

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046856**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.04.26

(51) Int. Cl. **B08B 9/032** (2006.01)

(21) Номер заявки
202392082

(22) Дата подачи заявки
2021.02.03

(54) **СПОСОБ ОЧИСТКИ ОБОРУДОВАНИЯ С ПОЛЫМ ГЕРМЕТИЧНЫМ КОНТУРОМ И ОПОЛАСКИВАЮЩИЙ РАСТВОР ДЛЯ ВАРИАНТА ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ**

(43) **2023.10.11**

(56) US-B1-6454871
US-A1-2014083462
FR-A1-2824753

(86) **PCT/IB2021/000107**

(87) **WO 2022/167830 2022.08.11**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АНГАРА ГЛОБАЛ ЛТД (GB)

(72) Изобретатель:
**Старостин Геннадий Сергеевич,
Родин Илья Юрьевич (RU)**

(74) Представитель:
Котлов Д.В., Яшмолкина М.Л. (RU)

(57) Изобретение относится к способу очистки оборудования с полым герметичным контуром и может быть использовано в промышленности для очистки оборудования от солевых и нефтяных отложений, в том числе асфальто-парафиновых, смолистых отложений и биологических отложений. Заявляемый способ очистки внутренней поверхности оборудования с полым герметичным контуром заключается в прокачке моющего раствора через внутреннюю полость указанного контура с нестационарным режимом течения, создаваемым локальными остановками потока моющего раствора в момент образования кислорода или диоксида углерода, характеризующийся интенсивностью, при которой давление в газовом пузыре при его образовании превышает давление моющего раствора, а именно, когда пузырь растет. Вариант осуществления заявляемого способа позволяет при сохранении эффективности очистки значительно упростить его реализацию и еще больше расширить область использования.

046856
B1

046856
B1

Область, к которой относится изобретение

Изобретение относится к способу очистки оборудования с полым герметичным контуром и может быть использовано в промышленности для очистки оборудования от солевых и оксидных отложений, отложений нефтяного происхождения, в том числе асфальтовых, смолопарафиновых и биологических отложений.

Предшествующий уровень техники

Известен способ очистки полых изделий, заключающийся в прокачке жидкости с нестационарным режимом течения через полость оборудования. При этом нестационарный режим течения создают путем периодического изменения расхода жидкости от нуля до значения, определяемого давлением жидкости, не превышающим рабочее давление очищаемого изделия, путем поочередного перераспределения потока жидкости между двумя очищаемыми изделиями (RU 2552450, ООО "РИИТ" (RIIT LLC), опубликовано 10.06.2015). Способ недостаточно удобен для осуществления, так как для очистки необходимо иметь два одинаковых очищаемых изделия, что вызывает определенные технические проблемы при выполнении очистки на промышленных объектах.

Известен способ очистки полых изделий, заключающийся в том, что через полость изделия прокачивается жидкость с заданным расходом и созданием гидродинамических эффектов путем резкого торможения потока. Гидродинамический эффект создается за счет введения в изделие входящего потока жидкости, большего или равного первичному расходу, и замедления его в полости изделия до исходной величины. Недостатком этого способа является необходимость использования сложного специального устройства, обеспечивающего процесс введения входящего потока и очистки (RU 2211099, Омский научно-исследовательский институт приборостроения (Omsk Research Institute of Engineering Technology), опубликован 27.08.2003 г.).

Кроме того, известны такие способы интенсификации процесса очистки, как гидроударный, газожидкостный, ультразвуковой, гидрокавитационный и др. (В.М. Сапожников (V.M. Sapozhnikov). Монтаж и испытание гидравлических и пневматических систем самолетов. - М.: Машиностроение, 1979, с. 95-99). Общим их недостатком является сложность выполнения, ограниченность области применения, зависящая от прочностных и геометрических параметров очищаемого изделия и состава, количества и характера загрязнений внутренних полостей.

Сущность изобретения

Общая цель изобретения состоит в том, чтобы предложить способ очистки оборудования с полым контуром, загрязненного отложениями органического, солевого или оксидного происхождения.

Общий технический результат изобретения заключается в упрощении реализации способа при сохранении эффективности очистки вышеуказанного оборудования.

