



## **ANALYSE AV BELEGG I RØR**

*Tel-Tek rapport nr. 290017-1*

**TermoRens A/S**

## INNHALDSFORTEGNELSE

1.	BAKGRUNN .....	1
2.	BESKRIVELSE AV KURSINNHold .....	2
3.	BESKRIVELSE AV KALOxi(TERMORENS) - KJEMISK SAMMENSETNING OG VIRKEMÅTE .....	3
3.1	Fosforsyre - Kjemisk virkning .....	3
3.2	Sitronsyre - Kjemisk virkning .....	4
3.3	Tensider og inhibitorer .....	5
3.4	Kaloxi - Hva virker den på ?.....	5
4.	ANALYSE/KARAKTERISERING AV BELEGGTYPER .....	6
5	OPPBYGGING OG VIRKEMÅTE FOR FORSØKSRIGG .....	7
5.1	Beskrivelse av flytskjema for forsøksrigg .....	7
5.2	Teoretisk beskrivelse av riggens virkemåte .....	8
6	EFFEKTØKNING VED BRUK AV KALOxi TIL RENSING AV BELEGGLAGTE RØR .....	11
6.1	Beskrivelse av beleggsammensetning , forsøksbetingelser og resultater .....	11
6.2	Usikkerhet i resultatene .....	15
7.	KONKLUSJON .....	16
	Referanseliste .....	17
	Vedleggsoversikt .....	18

## 1. BAKGRUNN

TermoRens A/S startet sin virksomhet i 1994. Bedriften ligger i Skien i Telemark, og produserer en rengjøringsvæske som løser opp belegg i vannbærende rørsystemer. Denne ble tidligere kalt Kaloxi, men bedriften har etter at prosjektet ble igangsatt skiftet navnet på væsken til Termorens.

Hovedmarkedet er bedrifter, rørleggere, kraftselskaper, fjernvarmeanlegg, og generelt alle som har behov for å rengjøre vannbærende systemer.

Prosjektet ble startet i august 1997 og er avsluttet i juli 1998. Prosjektet er gjennomført innenfor Norges forskningsråds TEFT-prosjekt. Prosjektet er et samarbeidsprosjekt mellom ansatte ved Kjemistudiet på Høgskolen i Telemark og Termorens A/S.

Deltagere fra Høgskolen har vært Terje Bråthen (prosjektleder), Arild Dale (1. Amanuensis) og Arve Lorentzen (Avd. Ing.). Prosjektet er administrert gjennom forskningsstiftelsen TEL-TEK (Telemark Teknisk Industrielle Utviklingssenter).

Bedriftens formål med å gå inn i prosjektet var generelt å øke sin kompetanse på den teoretiske siden vedrørende hvordan belegg dannes, hva slags beleggtypen som finnes, og hvordan ulike beleggtypen kan fjernes (med vinkling mot "kjemiske metoder").

I tillegg til dette ønsket bedriften å få dokumentert virkningen av sitt produkt (Kaloxi), i forhold til fjerning av belegg i rørsystemer, og hvordan redusert belegg påvirket(øket) varmegjennomstrømmingen i systemet.

Med bakgrunn i bedriftens ønsker har prosjektet vært delt i 2 deler.

Den ene delen er en ca. 20 timers undervisningsdel, hvor to personer fra bedriften har deltatt. Innholdet i undervisningsdelen i prosjektet er beskrevet i kapittel 2. Den andre hoveddelen i prosjektet har vært å bygge opp og "kalibrere" en testrigg, og foreta en teoretisk og eksperimentell undersøkelse av rensmiddelens virkning på belegg i rør, og derigjennom undersøke effekten på varmeoverføring i systemet. En beskrivelse av produktet Kaloxi mht. kjemisk sammensetning og virkemåte er foretatt i kapittel 3. I kapittel 5 er det foretatt en beskrivelse av testtriggen, og prinsipp bak denne. To rør med innvendig belegg er testet ut i forsøksriggen. De praktiske forsøk i testtriggen og resultater av disse er beskrevet i kapittel 6. Kapittel 4 beskriver kort hvordan to beleggtypen er analysert med instrumentelle analysemetoder, med målsetning å bestemme element/stoffsammensetning på belegget.

Oppbyggingen av den eksperimentelle riggen har initiert studentprosjekter ved Høgskolen i Telemark/Kjemistudiet, som har vært gode og praktiske studentprosjekter i samarbeid med oppdragsbedriften (TermoRens A/S). Selv om det formelle forskningsprosjektet nå avsluttes, er det knyttet samarbeidsrelasjoner mellom TermoRens og forskere ved Tel Tek/Høgskolen i Telemark som vil videreføres.

## 2. BESKRIVELSE AV KURSINNHold

To personer fra bedriften, Thore Andreassen og Tormod Hansen, deltok i kurset på ca. 20 timer. Kurset var todelt med en teoretisk del rettet mot grunnleggende kjemi, og en teoretisk del rettet mot fenomenet beleggdannelse i bred forstand. I siste del ble det vektlagt hvordan belegg kan løses kjemisk og spesielt vinklet mot hvordan bedriftens produkt (Kaloxi) virker.

Del I ble ledet av Arild Dale og del II av Terje Bråthen

Litteratur benyttet er merket i parentes / / og angitt i litteraturlisten.

Kurset ble gjennomført med forelesninger, kollokviearbeid og diskusjoner med deltakerne om gitte problemstillinger.

### Kursinnhold:

#### Del I (Generell Kjemi)

Litteratur: Boye, Nils C. "Kjemi & Miljølære" Universitetsforlaget 1995.  
Kapittel 3, 8, 9 og delvis 11. /1/

Følgende Tema ble behandlet :

- Molbegrepet.
- Syrer & Baser, pH-begrepet, Syrekonstanter.
- Løselighetsbegrepet, Salter, Løselighetsprodukt.
- Galvaniske Celler, Korrosjon og Korrosjonsbeskyttelse.
- Kort om aktuelle analysemetoder for analyse av belegg i fast form og av vannprøver.
- Gjennomgang av Caser beskrevet i VDI- Heat Atlas /2/
- Gjennomgang av aktuelle problem i forbindelse med tidligere og aktuelle oppdrag som TermoRens utfører (som en innledning til del II.)

