

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C23F 11/10 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610020177.3

[45] 授权公告日 2009年2月11日

[11] 授权公告号 CN 100460565C

[22] 申请日 2006.1.17

[21] 申请号 200610020177.3

[73] 专利权人 自贡市轻工业设计研究有限责任公司

地址 643000 四川省自贡市东兴寺街 11 号

[72] 发明人 黄作华 徐夷 李波

[56] 参考文献

CN1096010A 1994.12.7

US5779938A 1998.7.14

JP2004-176179A 2004.6.24

US5925173A 1999.7.20

审查员 彭梅香

[74] 专利代理机构 内江市三正专利事务所  
代理人 魏常巍

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

酸洗缓蚀剂及其生产方法

[57] 摘要

本发明公开了一种适用于输卤管道的缓蚀剂及其生产方法，属于金属防腐领域，它由胺盐、硫氰酸、乙二胺衍生物、表面活性剂、羧酸 3-20 和水所组成，生产方法是将胺盐、硫氰酸盐、乙二胺衍生物依次用水溶解，混合均匀，在使用前加入表面活性剂和羧酸，搅拌混合均匀，用水调到使用浓度即可；本发明能够有效的防止过酸洗和不发生氢脆现象，同时由于酸洗液表面张力的作用，有效的防止了气体酸雾的外溢，降低了管道的气体压力，减少了管道爆管的可能性，大大改善了工作环境，避免了对环境的污染，因而该缓蚀剂对真空制盐系统、输卤管道具有很好的缓蚀效果，对相关的材质以及设备有很好的保护作用。

1、 一种酸洗缓蚀剂，其特征在于由以下重量百分比的组成成份所组成：

六亚甲基四胺	1—20%
硫氰酸盐	1—10%
乙二胺衍生物	0.1—5%
表面活性剂	0.5—10%
羧酸	3—20%
水	余量；

其中，所述的乙二胺衍生物是N、N、N'、N'、N(2-苯并咪唑甲基)-1, 2-乙二胺以及其反应过程中的并生产物，且该乙二胺衍生物是按如下方法制备的：将乙二胺四乙酸和邻苯二胺按质量比326：108混合均匀，用醇刚刚没过混合物的表面，在180°C下，回流蒸馏到没有水汽出现，冷却得到粗制品，用无水酒精反复重结晶，最后冷却、干燥，得到白色晶体，即为成品；

所述的表面活性剂是脂肪醇聚氧乙烯醚 OP-X 和磺化烷基聚氧乙烯醚 K12 的混合物，混合比例为 1：1 到 1：4。

2、 根据权利要求 1 所述的酸洗缓蚀剂，其特征在于所述的硫氰酸盐是硫氰酸钾或硫氰酸钠。

3、 根据权利要求 1 所述的酸洗缓蚀剂，其特征在于所述的羧

酸是油酸。

4、 如权利要求 1 所述的酸洗缓蚀剂的生产方法，其特征在于是将六亚甲基四胺、硫氰酸盐、乙二胺衍生物依次用水溶解，混合均匀，在使用前加入表面活性剂和羧酸，搅拌混合均匀，用水调到使用浓度即可。

## 酸洗缓蚀剂及其生产方法

### 技术领域

本发明属于金属防腐领域，特别涉及输卤管道适用的缓蚀剂及其生产方法。

### 背景技术

碳钢输卤管道在使用一段时间后，由于卤水成分的影响，管道内壁结垢严重，影响输卤量，增加输卤泵的输送功率，增加能耗，因此必须进行酸洗除垢，同时酸洗液对管道以及相关的输送设备有一定的腐蚀作用。

为了在酸洗的过程中，保护材质以及相关的设备，一般在酸洗液中添加一定量的缓蚀剂，使其在材质、设备表面形成保护膜，以达到保护材质以及相关设备的作用。

在这种卤水环境中，一般金属如铁、不锈钢、碳钢、钛材等，对它们的防腐方法之一是加缓蚀剂。

金属缓蚀剂有无机物和有机物，无机物系列的缓蚀剂如铬酸盐、重铬酸盐、亚硝酸盐等，它们在金属表面形成一层钝化膜以防止金属腐蚀；有机物系列的缓蚀剂如胺类、醛类、醇类、树脂类、杂环化合物和咪唑类等，它们吸附在金属表面形成一个隔离层，而防止金属腐

蚀，故亦称为吸附型缓蚀剂。

无机物系列缓蚀剂有显著的防腐蚀效果，但是有毒，对环境有污染，有的使用不安全易发生孔蚀，因此有机物缓蚀剂为人们所关注，应用较多的有胺类及羧酸类。胺类缓蚀剂有的仅适用于中性或碱性，有的仅适用于酸性物质，对介质的PH值适应范围较窄。

