



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014113208/05, 07.04.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.04.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.04.2014

(45) Опубликовано: 27.06.2015 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2257354 C1, 27.07.2005. RU
2085517 C1, 27.07.1997. RU 2238915 C1,
27.10.2004. RU 2324661 C2, 20.05.2008. US
4435303 A, 06.03.1984

Адрес для переписки:

664074, Иркутская обл., г. Иркутск, а/я 163, для
Шестаковой Т.А.

(72) Автор(ы):

Шаманский Сергей Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Шаманский Сергей Сергеевич (RU)

(54) СОСТАВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НАКИПИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к составам для удаления накипи и может использоваться в химической, нефтехимической промышленности, теплоэнергетике, водоснабжении. Состав содержит 20,0-35,0 мас. % соляной кислоты, 4,0-6,0 мас. % пиросульфата натрия, или калия, или аммония или надсернистый натрий, или калий, или аммоний, 1,0-1,5 мас. % неионогенного ПАВ,

3,5-5,0 мас. % тиомочевины, 10,0-15,0 мас. % диметилсульфоксида (ДМСО) и воду - остальное. Технический результат - повышение эффективности удаления накипи с металлических поверхностей труб и различных технологических агрегатов и аппаратов за счет повышения скорости растворения накипи. 2 ил., 3 табл.

RU 2 554 583 C1

RU 2 554 583 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014113208/05, 07.04.2014**(24) Effective date for property rights:
07.04.2014

Priority:

(22) Date of filing: **07.04.2014**(45) Date of publication: **27.06.2015** Bull. № 18

Mail address:

obl. Irkutskaya, g. Irkutsk, a/ya 163

(72) Inventor(s):

Shamanskij Sergej Sergeevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Shamanskij Sergej Sergeevich (RU)(54) **SCALE REMOVAL COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: composition contains 20.0-35.0 wt % hydrochloric acid, 4.0-6.0 wt % sodium or potassium or ammonium pyrosulphate or sodium or potassium or ammonium persulphate, 1.0-1.5 wt % non-ionic surfactant, 3.5-5.0 wt % thiourea, 10.0-15.0 wt %

dimethylsulphoxide (DMSO) and water - the balance.

EFFECT: high effectiveness of removing scales from metal surfaces of pipes and different processing units and apparatus by increasing the rate of dissolution of scales.

2 dwg, 3 tbl

Изобретение относится к нефтехимической, химической промышленности, теплоэнергетике, водоснабжению и другим отраслям народного хозяйства, а именно к составам для удаления накипи с внутренней поверхности труб, теплообменников и технологических аппаратов.

5 Известен состав для удаления накипи по патенту РФ №2085517, содержащий в мас. %: бисульфат или пиросульфат калия или натрия 5-12, соляную 4-8, уксусную кислоты 4-6, вода - остальное. Недостатком состава является низкая эффективность в удалении накипи с внутренних поверхностей труб.

10 Известен состав для удаления накипи по патенту РФ №2257354, взятый за прототип, содержащий в мас. %: пиросульфат натрия, или калия, или аммония или надсернистоокислый натрий, или калий, или аммоний - 0,09-10,0, полифенольные соединения коры хвойных пород - 0,003-2,0, уротропин - 0,01-4,0, неионогенное ПАВ - 0,0015-0,009, полигексаметиленгуанидин хлорид - 0,1-1,5, соляную кислоту - 2,0-15,0, воду - остальное. Состав недостаточно эффективен для очистки внутренних
15 поверхностей труб от накипи из-за низкого содержания основного рабочего вещества - соляной кислоты и отсутствия компонентов, способных растворять органические примеси, содержание которых варьируется в широких пределах и является основным препятствующим агентом в работе средства для удаления накипи. В процессе очистки состав для удаления накипи вступает в химическую реакцию с отложениями, и как
20 результат уменьшается его концентрация, что приводит к снижению эффективности очистки.

Технический результат - повышение эффективности удаления накипи с металлических поверхностей труб и различных технологических агрегатов и аппаратов.