#### Del II (Spesielt om belegg)

Følgende tema ble behandlet :

- Introduksjon til varmeoverføring, varmegjennomgangstall, varmeovergangstall, varmeledning, konveksjon. /3/
- Effekt av belegg på varmegjennomgang i rør. /2/
- Beskrivelse av ulike beleggtypen /2/
- Beleggdannelse i ulike typer medier
- Beskrivelse av ulike typer komponenter som anvendes i rensevæsker for kjemisk fjerning av belegg.
- Hvilke stoffer/stoffkombinasjoner kan anvendes for å fjerne ulike typer belegg ?
- Gjennomgang av aktuelle problem i forbindelse med tidligere og aktuelle oppdrag som TermoRens utfører.

### 3. BESKRIVELSE AV KALOXI(TERMORENS) - KJEMISK SAMMENSETNING OG VIRKEMÅTE.

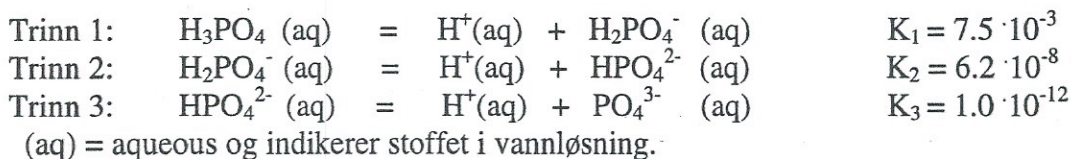
Kaloxi (nå kalt Termorens) er en vannbasert kjemisk rengjøringsvæske som inneholder flere aktive komponenter. Hovedkomponentene er fosforsyre ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) og sitronsyre ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), med et innhold på 5 -15 vekt% fosforsyre i forhold til vann. Sitronsyre tilsettes i omtrent samme mengde som fosforsyre. I tillegg inneholder Kaloxi tensider og inhibitorer. Tensid og inhibitortype bidrar til væskens aktive egenskaper, og disse spesifikke stoffene oppgis ikke av produsenten TermoRens.

Kaloxi-løsningen er en lettflytende gulbrun væske med ubetydelig lukt. Den klassifiseres som irriterende, og kan ved svelging gi irritasjon i munn, svelg, spiserør og magesekk.

Den irriterer hud og virker sterkt irriterende ved søl i øyne. Det er fare for skade på hornhinne i slike tilfelle. Generelt er faremomentene små ved bruk av egnet verneutstyr (briller og handsker). Se vedlegg 9 for produktblad.

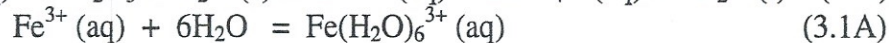
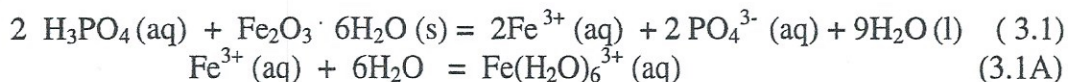
#### 3.1 FOSFORSYRE - KJEMISK VIRKNING

Fosforsyre er en relativt svak treprotisk mineralsyre, ligninger og syrekonstanter for de tre trinn er gitt under :



Fosforsyre er anvendelig i forhold til å fjerne jernoksid-belegg ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), som er hovedingrediensene i vanlig rust. Rust kan f.eks. beskrives som  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Rust kan løses i syrer og danne vannløselige kompleksjoner som  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , og  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

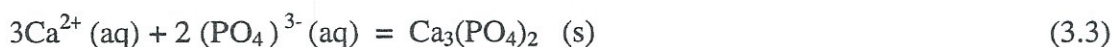
For fosforsyre kan et eksempel på reaksjon med  $n=6$  være (3.1 og 3.1A) :



(g)= gass, (l) = liquid, (s)= solid, (fast stoff))

Fosforsyre vil også løse et belegg som kalsiumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) godt, pga. sin syrevirkning. Kalsiumkarbonat eller kjelestein er et meget vanlig belegg i vannførende systemer hvor vannet er "hardt", dvs inneholder mye  $\text{Ca}^{2+}$  og  $\text{Mg}^{2+}$  ioner. Belegget dannes også på varmførende flater i dampkjeler og varmevekslersystemer og nedsetter varmeoverførende evne.

Reaksjonsligningene for oppløsning av  $\text{CaCO}_3$  belegg (3.2) og utfelling av kalsiumfosfat (3.3) vil være :



Gassen  $\text{CO}_2$  vil utvikles når kalsiumkarbonat løses. I tillegg vil kalsiumfosfat,  $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ , kunne dannes og felles ut i løsningen, og dermed skape grobunn for gjendannelse av nytt belegg.

Utfellingen av kalsiumfosfat er pH-avhengig og løseligheten avtar med stigende pH (mer basisk løsning).

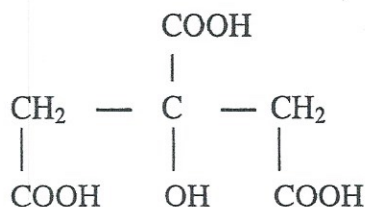
Tilstedeværelse av sitronsyre vil minske faren for dette, da sitronsyren kan kompleksbinde frie kationer, derav  $\text{Ca}^{2+}$  ioner, og hindre disse i å danne kalsiumfosfat som kan felles ut.

Fordelen med fosforsyre, som en forholdsvis svak mineralsyre, kontra de sterke mineralsyrer som  $\text{HCl}$  og  $\text{HNO}_3$ , er at fosforsyre ikke angriper metallet i konstruksjonene i like stor grad. Dette gjør at fosforsyre kan anvendes i tilfeller hvor f.eks.  $\text{HCl}$  og  $\text{HNO}_3$  ikke kan anvendes, pga. mindre aggressivitet og korrosivitet mot vanlig stål.

Fosforsyre kan også løse andre typer karbonat belegg som f.eks. magnesiumkarbonat ( $\text{MgCO}_3$ ). Fosforsyre vil ikke kunne løse Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) og kalsiumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ ) da disse beleggene er svært lite løselig i syre. /6/ , /7/.

### 3.2 SITRONSYRE - KJEMISK VIRKNING

Sitronsyre er en svak, organisk syre. Bruttoformel er  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . Strukturformelen til sitronsyre er :



Det kjemiske navnet på sitronsyre er 2-hydroksy-1,2,3 propan trikarboksylsyre.

Sitronsyre er bare lett korrosiv og kan brukes både til å løse jernoksid belegg og kalsiumkarbonatbelegg i kraft av å være en syre.

