ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 118 Inżynieria Sanitarna z.6 1964

TADEUSZ WIERZBICKI

WPŁYW INHIBITORÓW NA EFEKT USUWANIA KAMIENIA KOTŁOWEGO METODĄ KWASU SOLNEGO

Streszczenie. Z wielu istniejących metod usuwania kamienia kotłowego coraz większego znaczenia zaczyna nabierać metoda kwasu solnego, z uwzględnieniem różnych inhibitorów.

Metoda ta ma przede wszystkim zastosowanie w usuwaniu kamienia z wężownic grzewczych. Dobranie odpowiedniego stężenia kwasu oraz inhibitora jest ściśle uzależnione od charakteru kamienia.

W pracy określono optymalne stężenie kwasu solnego, z dodatkiem takich inhibitorów jak Tardiol D, urotropina i formalina, dających najlepszy efekt usuwania kamienia. Przeprowadzony proces usunięcia kamienia kotłowego w jednym z zakładów przemysłowych potwierdził słuszność podanej metody.

1. WSTĘP

Prawidłowa praca kotłów wymaga usuwania kamienia kotłowego. Kamień osadzony na ścianach lub wężownicach kotłów tworzy na powierzchni ogrzewanej warstwę izolacyjną, powodującą wzrost i zróżnicowanie temperatury ścian, będące przyczyną obniżenia ich wytrzymałości.

Wśród metod usuwania kamienia kotłowego rozróżnia się [1, 2] trzy grupy: mechaniczna, termiczna i chemiczna, dzieląca się na: kwasową, sodowo-alkaliczną i fosforanową.

Wprowadzona niedawno nowa metoda chemicznego usuwania kamienia kotłowego za pomocą rozkładającej się soli sodowej kwasu etyleno-dwuamino-czterooctowego [3] daje bardzo dobre wyniki, lecz ze względów ekonomicznych nie znajduje w Polsce zastosowania.

Natomiast coraz częściej stosuje się w ostatnich latach metodę kwasową, mimo że obok wielu zalet, posiada bardzo

poważną wadę jaką jest korodowanie metalu. Proces ten próbuje się zahamować przez dodawanie rozmaitych inhibitorów.

W niniejszej pracy określono wpływ kwasu solnego na efekt usuwania kamienia kotłowego przy równoczesnym stosowaniu jako inhibitora: formaliny, urotropiny i ostatnio wyprodukowanego w Polsce tleno-chlorku dwubenzylu (TardioluD).

2. Część doświadczalna

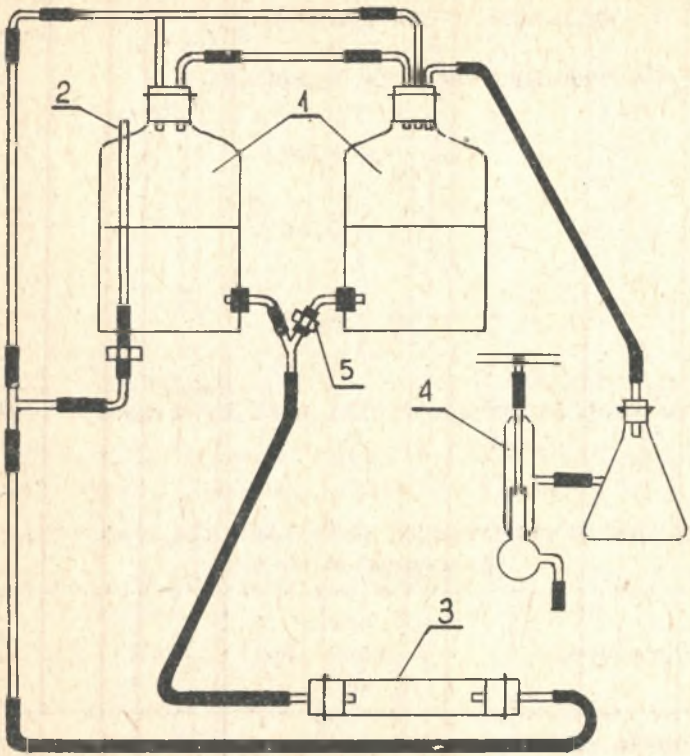
2.1. Metodyka badań

Próby usuwania kamienia kotłowego prowadzono dwoma sposobami, a mianowicie w warunkach statycznych, polegających na umieszczeniu 10 cm odcinków wężownicy z warstwą osadzonego kamienia w kilku roztworach kwasu solnego z dodatkiem różnych dawek badanych inhibitorów na okres 24 godz. (czas określony doświadczalnie zapewniający całkowite usunięcie kamienia kotłowego) oraz w warunkach kinetycznych w urządzeniu przedstawionym na poniższym schemacie.