Технический результат обеспечивается за счет того, что состав для удаления накипи,
25 содержащий соляную кислоту, пиросульфат натрия, или калия, или аммония или надсернистоокислый натрий, или калий, или аммоний и неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ), дополнительно содержит тиомочевину и диметилсульфоксид (ДМСО) при следующем содержании компонентов, мас. %:

30	Соляная кислота	20,0-35,0
	Пиросульфат натрия, или калия, или аммония или надсернистоокислый натрий, или калий, или аммоний	4,0-6,0
	Неионогенные ПАВ	1,0-1,5
	Тиомочевина	3,5-5,0
	Диметилсульфоксид	10,0-15,0
35	Вода	Остальное

40 Предложено использовать ДМСО, имеющий более высокую температуру кипения по сравнению с ацетоном, используемым в прототипе, и хорошо растворяющий органические отложения различного состава, что подтверждено опытным путем, с использованием количественной спектроскопией ядерного магнитного резонанса на ядрах водорода и углерода.

Подобранная оптимальная концентрация соляной кислоты позволяет более интенсивно растворять железно-кислые отложения путем перевода их в растворимые соли, которые удаляются механически, путем пропускания водного раствора под высоким давлением. Однако использование сильной кислоты с высокой концентрацией
45 приводит к истончению металла и выходу из строя металлических труб, вследствие невозможности использования высокого давления в действующих аппаратах. Следовательно, возникла необходимость использования ингибиторов коррозии, которая ускоряется при введении кислоты. В качестве ингибитора предложено использовать

тиомочевину. Неионогенные поверхностно активные вещества (ПАВ) и ДМСО - хорошие агенты в борьбе с масляными и жирными отложениям, которые препятствуют эффективной работе основного компонента - соляной кислоты.

5 Использование ДМСО и тиомочевины в сочетании со значительно большим содержанием соляной кислоты позволило увеличить скорость растворения накипи и повысить эффективность удаления накипи.

Для оценки качества работы предложенного состава были приготовлены образцы, моделирующие различные отложения. Их основной качественный состав, имитирующий состав отложений на внутренних поверхностях труб:

- 10 1. гидрокарбонаты, сульфаты и хлориды кальция и магния;
2. гидроксид железа (III), а также продукты его разложения FeO(OH);
3. масляные и нефтяные фракции различного состава;
4. в качестве механических составляющих использованы труднорастворимые соли карбонатов, сульфидов и силикатов металлов.

15 Для испытания брали 1000 мл состава для удаления накипи, нагревали до температуры 60-70°C и с помощью насосов высокого давления циркулировали раствор по внутренним поверхностям труб с различными отложениями, созданными искусственно, но моделирующими реальный состав накипи различных предприятий. Определение состава загрязняющих агентов был изучен с помощью различных физико-химических методов:

20 фотокалориметрия, атомная адсорбция, хроматомасспектрометрия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, ИК и УФ спектрометрия. Все образцы были исследованы по трем основным параметрам, характеризующим качество и эффективность работы смесей с различным соотношением компонентов:

1. скорость растворения накипи;
- 25 2. полнота перевода железно-кислых отложений в растворимые вещества;
3. полнота удаления органических составляющих накипи.

Скорость растворения накипи оценивали по изменению массы (взвешивались на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой) во времени искусственно созданных образцов, состав которых представлен выше.

30 Полноту перевода железно-кислых отложений в растворимые вещества оценивали путем измерения содержания ионов Fe⁺³ в растворе фотометрическим методом, основанным на образовании сульфосалициловой кислотой или ее натриевой солью с солями железа окрашенных комплексных соединений, причем в слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа⁽³⁺⁾ (красное окрашивание),

35 а в слабощелочной среде - с солями железа⁽²⁺⁾ и ⁽³⁺⁾ (желтое окрашивание). Раствор фильтруют через фильтр «белая лента», приливают аммония хлористого, сульфосалициловую кислоту, аммиака, рН раствора должен составлять 7-8 (по лакмусовой индикаторной бумаге). Доводят до метки дистиллированной водой.

40 Тщательно перемешивают и оставляют на 5 мин до развития окраски. Оптическую плотность полученного раствора измеряют при длине волны λ=425 нм в кювете с длиной поглощающего слоя 50 или 10 мм по отношению к холостому раствору, проведенному с дистиллированной водой через весь ход анализа. По градуировочному графику находят содержание железа.

45 Загрязнения, содержащие органические вещества, определяются и изучаются методом количественной ЯМР спектроскопии на различных ядрах. Спектры ЯМР ¹³C регистрировались для ядер углерода на спектрометре «Varian VXR 500 S» (США) с рабочей частотой 67,7 МГц при температуре 25°C в стандартных ампулах диаметром

5 и 10 мм. Содержание органических молекул и химические сдвиги ($\delta^{13}\text{C}$) измерены относительно сигнала внешнего эталона (точность измерения $\pm 0,1$ м.д.). Погрешность интегрирования оставляет не более $\pm 3\%$.