Поставленная задача и требуемый технический результат достигаются за счет создания нестационарного режима течения моющего раствора путем дозирования в раствор реагентов, вызывающих газообразование в растворе. Новый способ очистки внутренней поверхности оборудования с полым герметичным контуром заключается в прокачке моющего раствора через внутреннюю полость с нестационарным режимом течения, создаваемым локальными остановками потока моющего раствора в момент образования кислорода или диоксида углерода, характеризующийся интенсивностью, при которой давление в газовом пузыре при его образовании превышает давление моющего раствора, а именно, когда пузырь растет.

По одному из вариантов образование кислорода происходит за счет дозированного добавления пероксида водорода в моющий раствор в концентрации от 0,5 до 38% (по массе). Раствор пероксида водорода подается порциями от 2 до 100 литров в зависимости от вместимости внутренней промываемой полости оборудования.

По другому варианту осуществления изобретения образование диоксида углерода происходит путем дозированного добавления по крайней мере одной соли угольной кислоты в твердом виде или в виде раствора или суспензии с концентрацией от 1 до 20% с последующим добавлением органической или неорганической кислоты или смеси кислот с концентрацией от 1 до 40%. При этом в качестве соли угольной кислоты используют карбонат или бикарбонат натрия, калия, аммония или другого щелочного или щелочноземельного металла. В качестве неорганической кислоты используют, например, хлористоводородную, серную, азотную, фосфорную кислоты. В качестве органической кислоты используют, например, муравьиную, щавелевую, сульфаминовую и метансульфоновую кислоты.

Согласно изобретению в качестве моющего раствора используют, например, воду, раствор или эмульсию кислот, щелочей, солей, органических растворителей, комплексных соединений, поверхностно-активных веществ (ПАВ) или любую их комбинацию.

Поставленная задача и требуемый технический результат достигаются также за счет сочетания нестационарного течения жидкости с химическим действием моющего раствора, содержащего компоненты для растворения отложений в зависимости от их (отложений) химического состава.

Суть заявляемой технологии очистки заключается в каталитическом разложении пероксида водорода (по первому варианту) или образовании диоксида углерода (по второму варианту) в объеме моющего раствора. Под моющим раствором следует понимать любой жидкий состав, используемый для промывки

оборудования с полым контуром, который в рамках данного изобретения является средой для реакций в газовой фазе. В простейшем случае это может быть просто вода, но может быть и раствор или эмульсия кислот, щелочей, солей, органических растворителей, комплексных соединений, ПАВ и т.п. Конкретный состав определяется исходя из характера отложений и типа конструкционного материала контура. Ионы тяжелых металлов, йодид-ионы, мелкодисперсный диоксид марганца, в том числе получаемый при приготовлении моющего раствора, катализа и другие ионы и соединения, известные своим каталитическим действием, например специально введенные в моющий раствор и образующиеся при промывке в растворе при растворении отложений могут выступать катализаторами разложения пероксида водорода. Газообразный кислород, выделяющийся при каталитическом разложении пероксида водорода, или газообразный углекислый газ, выделяющийся в результате попеременного дозирования двух реагентов (солей угольной кислоты и кислоты), образуют области с нестационарным режимом течения из-за резкого увеличения объема газа внутри промываемого контура. Резкое увеличение объема газа в замкнутом пространстве приводит к локальному повышению давления, что приводит к увеличению расхода раствора в направлении течения и возникновению встречного течения. Таким образом, в потоке раствора спонтанно выделяются зоны без движения на небольшие промежутки времени, что эквивалентно кратковременному прерыванию потока. Из-за продолжающегося возникновения зон газообразования (разложения пероксида водорода или выделения диоксида углерода) и, как следствие, создания кратковременных остановок потока, стационарный поток в замкнутом контуре не успевает установиться. Нестационарный поток является движущей силой отделения отложений с поверхности оборудования. Течение жидкости характеризуется как нестационарное, если его гидродинамические показатели изменяются во времени в пределах всего объема, занимаемого жидкостью, или какой-либо его части. Подача концентрированного пероксида водорода или соли угольной кислоты порциями осуществляется в начале контура. В результате в моющем растворе образуются зоны повышенной концентрации этих реагентов. Изначально эти зоны не являются источниками формирования нестационарного течения, т.к. скорость выделения кислорода или диоксида углерода соответственно недостаточны для достижения такого давления в пузырях газа, которое могло бы остановить движущийся поток. По мере протекания реакции температура внутри зоны повышенной концентрации растет, а скорость газообразования увеличивается, что приводит к резкому увеличению объема и давления газа и, как следствие, к временной остановке течения. Скорость увеличения объема газа зависит от давления моющего раствора и скорости реакции газообразования, которая, в свою очередь, зависит от температуры. В связи с этим локальная остановка потока моющего раствора происходит в момент, когда давление в газовом пузыре превышает давление моющего раствора.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 приведен чертеж установки "Альфа Контур" (Alpha Contour) по примеру 1. Установка, соединенная с теплообменником, состоит из буферной емкости, модуля электронасосов, фильтрующего модуля и насоса подачи реагента, соединенных гибкими шлангами. На входном и выходном трубопроводах установлены манометры для измерения перепада давления в промываемом теплообменнике.

