

Винахід відноситься до хімічних способів очистки теплоенергетичного обладнання і може бути використаний для очистки від неорганічних відкладень внутрішньої металічної поверхні котлів, бойлерів, підігрівачів, конденсаторів та іншого обладнання, що використовується в хімічній, харчовій та інших галузях промисловості.

Відомим є спосіб хімічної очистки теплоенергетичного обладнання, що включає подачу по замкнутому контуру розчину органічних кислот (адипінової, малеїнової, щавелевої, лимонної та інших) або їх солей, при цьому частину розчину перед подачею в апарат, що підлягає очистці, регенерують в Н-катионових фільтрах (А.с. СРСР № 567080, МК 28 9/00. Опубліковано 30.07.77 р.)

Вказаний спосіб потребує використання дефіцитних та дорогих органічних кислот, а також монтажу в схемі очистки додаткового обладнання на об'єктах, де відсутні Н-катионові фільтри. Спосіб в цілому є економічно витратним. Відомим та найбільш близьким по технічній суті є спосіб хімічної очистки, що включає подачу по замкнутому контуру технологічної схеми чистки технологічної води, розчину гідразину при температурі по 130°C, концентрованого розчину відходу виробництва адипінової кислоти - нижніх дикарбованих кислот (НДК) та 3% водного розчину суміші НДК з гідрaziном при температурі біля 100°C, з введенням інгібітору каптакс в кількості 0,02%, розчиненому в ОП-7 в кількості 0,1% (Хімічні очистки теплоенергетичного обладнання. Випуск 2. Під редакцією п.т.н. проф. Т.Х. Маргулової. М., "Енергія", 1978, с. 131 - 132. Прототип)

Вказаний спосіб має наступні недоліки:

1. Спосіб включає три додаткові зайві операції, що передують основній, як-то:

- промивку технічною водою. Вказана операція збільшує тривалість очистки, не даючи позитивного результату;

- гідразинову обробку при температурі 130°C - дає позитивний результат, але потребує значних витрат гідразиду, так як останній швидко відновлює оксиди заліза, а також нітрити та нітрати. Крім того, гідразин - токсичний, вибухо та пожежонебезпечний реактив;

- обробку концентрованими розчинами НДК. Операція недопустима для очистки від відкладень вуглецевого обладнання і обладнання виготовленого з кольорових металів, так як викликає значну корозію металу і вихід з ладу обладнання. Вказані по прототипу концентрації інгібітору не здатні загальмувати корозійний процес. Така обробка не прийнятна і для обладнання з хромонікелевих сталей, хоча корозійна стійкість останніх в концентрованих розчинах НДК є задовільною (таблиця 2, пп.. 22, 23). Причиною неможливості використання вказаних розчинів є значна кількість смол в них. Цей висновок стосується обладнання з будь-яких сталей.

2. Інгібітор каптакс, розчинений в ОП-7 в концентрації 0,02% та 0,1% відповідно не досить надійно захищає метал від корозії. Швидкість корозії сталі 20 згідно з даними прототипу становить $3,4 \div 5,6$ мм/рік. Тривалість дослідження не вказана.

Результати проведених нами досліджень в розчині по прототипу для сталі 3 представлені в таблиці 2, п. 2. Швидкість корозії сталі 3 становить 30,1 мм/рік при температурі розчину 100°C за 4-годинний період досліджень. Сталь 3 є нестійкою в цих умовах.

За хімічним складом сталь 20 є близькою до сталі 3.

Приводимо хімічний склад сталей згідно з ГОСТ 380-88 і ГОСТ 1050-89%:

Сталь 3	0,14 - 0,22	0,12 - 0,3	0,4 - 0,65	0,043	0,055	-	-
Сталь 20	0,17 - 0,24	0,17 - 0,37	0,35 - 0,65	0,04	0,04	0,25	0,25

Згідно з хімічним складом сталь 20 є дещо більш стійкою в порівнянні з сталлю 3, так як містить хром та нікель.

