peso molecular promedio en peso de referencia} = -8462 \times \{(\text{valor de pH}) \cdot 11,3\} + 61538 \dots (1).$$

[2] Otro aspecto de la invención es un método para eliminar incrustaciones en una instalación de generación de vapor, en el que en la instalación de generación de vapor, el pH del agua de la caldera se ajusta a 11,3 o más, y se añade un ácido poliacrílico que tiene un peso molecular promedio en peso que es de 0,50 a 2,00 veces el peso molecular promedio en peso de referencia calculado de la siguiente manera, o una de sus sales, de acuerdo con el valor de pH del agua de la caldera durante el funcionamiento de una caldera, eliminando así las incrustaciones depositadas en el interior de un recipiente de caldera:

[Método de cálculo del peso molecular promedio en peso de referencia]

- (1) En al menos tres valores de pH a un pH de 11,3 o más, se mide un peso molecular promedio en peso ($M_{w\text{máx}}$) del ácido poliacrílico al que la tasa de eliminación de las incrustaciones es máxima; y
- (2) Una fórmula de relación entre el pH y el $M_{w\text{máx}}$ se determina mediante el método de mínimos cuadrados mientras se define el pH como el eje x y el $M_{w\text{máx}}$ como el eje y, respectivamente, y un peso molecular promedio en peso a cada pH obtenido de la fórmula de relación se define como el peso molecular promedio en peso de referencia.

[3] Una realización de la invención es un método, en el que se añade el ácido poliacrílico o su sal de tal manera que su concentración en el agua de la caldera es de 10 a 500 mg/l.

Efectos ventajosos de la invención

En el método para eliminar incrustaciones en una instalación de generación de vapor de acuerdo con la presente invención, es posible eliminar incrustaciones depositadas en el interior de un recipiente de caldera durante el funcionamiento de una caldera sin usar un agente quelante.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista que muestra una realización de una instalación de generación de vapor para llevar a cabo la presente invención.

La FIG. 2 es un gráfico que muestra una relación entre un peso molecular promedio en peso de un ácido poliacrílico y una tasa de eliminación de incrustaciones en una región de pH de 11,1 a 12,0.

La FIG. 3 es un gráfico que muestra una relación entre un pH y un peso molecular promedio en peso de un ácido poliacrílico que es óptimo para la eliminación de incrustaciones en una región de pH de 11,1 a 12,0.

La FIG. 4 es un gráfico de una relación entre un pH y un peso molecular promedio en peso de un ácido poliacrílico que es óptimo para la eliminación de incrustaciones en una región de pH de 11,3 a 12,0 por el método de mínimos cuadrados.

Descripción de las realizaciones

Un método para eliminar incrustaciones en una instalación de generación de vapor según la presente invención es un método en el que en la instalación de generación de vapor, el pH del agua de la caldera se ajusta a 11,3 o más, y se añade un ácido poliacrílico que tiene un peso molecular promedio en peso que es de 0,70 a 2,00 veces el peso molecular promedio en peso de referencia calculado a partir de la siguiente fórmula de cálculo (1), o una de sus sales, de acuerdo con el valor de pH del agua de la caldera durante el funcionamiento de una caldera, eliminando así las incrustaciones depositadas en el interior de un recipiente de caldera:

$$\text{Peso molecular promedio en peso de referencia} = -8462 \times \{(\text{valor de pH}) - 11,3\} + 61538 \dots (1).$$

La FIG. 1 es una vista que muestra una realización de una instalación de generación de vapor para llevar a cabo la presente invención.

La FIG. 1 muestra una instalación de generación de vapor de tipo circulación 7 que incluye un tanque de condensado de vapor 1, una línea de condensado de vapor 11, un tanque de agua de reposición 2, una línea de agua de reposición 21, un tanque de agua de alimentación 3, una línea de agua de alimentación 31, un medio 4 para añadir un ácido poliacrílico o su sal, un medio 5 para añadir un álcali, una porción de generación de vapor (recipiente de caldera) 6 y una línea de recuperación de drenaje 61.

Cabe señalar que, aunque la FIG. 1 muestra la instalación de generación de vapor de tipo circulación, el método de eliminación de incrustaciones de la presente invención también es aplicable a una instalación de generación de vapor de paso único.

<Ajuste del pH>

En el método para eliminar incrustaciones en una instalación de generación de vapor de acuerdo con la presente invención, el pH del agua de la caldera se ajusta primero a 11,3 o más.

La FIG. 2 es un gráfico que muestra una relación entre un peso molecular promedio en peso de un ácido poliacrílico y una tasa de eliminación de incrustaciones en una región de pH de 11,1 a 12,0. Como se muestra en la FIG. 2, a medida que el pH aumenta, la tasa de eliminación de incrustaciones aumenta. En particular, se percibe que hay una diferencia drástica en una región de pH de 11,1 a 11,3. Cabe señalar que la FIG. 2 se basa en los resultados del Ejemplo de prueba 1 como se describe más adelante.

De esta manera, de acuerdo con la presente invención, controlando el pH del agua de la caldera a 11,3 o más, se puede hacer favorable una tasa de eliminación de las incrustaciones generadas en el interior del recipiente de la caldera. En cuanto a la deposición de incrustaciones en el interior del recipiente de la caldera, el caso en el que la deposición de un solo componente es menor, pero en muchos casos, la incrustación es una mezcla de múltiples componentes que incluyen calcio, magnesio, sílice y similares. En este caso, cuando el pH aumenta a 11,3 o más, la solubilidad de la sílice en la mezcla de incrustaciones generadas aumenta, y por lo tanto, se puede considerar que la mezcla de incrustaciones derivada de calcio o magnesio puede eliminarse simultáneamente.