Ruch kwasu odbywa się na zasadzie podciśnienia i naczyń połączonych. W butlach (I) przy pomocy pompki próżniowej (IV) wytwarzano podciśnienie, które było wyrównywane powietrzem dochodzącym przez otwór w rurce (II) i system rurek doprowadzających.

Na zasadzie naczyń połączonych, ciecz w rurce (II) utrzymywała się na poziomie zwierciadła cieczy w butlach, zatem powietrze wyrównujące ciśnienie pociągało za sobą znajdującą się w rurce (II) ciecz. Podczas grawitacyjnego wyrównywania poziomów, ciecz z butli przepływała przez odcinek wężownicy, usuwając zawarty w niej kamień kotłowy. Przy pomocy zaciskaczy (V) dokonywano regulacji i pomiaru szybkości przepływu cieczy.

Po szczelnym zamknięciu wężownicy, do butli wprowadzono 1500 ml odpowiedniej cieczy, butlę szczelnie zamknięto i podłączono do wodnej pompy próżniowej. Czas przepływu cieczy przez wężownicę wynosił 1 godz. i również został ustalony doświadczalnie, a obliczona prędkość przepływu ok. 3,1 m^3/godz.



Rys. 1. Schemat urządzenia do ustalenia dawki inhibitora

1. Butle służące jako zbiorniki na roztwór, 2. Rurka doprowadzająca powietrze, 3. Próbka wężownicy z kotła parowego 4. Wodna pompka próżniowa, 5. Zaciskacze

Do doświadczeń stosowano kwas solny o stężeniach 1, 2,3, 4, 5, 6% z dodatkiem trzech różnych inhibitorów o odpowiednio dobranych stężeniach, a mianowicie 0.5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5% formaliny oraz urotropiny i 0,01;0,03; 0,05; 0,07; 0,1% Tardiolu D. Podane stężenia były również stosowane dla prób przeprowadzanych w warunkach statycznych.

Równolegle przeprowadzono doświadczenia z kwasem solnym o stężeniach podanych powyżej, lecz bez dodatku inhibitorów.

Po każdorazowo przeprowadzonym pomiarze, w roztworze określono stężenie magnezu (4), siarczanów (5), wapnia (4) i żelaza (5), a następnie obliczano stosunek $\frac{Fe}{Mg}$, $\frac{Fe}{SO_4}$ i $\frac{Fe}{Ca}$.

Równocześnie wykonano analizę chemiczną kamienia kotłowego i wyliczano zależność $\frac{Fe}{Mg}$, $\frac{Fe}{SO_4''}$ i $\frac{Fe}{Ca}$. Wartości te dla badanego kamienia wynosiły:

$$\frac{Fe}{Mg} = 2,05$$

$$\frac{Fe}{SO_4''} = 0,44$$

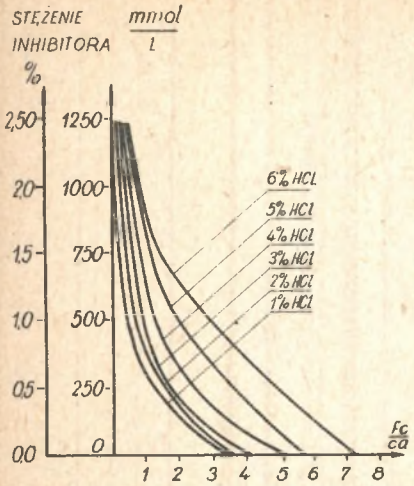
$$\frac{Fe}{Ca} = 0,13$$

Poniższa tablica podaje wyniki analizy kamienia kotłowego.