Подробное описание изобретения

Как было сказано выше, суть заявляемой технологии заключается в создании нестационарного течения жидкости за счет инициирования реакция газообразования в моющем растворе путем дозированной подачи в него химических реагентов.

В первом изменении в качестве дозируемого реагента используют пероксид водорода в концентрации от 0,5 до 38% (по массе) в зависимости от типа оборудования и степени его загрязнения. Пероксид водорода подается в промываемый контур порциями от 2 до 100 литров, в зависимости от вместимости оборудования что обеспечивает газообразование в растворе за счет реакции каталитического разложения.

Диапазон концентраций пероксида водорода, устанавливаемый в результате дозирования в моющий раствор, составляет 0,5-15%. Концентрация пероксида водорода ниже 0,5% не представляется достаточно эффективной для удаления отложений; при концентрациях выше 15% значительно возрастает риск чрезмерно бурного разложения пероксида водорода с выбросом моющего раствора из контура и риск деформации или разрушения промываемого оборудования. Максимальная концентрация пероксида водорода, образующаяся в моющем растворе, зависит от степени загрязнения оборудования, возможных значений рабочего давления, а также от материала конструкции оборудования. Диапазон концентраций пероксида водорода, добавляемой дозируемо в моющий раствор в качестве реагента, вызывающего реакцию газообразования, составляет 0,5-38%. В то же время дозированное добавление раствора пероксида водорода с концентрацией ниже 0,5% неэффективно, а использование пероксида водорода с концентрацией выше 38% не рекомендуется из соображений безопасности.

Преимущество описанного способа состоит в том, что для его осуществления требуется только один реагент. Недостатком первого изменения является коррозионное воздействие моющего раствора на металлические поверхности, в случае наличия в составе моющего раствора сильных кислот.

Во втором варианте используются два реагента, дозируемые попеременно. Первый реагент представляет собой соль или смесь солей угольной кислоты (карбонат натрия, гидрокарбонат натрия, карбонат калия, карбонат аммония, гидрокарбонат аммония, карбонат кальция, карбонат магния), дозируемые

в твердом виде или в виде раствора/суспензии с концентрацией от 1 до 20%. При этом концентрацию соли угольной кислоты в моющем растворе устанавливают в пределах от 1 до 10%. После подачи и насыщения моющего раствора солью угольной кислоты подают второй реагент - хлористоводородную или другую кислоту или смесь кислот, вытесняющих углекислый газ из карбоната натрия (в том числе серную, фосфорную, азотную, уксусную, щавелевую, муравьиную, сульфаминовую, метансульфоновую и др.) с концентрацией от 1 до 40%. В результате реакции образуется углекислый газ, выделение которого обеспечивает нестационарное течение жидкости. Подача кислоты осуществляется для достижения заданного pH моющего раствора, который может лежать в диапазоне от 1 до 9 единиц pH. К достоинствам этого способа можно отнести инертность образующегося оксида углерода.