El pH del agua de la caldera es preferiblemente de 11,5 o más desde el punto de vista de una tasa de eliminación de incrustaciones, mientras que preferiblemente es de 12,0 o más desde el punto de vista de la inhibición de corrosión del interior del recipiente de la caldera o el interior del sistema de las instalaciones de generación de vapor.

Para ajustar el pH del agua de la caldera a 11,3 o más, se ejemplifica un método para añadir un agente alcalino, un método para ajustar una tasa de purga y/o una tasa de suministro de agua de alimentación para ajustar ciclos de concentración y similares. Un método para añadir un agente alcalino es adecuado desde el punto de vista de la facilidad del ajuste del pH.

Los ejemplos del agente alcalino incluyen un hidróxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino, un fosfato de metal alcalino, una amina neutra y similares.

Ejemplos de hidróxidos de metales alcalinos incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio y similares; ejemplos de carbonatos de metales alcalinos incluyen carbonato de sodio, carbonato de potasio y similares; y ejemplos de fosfatos de metales alcalinos incluyen fosfato trisódico, hidrogenofosfato de sodio y similares.

Además, los ejemplos de aminas neutras incluyen monoetanolamina, ciclohexilamina, morfolina, dietiletanolamina, monoisopropanolamina, 3-metoxipropilamina, 2-amino-2-metil-1-propanol y similares.

Entre los agentes alcalinos, la amina neutra migra al sistema de condensación de vapor y, por lo tanto, para ajustar el pH del agua de la caldera a 11,3 o más, la amina neutra debe añadirse en una alta concentración. Además, cuando se añade la amina neutra en una concentración tan alta, se genera un olor desagradable en el vapor o

condensado de vapor, o el pH del sistema de condensado de vapor aumenta excesivamente, de modo que cuando hay un material a base de cobre en el sistema, posiblemente se produzca corrosión. Por esta razón, como agente alcalino, se prefieren un hidróxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino y un fosfato de metal alcalino; y desde el punto de vista de la economía son más preferidos hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio y similares.

El agente alcalino puede usarse solo o en combinación de dos o más de los mismos.

Se prefiere añadir el agente alcalino al agua de reposición o al agua de alimentación. Cabe señalar que en el caso de que la instalación de generación de vapor sea del tipo de circulación, el agente alcalino puede añadirse al condensado de vapor.

Cabe señalar que para suministrar una cantidad adecuada del agente alcalino, se prefiere proporcionar un medio de medición de pH en el lado aguas arriba y/o en el lado aguas abajo del recipiente de la caldera.

Como agua de alimentación, se puede usar agua obtenida tratando el agua cruda con una membrana de ósmosis inversa, agua obtenida sometiendo el agua cruda a un tratamiento de ablandamiento, agua obtenida sometiendo el agua cruda a un tratamiento de intercambio iónico, y similares.

<Ácido poliacrílico o una de sus sales>

En la presente invención, se añade un ácido poliacrílico o una de sus sales mientras se ajusta el pH del agua de la caldera a 11,3 o más.

El ácido poliacrílico no está particularmente limitado, y es posible usar uno que satisfaga el requisito con respecto al peso molecular promedio en peso como se describe más adelante. Los ejemplos de la sal de ácido poliacrílico incluyen sales de sodio, sales de potasio y similares del ácido poliacrílico mencionado anteriormente. La sal de ácido poliacrílico se puede obtener añadiendo un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, etc., un carbonato de metal alcalino, tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio, etc., o similares junto con el ácido poliacrílico.

Además, en la presente invención, se usa un ácido poliacrílico que tiene un peso molecular promedio en peso que es de 0,70 a 2,00 veces el peso molecular promedio en peso de referencia calculado a partir de la siguiente fórmula de cálculo (1), o una de sus sales, de acuerdo con el valor de pH del agua de la caldera.

$$\text{Peso molecular promedio en peso de referencia} = -8462 \times \{(\text{valor de pH}) \cdot 11,3\} + 61538 \dots (1)$$

Además, el peso molecular promedio en peso del ácido poliacrílico es preferiblemente de 0,70 a 1,70 veces, más preferiblemente de 0,80 a 1,60 veces, y aún más preferiblemente de 0,90 a 1,40 veces el peso molecular promedio en peso de referencia calculado a partir de la fórmula de cálculo anterior (1)

Cabe señalar que en el caso de una sal del ácido poliacrílico, el peso molecular promedio en peso del ácido poliacrílico que es una base de la sal del ácido poliacrílico solo tiene que satisfacer el requisito antes mencionado.

La FIG. 3 es un gráfico que muestra una relación entre un pH y un peso molecular promedio en peso de un ácido poliacrílico que es óptimo para la eliminación de incrustaciones en una región de pH de 11,1 a 12,0. Como se muestra en la FIG. 3, a medida que el pH aumenta, el peso molecular promedio en peso óptimo del ácido poliacrílico se reduce, y se percibe que existe una relación sustancialmente lineal en una región de pH de 11,3 a 12,0. El peso molecular promedio en peso óptimo del ácido poliacrílico a cada pH, que es una base de la FIG. 3, es una lectura de la FIG. 2.