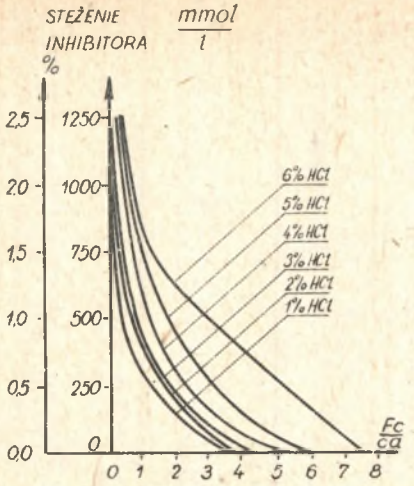
Tablica 1

Wyniki analiz chemicznych prób kamienia kotłowego pobranego z wężownic

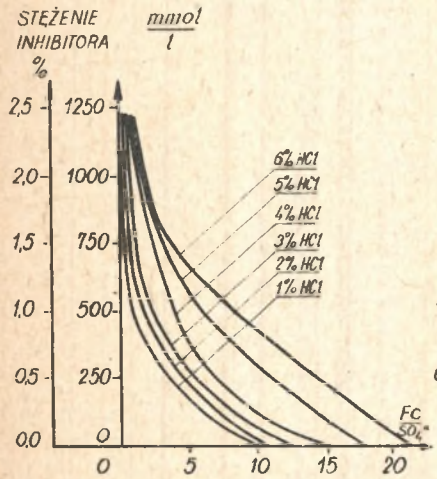
Oznaczenia	Jednostki	Pr.1	Pr.2	Pr.3	Średnio
Substancje nierozpuszczalne w stężeniu HCl	%	17,64	18,91	18,12	-
Substancje rozpuszczalne w stężeniu HCl	%	82,36	81,09	81,88	-
w tym CaO	%	37,54	35,86	36,14	36,51
MgO	%	2,11	2,94	3,17	2,74
Fe_2O_3	%	5,48	4,12	4,42	4,67
SO_3	%	6,34	7,18	6,58	6,70
CO_2	%	29,62	30,09	30,50	-
inne	%	1,27	0,90	1,07	-
R a z e m	%	100,00	100,00	100,00	-



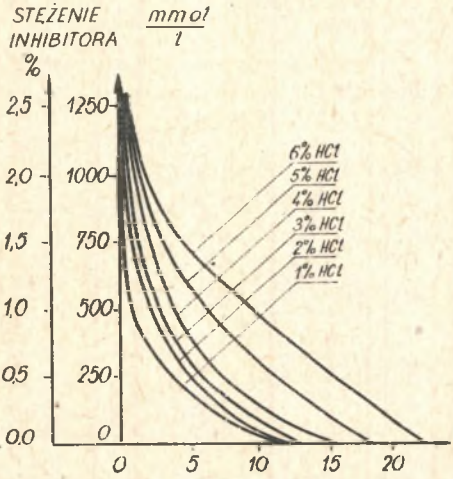
Rys. 2. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{Ca}$ od stężenia formaliny w warunkach statycznych



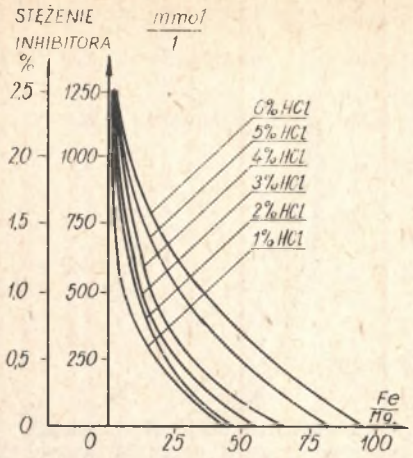
Rys. 3. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{Ca}$ od stężenia formaliny w warunkach dynamicznych



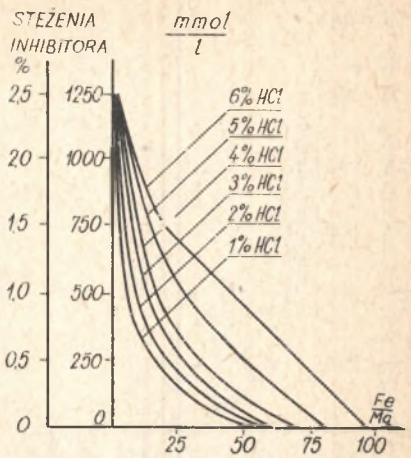
Rys. 4. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{SO_4''}$ od stężenia formaliny w warunkach statycznych



