POLSKA RZECZPOSPOLITA LUDOWA

URZĄD PATENTOWY PRL

OPIS PATENTOWY

102517

Patent dodatkowy
do patentu nr ————

Zgłoszono: 14.04.76 (P. 188820)

Pierwszeństwo ————

Zgłoszenie ogłoszono: 07.11.77

Opis patentowy opublikowano: **16.07.1979**

Int. Cl.[2] **C02B 5/02**
B08B 3/08

CZYTELNIA
Urzędu Patentowego

Twórcy wynalazku: Kazimierz Zagórski, Zdzisław Warszawa, Teresa Szymura

Uprawniony z patentu: Politechnika Lubelska, Lublin (Polska)

Sposób usuwania węglanowego kamienia kotłowego i zapobiegania jego powstawaniu w wodno-chłodniczych instalacjach przemysłowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania węglanowego kamienia kotłowego i zapobiegania jego powstawaniu w wodno-chłodniczych instalacjach przemysłowych.

Chłodzenie wodą jest podstawowym procesem technologicznym stosowanym w wielu gałęziach przemysłu; w krajach uprzemysłowionych blisko połowę całkowitego zużycia wody pochłaniają instalacje chłodnicze.

Stosowane są dwa zasadnicze systemy chłodzenia wodą. W systemie przepływowym otwartym, wodę do celów chłodniczych pobiera się z dużych zbiorników wodnych (rzeki, jeziora), i po podgrzaniu w wymiennikach ciepła odprowadza się ją z powrotem do tych zbiorników.

Natomiast w systemach recyrkulacyjnych, półotwartych, w obiegu znajduje się pewna stała objętość wody, a efekt chłodniczy uzyskuje się nie przez jej podgrzewanie, jak w systemie przepływowym, ale przez odparowanie części wody. W tym systemie uzupełnia się jedynie ubytki wody (odparowanie, unoszenie, odmulanie).

Porównując obydwa systemy można stwierdzić, że przyszły rozwój przemysłu będzie opierał się w coraz większym stopniu na recyrkulacyjnych systemach chłodzenia; za tym systemem przemawiają względy dużej oszczędności wody (w systemie recyrkulacyjnym na jednostkę wynoszonego z instalacji ciepła zużywa się jedynie około 2 % ilości wody potrzebnej do tego celu w systemie przepływowym), oraz względy ochrony naturalnego środowiska, bowiem zrzuty dużych ilości podgrzanych wód do naturalnych zniorników wodnych stanowią zagrożenie dla biologicznego środowiska w tych zbiornikach.

Wadą systemów recyrkulacyjnych jest konieczność

2

uzdatniania wody uzupełniającej ubytki. Do uzdatniania wody chłodniczej można stosować tylko sposoby proste, tanie i nie zmniejszające wartości chłodniczych wody. Z tych powodów w technologii uzdatniania wody chłodniczej nie stosuje się kosztownej demineralizacji oraz wielu metod strąceniowych, a tym bardziej metod polegających na podgrzewaniu wody chłodniczej.

Woda przeznaczona do celów chłodniczych ze względu na masowe jej zużycie, powinna być przede wszystkim tania oraz posiadać możliwie niską temperaturę. Z tych powodów do uzdatniania wód chłodniczych stosuje się obecnie niektóre proste metody chemiczne oraz, gdy woda nie jest zbyt twarda, inhibitory tworzenia kamienia.

Inhibitory (ujemne katalizatory) są to substancje, które nie wchodzą w stechiometryczne reakcje chemiczne z elementami twardości, są stosowane w minimalnych dawkach od około 0,1 — 5,0 ppm. Zapobiegają tworzeniu się kamienia działając adsorbująco, chelatująco lub maskująco na poszczególne składniki kamienia lub zarodki krystalizacji. Substancje te skuteczne są jednak tylko przy wodach o niewielkiej twardości i dlatego zwykle stosuje się je łącznie z innymi środkami zmiękczającymi.

