

UDC 621.036

Methods of Removing Limescale of Compound Composition from the Surface of Heat-Exchange Appliances. Use of Descaling Liquids

¹ Vyacheslav V. Zharkov
² Annaniyaz D. Yagshimuradov

¹ RSU oil and gas named after Gubkin, Turkmenistan

Shota Rustaweli street 6 a, Ashgabat 744013

PhD (Technical), associate professor

E-mail: romans24@rambler.ru

² Turkmen Polytechnical institute, Turkmenistan

Kemine street 57, Ashgabat, 744005

PhD student

Abstract. The article takes a look at methods and descaling liquids used for removing limescale from the surface of heat-exchange appliances. Special attention is given to the use of descaling agents in the production of dairy products at milk factories.

Keywords: sulphate-ions; sea water; composition; solution.

Введение. В настоящее время основным способом очистки теплообменных труб от накипи является кислотная обработка. Самым эффективным реагентом считается 3–5 %-ный раствор ингибированной соляной кислоты, также эффективны 2–3 %-ные растворы моноцитрата аммония; композиция трилона Б с органическими кислотами с суммарной концентрацией компонентов 10–20/кг, адинитовая, лимонная, муравьиновая и другие органические кислоты, реже используют серную кислоту [1, 2].

В настоящее время соляная кислота в Туркменистане является дефицитом, так как она не производится у нас. Кроме этого она в настоящее время дорогая. Была рассмотрена возможность использования для удаления накипи кислых промывных растворов на основе более дешёвых кислот, производимых в Туркменистане.

Материалы и методы. Материалы. Из-за дефицита пресной воды в районах, прилежащих к Каспийскому морю, основой для приготовления промывных растворов должна служить морская вода (содержит сульфат-ионы). При удалении карбонатной накипи с теплообменных аппаратов использование солёной, в частности, морской воды в качестве растворителя в некоторой степени предотвращает образование вторичных сульфатных отложений. Показана целесообразность использования в качестве промывного раствора серной кислоты на морской воде, концентрация кислоты – 1–19 г/л. Методы. Скорость удаления карбонатной накипи зависит от концентрации серной кислоты, при этом увеличение концентрации H_2SO_4 приводит к сокращению длительности процесса, но уменьшение концентрации H_2SO_4 в связи с малой растворяющей способностью раствора требует увеличения длительности процесса, но также и к быстрому образованию труднорастворимого осадка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; уменьшение концентрации H_2SO_4 в связи с малой растворяющей способностью раствора требует увеличение длительности процесса. Длительность процесса при практически реализуемой концентрации серной кислоты (больше 2 %) не превышает несколько секунд [3]. Для удаления отложений сульфата кальция с теплопередающих поверхностей теплообменников предложена циркуляционная промывка 2–25 %-ным раствором

поваренной соли при рН среды 4–7 [4], с последующим введением в раствор осадителей сульфат-ионов (хлорид бария) или ионов кальция (карбонат натрия) [5].

Обсуждение. По физико-химической сущности способ удаления накипи сложного состава с поверхностей теплообменных аппаратов и труб является: карбонатным, силикатным, высокотемпературной производственной окалины, закоксованных отложений органического и неорганического происхождения [8]. Способ состоит в использовании растворов, содержащих серную кислоту (диапазон рекомендуемых концентраций 2,0–5,0 %) и поваренную соль в эквивалентном соотношении, приблизительно равным 1:1. При использовании раствора происходит полное растворение карбонатов щелочноземельных металлов и частичное растворение оксидов железа, меди и других металлов с последующим удалением отслоившихся и размягчённых отложений в виде шлама. Вторичное образование сульфатных отложений не наблюдают, что объясняется эффектом «всасывания» сульфата в присутствии хлорида натрия [7]. Производственные испытания показали высокую эффективность метода при очистке железных труб от накипи, содержащей, в основном, высокотемпературную окалину и небольшое количество кальциево-магниевого отложений. Недостатком этого метода является невозможность использования растворов, содержащих серную кислоту, при очистке от накипи, уже включающей сульфат кальция или содержащей большие количества ионов кальция. В первом случае наличие в растворе значительных количеств сульфат-ионов, вносимых с серной кислотой, препятствует растворению сульфата кальция (пример 1).