3. При проведенні високотемпературної (95 - 100°C) очистки водними розчинами НДК концентрації 3 - 6% в присутності каптаксу на металічній поверхні обладнання йде локальне відкладення смолистих продуктів, що є негативним фактором.

В основу винаходу поставлено задачу вдосконалення способу хімічної очистки по прототипу шляхом внесення змін як в склад промивного розчину, так і в процес проведення очистки з метою забезпечення якості очистки обладнання від відкладень, відсутності або мінімальної корозії конструкційних матеріалів обладнання та скорочення тривалості очистки при менших витратах на її проведення в порівнянні з прототипом.

Вказаного технічного результату досягають наступним чином:

1. Використанням НДК очищених від міді та ванадію замість НДК неочищених згідно з прототипом.

2. Підвищенням концентрації водного розчину НДК до 5 - 6% замість водного розчину НДК 3% згідно з прототипом. Ефективність запропонованої концентрації для очистки в порівнянні з прототипом ілюструє таблиця 1.

3. Використанням інгібітованого промивного розчину очищених НДК з вмістом в ньому:

ХОСП-10 в кількості 0,08 - 0,15%

Каптаксу в кількості 0,08 - 0,15%, розчиненому в ОП-7 або в спирті етиловому в кількості 0,4 - 0,75%, замість каптаксу в кількості 0,02%, розчиненому в ОП-7 в кількості 0,1%.

4. Додатковим введенням в циркулюючий промивний розчин НДК через кожні 8 - 10 годин інгібіторів (при необхідності проведення тривалої очистки) в кількості ХОСП-10 - 0,08 - 0,1%

каптакс - 0,08 - 0,1%, розчинений в ОП-7 або в спирті етиловому в кількості 0,4 - 0,5%.

5. Веденням процесу очистки при температурі 100°C замість біля 100°C згідно з прототипом. Температура 100°C активізує процес очистки, збільшуючи швидкість розчинення відкладень.

Оскільки в очищених НДК смоли практично відсутні або їх кількість незначна, так як вони виділяються з НДК при проведенні технологічного процесу очистки НДК від міді та ванадію, то металічна поверхня обладнання після проведеної хімічної очистки від відкладень залишається чистою, без смолистих забруднень навіть при збільшенні вмісту каптаксу в промивному розчині.

6. Періодичним доукріпленням циркулюючого в системі розчину свіжими сухими НДК в кількості 0,2 - 0,4% на 1 м^3 розчину через кожні 4 години очистки в перші 24 години..

З результатів досліджень в статичних умовах згідно з таблицею 1 витікає, що розчинність осаду з котла та

теплообмінних труб охолоджувачів повітря ГТТ-3М цеху неконцентрованої азотної кислоти в розчині запропонованого способу в порівнянні з розчином по прототипу за п'ятигодинний період розчинення є більшою на 9,3% та 7% відповідно, за семигодинний період – на 10,7% та 7,3% відповідно. Карбонатні відкладення (осад з котла) розчиняються краще, ніж карбонатно-залізні (осад з теплообмінних труб охолоджувачів повітря), що вказує на недостатню розчинність сполук заліза в НДК.

В умовах циркуляції високотемпературного (100°C) промивного розчину по замкнутому контуру технологічної схеми очистки з доукріпленням розчину сухими НДК розчинення осаду зростає в кількісному відношенні. Тривалість очистки скорочується. Відпавши від металічної поверхні, подрібнені практично порошкоподібні залишки нерозчинних сполук трьохвалентного заліза вимиваються промивним розчином НДК.