A continuación, al someterse al método de mínimos cuadrados de una sección en una región de pH de 11,3 a 12,0 que es una relación sustancialmente lineal, se puede calcular la fórmula de cálculo anterior (1) y se puede obtener un peso molecular promedio en peso de referencia para cada pH (véase la figura 4).

Cabe señalar que en la FIG. 4, se calcula la fórmula de cálculo para obtener el peso molecular promedio en peso de referencia a partir del método de mínimos cuadrados con respecto a tres puntos de pH de 11,3, 11,5 y 12,0; sin embargo, también se puede tomar de la siguiente manera. Es decir, a al menos tres valores de pH de 11,3 o más, se mide un peso molecular promedio en peso ($M_{w\text{máx}}$) del ácido poliacrílico en el que la tasa de eliminación de incrustaciones es máxima, se determina una fórmula de relación entre pH y $M_{w\text{máx}}$ por el método de mínimos cuadrados mientras se define el pH como el eje x y el $M_{w\text{máx}}$ como el eje y, respectivamente, y se define un peso molecular promedio en peso a cada pH obtenido de la fórmula de relación como el peso molecular promedio en peso de referencia.

De esta manera, en la presente invención, la tasa de eliminación de incrustaciones puede hacerse favorable añadiendo el ácido poliacrílico que satisface la fórmula de cálculo (1) anterior o su sal de acuerdo con el valor de pH

del agua de la caldera.

Una cantidad de adición del ácido poliacrílico o su sal es preferiblemente de 10 a 500 mg/l en términos de su concentración en el agua de la caldera. Siempre y cuando la cantidad de adición del ácido poliacrílico o su sal sea de 10 mg/l o más, el efecto de eliminación de incrustaciones puede hacerse más fácil de exhibir, y siempre que sea de 500 mg/l o menos, la rentabilidad puede ser favorable mientras se evita la complicación del tratamiento de aguas residuales debido a un aumento de COD.

Además, la cantidad de adición del ácido poliacrílico o su sal es más preferiblemente de 20 a 400 mg/l, aún más preferiblemente de 30 a 300 mg/l, y aún más preferiblemente de 50 a 250 mg/l en términos de su concentración en el agua de la caldera.

Se prefiere añadir ácido poliacrílico o su sal al agua de reposición o al agua de alimentación. Cabe señalar que en el caso de que la instalación de generación de vapor sea del tipo de circulación, el ácido poliacrílico o su sal se pueden añadir al condensado de vapor.

Cabe señalar que se prefiere hacer una constitución para proporcionar un medio de medición del pH en el lado aguas arriba y/o en el lado aguas abajo del recipiente de la caldera y asociar los medios de medición del pH con un medio para añadir el ácido poliacrílico o su sal, seleccionando y añadiendo automáticamente el ácido poliacrílico que tiene un peso molecular promedio en peso apropiado.

<Aditivos arbitrarios>

En la presente invención, se pueden usar diversos aditivos, por ejemplo, un eliminador de oxígeno, un inhibidor de corrosión, un inhibidor de incrustaciones y similares, si se desea, en cualquiera de los lugares del sistema de la instalación de generación de vapor dentro del rango en que no se vea afectado el objeto de la presente invención.

Los ejemplos del inhibidor de incrustaciones incluyen diversos fosfatos, compuestos poliméricos solubles en agua, como un ácido poliacrílico que no cumple con el requisito antes mencionado (uno que tiene un peso molecular promedio en peso más bajo), un ácido polimetacrílico, un ácido polimaleico y sus sales de sodio, etc., fosfonatos, agentes quelantes y similares. De ellos, un ácido polimetacrílico es adecuado desde el punto de vista de que, al usarlo en combinación con el ácido poliacrílico que satisface el requisito antes mencionado o su sal, en el caso en que la concentración de hierro en el agua de alimentación a la caldera sea superior a 0,3 mg/l, puede mejorarse drásticamente la eficiencia de eliminación de incrustaciones (por ejemplo, en el caso de una alta concentración de 0,3 a 5,0 mg/l).

Una concentración del ácido polimetacrílico en el agua de la caldera es preferiblemente de 1 a 1000 mg/l, y más preferiblemente de 10 a 500 mg/l. Además, se prefiere añadir el ácido polimetacrílico de tal manera que la relación de masa del ácido poliacrílico (sal) al ácido polimetacrílico (sal) en el agua de la caldera sea de 1/100 a 100/1, y especialmente de 1/50 a 50/1.

Además, el peso molecular promedio en peso del ácido polimetacrílico es preferiblemente de 1000 a 100.000, y más preferiblemente de 5000 a 60.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del ácido polimetacrílico es inferior a 1000, existe la preocupación de que no se pueda obtener un efecto inhibidor de las incrustaciones suficiente para el hierro, mientras que cuando el peso molecular promedio en peso del ácido polimetacrílico es superior a 100.000, el efecto se reduce.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se explica con más detalle haciendo referencia a los Ejemplos, pero debe interpretarse que la presente invención no está limitada en absoluto por estos Ejemplos.

[Ejemplo de prueba 1]

Se investigó cualquier influencia del pH y el peso molecular promedio en peso del ácido poliacrílico contra la tasa de eliminación de incrustaciones en las siguientes condiciones.