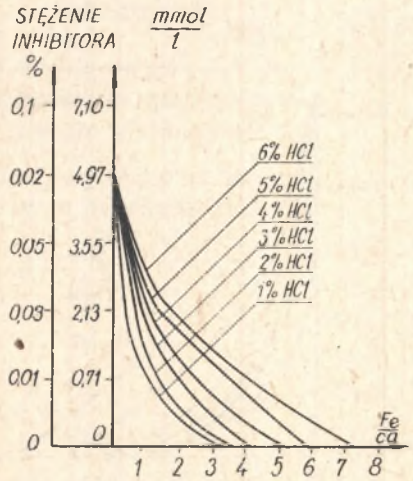
Rys. 5. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{SO_4''}$ od stężenia formaliny w warunkach dynamicznych



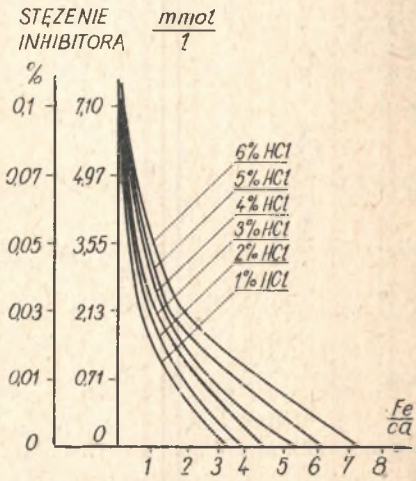
Rys. 6. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{Mg}$ od stężenia formaliny w warunkach statycznych



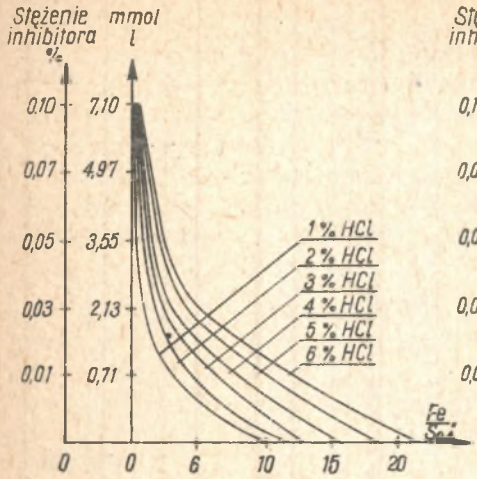
Rys. 7. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{Mg}$ od stężenia formaliny w warunkach dynamicznych



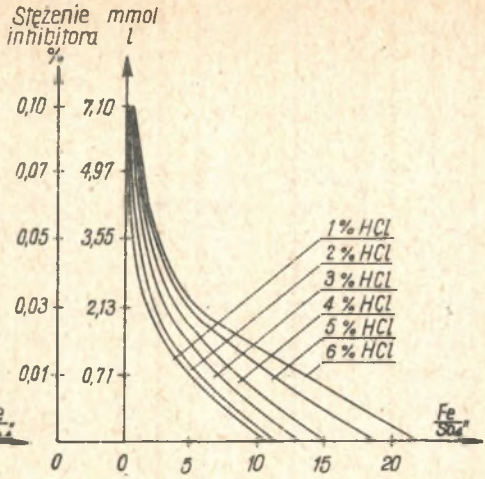
Rys. 8. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{Ca}$ od stężenia Tardiolu D w warunkach statycznych



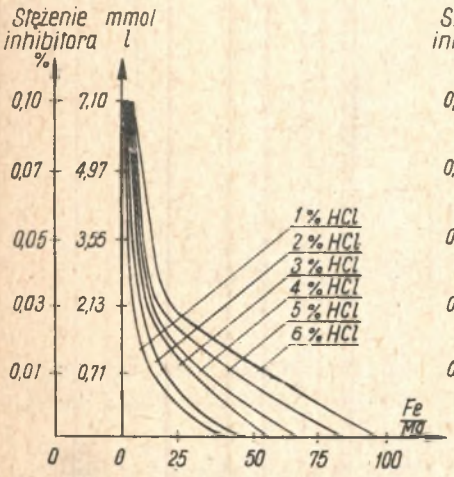
Rys. 9. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{Ca}$ od stężenia Tardiolu D w warunkach dynamicznych