Saltet av sitronsyren har svært gode kompleksbindende egenskaper. Saltet av syren vil danne kompleks med en rekke ioner, blant annet  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

Komplekser mellom sitronsyresaltet og jernioner ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) er stabile opp til pH 10.

Sitronsyre i kombinasjon med fosforsyre vil være en mild syreblanding anvendelig som rensemiddel mot de fleste metaller. Sitronsyrens kompleksbindende evne vil gjøre at fosforsyren sammen med sitronsyre vil kunne anvendes i større grad enn fosforsyre alene, fordi gjenutfellingen av fosfatsalter reduseres.

Sitronsyren fåes som et hvitt pulver, er lett å behandle, og er en ufarlig syre. /7/

### 3.3 Tensider og inhibitorer

Kaloxi inneholder både tensider og inhibitorer. Konkret hvilke stoffer dette er oppgis ikke av produsenten.

Korrosjonsinhibitorer er organiske stoffer som fester seg til metalloverflaten og beskytter mot korrosjon.

Inhibitorer kan også være såkalte "scaling-inhibitorer", disse vil virke slik at beleggdannelse på overflaten hindres og utsettes.

Selv om fosforsyre er en relativt svak syre, må den være tilsatt korrosjonsinhibitor.

Tensider er langkjedede overflateaktive stoffer som nedsetter overflatespenningen i vannet. De bidrar til å bedre fukteegenskapene til beleggoverflaten slik at de aktive beleggfjerningskomponentene blir mer effektive. Tensidene bidrar til å fjerne organiske belegg på overflaten, slik at uorganisk belegg eksponeres bedre for aktive komponenter som skal fjerne dette belegget. Tensidene vil også kunne virke i samspill med inhibitorene og bedre virkningen av disse. //

### 3.4 Kaloxi - Hva virker den på ?

Det er å vente at Kaloxi har god virkning på fjerning av metalloksidbelegg generelt, og virkningen på jernoksider er dokumentert som god (se kap 5 og 6).

Belegg bestående av Kalsiumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), Magnesiumkarbonat ( $\text{MgCO}_3$ ) og Jernkarbonat ( $\text{FeCO}_3$ ) kan fjernes med bakgrunn i komponentene fosforsyre og sitronsyre (tidligere omtalt syrevirkning av disse).

Belegg bestående av silikater kan ha komplisert sammensetning og struktur (men inneholder ofte ortosilikationen  $\text{SiO}_4^{4-}$  som minste byggesten), og det er ingen entydig kjemisk behandling for å fjerne slikt belegg. Kaloxi vil ha varierende effekt på slikt belegg. Noen silikatavsetninger kan fjernes med syrebaserte beleggfjernere (med innhold f.eks av fluss-syre), andre silikatbelegg kan bare fjernes med sterke alkaliske løsninger i kombinasjon med syreløsninger i flere behandlingstrinn.

Biologiske avsetninger som slim, alger, humus osv finnes ofte i kombinasjon med annen type belegg. Det biologiske belegget vil ofte kunne fjernes sammen med den uorganiske delen av belegget. Dersom Kaloxi i slike tilfeller fjerner det uorganiske belegget, vil mye av det biologiske belegget følge med.

Karbonbelegg, koksavsetninger etc. er vanskelig å fjerne med syrebaserte beleggfjernere, bortsett fra de med sterkest oksiderende virkning (f.eks  $\text{HNO}_3$ ). Bruk av konsentrert  $\text{HNO}_3$ , som er svært korrosiv mot de fleste metaller, kan ikke anbefales i mange tilfelle.

Det er ikke å forvente at Kaloxi vil ha særlig effekt på fjerning av karbonbasert belegg og koksavsetninger.

Sulfatbelegg som bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) og kalsiumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ ) kan ikke løses i syrebaserte beleggfjernere som Kaloxi. //

#### 4. Analyse/karakterisering av beleggtypen.

**Generelt.** For identifikasjon og i neste omgang kvantitativ analyse av beleggtypen vil en rekke instrumentelle analytiske teknikker kunne være aktuelle ( for en oversikt, se f.eks. /4/ Skoog/Leary : "Principles of Instrumental Analysis"). I det følgende beskrives analyser/resultater for to forskjellige belegg .

Belegg nr.1 er fra et vannrør ved Norcem Brevik. Dette røret (m/belegg) er merket testrør 1, og senere testet i forsøksriggen (kapittel 6).

Belegg nummer 2 er fra en platevarmeveksler ved Union Skien . Belegget fra Union Skien er ikke forsøkt renses i forsøksriggen.

##### **Belegg fra vannrør (Norcem , Testrør 1).**

1. Røntgenfluoresens(XRS) viser at prøven i stor grad inneholder Fe, vedlegg1.
2. Et IR-spektrum (infrarød spektroskopi) av prøven er gjengitt i vedlegg2.

Resultatene indikerer at prøven i hovedsak er "rust",  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

##### **Belegg fra dampside av platevarmeveksler (Union, Skien).**

1. Røntgenfluoresens ((Elkem)(vedlegg3) viser at prøven inneholder S (ca. 6%) og mindre mengder Ni, Mo, Cr, Cu, Mn, Fe, Ca, Si.

2. Atomabsorpsjonspektroskopi (AAS) ble anvendt for analyse av Ca (på et tidlig stadium i prosjektet tenkte man seg at prøven inneholdt vesentlige mengder gips). Selv om det var betydelige problemer med oppslutning av prøvene, var forsøkene i overensstemmelse med de små mengdene Ca som senere ble påvist ved hjelp av XRS.

3. Kvantitativ analyse av karbon (LECO) viste ca. 65% C.

4. Infrarød spektroskopi (IR) av prøve (vedlegg4 ) viser at belegget i betydelig grad er av organisk art.

5. IR av et  $\text{CDCl}_3$ - ekstrakt (etter fjerning av  $\text{CDCl}_3$ ) er gjengitt i vedlegg 5.

6.  $^1\text{H}$ - og  $^{13}\text{C}$ - NMR (kjernemagnetisk resonans) av  $\text{CDCl}_3$ -ekstrakt er gjengitt i vedlegg 6a og 6b (Norsk Hydro, F-senter).

7. GC-MS (gasskromatografi-massespektrometri) data for  $\text{CDCl}_3$ -ekstraktet er gjengitt i vedlegg 7-7c (Norsk Hydro, F-senter).