Drugą grupę stanowią środki zmiękczające wodę chłodniczą, usuwając z niej albo jony wapnia i magnezu albo jony wodorowęglanowe. Środki te są typowymi reagentami, które w przeciwieństwie do inhibitorów wchodzą w stechiometryczne reakcje chemiczne i dlatego podlegają prawom termodynamiki chemicznej. W tej grupie stosuje się jeszcze niektóre mało kosztowne reakcje strąceniowe, np. działanie wodorotlenkiem wapniowym lub sodą oraz

działanie kwasami; ten ostatni sposób polega na dodawaniu kwasów do wody zawierającej twardość węglanową najczęściej kwasu siarkowego lub solnego, które reagują z jonami węglanowymi i rozkładają je z wydzieleniem dwutlenku węgla. Działanie kwasami było do tej pory najskuteczniejszym sposobem zapobiegania powstawaniu kamienia węglanowego oraz usuwania takiego kamienia z instalacji wodno-chłodniczych. Działanie kwasami stwarza jednak dla instalacji duże ryzyko korozyjnego zniszczenia i dlatego w niektórych krajach ten sposób uzdatniania wody został zaniechany.

Stosowanie kwasów wymaga zabezpieczenia instalacji za pomocą skutecznych inhibitorów korozji oraz pełnej automatyzacji kontroli pH i dawkowania kwasu. Do tej grupy sposobów polegających na stosowaniu preparatów wchodzących w reakcje chemiczne z węglanem wapniowym próbowano włączyć również specyficzne działanie jonu amonowego. Działanie to przebiega według znanej reakcji:

$$CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4 \underset{\text{zimno}}{\overset{\text{gorąco}}{\rightleftharpoons}} CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \quad (1)$$

Reakcja ta jest typową reakcją odwracalną a kierunek jej przebiegu zależy przede wszystkim od parametrów fizycznych, głównie temperatury i ciśnienia. W temperaturach wysokich (ponad 80 °C) i zmniejszonym ciśnieniu reakcja ta przebiega samorzutnie i łatwo w prawo, a więc w kierunku rozpuszczania węglanu wapniowego, natomiast w temperaturach niskich i średnich (do około 60 °C), oraz w ciśnieniu normalnym lub podwyższonym — w lewo, a więc w kierunku przeciwnym rozpuszczaniu kamienia węglanowego.

Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2 106 196 zamienia się kamień węglanowy na kamień gipsowy zgodnie z reakcją (1) działając w temperaturze wrzenia i przy obniżonym ciśnieniu solami amonowymi. Opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 3 651 868 ujawnia sposób wykorzystujący tę samą reakcję (1), według którego zamienia się kamień gipsowy na kamień węglanowy przez wprowadzenie do wody NH_3 i CO_2 w normalnej temperaturze i przy normalnym ciśnieniu.

Wykorzystując tę samą reakcję (1) oraz w warunkach prowadzenia procesu podobnych do opisanych w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 651 868 prowadzono na wielką skalę przemysłową produkcję siarczanu amonowego (nawóz sztuczny) z gipsu oraz NH_3 i CO_2, przy czym jako produkt uboczny powstawał węglan wapniowy. Proces ten był prowadzony w temperaturach niskich (30—40 °C), a więc takich, jakie występują w układach chłodniczych.

Jak widać z tych przykładów specyficzny termodynamiczny charakter reakcji (1) nie rokował wielkich nadziei na wymuszenie w niskich temperaturach takich szybkości tej reakcji, które mogłyby być podstawą do jej wykorzystania w technologii chłodzenia wodą.