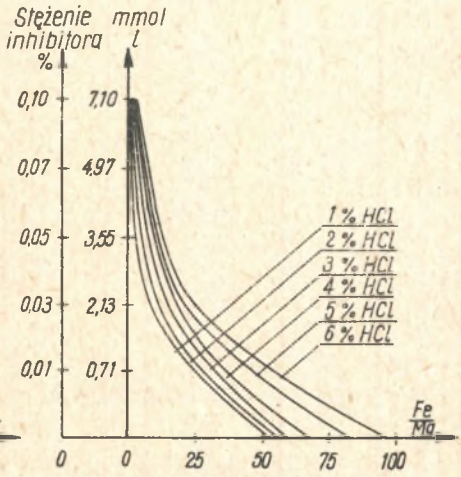
Rys. 10. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{SO_4''}$ od stężenia Tardiolu D w warunkach statycznych



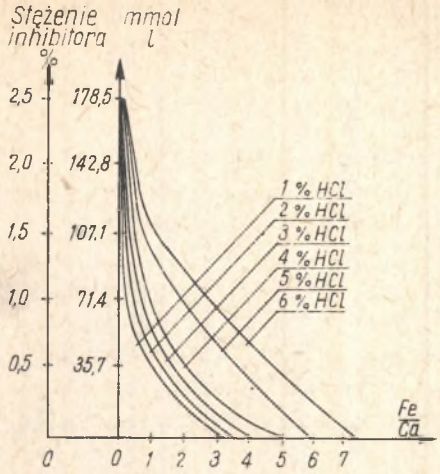
Rys. 11. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{SO_4''}$ od stężenia Tardiolu D w warunkach dynamicznych



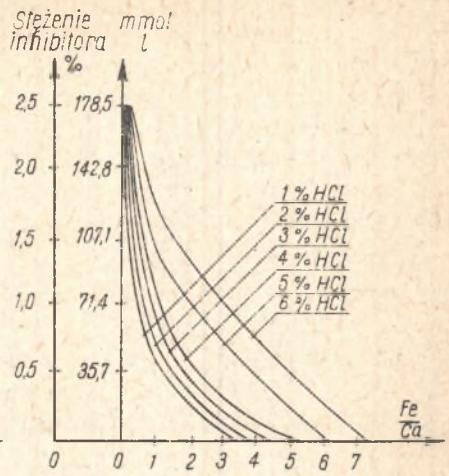
Rys. 12. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{Mg}$ od stężenia Tardiolu D w warunkach statycznych



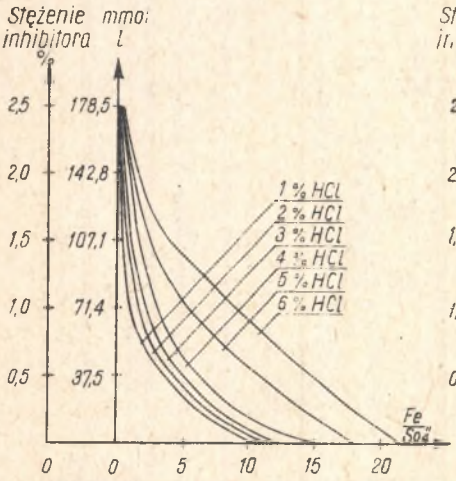
Rys. 13. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{Mg}$ od stężenia Tardiolu D w warunkach dynamicznych



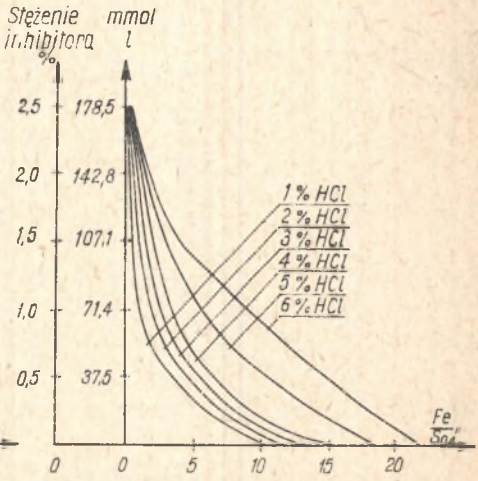
Rys. 14. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{Ca}$ od stężenia urotropiny w warunkach statycznych



Rys. 15. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{Ca}$ od stężenia urotropiny w warunkach dynamicznych



Rys. 16. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{SO_4^{II}}$ od stężenia urotropiny w warunkach statycznych