Equipo de prueba: caldera de prueba de acero inoxidable

Agua sintética A: dureza Ca: 10 mg de CaCO_3/l , dureza Mg: 5 mg de CaCO_3/l , sílice: 15 mg/l, carbonato sódico: 25 mg/l en términos de concentraciones en el agua de alimentación

Agua sintética B: sílice: 15 mg/l en términos de concentración en el agua de alimentación; se añadieron 20 mg/l en términos de una concentración en el agua de alimentación (200 mg/l en términos de una concentración en el interior del recipiente de la caldera) de un ácido poliacrílico que tiene un peso molecular promedio en peso que se muestra en la Tabla 1, y también se añadió carbonato de sodio al agua de alimentación para proporcionar un pH del agua de la caldera que se muestra en la Tabla 1.

Temperatura del agua de alimentación: 40 °C

Presión operativa: 2,0 MPa

Tasa de suministro de agua de alimentación: 9 l/h

Ciclos de concentración: 10 veces

Medición de la tasa de eliminación de incrustaciones:

5 Se pesan y se registran tres tubos de calentamiento (de acero, superficie: 200 cm²) antes de la prueba. En la caldera de prueba hecha de acero inoxidable (cantidad de agua de retención: 5 l), se preparó y cargó agua sintética concentrada en una medida correspondiente a 10 veces los ciclos de concentración en el interior del recipiente de la caldera (correspondiente a 10 veces los ciclos de concentración del agua sintética A), y la caldera de prueba se hizo funcionar a una presión de 2,0 MPa, una velocidad de evaporación de 8,2 l/h, y una velocidad de purga de 0,8 l/h en ciclos de concentración de 10 veces durante 21 horas mientras se suministra el agua sintética A. Después de el funcionamiento, se sacaron y pesaron los tres tubos de calentamiento de incrustaciones depositadas (hechos de hierro, superficie: 200 cm²), y se calculó la cantidad de las incrustaciones depositadas. Posteriormente, los tubos de calentamiento se volvieron a insertar; en el recipiente, se preparó y cargó agua sintética concentrada en un grado correspondiente a 10 veces los ciclos de concentración del agua sintética B; y la caldera de prueba se hizo funcionar con el agua sintética B durante 3 días en las mismas condiciones, seguido de la etapa de eliminación de incrustaciones. Después de el funcionamiento, los tubos de calentamiento se pesaron de la misma manera, y se calculó una tasa de eliminación de las incrustaciones a partir de la cantidad de las incrustaciones depositadas antes y después de la etapa de eliminación de las incrustaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Además, en la FIG. 2 se muestra una relación entre el peso molecular promedio en peso del ácido poliacrílico y la tasa de eliminación de incrustaciones a cada pH.

Tabla 1

	Peso molecular promedio en peso	pH	Tasa de eliminación de incrustaciones (%)
Ejemplo de prueba 1-1	20.000	11,1	59
Ejemplo de prueba 1-2	50.000	11,1	69
Ejemplo de prueba 1-3	75.000	11,1	72
Ejemplo de prueba 1-4	100.000	11,1	71
Ejemplo de prueba 1-5	170.000	11,1	64
Ejemplo de prueba 1-6	20.000	11,3	75
Ejemplo de prueba 1-7	50.000	11,3	87
Ejemplo de prueba 1-8	75.000	11,3	88
Ejemplo de prueba 1-9	100.000	11,3	84
Ejemplo de prueba 1-10	170.000	11,3	79
Ejemplo de prueba 1-11	20.000	11,5	76
Ejemplo de prueba 1-12	50.000	11,5	89
Ejemplo de prueba 1-13	75.000	11,5	90
Ejemplo de prueba 1-14	100.000	11,5	85
Ejemplo de prueba 1-15	170.000	11,5	83
Ejemplo de prueba 1-16	20.000	12,0	79
Ejemplo de prueba 1-17	50.000	12,0	92
Ejemplo de prueba 1-18	75.000	12,0	92
Ejemplo de prueba 1-19	100.000	12,0	89
Ejemplo de prueba 1-20	170.000	12,0	84

25 Se observa en la Tabla 1 y la FIG. 2 que cuando el pH es de 11,3 o más, la tasa de eliminación de incrustaciones mejora enormemente. Además, se observa que cuando el peso molecular promedio en peso del ácido poliacrílico es bajo, la tasa de eliminación de incrustaciones disminuye, mientras que cuando es excesivamente alto, la tasa de eliminación de incrustaciones también disminuye.

30 Además, se observa a partir de la curva a cada pH en la FIG. 2 que el peso molecular promedio en peso del ácido poliacrílico que es óptimo para la eliminación de incrustaciones está presente en cada pH. Específicamente, se lee que el peso molecular promedio en peso óptimo del ácido poliacrílico es de 81.500 a un pH de 11,1, de 62.500 a un pH de 11,3, de 58.500 a un pH de 11,5 y de 56.000 a un pH de 12,0, respectivamente.

35 La FIG. 3 es un gráfico que muestra un peso molecular promedio en peso óptimo de un ácido poliacrílico a cada pH. Se observa de la FIG. 3 que se percibe una relación sustancialmente lineal en una región de pH de 11,3 a 12,0.

Cuando se realiza el método de mínimos cuadrados de una sección en una región de pH de 11,3 a 12,0 en una relación sustancialmente lineal, su intersección es 61.538 y su pendiente es -8,462.