З результатів досліджень згідно з таблицею 2 витікає, що при використанні запропонованого високотемпературного способу хімічної очистки теплоенергетичного обладнання з розчином складу, %:

НДК очищені	- 5,0 - 6,0
ХОСП-10	- 0,08 - 0,15
Каптакс	- 0,08 - 0,15
ОП-7 (або спирт етиловий)	- 0,4 - 0,75
Вода	решта

Останній не є агресивним по відношенню до вуглецевих сталей. Швидкість корозії за 4-годинний період досліджень (період активного корозійного стану металу) шліфованих до чистоти ≥ 6 - 7 металічних зразків становить 1,04 – 1,13мм/рік, за 100-годинний період досліджень – 0,52мм/рік. Показники швидкості корозії вказують на те, що обладнання, конструкційним матеріалом якого є вуглецева сталь, надійно захищається від корозії. Це досягається наявністю в розчині двох інгібіторів – ХОСП-10 та каптаксу в зазначених концентраціях. Дія кожного інгібітору окремо взятого не достатньо ефективна. Ефективність інгібіторів по відношенню до вуглецевих сталей характерна для розчинів виготовлених як з очищених, так і з неочищених НДК. По відношенню до міді та латуні їх інгібіторна здатність зменшується до 78% та 70,9% відповідно, але швидкість корозії обох металів не перевищує 0,8мм/рік за 4-годинний період досліджень, що дозволяє проводити очистку міцного та латунного обладнання.

Введення інгібіторів через кожні 8 - 10 годин очистки дає можливість проводити процес очистки в такий період часу, поки не буде досягнута повна та якісна очистка обладнання.

При використанні очищених НДК для очистки, і в процесі очистки, і після її проведення смолисті продукти на металічній поверхні обладнання відсутні.

В цілому сукупність нових та відомих складових способу (використання НДК концентрацією 5 - 6%, очищених від міді та ванадію, а також і від смол; високотемпературний (100°C) режим процесу очистки, послідовне через кожні 8 - 10 годин очистки введення в розчин двох інгібіторів – ХОСП-10 та каптаксу в початковій концентрації по 0,08 - 0,15%, в наступних - по 0,08 - 0,1% кожного, підтримання достатньої концентрації НДК в циркулюючому розчині шляхом додаткової добавки сухих НДК в кількості 0,2 – 0,4% на 1м³ розчину через кожні 4 години в перші 24 години очистки) суттєво відрізняють його від способу по прототипу, забезпечують належний технічний результат - якісну 100% очистку від неорганічних відкладень обладнання, конструкційним матеріалом якого є вуглецеві та нержавіючі сталі, а також деякі кольорові метали (мідь, латунь).

Використанням способу досягається водоохоронний ефект, так як витримується гранично-допустима концентрація (ГДК) ванадію та міді в сточних водах при зливів в них відпрацьованого промивного розчину на основі НДК очищених від міді та ванадію.

Приклад. Збирають технологічну схему для проведення очистки згідно з відомими схемами очисток для котлів та теплообмінного обладнання (Хімічні очистки теплоенергетичного обладнання. Випуск 2. Під редакцією п.т.н. проф. Т.Х. Маргулової. М., "Енергія", 1978, с. 21 - 23, 27, 36 - 39. Розробки Львівського міжвідомчого науково-виробничого машинобудівельного комплексу. Каталог. Львів, Облполіграфвидавництво, 1989, с. 58 - 59).

Готують розчин для очистки обладнання від відкладень згідно з запропонованим складом, мас. %:

НДК очищені	- 5,0
ХОСП-10	- 0,1
Каптакс	- 0,1
ОП-7 (або спирт етиловий)	- 0,5
Вода	- решта

Для приготування 1м³ промивного розчину згідно з запропонованим складом слід взяти, кг:

НДК	- 50,0
ХОСП-10	- 1,0
Каптаксу	- 1,0
ОП-7 (або спирту етилового)	- 5,0
Води	- 943,0

В резервуар для приготування промивного розчину наливають 943л води. Нагрівають її до температури 60 - 70°C. У воду невеликими порціями (по 10,0 - 15,0кг) засипають НДК. Розчин перемішують. Кожну наступну порцію засипають після розчинення попередньої. Після розчинення всіх НДК (50,0кг) в кислотний розчин добавляють зважений ХОСП-10 в кількості 1,0кг. Розчин перемішують на протязі 5 - 10 хвилин.