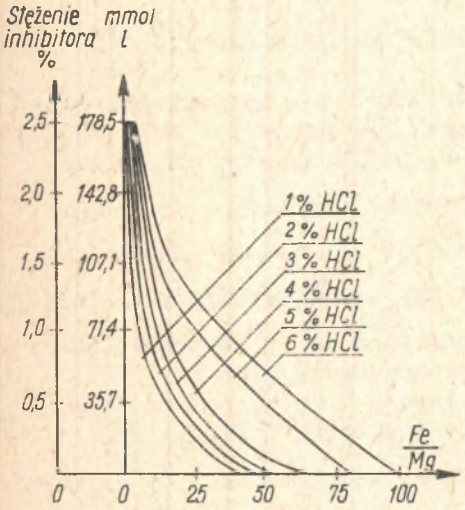


Rys. 17. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{SO_4^{II}}$ od stężenia urotropiny w warunkach dynamicznych

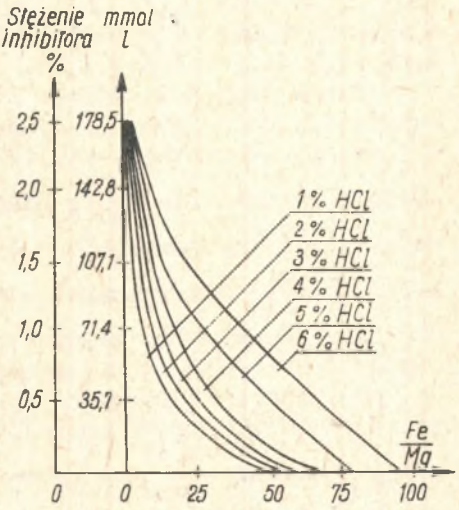
Określenie zależności zawartości żelaza od wapnia, magnezu i siarczanów miało na celu stwierdzenie czy badany roztwór roboczy nie zawiera stosunkowo więcej żelaza niż rozpuszczany kamień kotłowy, co świadczyłoby o zachodzącej korozji wężownicy.

Uzyskanie zbliżonych wartości do obliczonych dla badanego kamienia świadczy o optymalnej dawce inhibitora, a tym samym o przebiegu procesu usuwania kamienia kotłowego bez dodatkowych procesów korozji armatury.

Rysunki 2-7 przedstawiają wyniki uzyskane dla kwasu solnego z dodatkiem formaliny, rysunki 8-13 wyniki kwasu solnego z dodatkiem Tardiolu D, a rysunki 14-19 - wyniki kwasu solnego z dodatkiem urotropiny, przy czym podkreślone wartości wykazują optymalne dawki inhibitora przy badanych stężeniach.



Rys. 18. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{Mg}$ od stężenia urotropiny w warunkach statycznych



Rys. 19. Zależność stopnia korozji wężownicy wyrażonego jako $\frac{Fe}{Mg}$ od stężenia urotropiny w warunkach dynamicznych

2.2. Omówienie wyników

Próby usuwania kamienia kotłowego w obecności formaliny wykazały, że istnieje niewielka różnica w doborze optymalnych dawek inhibitora i stężeń kwasu solnego w warunkach metod statycznych i kinetycznych. Dość znaczna różnica została stwierdzona w przypadku stosowania kwasu bez dodatków inhibitora oraz przy dawkach o wiele mniejszych od optymalnej. Przyczyną tego stanu rzeczy jest zwiększona szybkość korozji w przypadku ciągłego przepływu cieczy.

Uzyskane wartości $\frac{Fe}{Ca}$ wynosiły 0,13-0,15 dla metody statycznej i 0,12-0,14 dla metody dynamicznej, gdy wartość teoretycznie obliczona na podstawie analizy kamienia kotłowego wynosiła 0,13. Podobną zgodność uzyskano dla $\frac{Fe}{SO_4''}$ gdzie stosunek ten dla metody statycznej wynosi 0,44-0,47, dynamicznej 0,45-0,49, a wartość teoretyczna 0,44. Określając stosunek $\frac{Fe}{Mg}$ stwierdzono, że wartości uzyskane metodą statyczną wahały się od 2,04-2,08, a dynamiczną od 2,01-2,06 przy teoretycznej 2,05.

Podobne wartości końcowe otrzymano dla optymalnych dawek Tardiolu D, kiedy to stosunek $\frac{Fe}{Ca}$ wynosił 0,12-0,14 dla metody statycznej, a 0,12-0,16 dla metody dynamicznej: również wartość dla $\frac{Fe}{SO_4''}$ była przybliżona do teoretycznej, wynosiła odpowiednio 0,46-0,50 dla metody statycznej i 0,45-0,49 - dla dynamicznej. Wyniki $\frac{Fe}{Mg}$ określone dla metody statycznej były również zbliżone do teoretycznej i wynosiły 2,06-2,09, a dla dynamicznej 2,04-2,08.

