

УДК 620.191.8: 621.187.32 (088.8): 621.182.44

Абрамов В.А.  
ОНМА

## **НАКИПЕОБРАЗОВАНИЕ В СУДОВЫХ ТЕПЛООБМЕННИКАХ, МЕТОДЫ ИХ ОЧИСТКИ И РАСТВОРИМОСТЬ $\text{CaSO}_3$ В РАСТВОРАХ СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ $\text{CO}_2$**

Технико-экономические показатели и надёжность работы судовой энергетической установки (СЭУ) в значительной степени зависят от стабильности поддержания спецификационных параметров теплообменных аппаратов, эффективность работы которых в конечном итоге определяет экономию топливно-энергетических ресурсов.

Одним из основных факторов, снижающих эксплуатационные характеристики судовых теплообменников, является кристаллизация на теплообменных поверхностях накипных отложений, обладающих высоким термическим сопротивлением, что в итоге приводит к снижению производительности аппарата, перерасходу топлива, перегреву поверхности трубок и т.д.

Работы по устранению накипеобразования целесообразны, актуальны и прежде всего должны опираться на знание его механизма.

Для выяснения механизма процесса накипеобразования на кафедре СТЭиХТ ОНМА в течение ряда лет проводились исследования закономерностей накипеобразования и методов борьбы с ним в теплообменных аппаратах, работающих на морской воде, к которым относятся испарительные опреснители морской воды, водоводяные холодильники главных двигателей, главные и вспомогательные судовые конденсаторы [1-4].

Накипь образуется в теплообменных аппаратах в результате физико-химических процессов, из которых основным является процесс кристаллизации, характеризующийся выделением твердой фазы из многокомпонентных пересыщенных растворов в процессе их нагрева, испарения или кипения. В накипь выпадают соли из пересыщенных растворов при протекании одного или нескольких процессов одновременно вследствие уменьшения растворимости компонентов при нагреве ( $\text{CaSO}_4$ ), повышения концентрации компонентов при испарении ( $\text{NaCl}$ ), образования новых компонентов с малой растворимостью ( $\text{CaCO}_3$ ). Накипеобразование имеет место, если присутствие в воде концентраций ионов растворенного

вещества превышает частное от деления произведения растворимости на произведение активности компонентов.

Различают накипь трех видов: первичную, шлам и вторичную. Первичную накипь образуют отложения на поверхности нагрева непосредственно из раствора, шлам - вещества, выпадающие в объеме раствора на поверхности взвеси, вторичную - отложения взвеси (шламовых частиц) на поверхности нагрева.

Процесс накипеобразования, как и любой процесс кристаллизации, возможен только при наличии пересыщения. Если пересыщение достигнуто во всем объеме раствора, образуется шлам. В случае незначительного пересыщения объема (шламообразование несущественно) при интенсивном подводе теплоты через поверхность нагрева на стенке достигается наибольший градиент температур. В зоне максимального градиента температур располагается зона наибольшего пересыщения, что приводит к образованию первичной накипи на поверхности нагрева. Вторичное накипеобразование - это результирующий процесс цементирования (скрепления) осевших кристалликов шлама первичной накипью на поверхности нагрева. Образование вторичной накипи происходит в основном в застойных зонах теплообменников, где конвективные потоки не препятствуют оседанию шлама.

Для начала кристаллизации солей кроме пересыщения необходимо наличие центров кристаллизации. Такими центрами могут быть частицы взвеси в объеме раствора или различные углубления на поверхности нагрева. Эти углубления являются также активными центрами парообразования, поэтому на поверхности нагрева создаются идеальные условия для отложения накипеобразующих солей. Выбор методики очистки теплообменников от накипи находится в прямой зависимости от условий их эксплуатации. Это связано с тем, что интенсивность образования накипи, ее фазовый состав и структура определяются теплофизическими характеристиками процесса теплообмена и составом нагреваемого теплоносителя, что позволяет разделить теплообменные аппараты по механизму образования отложений на два типа:

1. Теплообменные аппараты, в которых кристаллизация отложений происходит в изогидрических условиях, т. е. кристаллизация определяется наличием в воде солей с отрицательным коэффициентом растворимости и соединений, подверженных метаморфизму в гидротермальных условиях с образованием труднорастворимых

продуктов. Особенность теплообменников данного типа заключается в том, что в них отсутствует отвод растворителя и суммарная концентрация минеральной составляющей во всем технологическом цикле остается неизменной.

2. Теплообменные аппараты с изотермической кристаллизацией отложений, где температура процессов сохраняется за счет фазового перехода растворителя. Кристаллизация накипи в теплообменниках этого типа определяется теми же факторами, что и в первом случае, только она осложнена повышением суммарной концентрации минеральных солей и наличием значительной межфазовой поверхности раздела пар—жидкость, образующейся при кипении. Повышение концентрации минеральных солей, в зависимости от степени концентрирования, может привести к образованию отложений из относительно легко растворимых соединений, а образование межфазовой поверхности в объеме нагреваемой жидкости - способствует интенсификации гидротермальных процессов, в результате которых образуется газообразный продукт распада.

Таким образом, к первому типу теплообменников относятся водоводяные холодильники, конденсаторы, подогреватели испарительных опреснителей мгновенного вскипания и любые другие теплообменники, в которых не происходит удаление воды; ко второму типу следует отнести испарительные опреснители и другие выпарные аппараты с отводом растворителя.

В соответствии с теоретическими положениями, опирающимися на законы кристаллизации из пересыщенных растворов, был проведен анализ имеющихся литературных данных по закономерностям кристаллизации в теплообменных аппаратах, и экспериментальные исследования процессов накипеобразования применительно к судовым теплообменным аппаратам, работающим на морской воде, которые включают оба типа теплообменников из приведенной выше классификации [1-3].