Dostępna literatura patentowa oraz naukowa dotycząca rozpuszczania kamienia węglanowego solami amonowymi zajmowała się tylko procesami prowadzonymi w wodzie lub w roztworach gorących przy normalnym lub zmniejszonym ciśnieniu, natomiast procesy przebiegające w temperaturach niskich, ważnych dla technologii chłodnictwa wodnego (do około 30 °C) dotyczyły wyłącznie przemian w kierunku lewym reakcji (1), a więc w kierunku tworzenia węglanu wapniowego z gipsu, amoniaku i dwutlenku węgla. Na przykład według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2 106 196 uzyskiwano efekt rozpuszczania kamienia

węglanowego przez równoczesne ogrzewanie roztworów do temperatury wrzenia, zastosowanie zmniejszonego ciśnienia (wyparki wielostopniowe) oraz zastosowanie dawek soli amonowych wyższych od stechiometrycznych. Żaden z tych parametrów nie może być jednak zrealizowany w technologii chłodzenia wodą, gdyż woda dla celów chłodniczych musi posiadać możliwie niską temperaturę, a stosowanie skomplikowanych systemów podciśnieniowych oraz podwyższonych dawek czyni proces chłodzenia nieekonomicznym. Natomiast próba obniżenia temperatury do 30 °C jak to pokazano poprzednio, powoduje natychmiast odwrócenie biegu reakcji. Do tej pory nie udało się stworzyć takich warunków fizycznych prowadzenia tego procesu które by spowodowały przebieg tej reakcji w kierunku prawym, a równocześnie były możliwe do realizacji w układach chłodniczych zarówno ze względów technologicznych, jak i ekonomicznych, to znaczy aby przebiegały z szybkością dającą się wykorzystać w przemyśle w zakresie temperatur 20 — 30 °C, oraz nie wymagały skomplikowanych i drogich inwestycji.

Istnieją tylko dwa termodynamicznie uzasadnione sposoby wymuszenia przebiegu tej reakcji w kierunku prawym:

1. zwiększenie stężenia soli amonowej,
2. zmniejszenie stężenia powstających w roztworze gazów to jest NH_3 i CO_2.

Sposób pierwszy wykorzystuje zjawisko rozpuszczania się małych ilości węglanu wapniowego w dużym nadmiarze stężonego roztworu chlorku lub siarczanu amonowego; sposób ten nie był brany pod uwagę ze względów ekonomicznych.

Sposób drugi to znaczy usuwanie z wody powstających w reakcji gazów mógł być realizowany w tak niskiej temperaturze jedynie przez badania szybkości dyfuzji NH_3 i CO_2 z wody do otaczającego powietrza. Ponieważ szybkość dyfuzji jest wprost proporcjonalna do wielkości powierzchni stykających się faz, badania laboratoryjne prowadzono w układzie, w którym woda zawierająca siarczan amonowy w różnych stężeniach, po rozpyleniu na drobne krople, zwilżała poziome, ogrzewane rurki metalowe, które na zewnętrznej powierzchni posiadały dokładnie określoną masę kamienia węglanowego. Roztwór spadający z rurek kroplami, spotykał się w przeciwprądzie ze strumieniem powietrza, a wówczas wytworzone w reakcji z kamieniem gazy dyfundowały do powietrza i w ten sposób były z układu usuwane. Zmierzone szybkości reakcji (1) w kierunku prawym, są nawet przy energicznym przedmuchiwaniu wody na ogół bardzo niewielkie i dlatego dla niektórych badaczy zajmujących się tym zagadnieniem mogły nawet pozostać niezauważone. Na przykład w początkowym okresie badań laboratoryjnych, przy zastosowaniu roztworów siarczanu amonowego o stężeniu 100 ppm na rozpuszczenie warstwy kamienia o grubości 1 mm musiano oczekiwać przez około trzy miesiące (przy nieprzerwanym przedmuchiwaniu wody). W pracach wdrożeniowych w zakładach przemysłowych, po opracowaniu nowych sposobów dawkowania, na taki sam efekt oczekiwano około 20 dni. W procesie tym na każde 1000 m² powierzchni wymiany ciepła pokrytej kamieniem, rozpuszcza się w tym czasie około 1500 kg kamienia węglanowego, co jest już poważnym efektem technologicznym zwłaszcza, że usuwanie kamienia węglanowego i twardości odbywa się bez przerywania pracy instalacji i w sposób zupełnie bezpieczny i nieskomplikowany. Przy większych stężeniach soli amonowych kamień nie tylko ulegał rozpuszczaniu jak pod działaniem kwasów, ale rów-