Analysedataene viser at belegget i overveiende grad er av organisk art, men også inneholder mindre mengder uorganisk materiale. Den organiske delen av belegget kan forklares med utgangspunkt i flyktige komponenter dannet ved spalting av lignin, harpiks, "tall oil", hemicellulose/cellulose m.m. Etter adsorpsjon av komponentene på varmeveksleren vil de kunne reagere videre til stabile produkter og således danne belegg. Den uorganiske delen kan muligens foreligge som sulfater av de påviste metallene ( $\text{SO}_2$  - regenerering). Det er også mulig at en vesentlig del av svovelet er i form av organisk-S ( resultat av at  $\text{SO}_2$  har reagert med organiske komponenter i systemet).



## 5. OPPBYGGING OG VIRKEMÅTE FOR FORSØKSRIGG

I kapittel 5.1 er det gitt en beskrivelse av forsøksriggen som ble bygget for å kunne teste ut hvordan rensedemiddelet Kaloxi virket på belegg med rør. I kapittel 5.2 er det forklart teoretisk bakgrunn for riggen.

### 5.1 Beskrivelse av flytskjema for forsøksrigg

Et flytskjema for riggen er gitt i vedlegg 10.

Prosessvæsken er enten rent vann eller rensedemiddelet Kaloxi løst i vann i forholdet vann/Kaloxi lik 10:1 (volumforhold).

Prosessvæsken med temperatur ca. 35 °C (308K), pumpes fra blandetanken T-100 til varmebadet H-100. Mengde prosessvæske reguleres med et rotameter (V-101 og FI-101). Prosessvæsken passerer gjennom varmebadet på innsiden av et innfelt rør i varmebadet. Utenpå røret er det rent kokende vann til enhver tid. I varmebadet er det installert to varmeelementer, hver på 2000 W. Varmebadet er plassert på 3 kokeplater, hvor maks effekt på platene er 2000 W, 2000W og 1500 W. Total effekt som maksimalt kan tilføres varmebadet er da 9500 W.

I bunnen av varmebadet er det påmontert en avtappingsventil (V-102), hvor vannet ledes til avløp.

Termometre (PT-100 element) er plassert i prosessvæsken umiddelbart før og etter varmebadet. På denne måten kan temperaturendringen for prosessvæsken som går gjennom røret i varmebadet registreres. Termometrene (PT-100 elementene) er merket med TI-101 og TI-102 på flytskjemaet. Etter å ha passert varmebadet avkjøles prosessvæsken med kjølevann i varmeveksler H-200, og returnerer til blandetank T-100. Kjølevannsmengden reguleres slik at temperaturen i blandetanken holdes tilnærmet konstant på 35 °C. Det betyr også at temperaturen på prosessvæsken inn til varmebadet holdes tilnærmet konstant.

Både mengde prosessvæske og kjølevann reguleres med håndstyrte (manuelle) ventiler.

Prosessvæsken vil hele tiden sirkulere fra blandetank, gjennom røret i varmebadet og tilbake i blandetanken. Så lenge sirkulasjonspumpen er aktivisert vil det kontinuerlig strømme rensedemiddel i det belegglagte røret i varmebadet.

## 5.2 Teoretisk beskrivelse av riggens virkemåte

Effekten av renseddelet Kaloxi vil dokumenteres ved å registrere endringen av varme overført til prosessvæsken over tid ved strømming gjennom varmebadet. Hovedprinsippet er at etterhvert som belegget i røret fjernes, vil motstanden mot varmeoverføring minke på innsiden av røret, og overført varmemengde vil øke. Ut fra registrert temperatur på prosessvæsken ved innløp og utløp av varmebadet kan overført varmemengde beregnes når mediets varmekapasitet og strømningsmengde i røret er kjent.

Følgende formel (5.1) gjelder for beregning av overført varmemengde (Q) til prosess-strømmen :

$$(5.1) \quad Q = m \cdot C_p \cdot \Delta T_{rør}$$

: Q = overført varmemengde (W)  
 m = massestrømmen i røret (kg/s)  
 C<sub>p</sub> = spesifikk varmekapasitet for prosessvæsken ( J / kg·K)  
 ΔT<sub>rør</sub> = Temperaturendring for prosessvæsken gjennom røret (K).

Strømningsmengden (m) og temperaturendringen for prosessvæsken gjennom røret (ΔT<sub>rør</sub>) måles. Varmekapasiteten til prosessvæsken (Kaloxi) settes lik varmekapasiteten til rent vann, fordi Kaloxiløsningen hovedsaklig består av vann. Denne tilnærmingen av varmekapasitet vil gi en liten absolutt feil i beregning av overført varmemengde, men siden vi i systemet er interessert i økning av overført varmemengde over tid (dvs. endring av overført varmemengde), vil den absolutte feilen i varmekapasitet ikke påvirke den relative endringen av varmemengden.

Dersom man betrakter hele vannbadet og røret som en varmeveksler vil sammenhengen mellom overført varmemengde Q mellom kald side (inne i røret) og varm side (kokende væske på utsiden), heteflatens størrelse (A), og det totale varme-gjennomgangstallet U være gitt ved ligning 5.2 :

$$(5.2) \quad Q = U \cdot A \cdot \Delta T_m$$

: Q = overført varmemengde (W)  
 A = Kjøle/heteflate på yttersiden av røret (m<sup>2</sup>)  
 ΔT<sub>m</sub> = Logaritmisk midlere temperaturdiferens.

Varmeoverførende flate på yttersiden av røret er konstant og kan beregnes fra formelen :  $A = \pi \cdot D_y \cdot L$ , hvor L = lengden av røret og D<sub>y</sub> = rørets ytre diameter.

Den logaritmisk midlere temperaturen beregnes fra formel 5.3 :

$$(5.3) \quad \Delta T_m = \frac{\Delta T_{inn} - \Delta T_{ut}}{\ln\left(\frac{\Delta T_{inn}}{\Delta T_{ut}}\right)}$$

Den midlere temperaturdifferansen bestemmes av innløps og utløpstemperaturene på innsiden og utsiden av røret. Siden det er kokende vann på utsiden av røret ( $T = 100^\circ\text{C}$ ), vil temperaturen her være konstant.  $\Delta T_{inn}$  er forskjell mellom prosessvæskens temperatur inn på røret og temperaturen til kokende vann ( $100^\circ\text{C}$ ) på utsiden.

$\Delta T_{ut}$  er forskjell mellom prosessvæskens temperatur ut av røret og temperaturen på utsiden.