В окремій ємкості розчиняють 1кг каптаксу в 5кг ОП-7 (або етилового спирту). Розчинений каптакс вливають в резервуар з промивним розчином. Розчин знову перемішують на протязі 10 - 15 хвилин. Він є готовим для використання.

Процес циркуляційної очистки обладнання від відкладень ведуть при температурі 100°C.

В перші 24 години очистки через кожні її 4 години в резервуар засипають 2 - 4кг свіжих сухих НДК на 1м³ розчину.

Інгібітори в кількості 0,8 - 1,0кг кожного ідентичним чином добавляють через кожні 8 - 10 годин очистки, якщо тривалість очистки перевищує 10 годин.

Тривалість очистки обладнання в промислових умовах залежить від хімічного складу осаду, його цільності,

товщини та адгезії до металічної поверхні.

Після завершення очистки обладнання при його повному заповненні, багаторазово промивають водою до нейтральної реакції промивних вод, не допускаючи різкого перепаду температур води і конструкційного металу обладнання.

Таблиця 1

Результат досліджень по розчиненню осадів з промислового обладнання в різних розчинах при температурі 100 °С. Статичні умови досліджень.

№ пп	Обладнання з якого відібрано осад	Розчинність осаду, %															
		Хімічний склад осаду, %	Водний розчин гідразит-гідрату 0,02%		3% розчин НДК				Розчин по прототипу			3% розчин НДК				Запропонований розчин з доукріпленням	
			компонент	%	2 год	1 год	3 год	5 год	7 год	3 год	5 год	7 год	1 год	3 год	5 год	7 год	5 год
1	НІІСТУ-5	CaO	50,9	-	74,6	74,9	75,1	72,8	80,5	85,1	85,2	85,4	90,2	88,3	87,7	94,4	95,9
		SiO ₂	1,37														
		MgO	2,03														
		Fe ₂ O ₃	2,0														
		P ₂ O ₅	1,8														
		SO ₄	2,4														
		ВПП	39,5														
		Теплообмінні труби															
2	оохолоджувачів повітря ГТТ-3М цеху НАК	Fe ₂ O ₃	25,9	7,4	70,1	72,3	69,1	65,5	73,5	76,6	76,2	77,4	78,8	80,4	79,7	83,8	83,5
		CaO	28,4														
		SiO ₂	1,43														
		NO ₃	0,0158														
		Cl	0,076														
		MgO	0,98														
		SO ₄	Від.														
		P ₂ O ₅	Від.														
		K	0,0062														
		ВПП	44,2														
		Теплообмінні труби															

Таблиця 2

Результат і лабораторних досліджень корозійної стійкості деяких конструкційних матеріалів в розчинах НДК при температурі 100 °С