Приготовлены и исследованы образцы смесей, различные по химическому составу. Соотношение компонентов представлено в таблице 1.

Таблица 1. Соотношение компонентов в составе для удаления накипи

Номер образца	Соотношение компонентов в смеси для удаления накипи, масс. %				
	НСI	Пиросульфат натрия или калия или аммония, или надсерноокислый натрий или калий, или аммоний	Тиомочевина	ДМСО	Неионогенные ПАВ
1	20	1	1	1	0,2
2	21	1	1	2	0,3
3	22	1	1,5	3	0,3
4	23	2	2	4	0,4
5	24	2	2	5	0,5
6	25	2	2,5	6	0,5
7	26	3	2,5	7	0,6
8	27	3	3	8	0,7
9	27	3,5	3	9	0,7
10	28	3	4	10	0,8
11	28	3	4	11	0,9
12	28	3	4	12	1
13	29	4	4,5	13	1
14	30	5	5	15	1,2
15	35	6	5	20	1,5

Результаты проведенных экспериментов по изучению эффективности работы растворов с различным соотношением компонентов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Оценка эффективности работы смеси для удаления накипи.

Номер образца	Время растворения 90% накипи, мин.	Полнота перевода железно-кислых отложений в растворимые вещества, %	Полнота удаления органических составляющих отложений, %	Степень защиты от коррозии, %
1	260	84	56	89
2	260	84	56	90
3	265	85	58	92
4	265	88	59	92
5	265	89	63	93
6	240	91	63	93
7	240	93	69	95
8	240	94	73	95
9	240	94	75	98
10	240	97	79	98
11	240	97	83	98
12	240	97	86	98
13	240	97	89	98
14	235	98	89	98
15	235	98	89	98

Как видно из сравнения данных (табл. 1 и 2), время растворения накипи и удаление механических примесей уменьшается при переходе от смеси 1 к смеси 15, что, возможно, обусловлено увеличением содержания соляной кислоты в растворе. При этом целесообразно использовать раствор, содержащий не менее 25 мас. % соляной кислоты. Использование других кислот не рекомендуется вследствие засорения внутренней поверхности труб продуктами химических реакций (труднорастворимых солей). Полнота перевода железнокислых отложений в растворимые вещества также увеличивается при изменении содержания HCl в растворе, что обусловлено химическими свойствами соляной кислоты. Оптимальной является концентрация кислоты в растворе, которая находится в пределах: 28-35 масс. % от общей массы раствора.

Полнота удаления органических составляющих отложений изменяется в широких пределах. Хорошие результаты показывают смеси 13-15, что обусловлено увеличением содержания ДМСО и хлороводородной кислоты в растворе.

Степень защиты от коррозии для представленных образцов изменяется в довольно узких пределах. Однако лучшие результаты наблюдаются для смесей под номерами 9-15.

Таким образом, наиболее оптимальными являются приведенные в примерах 13-15 концентрации компонентов состава в мас. %: соляная кислота 20-35, пиросульфат натрия, или калия, или аммония, или надсернокислый натрий, или калий, или аммоний 4-6; тиомочевина 3,5-5; неионогенное ПАВ 1,0-1,5; ДМСО 10,0-15,0 и вода - остальное.

В таблице 3 представлены результаты исследований эффективности удаления накипи в зависимости от температуры состава для удаления накипи. Наиболее приемлемые результаты показали опыты при температуре 50-60°C, дальнейшее увеличение температуры не приводит к изменениям результатов исследуемых параметров.

Таблица 3.

Температура состава для удаления накипи, °С	Время растворения накипи (90% по массе), мин.	Полнота переведения железно-кислых отложений в растворимые вещества, %	Полнота удаления органических составляющих отложений, %
20	580	80	90
30	560	82	92
40	480	86	92
45	400	89	93
50	270	93	93
55	250	94	94
60	245	94	90
70	245	94	76

Снижение полноты удаления органических составляющих отложений при достижении температуры выше 60°C, возможно, обусловлено ускорением испарения диметилсульфоксида как основного компонента для удаления органических загрязнителей. Таким образом, оптимальной температурой для проведения процесса очистки является 60°C, при четырехчасовой циркуляции раствора.