Фазовый состав накипных отложений, образовавшихся в различных теплофизических условиях приведен на рис. 1. Соотношение фазовых составляющих накипи в зависимости от температуры характерно для образцов, полученных в испарителях морской воды при концентрации рассола 50 %.

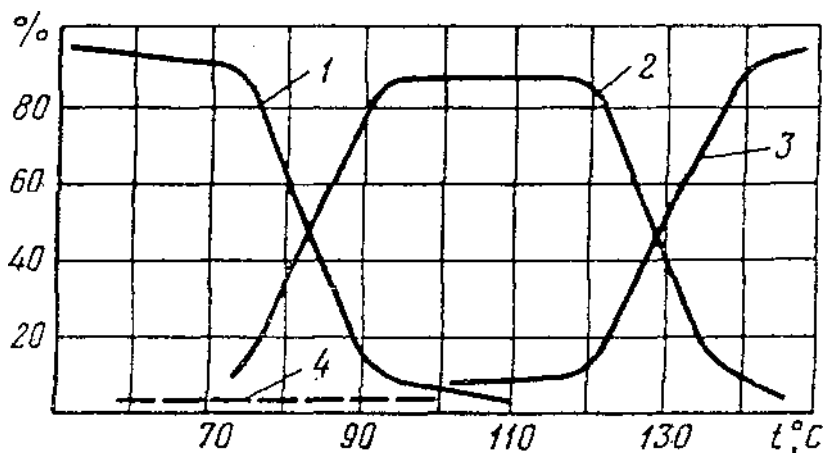
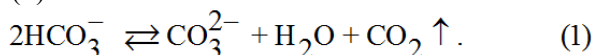


Рис. 1. Зависимость фазового состава накипи от температуры кристаллизации:

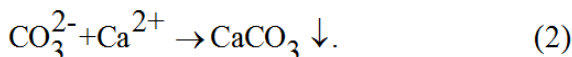
1 —  $\text{CaCO}_3$ ; 2 —  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; 3 —  $\text{CaSO}_4$ ; 4 — примеси

Результаты изучения фазового состава накипи и условий ее кристаллизации позволяют рассматривать три основных температурных режима накипеобразования.

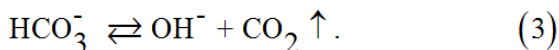
1. Образование карбонатных отложений, состоящих из  $\text{CaCO}_3$ -арагонита. Примеси кальцита появляются при концентрации выпариваемого рассола 110%. Основным фактором образования карбонатной накипи является гидротермальное разрушение иона которое  $\text{HCO}_3^-$  при температуре до  $80^\circ\text{C}$  протекает по уравнению (1)



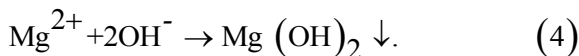
Этот процесс обуславливает рост концентрации карбонат-иона в растворе до концентрации, достаточной для создания пересыщения по карбонату кальция (2)



2. Образование магниальных отложений— $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -брусита, происходит при  $80\text{—}130^\circ\text{C}$ . В этом диапазоне температур форма гидротермального распада иона  $\text{HCO}_3^-$  меняется (3)



При этой температуре прекращается образование иона  $\text{CO}_3^{2-}$ , содержание которого в морской воде незначительно, а в ряде случаев отсутствует полностью и, следовательно, кристаллизация карбоната кальция также прекращается. В то же время, образовавшийся ион  $\text{OH}^-$  в присутствии  $\text{Mg}^{2+}$  способствует кристаллизации гидроксида магния, обладающего крайне низкой растворимостью (4)



Переходный процесс между карбонатным и магниальным накипеобразованием находится в диапазоне 75—85°C.

Таким образом, дальнейшее повышение температуры образования накипи характеризуется кристаллизацией основной фазы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -брусита.

3. Образование сульфатных отложений происходит в основном при температуре выше 130°C. Рентгенофазовый анализ во всем исследованном диапазоне параметров показал наличие только ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ). Его осаждение является прямым следствием понижения растворимости сульфата кальция с увеличением температуры. Образование сульфата кальция объясняется также тем, что повышение температуры кипения выше 100°C возможно только при увеличении давления. В то же время оно способствует увеличению растворимости  $\text{CO}_2$ , что смещает равновесие в реакциях распада иона  $\text{HCO}_3^-(1,3)$  влево. Следовательно, снижение и в дальнейшем полное прекращение распада иона  $\text{HCO}_3^-$  предотвращает образование магниальной накипи, что подтверждается диаграммой (рис. 1).

Таким образом, основными компонентами, входящими в состав накипи, образующейся в судовых теплообменниках, работающих на морской воде, являются  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaSO}_4$ . Учитывая, что в большинстве судовых теплообменников температура поверхности, на которой образуется накипь, не превышает 70-80°C, при отсутствии концентрирования раствора, основной фазой в накипи является  $\text{CaCO}_3$  в форме арагонит.

В то же время, проведенные исследования [2,4] показали, что минимальной растворимостью в воде, насыщенной  $\text{CO}_2$  обладает наиболее распространенная в судовых теплообменниках карбонатная накипь. Поэтому, решив проблему очистки теплообменников от

CaCO<sub>3</sub>, можно исключить ее и для остальных щелочноземельных накипей.

В качестве основных методов очистки судовых теплообменников от накипных отложений в настоящее время применяются механическая, гидромеханическая, химическая и углекислотная очистки.

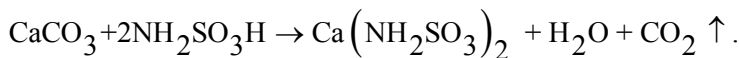
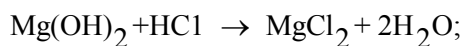
Механический способ удаления накипи связан с разборкой теплообменника. Такая очистка производится при помощи сверл, ершей, шарошек, цепочек, фасонных отбойников и скребков. Очистку желательнее проводить при мокрой накипи. После очистки теплообменные поверхности обдувают паром, сжатым воздухом или промывают водой. Недостатками этого метода является большая трудоемкость, неполное удаление накипи, повреждение защитного слоя металла, сложность или невозможность очистки труднодоступных поверхностей теплообмена.