40 La FIG. 4 es un gráfico de una relación entre un pH y un peso molecular promedio en peso de un ácido poliacrílico que es óptimo para la eliminación de incrustaciones en una región de pH de 11,3 a 12,0 por el método de mínimos cuadrados. Para mejorar la tasa de eliminación de incrustaciones, se observa que el peso molecular promedio en peso del ácido poliacrílico solo debe determinarse basándose en la línea recta (fórmula de cálculo (1) como se describe a continuación) de la FIG. 4 en vista de la relación con el pH.

$$\text{Peso molecular promedio en peso de referencia} = -8482 \times \{(\text{valor de pH}) \cdot 11,3\} + 61538 \dots (1)$$

Además, se observa en la FIG. 2 que puede obtenerse la misma tasa de eliminación de incrustaciones en una región de incluso inferior o superior al peso molecular promedio en peso del ácido poliacrílico que es óptimo para la eliminación de incrustaciones; y que la tasa de eliminación de incrustaciones en el lado más alto que el peso molecular promedio en peso óptimo apenas se reduce en comparación con la del lado más bajo que el peso molecular promedio en peso óptimo.

A partir de los resultados anteriores se observa que cuando se requiere añadir un ácido poliacrílico que tiene un peso molecular promedio en peso que es de 0,50 a 2,00 veces el peso molecular promedio en peso de referencia calculado a partir de la fórmula de cálculo anterior (1), o una de sus sales, de acuerdo con el valor de pH del agua de la caldera, es posible mejorar la tasa de eliminación de incrustaciones.

En los ejemplos de prueba anteriores, los Ejemplos de prueba 1-7, 1-8, 1-9, 1-12, 1-13, 1-14, 1-17, 1-18 y 1-19 satisfacen el requisito, y se observa que en estos ejemplos de prueba, la tasa de eliminación de incrustaciones es favorable en comparación con otros ejemplos de prueba en los que el pH es idéntico.

[Ejemplo de prueba 2]

Se investigó cualquier influencia del ácido poliacrílico y la concentración química contra la tasa de eliminación de incrustaciones en las siguientes condiciones.

Equipo de prueba: caldera de prueba de acero inoxidable

Agua sintética C: dureza Ca: 20 mg de CaCO₃/l, dureza Mg: 10 mg de CaCO₃/l, sílice: 15 mg SiO₂/l, carbonato sódico: 35 mg de Na₂CO₃/l en términos de concentraciones en el agua de alimentación

Agua sintética D: sílice: 15 mg de SiO₂/l y carbonato de sodio: 20 mg de Na₂CO₃/l en términos de concentraciones en el agua de alimentación; y se añadió un producto químico que se muestra en la Tabla 2 al agua de alimentación para proporcionar una concentración en el interior del recipiente de caldera que se muestra en la Tabla 2.

Temperatura del agua de alimentación: 40 °C

Presión operativa: 2,0 MPa

Velocidad de suministro de agua de alimentación: 9 l/h

Ciclos de concentración: 10 veces

Medición de la tasa de eliminación de incrustaciones:

Se pesan y registran tres tubos de calentamiento (acero, superficie: 200 cm²) antes de la prueba. En una caldera de prueba hecha de acero inoxidable (cantidad de agua de retención: 5 l), se preparó y cargó agua sintética concentrada en una medida correspondiente a 10 veces los ciclos de concentración en el interior del recipiente de la caldera (correspondiente a 10 veces los ciclos de concentración del agua sintética C), y la caldera de prueba se hizo funcionar a una presión de 2,0 MPa, una velocidad de evaporación de 8,2 l/h, y una velocidad de purga de 0,8 l/h en ciclos de concentración de 10 veces durante 21 horas mientras se suministraba agua sintética C. Después de el funcionamiento, se extrajo y se pesaron las incrustaciones depositadas en la superficie de tres tubos de calentamiento (hechos de hierro, área de superficie: 200 cm²), y se calculó la cantidad de las incrustaciones depositadas. Posteriormente, los tubos de calentamiento se volvieron a insertar; en el recipiente, se preparó y cargó agua sintética concentrada en un grado correspondiente a 10 veces los ciclos de concentración del agua sintética D; y la caldera de prueba se hizo funcionar con el agua sintética D durante 6 días en las mismas condiciones, seguido de la etapa de eliminación de incrustaciones. Después de el funcionamiento, los tubos de calentamiento se pesaron de la misma manera, y se calculó una tasa de eliminación de las incrustaciones a partir de la cantidad de las incrustaciones depositadas antes y después de la etapa de eliminación de las incrustaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Químico			pH	Tasa de eliminación de incrustaciones (%)
	Tipo	Peso molecular promedio en peso	Concentración química (mg/l)		
Ejemplo de prueba 2-1	PAA	4000	10	11,3	12
Ejemplo de prueba 2-2	PAA	4000	100	11,3	23
Ejemplo de prueba 2-3	PAA	4000	500	11,3	26
Ejemplo de prueba 2-4	PAA	10.000	100	11,3	28
Ejemplo de prueba 2-5	AA/AMPS	10.000	100	11,3	22
Ejemplo de prueba 2-6	AA/HAPS	10.000	100	11,3	26

(continuación)

	Químico			pH	Tasa de eliminación de incrustaciones (%)
	Tipo	Peso molecular promedio en peso	Concentración química (mg/l)		
Ejemplo de prueba 2-7	PAA	20.000	50	11,3	61
Ejemplo de prueba 2-8	PAA	20.000	100	11,3	71
Ejemplo de prueba 2-9	PAA	52.000	10	11,3	32
Ejemplo de prueba 2-10	PAA	52.000	20	11,3	44
Ejemplo de prueba 2-11	PAA	52.000	30	11,3	62
Ejemplo de prueba 2-12	PAA	52.000	50	11,3	73
Ejemplo de prueba 2-13	PAA	52.000	100	11,3	85
Ejemplo de prueba 2-14	PAA	52.000	500	11,3	90
Ejemplo de prueba 2-15	PAA	60.000	50	11,3	78
Ejemplo de prueba 2-16	PAA	60.000	100	11,3	88
Ejemplo de prueba 2-17	PAA	60.000	500	11,3	93
Ejemplo de prueba 2-18	PAA	75.000	50	11,3	76
Ejemplo de prueba 2-19	PAA	75.000	100	11,3	87
Ejemplo de prueba 2-20	PAA	75.000	500	11,3	91
Ejemplo de prueba 2-21	PAA	100.000	50	11,3	72
Ejemplo de prueba 2-22	PAA	100.000	100	11,3	77
Ejemplo de prueba 2-23	PAA	170.000	100	11,3	70
Ejemplo de prueba 2-24	PAA	250.000	100	11,3	19