Varmegjennomgangstallet  $U_y$  basert på ytre heteflate er gitt ved ligning (5.4) :

$$(5.4) \quad 1/U_y = 1/h_y + (x_j/k_j) \cdot (D_y/D_{mj}) + (1/h_i) \cdot D_y/D_i \quad /3/$$

$U$  = Varmegjennomgangstall ( $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ )

$h_y, h_i$  = Henholdsvis ytre og indre varmeovergangstall ( $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$ )

$k_j$  = Termisk konduktivitet av rørmaterialet ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )

$D_y, D_i$  = Henholdsvis ytre og indre rørdiameter (m)

$D_{mj}$  = logaritmisk midlere diameter for røret og benyttes for å ta hensyn til at diameteren på røret endres i radiell retning gjennom rørveggen i den retningen som varmestrømmen går.

$$D_{mj} = (D_y - D_i) / \ln(D_y/D_i)$$

$x_j$  = Tykkelsen av røret (m)

Dersom det er et isolerende belegg på innsiden av røret vil det i ligning 5.4 inkluderes et nytt ledd tilsvarende ledd nummer to på høyre side av likhetstegnet, hvor tykkelsen på belegget ( $x_{bel}$ ) samt termisk konduktivitet av belegget ( $k_{bel}$ ) vil inngå sammen med diameterkorreksjonen.

For et rent rør vil varmeovergangstallet på utsiden av røret ( $h_y$ ), termisk konduktivitet ( $k$ ) og tykkelse av røret ( $x$ ) være konstant. Det varierende ledd i ligning 5.4 vil være varmeovergangstallet på innsiden av røret ( $h_i$ ), som er avhengig av Reynolds tall for væsken i røret. Dersom mengden i kg/s av masse som strømmer i røret holdes konstant, vil  $h_i$  være tilnærmet konstant forutsatt at inngående temperatur til røret ikke endres (tetthet og viskositet antas da å være konstant). Varmegjennomgangstallet  $U$  kan da beregnes fra ligning 5.4 .

For rør med et belegg vil altså ligning 5.4 skrives slik :

$$(5.5) \quad 1/U_y = 1/h_y + (x_{rør}/k_{rør}) \cdot (D_y/D_{mj}) + (x_{bel}/k_{bel}) \cdot (D_y/D_{mj}) + 1/h_i \cdot (D_y/D_i)$$

Ledd nummer 3 på høyre side av ligning (5.5) representerer motstanden mot varmeoverføringen som skyldes belegget. Under rensing av belegget vil tykkelsen

på belegget avta og motstanden mot varmeoverføring vil minke, slik at overført varme til prosess-strømmen i røret vil øke. Økningen i overført varme vil i all hovedsak skyldes at belegget blir tynnere. For en konstant gjennomstrømning i kg/s, vil volumstrømmen ( $m^3/s$ ) være konstant når prosessvæsken har konstant tetthet under prosessen. Siden temperaturen på prosessvæsken holdes tilnærmet konstant inn på røret, og belegg som løses i prosessvæsken antas å endre tettheten lite, forutsettes tettheten å være konstant. Etterhvert som belegget forsvinner vil indre tilgjengelig diameter i røret øke noe. Hastigheten for væsken i røret vil dermed avta noe, og tilsvarende redusere Reynolds tall for strømmingen i røret. Det indre varmeovergangstallet  $h_i$  vil dermed reduseres. Effekten av dette vil imidlertid være liten da det er motstanden mot varmeoverføring gjennom belegget som er dominerende for den totale motstanden mot varmeoverføring i systemet.

Reynolds tall for strømning i rent rør vil være ca. 12500 (testrør 1) og ca. 15000 (testrør 2). Sammen med en innsatt strømningsbryter ved inngangen til testrørene sikrer det turbulente forhold for strømmingen i røret.

Fra en registrering av endring av overført varmemengde over tid til væsken som strømmer i røret, vil man kunne beregne endringen av varmeovergangstallet  $U$  som funksjon av tiden dersom ligning 5.2 anvendes i en omskrevet form :

$$(5.2) \quad U = Q / A \cdot \Delta T_m . \quad /3/$$

Om man velger å bruke endring av varmegjennomgangstallet  $U$ , eller endring i overført varmemengde  $Q$  som et mål på effektøkningen ved rensingen av røret, spiller mindre rolle, begge størrelsene vil illustrere effekten. I de eksperimentelle kurvene som omtales i kapittel 6 er overført varmemengde  $Q$  tegnet som funksjon av tiden.

## 6. EFFEKTØKNING VED BRUK AV KALOXI TIL RENSING AV BELEGGLAGTE RØR

Det er gjennomført rensing av 2 rør med innvendig belegg. Disse rørene er et vannrør fra Norcem Brevik (omtalt som testrør 1), og et stålrør med innvendig belegg (merket testrør 2) av ukjent opprinnelse. Beleggene i begge rørene er analysert for om mulig å finne elementsammensetningen til belegget.

Framgangsmåten ved rensing av rørene i forsøksriggen er kort gitt som følger :

1. Rent vann kjøres gjennom det belegglagte røret , og overført varmemengde til vannet registreres ved å måle temperaturer inn og ut av røret. Systemet kjøres til målingene er stabile. Disse målingene representerer "nullpunktet" , dvs. varmeoverføringsevnen til systemet før rens starter.
2. Vannet tappes ut av systemet og systemet fylles med vann og renevæske Kaloxi i et volumforhold på 10/1. Totalt 50 l væske fylles på systemet, som kjøres med renevæsken i 2- 4 timer .  
Renevæsken tappes av , og rent vann kjøres gjennom systemet. Overført varmemengde til rent vann som nå strømmer inne i røret finnes som under punkt 1.  
Differansen mellom overført varmemengde under punkt 2 og punkt 1 representerer endringen av overført varme innenfor gitt rensetid.
3. Punkt 2 gjentas til røret er rent eller at ønsket rensetid er oppnådd.

Forsøksbetingelsene er gitt i kapittel 6.1

### 6.1 Beskrivelse av beleggsammensetning ,forsøksbetingelser og resultater

I tabell 6.1 på neste side er det listet opp forsøksbetingelser, elementanalyser som er foretatt på belegget i testrør 1 og 2 (se forøvrig vedlegg 1 og 8) og resultater fra rensing av testrørene i riggen. Elementanalysene er utført med røntgenfluoresens, og beleggprøven er oksidert før analyse, slik at metallet angis som et oksid i resultatene (eks. angis jern (Fe) som FeO). Grafisk framstilling av resultatene fra rensing av testrørene er vist i figur 6.1 og 6.2. De samme resultatene er gitt i tabellform i tabell 6.2 og 6.3.