Гидромеханический способ заключается в очистке наружных и внутренних поверхностей теплообменников, покрытых накипью, высоконапорной струей пара, горячей или холодной воды. Этот способ применим для разрушения и удаления рыхлой накипи и неэффективен в случае плотных стекловидных накипей.

Значительными преимуществами перед механическим и гидромеханическим способами обладает широко используемая на практике химическая очистка поверхности нагрева от накипи, при которой достигается более полное ее удаление.

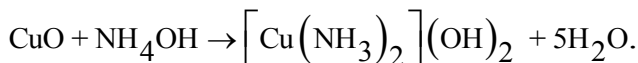
Существующие в настоящее время методы химических очисток основаны на шести, следующих принципах [5-7].

3 Превращение нерастворимого отложения в соль, хорошо растворимую в воде, путем замещения анионной части отложения анионом растворителя. Этот принцип лежит в основе химических очисток соляной или сульфаминовой кислотой от некоторых видов щелочноземельных накипей:

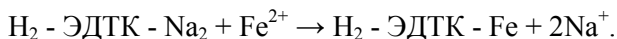


Образующиеся соли CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Ca(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> хорошо растворяются в воде и моющем растворе.

2. Превращение нерастворимого отложения в соль, хорошо растворимую в воде, путем перевода катиона нерастворимого отложения в прочный комплексный ион вещества растворителя. На этом принципе основаны химические очистки некоторых окисных отложений. Например, при растворении окислов меди аммиаком с образованием аммиакатов меди

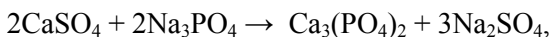


При растворении окислов железа раствором трилона Б (двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты-ЭДТК) двухвалентное железо из окисных отложений переходит в прочный комплексный анион растворителя.



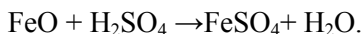
На этом принципе основаны также все отмывки комплексообразующими органическими кислотами, например лимонной или малеиновой.

3. Превращение вещества отложения в другое вещество, которое хотя и не растворяется в воде, но способно растворяться в других химических реагентах. Например, сульфатные отложения вначале можно обработать тринатрийфосфатом (щелочная выварка) для перевода сульфата кальция в фосфат кальция



который можно растворить на следующем этапе очистки в соляной или сульфаминовой кислоте (первый принцип).

4. Разрушение подслоя отложений, прочно связанного с поверхностью металла, с последующим удалением отслоившихся и отставших отложений потоком промывочной воды. Например, обработка смешанных железоокисных отложений, нерастворимых в кислотах, путем растворения подслоя вюстита FeO серной или соляной кислотой



Сульфаты железа хорошо растворимы в воде, что способствует отслаиванию отложений от подслоя и выпадению в шлам слоев магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и гематита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

5. Растворение основной части смешанных отложений по первому принципу, после чего оставшиеся размягченные отложения могут

выпадать в шлам и удаляться потоком воды. На этом принципе основаны очистки от смешанных щелочноземельных и окисных отложений композициями на основе комплексонов в сильно щелочной среде. При высоких значениях показателя рН щелочноземельные ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  комплексоуются очень интенсивно, в то время как окислы железа и меди переводятся в шлам, который может быть удален с промывочной водой (или с продувочной водой при очистках на ходу). По этому же принципу можно отмывать минеральными кислотами смешанные щелочноземельные отложения с высоким содержанием нерастворимых компонентов  $\text{CaSO}_4$  или  $\text{SiO}_2$ .

6. Эмульгирование и диспергирование отложений или их части с последующим удалением эмульсии потоком моющего раствора и удалением шлама потоком промывочного раствора. На этом принципе основаны очистки аппаратов от органических отложений. Например, при очистках нагаров на поршнях дизелей соляром происходит эмульгирование, или растворение, органических составляющих отложений, в то время как нерастворившийся углерод переходит в шлам и удаляется потоком движущегося соляра.

При выборе способа очистки аппаратов необходимо учесть состав отложений, продумать способ организации надежной циркуляции моющего раствора и способ защиты конструкционных материалов от коррозии в среде моющего раствора.

Использование специально разработанных химических средств для очистки теплообменников повышает эффективность таких работ, ускоряет их, способствует удешевлению процесса и сокращению затрат ручного труда. Ниже приводятся некоторые из химических средств, применяемые на судах морского флота для очисток теплообменников от накипи [8].

♦ Кислота соляная ингибированная HCl (ТУ 6-01-714-77) - предназначена для очистки поверхности нагрева от отложений карбонатной накипи, фосфатного шлама и продуктов коррозии металлов. Содержит 20 - 24% HCl; входящий в состав препарата сложный ингибитор тормозит коррозионное воздействие кислоты на металл в процессе хранения и использования. Концентрация в рабочем растворе составляет 5% HCl. Очистку производят методом циркуляции моющего раствора по замкнутому контуру через очищаемый агрегат при температуре 55 - 60°C.

Благодаря высокой эффективности соляная кислота получила широкое распространение в качестве реагента для очисток судового



оборудования от щелочноземельных накипей. Однако у нее есть недостатки, мешающие ее применению в судовых условиях: высокая агрессивность к конструкционным материалам, требует обязательного дополнительного ввода в моющий раствор эффективных ингибиторов; невозможность применения для очисток оборудования, где используются высоколегированные стали, т.к. она вызывает "хлоридную хрупкость" нержавеющей сталей; сложность технологической схемы, кроме непосредственно очистки, включающей предварительное щелочение и нейтрализацию остатков моющего раствора; сложность в обращении с точки зрения безопасности труда; неудобство хранения и транспортировки.