目前制盐系统的酸洗中一般采用普通市售缓蚀剂，在实际应用中缓蚀效果不佳，这是因为制盐卤水以及母液中离子成分复杂，垢不是以单一的组成存在，一般是碳酸盐型与硫酸盐组成的混合晶体存在，与材质表面结合紧密，一般的缓蚀剂难于透过垢层在材质表面覆盖，起不到好的保护作用，同时由于碳酸盐的存在，酸洗是有大量的二氧化碳气体放出，形成局部压力过高，容易引起爆管，影响工程进度，而且放出的废水对环境污染严重。

### 发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术的不足而提供一种酸洗缓蚀剂，该缓蚀剂对真空制盐系统特别对输卤管道具有很好的缓蚀效果，以及良好的抑雾效果，对相关的材质以及设备有很好的保护作用，应用在卤水输卤管道中酸洗能有效的控制气体，可有效防止爆管和阻止了有害气体的散发，避免对环境的污染。

本发明的目的是这样实现的：

本发明主要成分包括胺盐、硫氰酸盐、乙二胺衍生物、羧酸、表

面活性剂，其组成如下（重量百分比）：

胺盐	1—20%
硫氰酸盐	1—10%
乙二胺衍生物	0.1—5%
表面活性剂	0.5—10%
油酸	3—20%
水	余量

真空制盐蒸发系统的酸洗不同于一般的酸洗，它的主要目的不是去除材质表面的氧化物，重点在于去除依附在材质表面的结垢物（其主要成分为硫酸钙硫酸镁和碳酸盐的混合晶体），而且还要保护材质不受影响；同时在一般的情况下是在加温强制循环下进行。

碳钢输卤管道的酸洗主要重点是去除管道内部的垢（其主要成分为硫酸钙镁或者硫酸钠为主体，包括碳酸盐的混合晶体），还有少部分的氧化铁皮。

本发明的胺盐是采用六亚甲基四胺。

硫氰酸盐是采用的硫氰酸钾或硫氰酸钠。

胺盐、硫氰酸盐是经典的缓蚀药品，对不锈钢和碳钢有良好的保护作用。

本发明的乙二胺衍生物是N、N、N'、N'、N(2-苯并咪唑甲基)-1, 2-乙二胺以及其反应过程中的并生产物，经过实际试验证明，其在高

温条件下，有很好的缓蚀作用。这与其分子结构有关，连接于  $>N-N<$  两端有四个苯并咪唑环，这样，BIEA 分子中含有极性原子更多，对材质表面吸附更强，且屏蔽面积也增大，显示出很好的缓蚀性能。

乙二胺衍生物的生产方法如下：

将乙二胺四乙酸和邻苯二胺按质量比 326：108 混合均匀，用醇刚刚没过混合物的表面，在  $180^{\circ}\text{C}$  下，回流蒸馏到没有水汽出现，冷却得到粗制品，用无水酒精反复重结晶，最后冷却、干燥，得到白色晶体，即为成品。

本发明中，表面活性剂采用脂肪醇聚氧乙烯醚 OP-X 和磺化烷基聚氧乙烯醚 K12 的混合物，混合比列为 1：1 到 1：4，其在水溶液中易分散，具有良好的浸润作用，能够渗透进垢和材质的结合部位并将其剥离分开，同时具有良好的发泡作用，能在酸液表面形成致密的泡沫，从而达到抑雾的作用，降低气体压力，防止因压力增大而带来的问题，同时该混合表面活性剂本身还具有一定的缓蚀效果。羧酸是采用油酸等有机酸。

该缓蚀剂的生产方法是，将胺盐、硫氰酸盐、乙二胺衍生物依次用水溶解，混合均匀，在使用前加入表面活性剂和羧酸，搅拌混合均匀，用水调到使用浓度。使用时，按每吨 30% 的工业原酸添加 1—10Kg 本品。

表一 普通碳钢在盐酸洗液中缓蚀剂评选结果表

缓蚀剂名称	添加量 (按 HCl)	腐蚀率 $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ ( $\text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{a}$ )	缓蚀率
本发明缓蚀剂	0.3%	0.54 (0.59)	97.74%
普通缓蚀剂	0.3%	2.31(2.54)	90.27%
川丰 ZCH-24	0.2%	3.18	60.3%
自贡松富	酸洗液	3.90	76.9%
自贡 703	酸洗液	1.10	94.0%
基准液 (3%HCl)	0.0	23.78	0.0%