**Tabell 6.1 : Beleggopplysninger, forsøksbetingelser og forsøksresultater .**

	<b>Testrør 1: 1" Stålrør</b>	<b>Testrør 2 : 3/4" Stålrør</b>
<b>Beleggopplysninger</b>	<b>Fra Norcem/Brevik</b>	<b>Ukjent opprinnelse</b>
Visuell beskrivelse	Hardt belegg, svart farge. Konsentrert i klumper innover i røret.	Lysebrunt, porøst belegg, belegget mer jevnt fordelt innover i røret.
Elementanalyser av belegget med Røntgenfluoresens (XRS)	Inneholder jern gitt som FeO = 78.9 % (vekt). I tillegg inneholder belegget mindre mengder av en rekke elementer : Si, Mn, Ca, S,Cu, Ni . Konklusjon : Hovedsak rustbelegg $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	Inneholder jern gitt som FeO = 77.4 % (vekt). I tillegg inneholder belegget mindre mengder av en rekke elementer : Si, Mn, Ca, S,Cu, Ni . Konklusjon : Hovedsak rustbelegg $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$
<b>Forsøksbetingelser</b>	<b>Testrør 1: 1" Stålrør</b>	<b>Testrør 2 : 3/4" Stålrør</b>
Løsningsstyrke	Kaloxi/vann forhold 1/10(volum)	Kaloxi/vann forhold 1/10(volum)
Strømningsmengde gjennom rør (liter/t)	600 l/t	500 l/t
Inngående temperatur på renevæske til røret (°C)	Temperatur ble holdt mellom 34 til 36 °C.	Temperatur ble holdt mellom 34 til 36 °C
Rensetid med Kaloxi	24 timer * 4 perioder av 3 t , 3 perioder av 4 t	4 timer ** 1 periode av 4 timer.
<b>Resultater</b>	<b>Testrør 1 : 1" Stålrør</b>	<b>Testrør 2 : 3/4" Stålrør</b>
Totaleffektøkning $\Delta Q$ (W)	1589 W	2361 W
% effektøkning	38.3 %	58.6%
Mengde belegg fjernet (gram)	Vekt før rens - Vekt etter rens 3064.8 -2887.8 = 177 gram	Vekt før rens - vekt etter rens 1685 - 1337.8 = 347.6 gram

\* Etter 17 t ble systemet stoppet i 1 døgn, ved denne stansen stod Kaloxi inne i røret.

Etter 21 t ble systemet stoppet i 3 døgn, ved denne stansen stod Kaloxi i røret

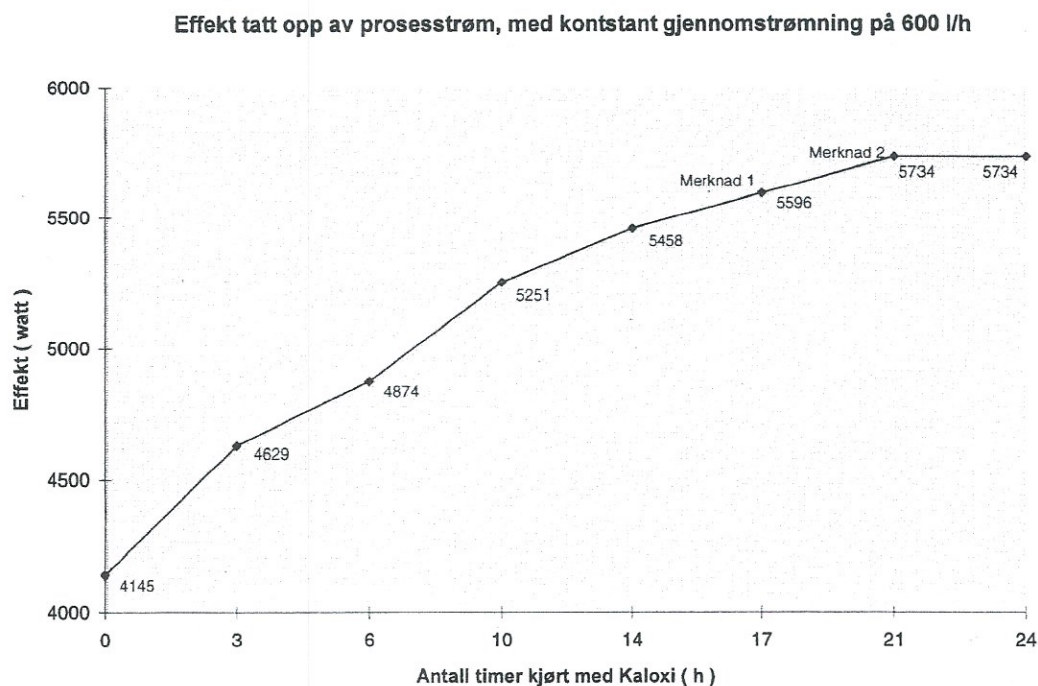
\*\* Forsøket ble stanset etter 4 t (røret var da nesten rent), pga. en "skjult"sprekk i røret som forårsaket en lekkasje da belegget ble fjernet.

I tabell 6.2(neste side) er resultatene fra rensing av testrør 1 oppsummert.

Tabell 6.2 Viser forbedring i varmeoverføringen under renseprosessen med Kaloxi./8/

Tid renseprosess [h]	Effekt [watt]	Total forbedring i forhold til urensset rør [%]
0	4145	0
3	4629	11.7
6	4974	20.0
10	5251	26.7
14	5458	31.7
17	5596	35.0
21	5734	38.3
24	5734	38.3

Resultatene fra tabell 6.2 er plottet i en kurve (se figur 6.1) som viser økningen i bortført effekt av prosessvæsken mot antall timer gjennomstrømning med resemiddelet Kaloxi.



Figur 6.1 Grafen viser avgitt effekt fra varmebadet til prosesstrøm ved rensing av et 1" stålrør med belegg. (Testrør 1).

Merknad 1 : Etter 17 timer ble riggen sroppet i et døgn, med kaloxi stående i røret.

Merknad 2 : Etter 21 timer ble riggen stanset i 3 døgn med Kaloxi stående i røret.