* PAA: ácido poliacrílico
 * AA: ácido acrílico
 * AMPS: 2-acrilamida-2-metilpropanosulfona
 * HAPS: ácido 3-aliloxi-2-hidroxi-1-propanosulfónico
 * AA/AMPS y AA/HAPS cada uno están a 80/20.

5 De los resultados de la Tabla 2 se observa que al aumentar la concentración del ácido poliacrílico, se mejora la tasa de eliminación de incrustaciones. Por otro lado, en el caso de no usar el ácido poliacrílico, se observa que, aunque aumenta la concentración del producto químico, la tasa de eliminación de incrustaciones no puede aumentarse suficientemente.

10 En los ejemplos de prueba anteriores, los Ejemplos de prueba 2-9 a 2-22 satisfacen el requisito con respecto al peso molecular promedio en peso del ácido poliacrílico de acuerdo con la presente invención, y se observa que en estos ejemplos de prueba, la tasa de eliminación de incrustaciones es favorable en comparación con otros ejemplos de prueba en los que la concentración del ácido poliacrílico es idéntica.

[Ejemplo de prueba 3]

15 Al someterse a la eliminación de incrustaciones utilizando el agua sintética D (sin embargo, en las condiciones que se muestran en la Tabla 3 con respecto al tipo de químico, el peso molecular y la concentración en el interior del recipiente de la caldera) en las mismas condiciones que las del Ejemplo de prueba 2, se instaló una pieza de prueba de acero (SGP, 15 X 50 X 10 mm, pulida con #400) en el recipiente de la caldera. Después de la prueba, se llevó a cabo un tratamiento de desoxidación y se determinó una tasa de corrosión de acuerdo con la siguiente fórmula de
 20 cálculo (2).

Tasa de corrosión (mdd) = Pérdida de peso por corrosión de la pieza de prueba (mg)/{Área de superficie de la pieza de prueba (dm²) x Período de prueba (día)}

Tabla 3

	Químico			pH	Tasa de eliminación de incrustaciones (%)
	Tipo	Peso molecular promedio en peso	Concentración química (mg/l)		
Ejemplo de prueba 3-1	PAA	2000	200	11,3	13
Ejemplo de prueba 3-2	PAA	52.000	200	11,3	16
Ejemplo de prueba 3-3	PAA	75.000	200	11,3	16
Ejemplo de prueba 3-4	PAA	100.000	200	11,3	21
Ejemplo de prueba 3-5	PAA	170.000	200	11,3	22
Ejemplo de prueba 3-6	PMAA	10.000	200	11,3	14
Ejemplo de prueba 3-7	EDTA	-	200	11,3	72
Ejemplo de prueba 3-8	NTA	-	200	11,3	59

* PMAA: ácido polimetacrílico

5 Se observa a partir de los resultados de la Tabla 3 que en el modo de eliminación de incrustaciones que no usa un agente quelante como EDTA o NTA, la tasa de corrosión es lenta.

[Ejemplo de prueba 4]

10 (Tasa de eliminación de incrustaciones total)

15 La caldera de prueba que tenía tres tubos de calentamiento (acero, área de superficie: 200 cm²) se hizo funcionar durante 21 horas en las mismas condiciones que las del Ejemplo de prueba 2, excepto por que como agua de alimentación se usó el agua sintética F preparada añadiendo cloruro de hierro e hidróxido de hierro al agua sintética C en una proporción en masa de 1/1 de tal manera que la concentración de hierro fue de 1,5 mg Fe/l. Después de el funcionamiento, se sacó uno de los tres tubos de calentamiento y se intercambié con un tubo de calentamiento pulido. Además, se pesó el tubo de calentamiento extraído y se calculó una cantidad de las incrustaciones depositadas.

20 Posteriormente, la caldera de prueba se hizo funcionar durante 6 días en las mismas condiciones que las del Ejemplo de prueba 2, excepto por que como agua de alimentación se usó el agua sintética G preparada añadiendo cloruro de hierro e hidróxido de hierro al agua sintética D en una proporción en masa de 1/1 de tal manera que la concentración de hierro fue de 1,5 mg de Fe/l y cambiando el tipo de sustancia química, el peso molecular y la concentración en el interior del recipiente de la caldera como se muestra en la Tabla 4, respectivamente, seguido de la etapa de eliminación de las incrustaciones. Después de el funcionamiento adicional, se pesaron los tubos de calentamiento que no se habían intercambiado después de el funcionamiento anterior, y se calculó una tasa de eliminación de las incrustaciones total a partir de la cantidad de las incrustaciones depositadas antes y después de la etapa de eliminación de las incrustaciones. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