nież odpadał od rurek grzejnych w postaci większych i mniejszych kawałków. Okruchy te krążyły w obiegu wodnym pozostawiając w końcu luźny muł, który należało usuwać z instalacji aby nie zakłócał obiegu wody; w takich wypadkach na 1 val usuniętego kamienia zużywało się około 0,2 do 0,5 vala siarczanu amonowego, co ma istotny wpływ na ekonomikę procesu i czas oczyszczania instalacji. Nie jest znany dokładnie mechanizm takiego działania ale prawdopodobnie gdy krążąca woda w instalacji nie zawiera zbyt dużo rozpuszczonych soli, wówczas sole amonowe łatwo przenikają przez warstwę kamienia i reakcja (1) następuje dopiero na gorących ściankach wymiennika ciepła. Można obliczyć, że z każdego cm^3 węglanu wapniowego powstaje w wyniku tej reakcji ponad 2 cm^3 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ oraz 0,5 litra gazów. Ciśnienie wywierane przez te produkty reakcji na kamień od strony wymienników ciepła może wyjaśnić przyczynę odpadania kamienia. Przy użyciu kwasów zjawisko to nie może występować; również gdy roztwór posiada duże ciśnienie osmotyczne zjawiska tego się nie obserwuje.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do wody zasilającej lub obiegowej dodaje się sól amonową mocnego nielotnego kwasu i przedmuchuje się wodę powietrzem w celu usunięcia amoniaku i dwutlenku węgla do atmosfery.

Sole amonowe mogą wchodzić w reakcje chemiczne z węglanem wapniowym tylko wtedy, gdy równocześnie będą stworzone odpowiednie warunki fizyczne umożliwiające przebieg tej reakcji w pożądanym kierunku. Przedmuchiwanie obiegowej wody chłodniczej powietrzem stwarza odpowiednie warunki fizyczne umożliwiające wykorzystanie reakcji z solami amonowymi w technologii recyrkulacyjnego chłodzenia wodą. Należy podkreślić, że żaden z tych elementów oddzielnie nie zapewnia skuteczności tego sposobu w omawianych warunkach temperatury i ciśnienia.

Istnieje wiele przemysłowych urządzeń technologicznych, które umożliwiają skuteczne przedmuchiwanie wody według sposobu. W większości tych urządzeń kontaktuje się wodę rozpyloną w przeciwprądzie, ze strumieniem powietrza atmosferycznego. Wszystkie recyrkulacyjne instalacje chłodnicze wyposażone są w podobne urządzenia do przedmuchiwania wody obiegowej, które mają na celu ułatwienie odparowania jak największej ilości wody i przez to utrzymanie jej temperatury na możliwie niskim poziomie, (np. wieże chłodnicze, skraplacze wyparne itp.).

Badania przeprowadzone w kilku przemysłowych zakładach chłodniczych wykazały, że techniczne parametry tych wyparnych urządzeń są wystarczające dla równoczesnego odprowadzania do atmosfery również gazów poreakcyjnych. W takich instalacjach wdrożenie wynalazku nie wymaga żadnych dodatkowych inwestycji poza zbiornikiem do przygotowywania roztworów oraz pompą z regulowaną wydajnością do dozowania chemikalii.

Podstawową dawkę soli amonowych oblicza się tak, aby była równoważna ilości jonu wodorowęglanowego wprowadzonego z wodą uzupełniającą do obiegu, z ewentualnym dodatkiem dla usuwania kamienia; tę dodatkową dawkę ustala się indywidualnie dla każdego przypadku biorąc pod uwagę jakość kamienia, stopień zakamienienia instalacji, porę roku itp. Gdy zachodzi obawa przekroczenia iloczynu rozpuszczalności gipsu, wówczas zmniejsza się dawkę siarczanu zastępując ją równoważną ilością chlorku amonowego. Preparat w roztworze o odpowiednim stężeniu podaje się do obiegu za pomocą regulowanej pompy dozującej, równocześnie z wodą uzupełniającą.