Вследствие указанных недостатков соляная кислота в последние годы стала вытесняться сульфаминовой кислотой. Ее моющие свойства близки к свойствам соляной кислоты, в то же время она обладает существенными преимуществами: хранится и транспортируется в виде порошка, безопасного в обращении; практически не взаимодействует с конструкционными материалами; не требует специальных мероприятий по нейтрализации остатков моющего раствора. Учитывая ее широкое применение и в то же время ограниченность и разрозненность информации о сульфаминовой кислоте, как реагенте для удаления накипных отложений, приведем ее краткую физико-химическую характеристику.

♦ Сульфаминовая кислота  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  амидосерная или моноамид серной кислоты (ТУ 6-03-381-80 и ТУ 6-14-1030-30) - кристаллический белый порошок, негигроскопичный, при хранении устойчивый. Температура плавления  $205^\circ\text{C}$ . Хорошо растворима в воде с явно выраженной температурной зависимостью. Растворимость  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  в г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  составляет: 14,68 - при  $0^\circ\text{C}$ ; 21,3 - при  $20^\circ\text{C}$ ; 29,49 - при  $40^\circ\text{C}$ ; 47,08 - при  $80^\circ\text{C}$ . Кристаллы и растворы сульфаминовой кислоты не горят, не взрывоопасны и сравнительно безопасны при попадании на тело и спецодежду.

Предназначена для очистки от накипных отложений. Концентрация рабочего раствора, как правило, не превышает 5-7% при температуре  $75 - 80^\circ\text{C}$ . Поставляют на суда в полиэтиленовых мешках повышенной прочности, массой 50 кг.

Стехиометрические подсчеты показывают, что на растворение 1 кг  $\text{CaCO}_3$  требуется 1,94 кг сульфаминовой кислоты.

♦ Трилон Б, комплексон III (ГОСТ 10652-73) - кристаллический порошок, слабо гигроскопичный. Предназначен для очистки тепло-

обменников от накипи и продуктов коррозии, железа и меди. Действие препарата основано на образовании с удаляемыми отложениями растворимых комплексных соединений. Препарат негорючий и нетоксичный. Трилоном Б в основном производят очистку котлов. Поставляется в бумажных мешках, упакованных в фанерные барабаны, массой 50 кг.

♦ Ангидрид малеиновый технический  $C_4H_2O_3$  (ГОСТ 11153-75) - гигроскопичный продукт белого цвета с резким запахом. Предназначен для очистки от накипи и продуктов коррозии различных теплообменных аппаратов. Служит заменителем сульфаминовой кислоты. Применяют в виде 1-3%-го водного раствора при температуре 60 - 70°C. Горючее, токсичное вещество. Поставляется в виде гранул чечевицеобразной формы белого цвета. Упаковка - полиэтиленовые мешки по 50 кг, вложенные в бумажные мешки. Скорость растворения отложений несколько ниже, чем у сульфаминовой кислоты, а скорость коррозии сталей выше.

Иностранные фирмы выпускают препараты аналогичного назначения.

♦ Фирма "Дрю Амеоид", США

"Кислота SAF" - представляет собой сульфаминовую кислоту с добавленным к ней ингибитором коррозии и цветным индикатором реакции среды. Выпускается в виде гранулированного порошка зеленого цвета. Применяют в виде 10%-го водного раствора при температуре 65 - 70°C. В процессе очистки осуществляют непрерывную циркуляцию раствора. Изменение окраски раствора с золотистой на зеленую свидетельствует о его выработке. Поставляется в фибровых барабанах массой 50 кг.

♦ Фирма "Перолин", США

"Перо-Клин 809 М" - сухой кристаллический препарат, содержащий сульфаминовую кислоту, ингибитор коррозии и цветной индикатор среды. Применяют в виде 2,5 -10%-го водного раствора, используя метод циркуляции с подогревом до 70°C. Сильная кислота.

♦ Фирма "Роухем", Англия

"Роухем DPS" - порошок для удаления накипи. Применяют в виде 5%-го водного раствора, используя метод заполнения очищаемой ёмкости с последующей циркуляцией и подогревом раствора до 60°C. Сильная кислота.

♦ Фирма "Веком", США

"Веком ВА-30" - жидкая ингибированная кислота. Содержит

усиливающие ее действие поверхностно-активные вещества. При наличии деталей из алюминия, цинка и оцинкованной стали применение кислоты недопустимо. Расход составляет 3 кг на 1 кг накипи. Применяют в виде раствора, содержащего 1л препарата на 3-10 л воды, используя метод циркуляции. Сильная кислота. Поставляется в пластмассовых бидонах вместимостью 25 л.

"Веком ВА- S" - ингибированная кислота в виде порошка. Назначение и свойства те же, что и у жидкого препарата "Веком ВА-30", но более удобна и легка в обращении. Применяют в виде 3 - 10%-го водного раствора при температуре 60 - 80°C, теми же методами. Порошок нелетуч, негигроскопичен, не воспламеняется, без запаха. Безопасен при хранении. Поставка в барабанах по 25 и 50 кг.

"Веком ВА- S Экстра " порошкообразная ингибированная кислота того же назначения, что и "Веком-ВА- S", но безопасная для деталей из алюминия и цинка. При наличии оцинкованных поверхностей использование кислоты противопоказано. Способ применения тот же.

"Веком В-2" - порошкообразный или жидкий препарат, содержащий в своем составе щелочи. Применяют в процессе очистки паровых котлов и других теплообменников от накипи, в случае наличия в ее составе масла, сульфатов или силикатов. Обрабатывают поверхности в виде 5%-го водного раствора.