Для обоснования количественного состава реагентов, а также для сравнения двух растворов для очистки от отложений металлических поверхностей оборудования были приготовлены образцы дозируемых растворов (см. табл. 1), которые были испытаны для оценки эффективности очистки. При этом в качестве моющего раствора использовали 0,5%-ный раствор неионогенного ПАВ (в случае введения пероксида водорода дополнительно 0,05% йодида калия), использовали фрагменты трубок (диаметр 38 мм, длина 90 см) от реального трубчатого теплообменника и трубы в качестве контуров для промывки, загрязненные асфальто-смоло-парафиновыми отложениями. С помощью гибких шлангов воздухопроводы были соединены с циркуляционным и дозирующим насосами, а также буферной емкостью вместимостью 20 литров. Эффективность очистки оценивали по изменению массы воздухопровода до и после очистки по отношению к общей массе отложений в трубе.

Таблица 1

Компонент	Количество дозируемого раствора и содержание в нем компонентов														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
H ₂ O ₂	0,5	1	5	10	20	38									
Na ₂ CO ₃							5	5	10	10	10	10	10	10	20
HCl							5	10	1	5	10	37			5
HCOOH													5	40	

Вышеуказанные растворы были получены растворением или разбавлением концентрированных компонентов до концентрации, указанной в табл. 1.

Полученные растворы дозированно добавляли в промываемый контур следующим образом: одной порцией вводили пероксид водорода, а в случае использования двух реагентов сначала подавали раствор, содержащий карбонат натрия, затем через 5 мин подавали раствор кислоты. Каждый реагент подавался однократно, после чего моющий раствор циркулировал в течение 15 мин. После этого оценивали эффективность очистки. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Номер раствора	Моющий раствор без реагентов															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Эффективность очистки	2	4	15	35	65	95	100	40	60	10	65	95	100	50	90	70

В случае пероксида водорода повышение эффективности очистки связано с увеличением скорости газообразования и температуры моющего раствора, что приводит к использованию исходно более концентрированных растворов (1-6).

Такие же результаты получены при использовании карбоната натрия и угольной/муравьиной кислот (7-15).

Ниже приведены примеры конкретной реализации способа.

Пример № 1 конкретной реализации способа. Способ реализован при очистке пластинчатого теплообменника Альфа Лаваль Comrabloc CP75 от асфальто-парафиновых отложений, образующихся при нагреве сырой нефти (холодная сторона) кубовым остатком атмосферной перегонки (горячая сторона). Теплообменник изготовлен из нержавеющей стали AISI 316L, имеет установочные размеры 1240×1240×3600 мм, размер пластин 1200×1200 мм, рабочее давление контуров до 32 бар, вместимость каждого контура 2,24 м³. В качестве оборудования для циркуляции моющего раствора использовалось AlfaContour (см. чертеж), состоящее из модуля электронасосов производительностью 100 м³/ч, максимальным давлением 0,32 МПа, буферной емкости вместимостью 0,8 м³, фильтрующий модуль и насос для подачи реагента, который при введении в моющий раствор вызывает реакцию газообразования. В качестве моющего раствора использовали 4%-ный щелочной раствор анионных и неионогенных ПАВ, содержащий 10% этилцеллозольва, а в качестве реагента, вызывающего реакцию газообразования, использовали пероксид водорода. Пероксид водорода вводили в поток моющего раствора непосредственно

перед теплообменником 3 порциями по 60 л (из расчета 2% концентрации пероксида водорода в моющем растворе). Полноту разложения пероксида водорода оценивали визуально по выделению пузырьков кислорода в буферной емкости. Температура моющего раствора в буферной емкости при очистке не превышала 30°C. Качество очистки оценивали по изменению перепада давления между входом и выходом теплообменника, при этом заданный перепад давления сравнивали с паспортным значением для нового теплообменника (при номинальном расходе 100 м³/час по контуру.) Установлено, что общее время очистки каждого контура теплообменника составило 9 ч (при этом после введения 3-й порции пероксида водорода существенного изменения перепада давления не наблюдалось, что свидетельствует о достаточности введения 2 порций пероксида водорода, и фактическое время очистки - 6 ч). Монтажный чертеж AlfaContour показан на фиг. 1.