Poniżej przedstawiono dwa przykłady zastosowań przemysłowych wynalazku.

P r z y k ł a d 1. Instalacja chłodnicza recyrkulacyjna ze skraplaczem wyparnym o mocy 3,500 kW (3 miliony kcal:godz), zasilana jest wodą ze studni głębinowej o składzie:

twardość całkowita	6,8 mval/litr
twardość niewęglanowa	0,4 mval/litr
chlorki	0,3 mval/litr
siarczany	0,1 mval/litr
pH	7,2

zużycie wody zasilającej: około 2,5 m^3/godz.
zagęszczenie wody: około 3 — 3,5x
na rurkach skraplacza kamień w ilości około 7 000 kg
Do wody obiegowej dawkowano siarczan amonowy i chlorek amonowy według poniższej tabeli. Dawkę dodatkową ustalono w wysokości 50% dawki podstawowej.

Sól amonowa	Dawka soli amonowych val/m^3		Ogólna dawka soli	
	podstawowa	dodatkowa	val/m^3	g/m^3
$(NH_4)_2SO_4$	5,0	2,5	7,5	495
NH_4Cl	1,4	0,7	2,1	113,4
Ł ą c z n i e			9,6	608,4

Podczas całego procesu woda obiegowa przedmuchiwana była powietrzem atmosferycznym przy pomocy wentylatorów. Temperatura wody obiegowej wynosiła 24—26 °C. Po pięciu miesiącach dawkowanie zmniejszono do dawki podstawowej, gdyż instalacja praktycznie została uwolniona od kamienia. Na rozpuszczenie kamienia zużyto więc około 20 % dawki stechiometrycznej. W okresie podawania preparatu pH wody było w granicach 7,2—7,4. Po usunięciu kamienia ilość zużywanej wody uzupełniającej spadła w porównaniu z analogicznym okresem poprzedzającym odkamienienie o ponad 90%, a w ciągu siedmiu miesięcy zaoszczędzono ponad milion kWh energii elektrycznej.

P r z y k ł a d 2. Chłodnia z kondensatorem płaszczowo-rurowym, z oddzielną chłodnicą wentylatorową. Czynna powierzchnia wymiany ciepła 960 m^2, średnia grubość kamienia na powierzchniach wymiany ciepła 10 mm; masa kamienia około 13,7 ton. Woda uzupełniająca o twardości węglanowej 4,68 mval/litr, dodawana w ilości około 80 m^3 na dobę, stopień zagęszczenia wody obiegowej około 2. Do wody obiegowej dawkowano siarczan amonowy. Dawkę dodatkową ustalono na wysokości 40% dawki podstawowej.

Sól amonowa	Dawka soli amonowych val/m^3		Ogólna dawka soli	
	podstawowa	dodatkowa	val/m^3	g/m^3
$(NH_4)_2SO_4$	4,7	1,9	6,6	435,6

Woda obiegowa przedmuchiwana była powietrzem atmosferycznym w chłodnicach wentylatorowych. Temperatura wody obiegowej wynosiła średnio 25 — 28 °C. W ciągu dziesięciu miesięcy dawkowania usunięto około 80% kamienia, na co zostało zużyte niewiele ponad 20% dawki stechiometrycznej. Zużycie wody uzupełniającej spadło z 800 m^3 na dobę do około 80 m^3 na dobę.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób usuwania kamienia węglanowego i zapobiegania jego powstawaniu w instalacjach wodno-chłodniczych

przy współudziale soli amonowych mocnych kwasów, **znamienny tym**, że do wody obiegowej lub zasilającej wprowadza się sole amonowe a równocześnie przedmuchuje się wodę powietrzem.

ŁZG Z-d 3 zam. 216-79 nakł. 110+20 egz.
Cena 45 zł