



(51) МПК
C11D 7/08 (2006.01)
C11D 7/36 (2006.01)
C23G 1/08 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012127150/04, 29.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 29.06.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.06.2012

(45) Опубликовано: 10.12.2013 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2011948 C1, 30.04.1994. SU 1836416 A3, 23.08.1993. SU 626116 A1, 30.09.1978. JP 05-186889, 27.07.1993. JP 9169998 A, 30.06.1997. RU 2386729 C2, 20.04.2010.

Адрес для переписки:

107023, Москва, ул. Б.Семеновская, 38,
 Университет машиностроения, ОИПС

(72) Автор(ы):

Забенькина Екатерина Олеговна (RU),
 Панкратов Дмитрий Васильевич (RU),
 Горичев Игорь Георгиевич (RU),
 Артамонова Инна Викторовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 профессионального образования
 "Московский государственный
 машиностроительный университет
 (МАМИ)" (RU)

**(54) СРЕДСТВО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ С МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ
 КОРРОЗИОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химической обработки металлов, точнее к средствам для удаления коррозионных отложений на основе оксидов и гидроксидов железа различного происхождения с металлических поверхностей, в частности таких как углеродистая сталь, и предназначено, преимущественно, для использования в качестве промывочных композиций при эксплуатации теплоэнергетического оборудования. Описано средство, представляющее собой раствор 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты

(ОЭДФ) с щавелевой кислотой, содержащий этиленгликоль, а в качестве окислителя хлороводородную кислоту, при следующем соотношении ингредиентов, в г/л: этиленгликоль - 90-150, хлороводородная кислота - 15-25, ОЭДФ - 10-15, щавелевая кислота - 15-25 и вода - остальное. Технический результат - полное и достаточно быстрое удаление коррозионных отложений, сохранение всех физико-химических параметров очищаемой поверхности без растравливания и потери основного конструкционного материала. 4 пр.

RU 2 500 795 C1

RU 2 500 795 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C11D 7/08 (2006.01)
C11D 7/36 (2006.01)
C23G 1/08 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012127150/04, 29.06.2012**

(24) Effective date for property rights:
29.06.2012

Priority:

(22) Date of filing: **29.06.2012**

(45) Date of publication: **10.12.2013 Bull. 34**

Mail address:

**107023, Moskva, ul. B.Semenovskaja, 38,
Universitet mashinostroenija, OIPS**

(72) Inventor(s):

**Zaben'kina Ekaterina Olegovna (RU),
Pankratov Dmitrij Vasil'evich (RU),
Gorichev Igor' Georgievich (RU),
Artamonova Inna Viktorovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Moskovskij
gosudarstvennyj mashinostroitel'nyj universitet
(MAMI)" (RU)**

(54) AGENT FOR CHEMICAL REMOVAL OF CORROSION DEPOSITS FROM METAL SURFACES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is an agent which is a solution of 1-hydroxyethylenediphosphonic acid with oxalic acid, which contains ethylene glycol and hydrochloric acid as an oxidant, with the following ratio of ingredients, g/l: ethylene glycol - 90-150, hydrochloric acid - 15-25, 1-hydroxyethylenediphosphonic acid - 10-15, oxalic acid - 15-25 and water - the balance.

diphosphonic acid - 10-15, oxalic acid - 15-25 and water - the balance.

EFFECT: complete and sufficiently rapid removal of corrosion deposits, maintaining all physical and chemical properties of the cleaned surface without etching and loss of the basic structural material.

1 cl, 4 ex

Изобретение относится к области химической обработки металлов, точнее к средствам для удаления коррозионных отложений на основе оксидов и гидроксидов железа различного происхождения с металлических поверхностей, в частности, таких как углеродистая сталь, и предназначено, преимущественно, для использования в качестве промывочных композиций при эксплуатации теплоэнергетического оборудования.

Известно средство для удаления оксидного слоя с поверхности нержавеющей стали в виде пасты, геля или раствора на основе азотной кислоты, содержащее мочевины, серную и фтористоводородную кислоты и загуститель (RU 2259422, 2005 г.). Недостаток такого средства заключается в высокой концентрации применяемых кислот, что приводит к перетравливанию очищаемой поверхности, влечет за собой износ и потери основного конструкционного материала, отрицательно сказывается на экологичности процесса очистки.