30

Tabla 4

	Químico 1			Químico 2			pH	Tasa de eliminación de incrustaciones (%)
	Tipo	Peso molecular promedio en peso	Concentración química (mg/l)	Tipo	Peso molecular promedio en peso	Concentración química (mg/l)		
Ejemplo de prueba 4-1	Blanco	-	-	-	-	-	11,3	2
Ejemplo de prueba 4-2	PAA	52.000	100	-	-	-	11,3	61

(continuación)

	Químico 1			Químico 2			pH	Tasa de eliminación de incrustaciones (%)
	Tipo	Peso molecular promedio en peso	Concentración química (mg/l)	Tipo	Peso molecular promedio en peso	Concentración química (mg/l)		
Ejemplo de prueba 4-3	PAA	75.000	100	-	-	-	11,3	63
Ejemplo de prueba 4-4	PAA	100.000	100	-	-	-	11,3	54
Ejemplo de prueba 4-5	PAA	52.000	200	-	-	-	11,3	69
Ejemplo de prueba 4-6	PAA	75.000	200	-	-	-	11,3	71
Ejemplo de prueba 4-7	PAA	100.000	200	-	-	-	11,3	61
Ejemplo de prueba 4-8	PAA	52.000	100	PMAA	10.000	100	11,3	88
Ejemplo de prueba 4-9	PAA	60.000	100	PMAA	10.000	100	11,3	93
Ejemplo de prueba 4-10	PAA	75.000	100	PMAA	10.000	100	11,3	90
Ejemplo de prueba 4-11	PAA	100.000	100	PMAA	10.000	100	11,3	81

En los ejemplos de prueba anteriores, los Ejemplos de prueba 4-2 a 4-11 satisfacen el requisito con respecto al peso molecular promedio en peso del ácido poliacrílico según la presente invención. Estos ejemplos de prueba exhiben una tasa de eliminación de incrustaciones favorable y, sobre todo, los Ejemplos de prueba 4-8 a 4-11 exhiben una tasa de eliminación de incrustaciones notablemente excelente. A partir de estos resultados, es posible confirmar que en el caso de que el hierro esté contenido en una concentración relativamente alta en el agua de alimentación de la caldera, cuando el ácido poliacrílico se combina con el ácido polimetacrílico, puede mejorarse drásticamente la tasa de eliminación total de incrustaciones en comparación con el único tratamiento con el ácido poliacrílico. Se puede presumir que este hecho demuestra que cuando únicamente se usa el ácido poliacrílico, no se puede optimizar el efecto de dispersión de las incrustaciones de hierro, y las incrustaciones de hierro se depositan aún más en las incrustaciones de componentes duros, lo que reduce el efecto de eliminar las incrustaciones de componentes duros. Por otro lado, se observa que en el caso de combinar el ácido poliacrílico con el ácido polimetacrílico, se evita la adhesión de las incrustaciones de hierro a las incrustaciones de componentes duros, por lo que se muestra suficientemente el efecto de eliminar las incrustaciones de componentes duros con el ácido poliacrílico.

Lista de signos de referencia

- 1: Tanque de condensado de vapor
- 11: Línea de condensado de vapor
- 2: Tanque de agua de reposición
- 21: Línea de agua de reposición
- 3: Tanque de agua de alimentación
- 31: Línea de agua de alimentación

- 4: Ácido poliacrílico o su sal
- 5: Agente alcalino
- 6: Porción de generación de vapor (recipiente de caldera)
- 61: Línea de recuperación de drenaje
- 5 7: Instalación de generación de vapor

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para eliminar las incrustaciones en una instalación de generación de vapor, en el que en la instalación de generación de vapor, durante el funcionamiento de una caldera, se eliminan las incrustaciones depositadas en el interior del recipiente de la caldera mediante la etapa siguiente:

10 se ajusta el pH del agua de la caldera a un pH de 11,3 o más, y se añade un ácido poliacrílico que tiene un peso molecular promedio en peso que es de 0,70 a 2,00 veces el peso molecular promedio en peso de referencia, en donde dicho peso molecular promedio en peso de referencia se calcula a partir de la siguiente fórmula de cálculo (1), o una de sus sales, de acuerdo con el valor de pH del agua de la caldera durante el funcionamiento de la caldera:

15
$$\text{Peso molecular promedio en peso de referencia} = \frac{-8462 \times \{(\text{valor de pH}) \cdot 11,3\} + 61538}{(1)}$$

2. El método para eliminar incrustaciones en una instalación de generación de vapor de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ácido poliacrílico o su sal se añaden de tal manera que su concentración en el agua de la caldera es de 10 a 500 mg/l.

20 3. El método para eliminar incrustaciones en una instalación de generación de vapor de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el ácido poliacrílico o su sal se añaden de tal manera que su concentración en el agua de la caldera es de 50 a 500 mg/l.