Пример № 2 конкретной реализации способа. Способ реализован при очистке трубного пространства трубчатого теплообменника 1600 ТКВ-0.6-VT1-0/38G-4-2-U от минеральных отложений сульфата кальция. Теплообменник изготовлен из титана, длина трубного пучка 4000 мм, диаметр проходного сечения 38 мм. Вместимость трубопроводного контура составляет 4 м³. Для очистки использовалась установка, аналогичная примеру № 1, дополнительно снабженная рН-метром в выходном патрубке. Для нагрева моющего раствора в кольцевое пространство теплообменника подавался пар. В качестве моющего раствора использовали 5%-ный водный раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты, а в качестве реагентов, вызывающих реакцию газообразования, использовали бикарбонат натрия и ингибированную 10% хлористоводородную кислоту. Бикарбонат натрия вводили в твердой форме в буферную емкость до достижения рН 10 в моющем растворе, выходящем из теплообменника. Хлористоводородная кислота подавалась в теплообменник насосом для подачи реагента. Хлористоводородную кислоту вводили в поток моющего раствора непосредственно перед теплообменником порциями по 20 л с увеличивающимися интервалами от 5 до 15 мин, до достижения рН 4. Качество очистки в ходе процесса оценивали по изменению свободного объема контура труб (по уровню жидкости в буферной емкости) и по окончании процесса с помощью визуального и эндоскопического исследования трубного пучка. Температуру моющего раствора в буферной емкости во время очистки поддерживали в пределах 35-40°C. Установлено, что общее время очистки теплообменника (до прекращения снижения уровня моющего раствора в буферной емкости) составило 6 ч, последующее визуальное и эндоскопическое исследование трубного пучка показало 100% удаление всех отложений.

Вариант осуществления заявляемого способа позволяет при сохранении эффективности очистки значительно упростить его реализацию и еще больше расширить область использования.

Хотя это изобретение подробно описано с примерами изменений, которые кажутся предпочтительными, следует помнить, что эти примеры осуществления на практике приведены только для иллюстрации изобретения. Это описание не следует рассматривать как ограничивающее объем изобретения, поскольку описываемый способ очистки специалистами в области химии и др. может быть изменен с целью адаптации их к конкретным рецептурам растворов или ситуациям без выхода за рамки объема заявляемых пунктов настоящего изобретения. Для специалиста в данной области понятно, что в пределах объема данного изобретения, определенного формулой изобретения, возможны многочисленные изменения и варианты, включая эквивалентные решения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ очистки внутренней поверхности оборудования с полым герметичным контуром путем прокачки через внутреннюю полость указанного контура моющего раствора, в который для образования кислорода осуществляют дозированное добавление раствора пероксида водорода, а для образования диоксида углерода в моющий раствор дозированно добавляют по крайней мере одну соль угольной кислоты щелочного или щелочноземельного металла с последующим дозированным добавлением по крайней мере одной органической или неорганической кислоты, при этом прокачку моющим раствором осуществляют в нестационарном режиме течения моющего раствора, создаваемым локальными остановками потока моющего раствора при превышении давления в газовом пузыре давления моющего раствора, при этом указанное превышение давления в газовом пузыре возникает при увеличении объема и давления газа внутри газового пузыря при образовании кислорода или диоксида углерода.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что раствор пероксида водорода в моющий раствор добавляют в концентрации от 0,5 до 38 мас. %.

3. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что раствор пероксида водорода добавляют порциями по 2-100 л в зависимости от вместимости внутренней промываемой полости оборудования.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что по крайней мере одну соль угольной кислоты в моющий раствор добавляют в твердом виде или в виде раствора или суспензии с концентрацией от 1 до 20%, а по крайней мере одну органическую или неорганическую кислоту добавляют в моющий раствор с концентрацией от 1 до 40%.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве соли угольной кислоты используют карбонат натрия, гидрокарбонат натрия, карбонат калия, карбонат аммония, гидрокарбонат аммония, карбонат кальция, карбонат магния.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве неорганической кислоты используют хлороводородную кислоту, серную кислоту, азотную кислоту или фосфорную кислоту.

7. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве органической кислоты используют муравьиную, щавелевую, сульфаминовую и метансульфоновую кислоты.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве моющего раствора используют по крайней мере один компонент, выбранный из группы: вода, раствор или эмульсия кислот, щелочи, соли, органические растворители, комплексные соединения, поверхностно-активные вещества (ПАВ).