Эти же недостатки присущи и другому известному из описания к заявке WO 2206042316, 2005 г. химическому реагенту для очистки и обезжиривания поверхности на основе 2-этилгексилового эфира с добавками различной органической природы.

Из проанализированного уровня техники можно сделать вывод, что наиболее распространенное применение имеют средства химической очистки металлических поверхностей от коррозионных отложений, содержащие в своей основе наряду с другими составляющими комплексоны ЭДТА и/или ОЭДФ и серную кислоту в более низкой концентрации.

Так известно средство для травления окалины (RU 2386729, 2010 г.) в виде водного раствора представляющего собой протонированный комплекс (Fe(II) с ЭДТА или ОЭДФ) состава $FeHY^-$ в концентрации от 0,01 до 0,1 моль/л, содержащего в композиции ЭДТА (ОЭДФ) в пределах концентрации от 0,002 до 0,005 моль/л, и серную кислоту в качестве окислителя в концентрации 1-2 г/л. Это средство, в отличие от предыдущих аналогов, позволяет избежать перетравливания очищаемой поверхности и, при этом, обеспечивает эффективность удаления коррозионных отложений, однако, из-за использования неустойчивого в атмосфере кислорода комплекса $FeHY^-$, применим только для закрытых систем, в которых он сохраняется или требует применения восстановителя, например гидразина или гидроксиламина. К тому же использование серной кислоты несколько снижает экологичность процесса.

Эти недостатки устранены в известном из патента RU 2162487, 2001 г., средстве для одновременного травления и фосфатирования углеродистых сталей в виде водного раствора, главной составляющей которого является хлорное железо и которое содержит фосфатосодержащий компонент и вместо серной - соляную кислоту. Недостаток данной композиции, заключается в создании сильноокислой среды из-за образующихся гидролизных форм хлорного железа, что создает агрессивную среду, отрицательно воздействующую на физико-химические параметры очищаемой поверхности и приводит к перетравливанию и потерям основного конструкционного материала.

Наиболее близким аналогом (прототипом) предлагаемого изобретения является средство для химической очистки с металлических поверхностей коррозионных отложений (RU 2011948, 1994 г) в виде раствора 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) с щавелевой кислотой, содержащего перекись водорода в качестве окислителя.

В прототипе концентрация компонентов устанавливается в зависимости от текущих условий очистки в пересчете на конкретный объем промывки, и к его недостаткам

следует отнести использование дорогостоящего реагента перекиси водорода, которая не способствует образованию автокаталитических комплексонатных форм, ускоряющих химический процесс снятия отложений, а окисляет их и снижает эффективность композиции.

Задача, решаемая изобретением, направлена на создание эффективного и экономически рентабельного средства очистки коррозионных отложений с металлических поверхностей, обеспечивающего высокое качества поверхности с минимальными потерями металла.

Технический результат, получаемый при реализации изобретения, состоит в создании шадящих физико-химических параметров заявляемой композиции без снижения его эффективности по удалению отложений, на основе выявленного синергетического ускоряющего эффекта и сохранение в неизменном состоянии очищаемой поверхности, за счет фосфатирования, предупреждающего процессы растворения основного конструкционного материала.

Технический результат достигается тем, что средство для химической очистки с металлических поверхностей коррозионных отложений на основе оксидов и гидроксидов железа различного происхождения в виде раствора 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) с щавелевой кислотой, содержащего окислитель, согласно изобретению содержит также этиленгликоль и в качестве окислителя хлороводородную кислоту, при следующем соотношении компонентов, в г/л

этиленгликоль	90-150
хлороводородная кислота	15-25
1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ)	10-15
щавелевая кислота	15-25
Вода	остальное

В предлагаемом средстве ОЭДФ и щавелевая кислота играют роль комплексообразующих агентов, продукты растворения оксидов железа способны образовывать с ОЭДФ хелатные комплексы, обладающие восстановительными свойствами и автокаталитическим эффектом при растворении коррозионных отложений. Предлагаемым соотношением ингредиентов обеспечивается синергетический эффект влияния ОЭДФ и щавелевой кислоты на процесс растворения отложений.