[Prosjektgruppe K6-2-98, Referanse /8/]

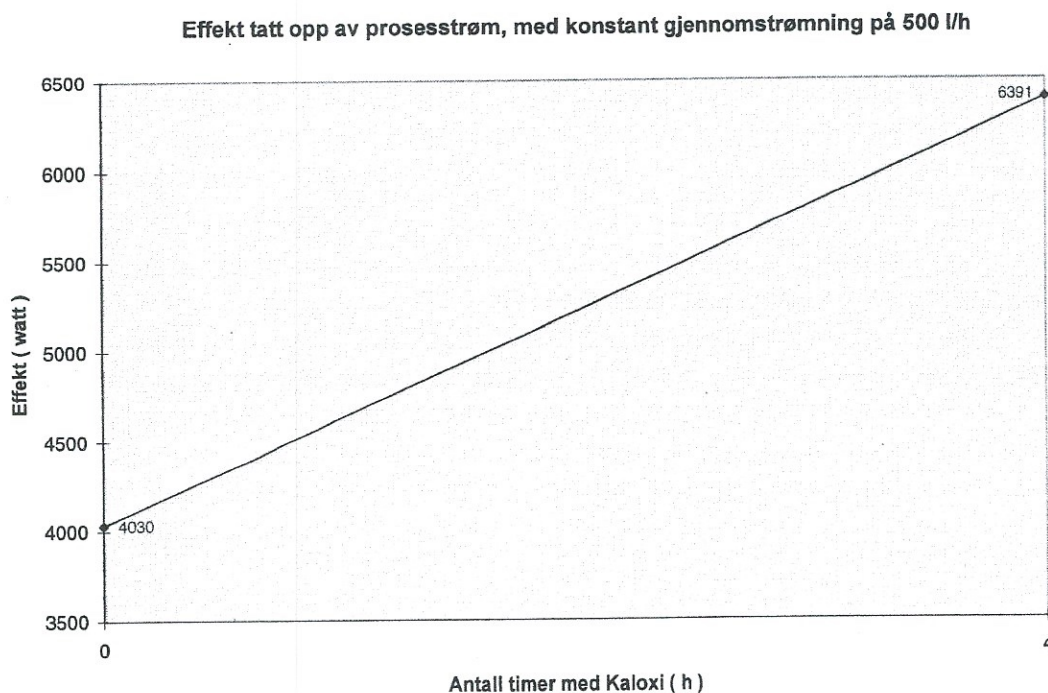
Etter 24 timer effektiv rensing var varme overført til væsken i røret øket med ca. 38%. Det indikerer helt klart at Kaloxi har god virkning på rustbelegg av denne typen. Selve belegget var svært hardt og glassaktig, og var svært vanskelig å skrape

bort. Undersøkelse av røret etter 24 timers rens viste at det fortsatt var noe belegg igjen. Figur 6.1 flater etter 21 timers rens, og det er usikkert om forlenget rensetid vil gi en enda bedre effektøkning.

For testrør nummer 2 er resultatene oppsummert i tabell 6.3 og figur 6.2.

Tabell 6.3 Viser forbedring i varmeoverføringen under renseprosessen med Kaloxi./8/

Tid renseprosess [h]	Effekt [W]	Total forbedring i forhold til urensset rør [%]
0	4030	0
4	6391	58.6



Figur 6.2 Grafen viser målt avgitt effekt fra varmebadet til prosesstrøm ved rensing av et  $\frac{3}{4}$  " stålrør med belegg. (testrør2). 2 punkter på kurven medfører at grafen blir en rett linje, men resultatene indikerer ikke at effektøkningen er den samme pr. tidsintervall innenfor den gitte 4 timers perioden. /8/

Ved dette forsøke viste det seg at testrøret ble nesten fullstendig rensed ved en renseperiode på fire timer. Ut fra tabell 6.3 ser man at økning i varmeoverføringen etter fire timer var på hele 58.6 prosent. Røret ble ikke rensed fullstendig, da det oppsto lekkasjer som førte til at rensedmiddelet kom inn i varmebadet. Et punkt på røret var helt gjennomrustet, og lekkasje oppstod da nok belegg var fjernet slik at hullet ble avdekket. Siden røret nesten var fullstendig rensed vil en øket rensedtid kun gi marginale forbedringer i overført effekt til væsken i røret.



## 7. KONKLUSJON

Forsøkene har vist at renevæsken Kaloxi (nå markedsført under navnet Termorens), har god effekt på belegg som hovedsaklig består av vanlig rust (jernoksider). For de to uttestede stålrør ble det etter 24 timers rens registrert en effektøkning på rør 1 på 38 %, og etter 4 timer på rør nummer 2 en effektøkning på 59 %.

Testrør 1, med det hardeste belegget, var ikke fullstendig rens etter 24 timer, men 177 g med belegg var fjernet. Testrør 2 var så å si fullstendig rens, og 347 g med belegg var fjernet fra testrøret etter 4 timers rens med Kaloxi.

Resultatene antas å ha en måleusikkerhet på inntil 5%.

Kaloxi forventes å ha god oppløsningsevne på belegg bestående av kalsiumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), magnesiumkarbonat ( $\text{MgCO}_3$ ) og jernkarbonat ( $\text{FeCO}_3$ ), pga. syrevirkningen til fosforsyre og sitronsyre.

Kaloxi vil ha varierende virkning på silikatbelegg, slikt belegg må oftest fjernes kjemisk med alkaliske løsninger i kombinasjon med syreløsninger (inkludert fluss-syre) i flere behandlingstrinn.

Karbonbelegg/koksavsetninger og sulfatbelegg som bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) og kalsiumsulfat ( $\text{CaSO}_4$ ) løses svært dårlig i syrebaserte beleggfjernere (f.eks kaloxi). Koksbelegg vil kunne løses noe i sterke oksiderende syrer ( $\text{HNO}_3$ ), men disse virker svært korrosivt på mange metaller.

**REFERANSELISTE**

- /1/ Boye, Nils C. : "Kjemi& Miljølære",  
Universitetsforlaget 1995.
- /2/ VDI-Heat Atlas : Kapittel Oc,  
Steinhagen, Müller H. : "Fouling of heat transfer surfaces"  
VDI-Verlag GmbH - Düsseldorf 1993
- /3/ Roald, A : "Kjemiteknikk I"  
August 1996
- /4/ Skoog D.A., Leary J. : "Principles of Instrumental Analysis" - 4 utg.  
Saunders College Publishing 1992.
- /5/ TermoRens A/S : Produktblad på Rensevæske Kaloxi
- /6/ Kofstad P. : "Uorganisk Kjemi - En innføring i grunnstoffers kjemi"  
Tano A/S 1987
- /7/ Covan J.C, Weintritt D. : "Waterformed scale deposits "  
Petroleum Associates of Lafayette Inc.  
Gulf Publishing Company - Texas 1976
- /8/ Amundsen, Bjerkebo,  
Bruås,Eiken,Ulvund : "Fjerning av belegg i rør og varmevekslere. Del 2"  
Prosjektrapport K6-2-98.  
Høgskolen i Telemark - Kjemistudiet 1998.