FIG. 1

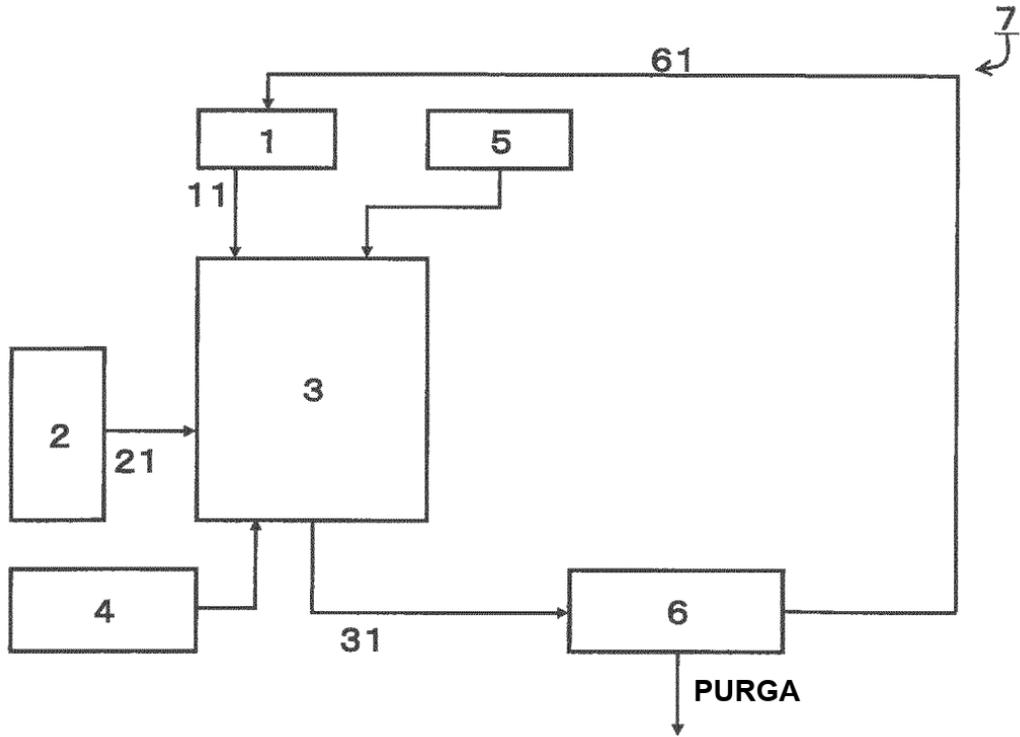


FIG. 2

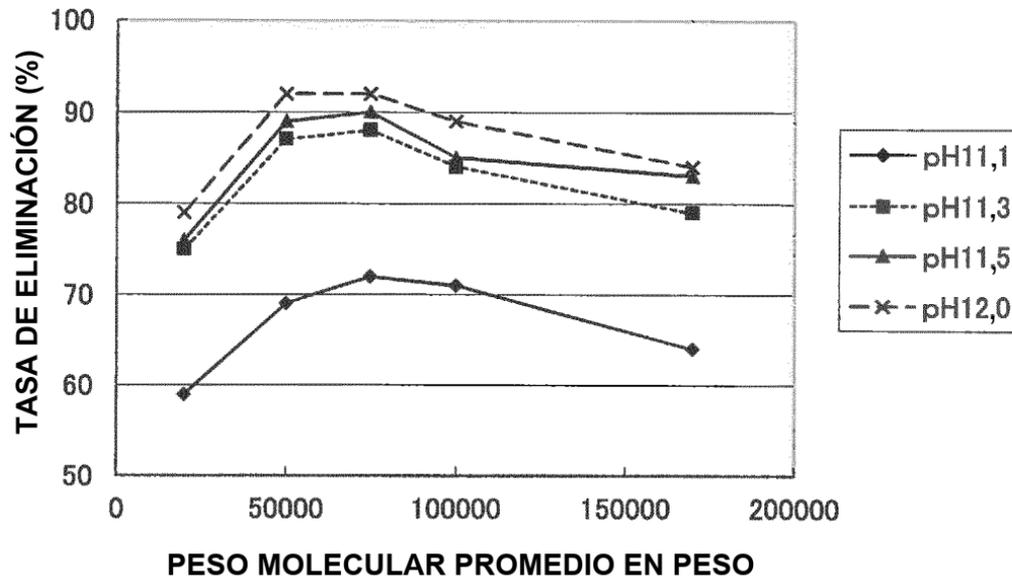


FIG. 3

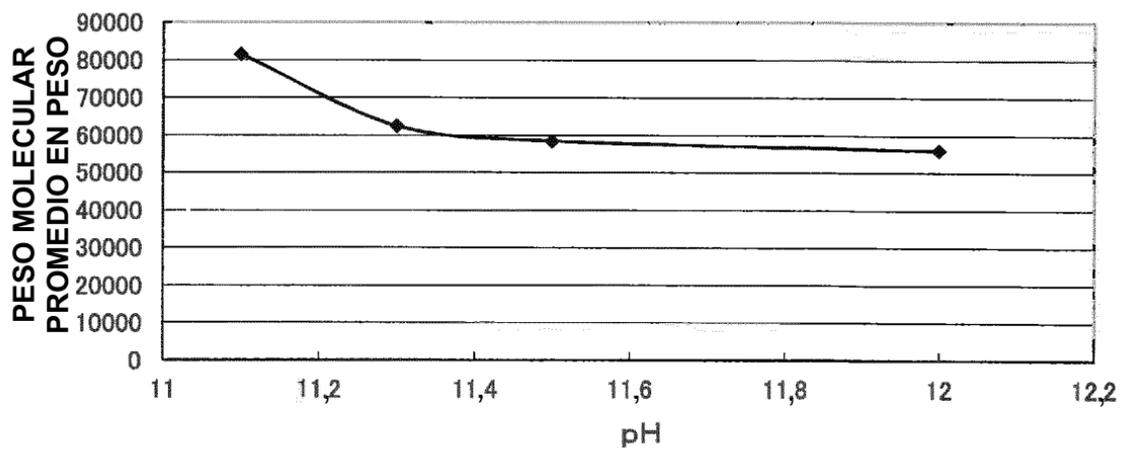


FIG. 4