本发明通过添加适当的表面活性剂，增强了缓蚀剂的浸润作用，使其能够渗入垢层与材质的结合部，起到剥离垢块，加速溶解的作用，同时使表面活性剂能够迅速在材质、设备表面形成保护膜，起到保护作用，在 HCl 浓度  $< 5\%$  温度  $< 60^\circ\text{C}$  条件下，能够有效的防止过酸洗和不发生氢脆现象；同时由于酸洗液表面张力的作用，有效的防止了气体酸雾的外溢，降低了管道的气体压力，减少了管道爆管的可能性，大大改善了工作环境，因而该缓蚀剂对真空制盐系统、输卤管道具有很好的缓蚀效果，对相关的材质以及设备有很好的保护作用，应用在卤水输卤管道中酸洗能有效的控制气体，防止爆管，阻止了有害气体的散发，避免了对环境的污染。

### 具体实施方式

下面结合实际情况对本发明做进一步描述，但本发明并不只限于这些例子。

按照本发明提供的配方应用于一条 50KM 的碳钢输卤管道的酸



洗，该管道由于使用时间长（20年），老化腐蚀严重，结垢层截面积超过总输送面积的30%，严重影响了卤水输送能力，大大增加了能耗。其垢层成分为包括碳酸盐和硫酸盐的混合晶体，而且还有一定的硫化物存在，酸洗理论气体量很大，而且还有硫化氢在过程中生成，加上其使用年限长，管道的老化和腐蚀严重。而且管道分布在丘陵地带，从几个城区和农田中穿过，其间还从数条河流经过。。

在使用本缓蚀剂之前，曾请求专业清洗公司进行除垢试洗，在实际过程中，爆管次数多，引起的环境污染严重，还有多次农田污染赔偿，穿过城区、河道部分没有酸洗。

实施例1-6：本发明主要成分包括胺盐、硫氰酸盐、乙二胺衍生物、羧酸、表面活性剂，其组成如下（重量百分比%）：

	胺盐 (%)	硫氰酸盐 (%)	乙二胺衍生物 (%)	表面活性剂 (%)	羧酸 (%)	水
实施例1	1	10	5	0.5	3	余量
实施例2	20	1	0.1	5	3	余量
实施例3	10	5	2	10	7	余量
实施例4	15	7	1	6	15	余量
实施例5	5	9	3	8	18	余量
实施例6	7	8	0.5	1	10	余量

其中，所述的胺盐是采用六亚甲基四胺，硫氰酸盐是采用的硫氰酸钾或硫氰酸钠，羧酸是油酸；

本发明的乙二胺衍生物是 N、N、N'、N'、N(2-苯并咪唑甲基)-1, 2-乙二胺以及其反应过程中的并生产物,

乙二胺衍生物的生产方法如下:

将乙二胺四乙酸和邻苯二胺按质量比 326:108 混合均匀, 用醇刚刚没过混合物的表面, 在 180°C 下, 回流蒸馏到没有水汽出现, 冷却得到粗制品, 用无水酒精反复重结晶, 最后冷却、干燥, 得到白色晶体, 即为成品。

本发明中, 表面活性剂采用脂肪醇聚氧乙烯醚 OP-X 和磺化烷基聚氧乙烯醚 K12 的混合物, 混合比列为 1:1 到 1:4, 其中实施例 1 中采用混合比列为 1:1, 实施例 2 中采用混合比列为 1:2, 实施例 3 中采用混合比列为 1:3, 实施例 4 中采用混合比列为 1:4, 实施例 5 中采用混合比列为 1:1.5, 实施例 1 中采用混合比列为 1:2.5。

该缓蚀剂的生产方法是, 将胺盐、硫氰酸盐、乙二胺衍生物依次用水溶解, 混合均匀, 在使用前加入表面活性剂和羧酸, 搅拌混合均匀, 用水调到使用浓度。使用时, 按每吨 30% 的工业原酸添加 1—10Kg 本品。

在使用本缓蚀剂酸洗的过程中, 由于很好的抑制了气体的溢出, 发生爆管的情况得到了明显控制, 城区和河道处的管道也成功进行了酸洗, 同时缓蚀剂对管道本体也起到了很好的保护作用, 其缓蚀率达到 95% 以上。酸洗后, 垢层基本清洗干净, 输卤能力增加 30%, 能耗降低 5% 以上, 相关的泵站、加压站的设备都没有发生腐蚀。

---

在实际应用中盐酸为 30%的工业原酸,应用时配为 1—5%的盐酸溶液,每吨盐酸溶液中加本品 1—4%。根据实际应用情况来看,该缓蚀剂缓蚀效果明显,有良好的应用前景,经济效益和社会效益非常显著。