♦ Фирма "Гамлен", Англия

"Гамлен X" - препарат для растворения накипи и ржавчины, выпускается в виде жидкого препарата и сухого порошка. Водные растворы препаратов применяют методом циркуляции по замкнутому циклу. Сильная кислота.

Существующие в стационарной энергетике другие химические способы и средства отмывок щелочноземельных отложений (серной, плавиковой кислотой, органическими кислотами и пр.) на морских судах распространения не получили.

Анализ известных методов и средств очистки от накипи [5-8] показывает, что все они не лишены недостатков и требуют, в лучшем случае, использования дефицитных химических препаратов [8], отсутствие которых на судне обуславливает проведение механической очистки, характеризующейся значительными затратами ручного труда или демонтажа теплообменников для их очистки в стационарных условиях - на судоремонтных предприятиях.

Альтернативным способом можно считать, разработанный в

ОНМА углекислотный метод очистки от накипи и предотвращения её образования [4, 9, 10], основанный на переходе карбоната кальция в более растворимые гидрокарбонаты в присутствии угольной кислоты, образующейся при насыщении воды двуокисью углерода (баллонной  $\text{CO}_2$  или отработавшими газами СЭУ). Метод отработан в лабораторных условиях и внедрён на судах.

Отработанная в лабораторных условиях углекислотная методика борьбы с накипеобразованием при её проверке на судах потребовала принятия некоторых технических решений по способам насыщения воды газом. Более удачным с практической точки зрения оказался водогазовый эжектор. На основании проведённых экспериментов были предложены переносные очистные установки производительностью по воде 3 и 10 м<sup>3</sup>/ч (ПОУ-3 и ПОУ-10). При реализации этого способа, очистка теплообменников от накипи производилась насыщением воды, заполняющей теплообменник углекислым газом и организацией циркуляции водогазовой смеси по замкнутому контуру. Периодически осуществлялась смена воды с помощью штатного циркуляционного насоса, что позволяло вымывать потоком воды нерастворившиеся частицы шлама. Илистый налёт, возникающий на поверхностях теплообменника при недостаточной скорости циркуляции, легко удалялся промывкой струёй воды под давлением.

Положительные результаты, полученные при использовании на судах углекислотной технологии очистки теплообменников от накипи, указывали на то, что данная технология обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами очистки, но, как оказалось, также не лишена недостатков, ограничивающих её широкое использование. Основным, и по сути главным недостатком углекислотного метода является то, что процесс химического растворения плотных накипных отложений слабой угольной кислотой растянут во времени, что приводит к длительному простоя выведенного из действия очищаемого оборудования (что в судовых условиях не всегда возможно) и, в итоге, ограничивает применимость этого метода до толщины накипи на теплопередающих поверхностях не более 1,0 - 1,5 мм.

Это объясняется тем, что даже несмотря на максимальное насыщение воды  $\text{CO}_2$ , из общего количества двуокиси углерода, растворенной в воде, лишь 0,2% ее находится в виде угольной кислоты -  $\text{H}_2\text{CO}_3$  [11], собственно определяющей кислотные свойства раствора, т.е. его способность к растворению накипных отложений. Кроме то-

го, процесс полного растворения накипи зависит также от ее фазового состава и не всегда протекает до конца, т.к. не все компоненты накипи смешанного состава одинаково хорошо растворимы в растворах угольной кислоты.

Таким образом, как видно, интенсификация углекислотного метода, т.е. сокращение времени на очистку, повышение ее эффективности и экономичности целесообразна и позволит более широко использовать данный метод в практике технической эксплуатации флота, особенно в условиях дефицита и дороговизны сильнодействующих моющих препаратов и повышенных требований по охране окружающей среды при сбросе отработавших растворов за борт.

В связи с этим, изучение растворимости карбоната кальция, как одного из основных компонентов накипных отложений в судовых теплообменных аппаратах, в слабых растворах сульфаминовой кислоты при повышенных давлениях  $\text{CO}_2$  представляет научный и практический интерес, так как проблема борьбы с накипеобразованием и поиск альтернативных путей её решения до сих пор актуальны. При проведении исследований в качестве накипного компонента использовался мелкокристаллический карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) модификации кальцит. Выбор этого компонента для изучения растворимости при соответствующих условиях объясняется следующим.

Щелочноземельные отложения в элементах судового энергетического оборудования, как правило, носят смешанный характер, причём в состав накипи обычно входят как растворимые, так и нерастворимые или плохо растворимые в моющих растворах компоненты. Известно [2, 4, 10], что в воде, насыщенной  $\text{CO}_2$ , среди накипи различного фазового состава минимальную растворимость имеет карбонат кальция — наиболее распространенный вид накипи в судовых теплообменниках. Поэтому, получив данные по растворимости  $\text{CaCO}_3$ , можно с достаточной вероятностью рекомендовать предлагаемые решения для внедрения их в практику эксплуатационных очисток от накипи смешанного состава.

Опыты проводились на растворах сульфаминовой кислоты  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  различной концентрации ( $C_k$ ) — 0,1... 5,0 г/100 мл  $\text{H}_2\text{O}$  при избыточном давлении в сосуде-реакторе, создаваемом баллонной двуокисью углерода ( $p_{\text{CO}_2}$ ) — 0...0,5 МПа. Сульфаминовая кислота была выбрана как реагент, наиболее широко употребляемый при

проведении эксплуатационных химических очисток оборудования в стационарной и морской энергетике, который к тому же имеет ряд преимуществ перед с другими аналогичными препаратами [8].