Результаты. Пример 1 [8].

Приготовили 5 л раствора на основе морской воды, состава, масс.

% H_2SO_4 2,06, $NaCl$ 2,76. Этим раствором промывали внутреннюю поверхность латунной теплообменной трубки ТЭЦ Туркменбаши длиной 45 см, диаметром 3,3 см, вес накипи 331,3 г. Состав накипи, масс. % Ca^{2+} 18,78; Mg^{2+} 10,63; SO_4^{2-} 24,43; нерастворимый в 5 %-ной соляной кислоте остаток 22,61. Промывка в течение 52 часов не принесла положительного результата. С повышением концентрации кислоты до 3,5 % и поваренной соли до 6% процесс не ускорился. Поверхность трубы очистилась от накипи не полностью, снято 82,6 г накипи или около 24% от исходного количества. В ёмкости с промывочным раствором и на поверхности накипи выпал обильный осадок гипса.

Во втором случае переход в промывной раствор большого количества ионов кальция, в результате растворения карбонатной накипи, вызывает образование осадка гипса на поверхности накипи, что препятствует её дальнейшему растворению (пример 2).

Пример 2 [8].

Приготовили 5 л раствора на основе морской воды, состава, масс.

% H_2SO_4 2,0, $NaCl$ 15,0. Этим раствором промывали внутреннюю поверхность теплообменной трубки ЛАМЖ (ребристой) ТЭЦ Туркменбаши длиной 6,5 см, диаметром 3,4 см, вес накипи 67,3 г. Состав накипи, масс. % Ca^{2+} 26,79; Mg^{2+} 8,31; SO_4^{2-} 2,50; SiO_2 0,85; Cu^{2+} 0,46; нерастворимый в 5 %-ной соляной кислоте остаток 0,53. Для поддержания постоянной концентрации кислоты 1,9–2,1 % в циркулирующий раствор добавляли концентрированную серную кислоту. Поверхность трубы не полностью очищена от накипи, но процесс прекратился. Активизировать процесс повышением концентрации серной кислоты и поваренной соли не удалось. За 14 часов снято 14,06 г или 21,0 % накипи.

В обоих случаях эффект объясняется отрицательным влиянием одноимённого иона SO_4^{2-} на растворимость гипса.

Технический результат – определение состава раствора на основе только местного сырья, эффективного для удаления накипи сложного состава (в основном кальциево-магниевой, карбонатно-сульфатной).

Технический результат достигается использованием для обработки поверхностей циркулирующего раствора, содержащего поваренную соль и азотную кислоту, при температуре 60–70°C. Диапазон рекомендуемых концентраций: 12,0–20,0 % поваренной соли и 0,5–1,0 % азотной кислоты. При использовании предлагаемой композиции происходит растворение гипса раствором поваренной соли, а карбонатов щелочноземельных металлов и частично оксидов металлов – азотной кислотой. Отслоившиеся и размягчённые отложения удаляются в виде шлама.

Физико-химическая сущность процесса растворения гипса раствором поваренной соли заключается в повышении растворимости сульфата кальция в присутствие хорошо растворимой соли – хлорида натрия («всаливания») [8]. В первую очередь на растворимость сульфата кальция оказывает влияние присутствие хорошо растворимой соли хлорида натрия и температура раствора. В растворе хорошо растворимой соли с увеличением её концентрации, растворимость сульфата кальция возрастает, присутствие одноимённого иона снижает его растворимость, а наличие в растворе иона магния, склонного к комплексообразованию с сульфат-ионом, способствует повышению растворимости сульфата кальция [6]. Повышение температуры до 50°C увеличивает его растворимость, при дальнейшем росте температуры растворимость сульфата кальция уменьшается [10]. С ростом температуры также ускоряется диффузия растворенного сульфата кальция с поверхности накипи в раствор.