№ пп	Хімічний склад сухих НДК, %	Конструкційний матеріал	Досліджуваний розчин	Концентрація, %	Тривалість досліджень, год	Швидкість корозії, мм/рік	Захисний ефект, %
1	Неочищені НДК	Сталь 3	НДК	3,0			
	Адипінова кислота - 39,14		Вода	97,0	4	85,2	
	Глутарова кислота - 31,89						
2	Янтарна кислота - 22,29	Сталь 3	Прототип				
	Азотна кислота - 0,04		Гідразин-гідрат	0,02			
	Мідь - 0,25		НДК	3,0	4	30,1	64,7
	Ванадій - 0,13		Каптакс	0,02			
	Інші домішки - 6,25 (залізо, смоли)		ОП-7	0,1			
3	"	Сталь 3	Вода	96,86			
	"		НДК	5,0	4	184,0	
	"		Вода	95,0			
4	"		НДК	5,0			
	"		ХОСП-10	0,1			
	"		Каптакс	0,1	4	1,29	
	"		ОП-7 або етиловий спирт	0,5			
	"		Вода	94,3			
5	"		НДК	5,0			
	"		Вода	95,0	100,0	16,25	99,3
6	Неочищені НДК		НДК	5,0			
	Адипінова кислота - 39,14		ХОСП-10	0,1			
	Глутарова кислота - 31,89		каптакс	0,1	100,0	0,56	96,5
	Янтарна кислота - 22,29		ОП-7 (або етиловий спирт)	0,5			
	Азотна кислота - 0,04		вода	94,3			
	Мідь - 0,25						
	Ванадій - 0,13						
	Інші домішки - 6,25 (залізо, смоли)						
7	Очищені НДК	Сталь 3	НДК	5			
	Адипінова кислота - 41,36		Вода	95,0	4	167	
	Глутарова кислота - 35,87						
8	Янтарна кислота - 22,67		НДК	5,0			
	Мідь - 0,0045		каптакс	0,1	4	8,6	94,8
	Ванадій - 0,0064		ОП-7 (або етиловий спирт)	0,5			
	Залізо - 0,006						
	Смоли - 0,037		вода	94,4			
9	"	Сталь 3	НДК	5,0			
	"		ХОСП-10	0,1	4	12,9	92,2
	"		Вода	94,9			
10	"	Сталь 3	Запропонований склад (пп. 10 – 12, 16, 18, 20, 22)				
	"		НДК	5,0			
	"		ХОСП-10	0,1	4	1,04	99,37
	"		каптакс	0,1			
	"		ОП-7 (етиловий спирт)	0,5			
	"		вода	94,3			
11	"	Сталь 3	НДК	6,0			
	"		ХОСП-10	0,15	4	1,12	99,33
	"		Каптакс	0,15			
	"		ОП-7 (етиловий спирт)	0,15			
	"		вода	92,95			
12	Очищені НДК	Сталь 3	НДК	5,0			
	Адипінова кислота - 41,36		ХОСП-10	0,08	4	1,13	99,3
	Глутарова кислота - 35,87		Каптакс	0,08			
	Янтарна кислота - 22,67		ОП-7 (етиловий спирт)	0,04			
	Мідь - 0,0045						
	Ванадій - 0,0064		вода	94,44			
	Залізо - 0,006						
13	Смоли - 0,037	Сталь 3	НДК	5,0			
	"		ХОСП-10	0,07			

14	"-"	Сталь 3	Каптакс	0,07	4	3,8	97,7
			ОП-7 (етиловий спирт)	0,35			
			вода	94,51			
			НДК	5,0			
15	"-"	Сталь 3	ХОСП-10	0,05	4	8,4	94,97
			Каптакс	0,05			
			ОП-7 (етиловий спирт)	0,25			
			вода	94,65			
16	"-"	Сталь 3	НДК	5,0	50	23,5	
			Вода	95,0			
			НДК	5,0			
			ХОСП-10	0,1			
17	"-"	Сталь 3	Каптакс	0,1	50	0,9	97,49
			ОП-7 (етиловий спирт)	0,5			
			вода	94,3			
			НДК	5,0			
18		Сталь 3	вода	95,0	100	13,8	
			НДК*	5,0			
			ХОСП-10	0,1			
			Каптакс	0,1			
19		мідь	ОП-7 (етиловий спирт)	0,5	100	0,52	96,23
			вода	94,3			
			НДК	5,0			
			Вода	95,0			
20		мідь	НДК	5,0	4	3,2	
			ХОСП-10	0,1			
			Каптакс	0,1			
			ОП-7 (етиловий спирт)	0,5			
21		латунь	вода	94,3	4	2,65	
			НДК	5,0			
			Вода	95,0			
			НДК	5,0			
22		латунь	ХОСП-10	0,1	4	0,77	70,9
			Каптакс	0,1			
			ОП-7 (етиловий спирт)	0,5			
			вода	94,3			
23		12X18H10T	НДК	50,0	4,0	0,4	
			вода	50,0			
			НДК	50,0			
			Вода	50,0			
24		12X18H10T	Вода	50,0	100,0	0,001	

* - інгібітори в розчин додають через кожні 9 годин досліджень.