Экспериментальные исследования растворимости  $\text{CaCO}_3$  проводились следующим образом. Заранее готовился раствор сульфаминовой кислоты соответствующей концентрации, который заливался в сосуд-реактор. Концентрацию кислоты определяли по методике [5], основанной на нейтрализации кислоты эквивалентным количеством щелочи в присутствии индикатора метилоранжа. Затем в сосуд-реактор в избытке засыпалась навеска мелкокристаллического карбоната кальция. Сосуд герметизировался, в нем с помощью редуктора на баллоне со сжатым газом поднималось давление  $\text{CO}_2$  до необходимого значения и поддерживалось на этом уровне в течение всего эксперимента. Постоянно велся контроль величины рН моющего раствора с помощью универсального иономера типа ЭВ-74. Каждый режим продолжался не менее 20 часов до стабилизации величины рН на постоянном уровне, что свидетельствовало о выработке моющего раствора и наступлении равновесия между ним и засыпкой  $\text{CaCO}_3$ . Затем отработавший раствор сливался из сосуда-реактора и подвергался анализу на содержание ионов кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) по соответствующей методике [12]. Расчет концентрации растворенного карбоната кальция ( $S_{\text{CaCO}_3}$ , г/л) проводился по разности содержания ионов кальция в исследуемом растворе и их концентрации в исходном. Растворимость  $\text{CaCO}_3$  дополнительно контролировалась также по увеличению общей жесткости моющего раствора [12].

Надежность полученных данных подтверждалась повторными опытами в каждом режиме. Осредненные результаты эксперимента в пересчете на величины растворимости карбоната кальция ( $S_{\text{CaCO}_3}$ , г/л) для всех режимов представлены данными в таблице и графиками на рис. 2 и 3.

Таблица 1. Растворимость карбоната кальция в растворах сульфаминовой кислоты различной концентрации и при различных избыточных давлениях  $\text{CO}_2$

$\text{pH}_{\text{нач}}$	Концентрация сульфаминовой кислоты, г/100 мл $\text{H}_2\text{O}$	Растворимость $\text{CaCO}_3$ (г/л) при различном избыточном давлении $\text{CO}_2$					
		0	0,1 МПа	0,2 МПа	0,3 МПа	0,4 МПа	0,5 МПа
0,71	5,0	20,52	24,52	32,91	30,22	27,51	27,48
0,73	4,5	19,31	23,05	30,52	28,01	25,70	25,65
0,76	4,0	17,93	21,32	27,83	25,63	23,53	23,65
0,80	3,5	16,24	19,25	24,93	22,90	21,22	21,19
0,85	3,0	14,41	17,00	21,94	20,14	18,64	18,70
0,90	2,5	12,33	14,62	18,62	17,12	15,91	16,00
0,97	2,0	10,11	12,00	15,31	14,03	13,09	13,12
1,06	1,5	7,72	9,25	11,92	10,91	10,00	10,00
1,22	1,0	5,34	6,32	8,43	7,60	7,12	7,05
1,50	0,5	2,72	3,54	4,95	4,35	3,93	4,00
1,72	0,3	1,61	2,31	3,44	3,00	2,74	2,72
1,89	0,2	1,10	1,70	2,73	2,31	2,12	2,14
2,20	0,1	0,50	1,12	2,00	1,72	1,41	1,39

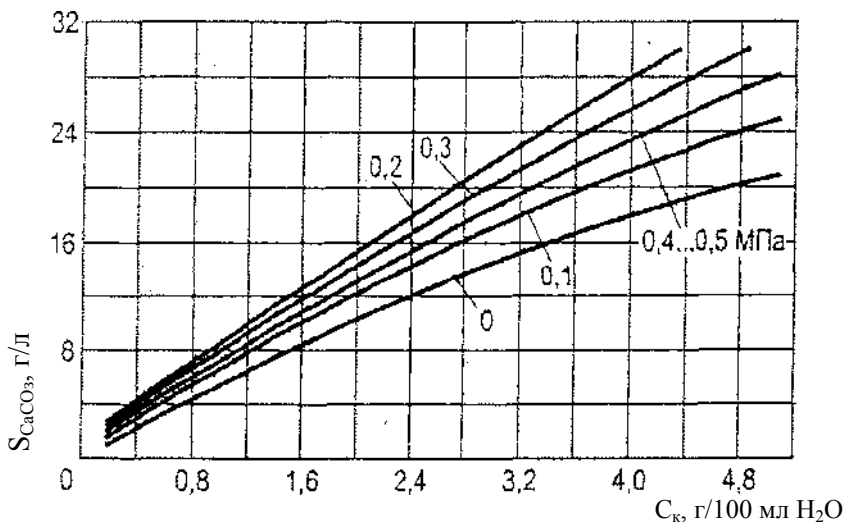


Рис. 2 Зависимость растворимости  $\text{CaCO}_3$  ( $S_{\text{CaCO}_3}$ , г/л) от концентрации растворов сульфаминовой кислоты ( $C_{\text{к}}$ , г/100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) при различных давлениях  $\text{CO}_2$  в сосуде-реакторе ( $\text{p}_{\text{CO}_2}$ , МПа)

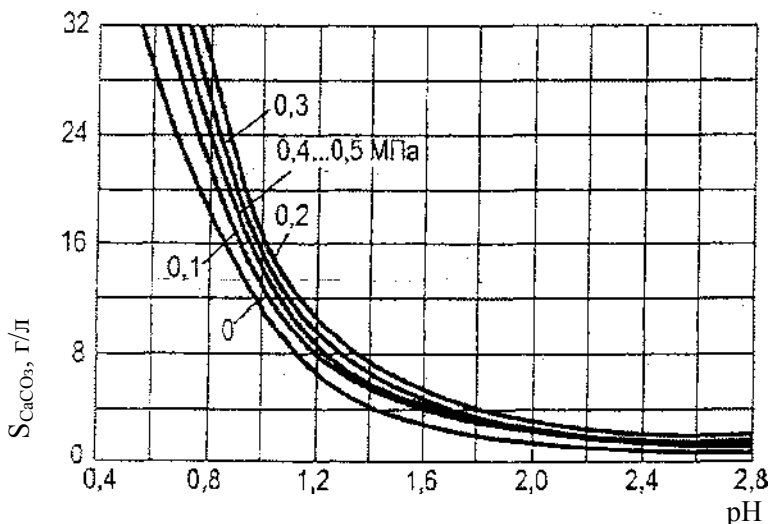
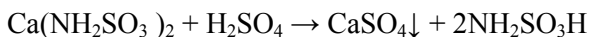