Этиленгликоль, присутствующий в составе, действует, во-первых, как ускоряющая добавка-восстановитель, а во-вторых, как ПАВ, уменьшая поверхностное натяжение, следовательно, наличие поверхностно-активных свойств этиленгликоля позволяет повысить эффективность процесса очистки без необходимости дополнительных мер, например, без необходимости принудительного, зачастую интенсивного, перемешивания.

Соляная кислота в отличие от серной обладает дополнительным ускоряющим воздействием за счет хлорид-ионов.

Щавелевая кислота совместно с комплексом дает больший эффект по сравнению с действием каждого реагента по отдельности. Стабилизация комплексов железа с ОЭДФ в присутствии щавелевой кислоты, за счет восстановления, не дает быстро окисляться ионам железа 3.

Таким образом, скорость растворения достигаемая при использовании предлагаемой композиции выше, чем в аналогах благодаря достигаемому

синергетическому эффекту, смысл которого заключается в совместном ускорении процесса растворения комплексонатными формами, а также восстановительным действием щавелевой кислоты.

5 Полученные результаты проведенных экспериментов позволяют связать максимум скорости растворения с распределением ионов $FeHL^-$ в растворе и доказывают, что максимум зависимости W от pH связан с адсорбцией ионов $FeHL^-$ и H^+ , а не H^+ с $H3L^-$, что позволяет предсказать уменьшение скорости растворения с ростом концентрации $H3L^-$ при $FeHL^-=const$.

10 При использовании предлагаемого средства наряду с удалением оксидных и гидроксидных отложений происходит и фосфатирование поверхности при участии ОЭДФ, которая играет роль ингибитора кислотной коррозии и защищает поверхность изделия от перетравливания.

15 Сущность предлагаемого изобретения поясняется следующими примерами (концентрации, г/л)

Пример 1

этиленгликоль	240
хлороводородная кислота	24
20 ОЭДФ	12
щавелевая кислота	24
вода	остальное

25 При увеличении концентрации этиленгликоля выше 150 г/л снижается скорость растворения оксидных и гидроксидных отложений.

Пример 2

этиленгликоль	140
хлороводородная кислота	50
30 ОЭДФ	12
щавелевая кислота	24
вода	остальное

35 При увеличении концентрации хлороводородной кислоты увеличивается риск растравливания поверхности металлических изделий и снижается эффективность действия ОЭДФ.

Пример 3

этиленгликоль	140
хлороводородная кислота	24
40 ОЭДФ	24
щавелевая кислота	24
вода	остальное

45 При содержании ОЭДФ выше 15 г/л снижается скорость растворения коррозионных отложений.

Пример 4

этиленгликоль	140
хлороводородная кислота	24
50 ОЭДФ	12
щавелевая кислота	24
вода	остальное

При данном соотношении компонентов достигается оптимальный эффект, максимальная интенсивность очистки коррозионных отложений без деградации металла

Предлагаемое средство обладает следующими преимуществами:

- полное и достаточно быстрое удаление коррозионных отложений осуществляется эффективно при температуре ниже, чем предлагаемой многими композициями, решающими аналогичные задачи;
- обеспечение защиты поверхности металла от перетравливания при использовании комплексообразователей, обладающих восстановительными свойствами, и фосфорсодержащего комплексона, обладающего фосфатирующим действием на металлическую поверхность;
- содержит недорогие, коммерчески доступные компоненты, производимые на территории РФ, продукты снятия коррозии не несут биологической опасности и риска загрязнения окружающей среды;
- отсутствует вероятность перетравливания очищаемой поверхности, в отличие от аналогов, где используются агрессивные среды в высоких концентрациях, и/или дорогостоящие препараты окислительной природы, которые снижают эффективность поддержания восстановленных форм;
- композиция щадяще действует на очищаемую поверхность, следовательно обеспечивается сохранение всех физико-химических параметров очищаемой поверхности, без растравливания и потери основного конструкционного материала.

Формула изобретения

Средство для химической очистки с металлических поверхностей коррозионных отложений на основе оксидов и гидроксидов железа различного происхождения в виде раствора 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) с щавелевой кислотой, содержащего окислитель, отличающееся тем, что оно содержит также этиленгликоль и в качестве окислителя хлороводородную кислоту при следующем соотношении ингредиентов, г/л:

этиленгликоль	90-150
хлороводородная кислота	15-25
ОЭДФ	10-15
щавелевая кислота	15-25
вода	остальное