Процесс осуществляется следующим образом. Через теплообменник, с помощью насоса, циркулирует раствор, содержащий поваренную соль и азотную кислоту. Периодически, по мере снижения концентрации кислоты до минимальной (0,5 %), в циркулирующий раствор вводят дополнительное количество азотной кислоты. По достижении концентрации ионов кальция и магния (общей жёсткости) в растворе, при котором происходит вторичное образование гипса на поверхности накипи, раствор сбрасывают и заменяют свежим. Максимально возможная концентрация ионов жёсткости в растворе зависит от концентрации в промывном растворе сульфат-ионов и варьирует от 0,4 г-экв/л для растворов на основе морской воды до 1,0 г-экв/л для растворов на основе пресной воды. Циркуляцию раствора осуществляют до равенства концентраций ионов кальция в циркулирующем растворе на входе и выходе из трубы.

Повышение концентрации кислоты с 0,3–0,5 % до 1 % приводит к резкой интенсификации процесса, скорость промывки возрастает в 2 раза. При использовании растворов с меньшей концентрацией поваренной соли (5–10 %) начало образования вторичных гипсовых отложений наблюдается через короткий промежуток времени – 1–2 часа. При температуре ниже 60°C скорость процесса растворения накипи резко снижается.

Недостатком данного способа является то, что данный способ не только очищает от осадков гипса, используя азотную кислоту 0,5–1,0 % и поваренную соль (12–20 %), но и окисляет трубы, тем самым уменьшается долговечность их работы.

Предлагаем более простую, но и эффективную технологию очистки теплообменных труб от накипи с уменьшением себестоимости данной технологии.

С этой целью эффективно можно использовать «обрат», который в молочном производстве является конечным продуктом при производстве молочных продуктов

на молочных заводах, который сбрасывается в канализацию. На данный способ подан, и в настоящее время, рассматривается патент.

Для очистки труб предлагается использовать специальное приспособление, на которое также подан материал на предполагаемое изобретение.

После обработки системы «обратом» необходимо её промыть чистой водой и после этого в течение 10–15 минут промыть также 0,5 %-ным раствором хромника (5 гр. хромника на 1 л воды). Затем ещё раз необходимо промыть водой. Для промывки используется водяной насос.

Выводы. При использовании предлагаемого способа очистки теплообменных аппаратов представляется возможность большой экономии углеводородного сырья (газа, мазута и т.д.)

Примечания:

1. Под редакцией Т.Х. Маргуловой. Химические очистки теплоэнергетического оборудования. М.: Энергия, 1978. 177 с.
2. Богорош А.Т. Вопросы накипеобразования. К.: Высшая школа, 1990.
3. Авторское свидетельство СССР № 700774. 1979.
4. Авторское свидетельство СССР № 1000733. 1983.
5. Авторское свидетельство СССР № 634081. 1978.
6. Агамалиев М.М., Крикун М.М., Нисибов А.Г. Растворимость сульфата кальция в концентратах минерализованных вод // Химия и технология воды. 1993. т. 15. № 1. С. 46–50.
7. Вр. Патент Туркменистана № 493 С//D 3/383; F28 G 9/00(2006.01).
8. Вр. Патент Туркменистана № 218. F 28 G 9/00. А. Нурыев, А. Ходжамамедов, О.А. Гельдыев, А. Айдогдыев, Н.Н. Казанцева, А.С. Эрнепесова, С.А. Ханов, Т.С. Нурыгдыев, И.Г. Гуртлыева. 14.12.1998г.
9. Ксензенко В.И., Кононова Г.Н. Теоретические основы процессов переработки галургического сырья. М.: Химия, 1982. С. 35.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. С. 72–73.

УДК 621.036

Способы и моющие композиции для удаления накипи сложного состава с поверхности теплообменных аппаратов

¹ Вячеслав Васильевич Жарков

² Аннанияз Долханович Ягшимурадов

¹ Филиал Российского государственного университета нефти и газа им. Губкина, Туркменистан

744013, г.Ашгабат, ул. Шота Руставели, 6 а.

кандидат технических наук, доцент.

E-mail: romans24@rambler.ru

²Туркменский политехнический институт

744005, Туркменистан, г. Ашгабат, ул. Кемине, 57

Соискатель

Аннотация. В статье рассматриваются способы и моющие композиции для удаления накипи сложного состава с поверхности теплообменных аппаратов. Уделено внимание использованию конечного продукта при производстве молочных продуктов на молочных заводах.

Ключевые слова: сульфат-ионы; морская вода; композиция; раствор.