Рис. 3. Зависимость растворимости  $CaCO_3$  ( $S_{CaCO_3}$ , г/л) в растворах сульфаминовой кислоты от начальной величины pH при различных давлениях  $CO_2$  в сосуде-реакторе ( $p_{CO_2}$ , МПа)

Как видно, растворимость карбоната кальция при насыщении растворов сульфаминовой кислоты двуокисью углерода, во всем диапазоне избыточных давлений  $CO_2$ , выше, чем в таких же растворах, но при атмосферном давлении. Наблюдаемый эффект гипотетически можно объяснить следующим образом.

В литературе [13] имеются данные по регенерации отработанных растворов сульфаминовой кислоты, используемой для очистки от накипных отложений. На первой стадии путем известкования отработанного раствора получали чистый сульфат кальция -  $Ca(NH_2SO_3)_2$ , с низким содержанием посторонних металлов. Для улучшения реакции и достижения более глубокой очистки раствора от посторонних ионов процесс известкования проводился параллельно с насыщением раствора  $CO_2$ . Далее чистый раствор сульфата кальция подкисляли серной кислотой до  $pH=1,0$ . При введении серной кислоты в раствор сульфата кальция в ходе реакции



образовывался осадок сульфата кальция, легко отделяемый от раствора, и чистая сульфаминовая кислота, пригодная для повторного использования.



В нашем же случае в конце каждого эксперимента присутствовал отработанный раствор сульфаминовой кислоты под избыточным давлением  $\text{CO}_2$ . По всей видимости, одновременно с процессом растворения карбоната кальция происходил процесс регенерации с превращением сульфамата кальция под действием образовавшейся угольной кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) в сульфаминовую кислоту по следующей схеме

$\text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} \rightarrow \text{Ca}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  — процесс растворения карбоната кальция,

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$  — образование угольной кислоты,

$\text{Ca}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  — процесс регенерации сульфаминовой кислоты.

В связи с тем, что для перехода карбоната кальция из растворенного состояния в осадок требуются определенные условия и время, вполне вероятно, что в этом случае отработавший раствор был несколько пересыщен по  $\text{CaCO}_3$ . Этим и можно объяснить его более высокую растворимость в режимах с повышенным давлением  $\text{CO}_2$ .

Полученные данные свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации растворов сульфаминовой кислоты влияние давления  $\text{CO}_2$  на растворимость  $\text{CaCO}_3$  увеличивается, что также можно объяснить частичной регенерацией отработавшего раствора в присутствии угольной кислоты. При низких концентрациях сульфаминовой кислоты (ниже 1,0 г/100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) влияние давления  $\text{CO}_2$  на растворимость карбоната кальция несущественно.

Необходимо также отметить, что наблюдаемое в опытах влияние давления  $\text{CO}_2$  на растворимость  $\text{CaCO}_3$  в растворах сульфаминовой кислоты неравнозначно. При увеличении избыточного давления  $\text{CO}_2$  от 0 до 0,2 МПа наблюдалось увеличение растворимости карбоната кальция во всем диапазоне исследуемых концентраций кислоты. Дальнейшее увеличение давления до 0,5 МПа приводило к некоторому снижению растворимости карбоната кальция по сравнению с давлением 0,2 МПа. В то же время, растворимость  $\text{CaCO}_3$  при избыточных давлениях  $\text{CO}_2$ , равных 0,4 и 0,5 МПа была большей, чем при 0,1 МПа и, тем более, при атмосферном давлении. При избыточных давлениях  $\text{CO}_2$ , равных 0,4...0,5 МПа, происходила стабилизация растворимости карбоната кальция на некотором постоянном уровне для всех исследуемых концентраций сульфаминовой кислоты. Полученные данные по неоднозначному влиянию давления  $\text{CO}_2$

требуют своего объяснения, что является предметом дальнейших исследований.

Для наглядности представления полученных результатов по экспериментальным данным были построены зависимости растворимости  $\text{CaCO}_3$  от избыточного давления, создаваемого  $\text{CO}_2$  в сосуде реакторе, при различных исходных концентрациях сульфаминовой кислоты, которые приведены на рис. 4.

Как видно, максимальная растворимость карбоната кальция в исследуемом диапазоне выбранных факторов наблюдается в растворе сульфаминовой кислоты повышенной концентрации, при избыточном давлении  $\text{CO}_2$  в сосуде-реакторе на уровне 0,2 МПа.