Próby usuwania kamienia kotłowego w obecności urotropiny także potwierdziły korzystne działanie dodanego inhibitora. Stosunek $\frac{Fe}{Ca}$ dla optymalnej dawki urotropiny wynosił 0,14-0,16 w przypadku metody statycznej i 0,13-0,16 w przypadku metody dynamicznej; dla $\frac{Fe}{SO_4''}$ wynosił odpowiednio 0,44-0,49 i 0,44-0,49, natomiast dla $\frac{Fe}{Mg}$ wynosił 2,07-2,11 dla metody statycznej oraz 2,07-2,09 - dla dynamicznej.

Wnioski

1. Badano usuwanie kamienia kotłowego przy użyciu kwasu solnego z dodatkiem trzech inhibitorów: formaliny, Tardiółu D oraz urotropiny.

2. Badania przeprowadzono w warunkach statycznych i dynamicznych przy zastosowaniu różnych stężeń roztworu kwasu solnego oraz rozmaitych dawek inhibitora.

3. Jako miernik stopnia korozji, przyjęto porównanie stosunków $\frac{Fe}{Mg}$, $\frac{Fe}{SO_4}$, $\frac{Fe}{Ca}$ w otrzymanych roztworach z analogicznym stosunkiem obliczonym na podstawie analiz chemicznych kamienia kotłowego.

4. Wartości optymalne stwierdzone dla poszczególnych stężeń inhibitorów świadczą o niemal całkowitym zahamowaniu korodującego działania kwasu solnego.

5. Dawka inhibitora jest ściśle uzależniona od jego rodzaju i stężenia używanego kwasu solnego.

Politechnika Śląska
Katedra Technologii Wody i Ścieków

LITERATURA

[1] OLCZAKOWSKI W., FICKI Z.: Woda w zakładach przemysłowych. Warszawa 1955 PWT.

[2] Zbior.: Woda w przemyśle. Warszawa 1961 PWT.

[3] STRELL K.: Kesselstein - Verhiderung mit Komplexbildern Verfahrenstechn. Ber.nr 6217 (1962) s. 432.

[4] ŚMIAŁOWSKI W., WIERZBICKA E., WIERZBICKI T.: Analiza chemiczna betonów stwardniałych. Cement, Wapno, Gips (1962) - 10, s.297.

[5] STRUSZYŃSKI M.: Analiza ilościowa i techniczna. Warszawa 1950 BT.

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА ЭФФЕКТ УДАЛЕНИЯ КОТЕЛЬНОГО КАМНЯ МЕТОДОМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Р е з ю м е

Из многих существующих методов удаления котельного камня все больше значение имеет метод соляной кислоты, с учетом разных ингибиторов.

Этот метод прежде всего находит применение при удалении камня из нагревательных змеевиков. Подбор соответствующей концентрации кислоты а также ингибитора стоит в тесной зависимости от характера камня.

В работе определена оптимальная концентрация соляной кислоты, с прибавкой таких ингибиторов как Тардиол Д, уротропин и формалин, дающих самый лучший эффект удаления камня.

Проведенный процесс удаления котельного камня на одном из промышленных заводов подтвердил правильность приведенного метода.

Силезский Политехнический Институт
Кафедра Технологии Воды и Сточных Вод

L'EFFICACITE DE CERTAINS INHIBITEURS DE CORROSION PENDANT LE DETARTRAGE À L'AIDE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

R é s u m é

Parmi les nombreuses methodes d'élimination du tartre des chaudierés c'est la methode á l'acide chlorhydrique en tenant compte des differents inhibiteurs qui gagne en importance. Cette methode est appliquée en premier lieu au detertrage des serpentins de chauffage. La concentration de l' acide et celle des inhibiteurs depend étroitement du caractére du tartre.

On a determiné dans cet ouvrage la concentration optima de l'acide chlorhydrique additionné de certains inhibiteurs (Tardiol D, urotropine, formaldéhyde) qui donnent le meilleur détartrage. On a verifié cette methode en l'appliquant dans un établissement industriel.

École Polytechnique de Silésie, Gliwice
Section de la Technologie des Eaux