В зависимости от уровня загрязненности различными отложениями индикатором для необходимости обновления раствора для удаления накипи является показатель pH раствора. Во время промывки pH раствора изменяется вследствие протекания реакции кислоты и отложений и как результат снижения концентрации хлороводородной кислоты в растворе. Эффективность работы смеси падает. На фиг. 1 представлена зависимость эффективности работы раствора от значения pH.

Таким образом, при промывке системы необходимо контролировать значение pH раствора, которое не должно подниматься выше значения pH 4, и при необходимости обновлять раствор для эффективной работы раствора для удаления накипи и загрязнений с внутренних поверхностей труб.

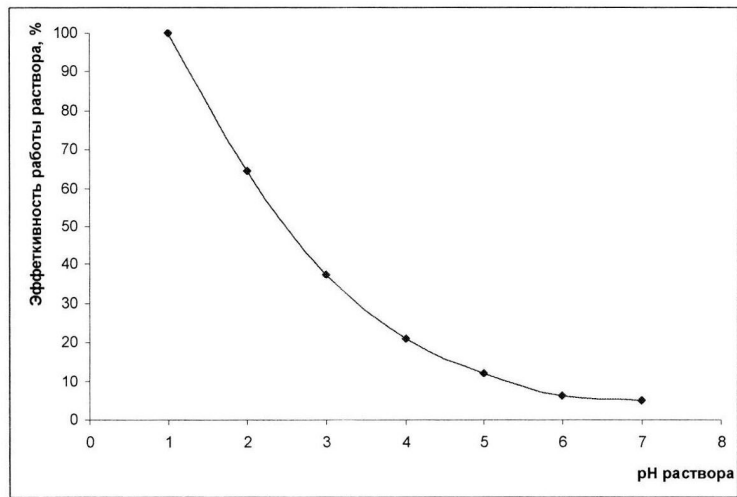
Далее нами были приготовлены растворы с различными представителями неионогенных поверхностно активных веществ (ПАВ). Одной из самых многочисленных групп неионогенных ПАВ являются полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов. На фиг. 2 представлены результаты оценки возможности использования различных представителей неионогенных ПАВ. Наилучший результат очистки от накипи показал неионогенный ПАВ-TWEEN 60.

Формула изобретения

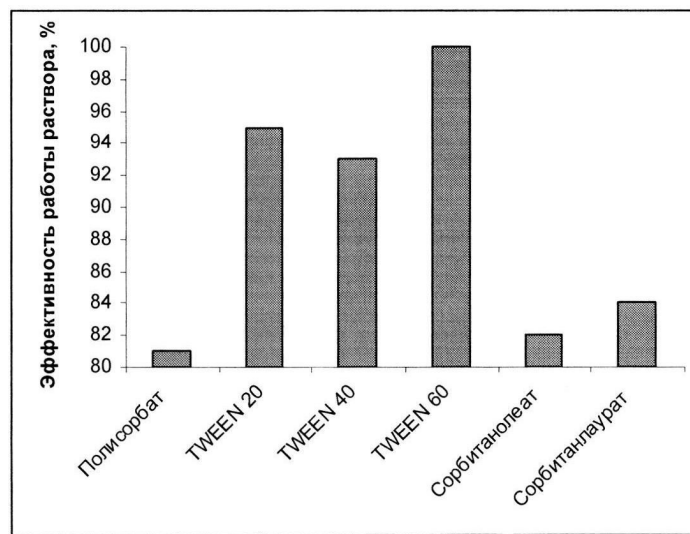
Состав для удаления накипи, содержащий соляную кислоту, пиросульфат натрия, или калия, или аммония или надсернокислый натрий, или калий, или аммоний, неионогенное поверхностно-активное вещество, отличающийся тем, что дополнительно

содержит тиомочевину и диметилсульфоксид при следующем содержании компонентов, мас. %:

	Соляная кислота	20,0-35,0
5	Пиросульфат натрия, или калия, или аммония или надсернокислый натрий, или калий, или аммоний	4,0-6,0
	Неионогенный ПАВ	1,0-1,5
	Тиомочевина	3,5-5,0
	Диметилсульфоксид (ДМСО)	10,0-15,0
	Вода	Остальное
10		
15		
20		
25		
30		
35		
40		
45		



Фиг.1



Фиг.2