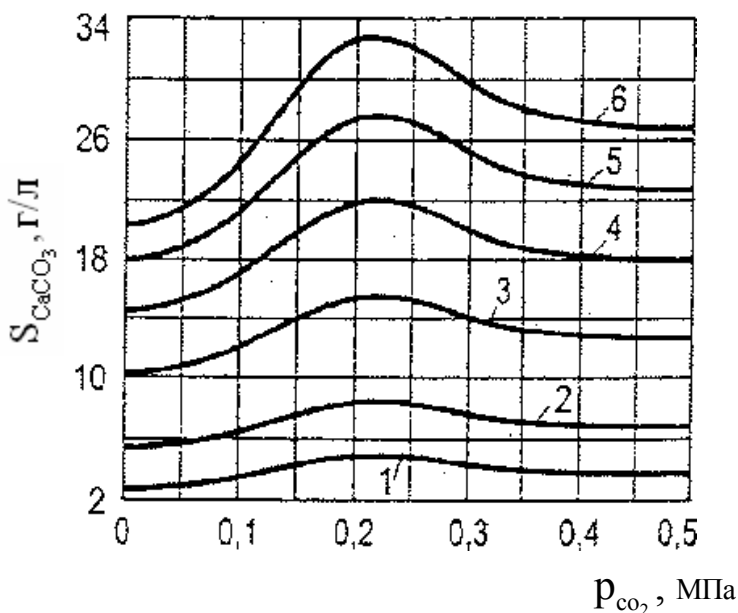


Рис. 4. Зависимость растворимости  $\text{CaCO}_3$  ( $S_{\text{CaCO}_3}$ , г/л) в растворах сульфаминовой кислоты от давления  $\text{CO}_2$  ( $p_{\text{CO}_2}$ , МПа) в сосуде-реакторе. Значения  $C_k$  (г/100 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ): 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 2,0; 4 - 3,0; 5— 4,0; 6 - 5,0

Таким образом, в результате изучения и анализа механизма накипеобразования в судовых теплообменных аппаратах установлено, что он подчиняется классическим закономерностям кристаллизации из пересыщенных растворов, а основным фактором, определяющим накипеобразование в большинстве судовых теплообменни-

ков является нарушение углекисло-карбонатного равновесия в гидротермальных условиях, приводящих к распаду бикарбонатных ионов, с последующей кристаллизацией накипи на теплообменных поверхностях. Также показано, что у большей части судовых теплообменников температура поверхности не превышает 70-80°C и, при отсутствии концентрирования раствора, основной фазой в накипи является карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ).

Проведенный анализ известных методов и средств очистки от накипных отложений показал, что все они не лишены недостатков и требуют, в лучшем случае, дефицитных химических препаратов, отсутствие которых обуславливает проведение механической очистки, характеризующейся значительными трудозатратами.

Отмечено, что разработанный в ОНМА альтернативный углекислотный метод очистки от накипи и предотвращения её образования обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами очистки, но также не лишён недостатков, ограничивающих его широкое использование.

Для усовершенствования углекислотного метода очистки с целью его интенсификации, т.е. сокращения времени на очистку, повышения её эффективности и экономичности, предложено на первом этапе при очистках использовать слабые растворы сульфаминовой кислоты (обычно не применяемые при таких концентрациях для чисто кислотной очистки) при повышенных давлениях, создаваемых баллонной двуокисью углерода ( $\text{CO}_2$ ). Проведенные при таких условиях экспериментальные исследования по растворимости мелкокристаллического  $\text{CaCO}_3$ , как основного компонента накипных отложений в судовых теплообменных аппаратах, показали, что растворимость карбоната кальция в растворах сульфаминовой кислоты увеличивается с повышением давления  $\text{CO}_2$ , а наибольшая растворимость  $\text{CaCO}_3$  (при всех концентрациях кислоты) наблюдается при создании давления  $\text{CO}_2$  в теплообменнике на уровне 0,2 МПа. Это делает перспективным дальнейшее усовершенствование такого метода очистки и его внедрение в практику технической эксплуатации флота.

#### *СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ*

1. Боев Ю.И. Исследование влияния режимов работы вакуумных испарителей морской воды на фазовый состав образующихся в них накипей: Автореф. дис.канд.техн.наук.-Одесса: ОВИМУ, 1972, - 24 с.

2. Боев Ю.И. Накипеобразование в теплообменных аппаратах, работающих на природных минерализованных водах /Ю.И.Боев// Химия и технология воды.-1981.-Т.3.-№2.-С.156-161.
3. Коваленко В.Ф. Исследование механизма кристаллизации при выпаривании солёных вод /В.Ф. Коваленко, В.П.Шевяков, Ю.И.Боев, Б.И.Ляшенко //Известия вузов: Энергетика.-1975.-№2.-С.124-127.
4. Абрамов В.А. Предотвращение накипеобразования в судовых теплообменных аппаратах и системах, контактирующих с морской водой: Автореф.дис.канд.техн.наук.-Одесса:ОВИМУ,1985,-24 с.
5. Сурин С.М. Подготовка и контроль качества воды для судовых энергетических установок /С.М. Сурин.-М.: Транспорт, 1978.-152с.
6. Сурин С.М. Химическая очистка судового энергетического оборудования /С.М. Сурин.-М.: Транспорт, 1981.-168 с.
7. Маргулова Т.Х. Химическая очистка теплоэнергетического оборудования /Т.Х. Маргулова.-М.: Энергия, 1969.-223 с.
8. Перечень и описание химических средств, применяемых на судах морского флота в процессе их эксплуатации /ЧЦПКБ.-М.: Мортехинформреклама, 1985.-220 с.
9. Абрамов В.А. Углекислотный метод очистки от накипи и предотвращения её образования в судовых теплообменных аппаратах, работающих на морской воде/ В.А. Абрамов, Ю.И.Боев, В.Ф. Коваленко, Б.И.Ляшенко, А.З.Бондарев //Современное состояние и перспективы развития СЭУ /ЛВИМУ им.адм.С.О.Макарова.-М.: Мортехинформреклама, 1983.-С.73-79.
10. Углекислотный метод очистки теплообменников от накипи и предотвращение её образования: Метод.пос. /ОВИМУ; подг.Ю.И. Боевым.-М.: Мортехинформреклама, 1986.-48с.
11. Хорн Р. Морская химия /Р.Хорн.-М.:Мир, 1972.-400 с.
12. Резников А.А. Методы анализа природных вод /А.А. Резников, Е.П.Муликовская, Ю.И. Соколов.-М.:Наука, 1970.-488 с.
13. Максин В.М. Использование сульфаминовой кислоты для удаления карбонатной накипи из системы горячего водоснабжения /В.М.Максин и др.//Химия и технология воды.-1989.-Т.11.-№7.-С.630-636.