



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.



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, pH 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 $\lambda=425$ 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.

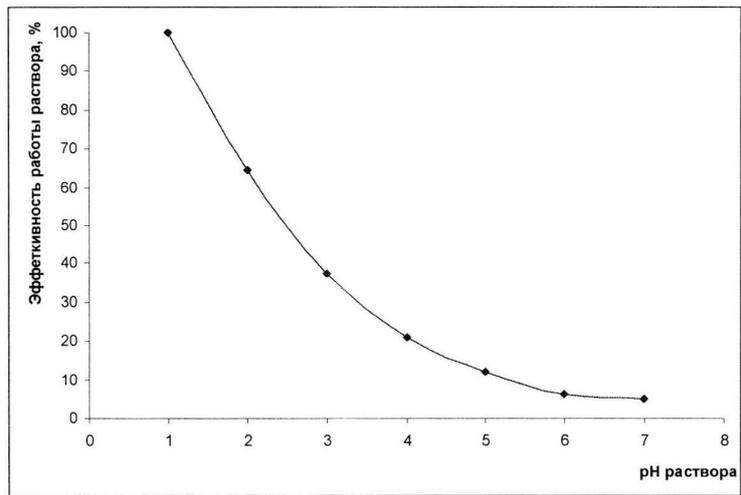
Далее нами были приготовлены растворы с различными представителями неионогенных поверхностно активных веществ (ПАВ). Одной из самых многочисленных групп неионогенных ПАВ являются полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов. На фиг. 2 представлены результаты оценки возможности использования различных представителей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

Формула изобретения

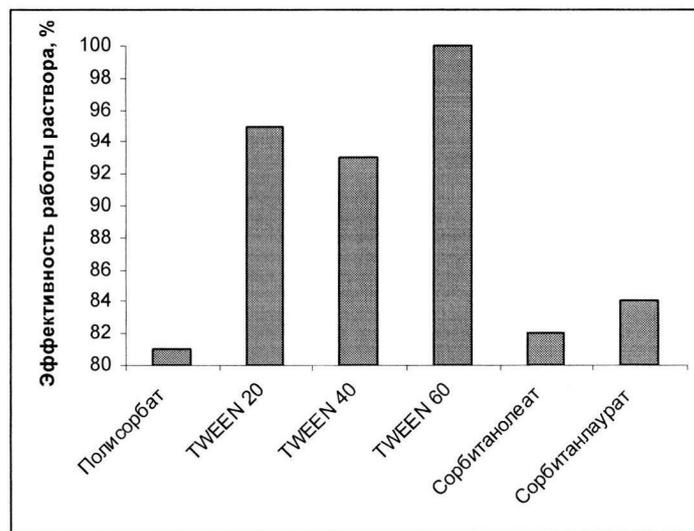
Состав для удаления накипи, содержащий соляную кислоту, пиросульфат натрия, или калия, или аммония или надсерноокислый натрий, или калий, или аммоний, неионогенное поверхностно-активное вещество, отличающийся тем, что дополнительно

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