## VEDLEGGSLISTE

- VEDLEGG 1 : Røntgenfluoresens (XRS) måling av elementsammensetning i belegget fra testrør 1 (Fra Norcem/Brevik).
- VEDLEGG 2 : IR spektrum (infrarød spektroskopi) av belegg fra testrør 1.
- VEDLEGG 3 : Røntgenfluoresens måling av belegg fra dampside i platevarmeveksler fra Union Skien.
- VEDLEGG 4 : IR-spektrum av belegg fra dampside i platevarmeveksler fra Union Skien.
- VEDLEGG 5 : IR-spektrum av et  $\text{CDCl}_3$  ekstrakt av belegget fra dampside i platevarmeveksler fra Union.
- VEDLEGG 6 : H og  $^{13}\text{C}$ -KMR spektrum (kjernemagnetisk resonans) av  $\text{CDCl}_3$  ekstrakt av belegget fra dampside i platevarmeveksler fra Union. (Referanse : Norsk Hydro F-senter).
- VEDLEGG 7: GC-MS(gasskromatografi-massespektrometri) data av  $\text{CDCl}_3$  ekstrakt av belegg fra dampside i platevarmeveksler fra Union.
- VEDLEGG 8 : Røntgenfluoresens (XRS) måling av elementsammensetning i belegget fra testrør 2 ( ukjent opprinnelse).
- VEDLEGG 9 : Yrkeshygienisk produktblad for Kaloxi.
- VEDLEGG 10 : Flytskjema for forsøksriggen.

VEDLEGG 1 : Røntgenfluoresens (XRS) måling av elementsammensetning i belegget fra testrør 1 (Fra Norcem/Brevik).

Results on-line

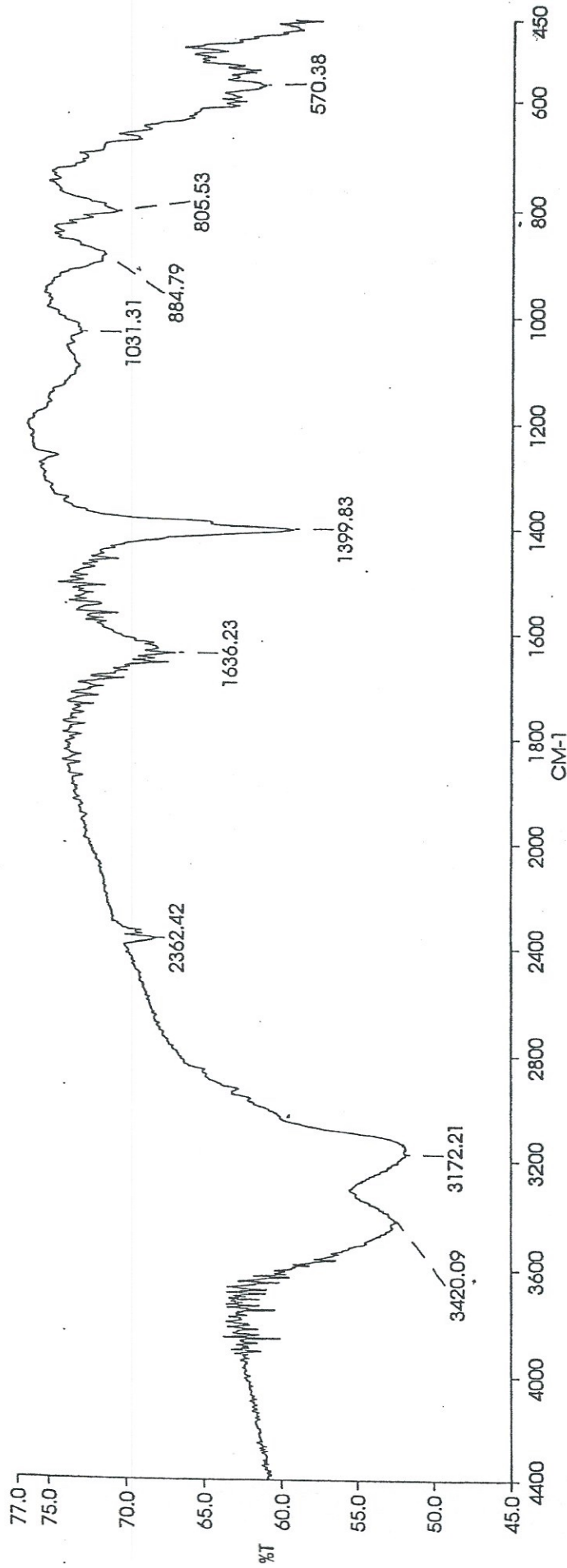
Type:	Routine
Application:	OKSID97G
Sample:	1
Init weight:	0.5 g
Flux weight:	6.92 g
Final weight:	7.42 g

Compound	Sts	Unit	Value
MnO		%	0.2
SiO2		%	2.2
FeO		%	78.9
Al2O3		%	0.1
CaO		%	0.6
MgO		%	0.1
P2O5		%	0.020
BaO		%	0.0
TiO2	<LL;	%	-0.009
G		%	0.688
S		%	0.19
Cu		%	0.08
Ni		%	0.06
V	<LL;	%	-0.01
Co		%	0.160
As		%	0.05
Cr		%	0.01
KcMnO		%	0.2
KcSiO2		%	2.2
KcFeO		%	78.9
KcCaO		%	0.6
KcMgO		%	0.1
KcAl2O		%	0.1
KcBaO		%	0.0
KcTiO2		%	0.0
KcS		%	0.19
KcSumT		%	82.7
KcSi		%	1.0
KcFe		%	61.3
KcMn		%	0.2
KcP		%	0.069
KcKB		NONE	0.32

VEDLEGG 2: IR spektrum (infrarød spektroskopi) av belegg fra testrør 1.

Date: 11.05.98

IR-spekter av testrør 2. (1")



VEDLEGG 3 : Røntgenfluoresens måling av belegg fra dampside i platevarmeveksler fra Union Skien.

Concentrations of sample Dampside

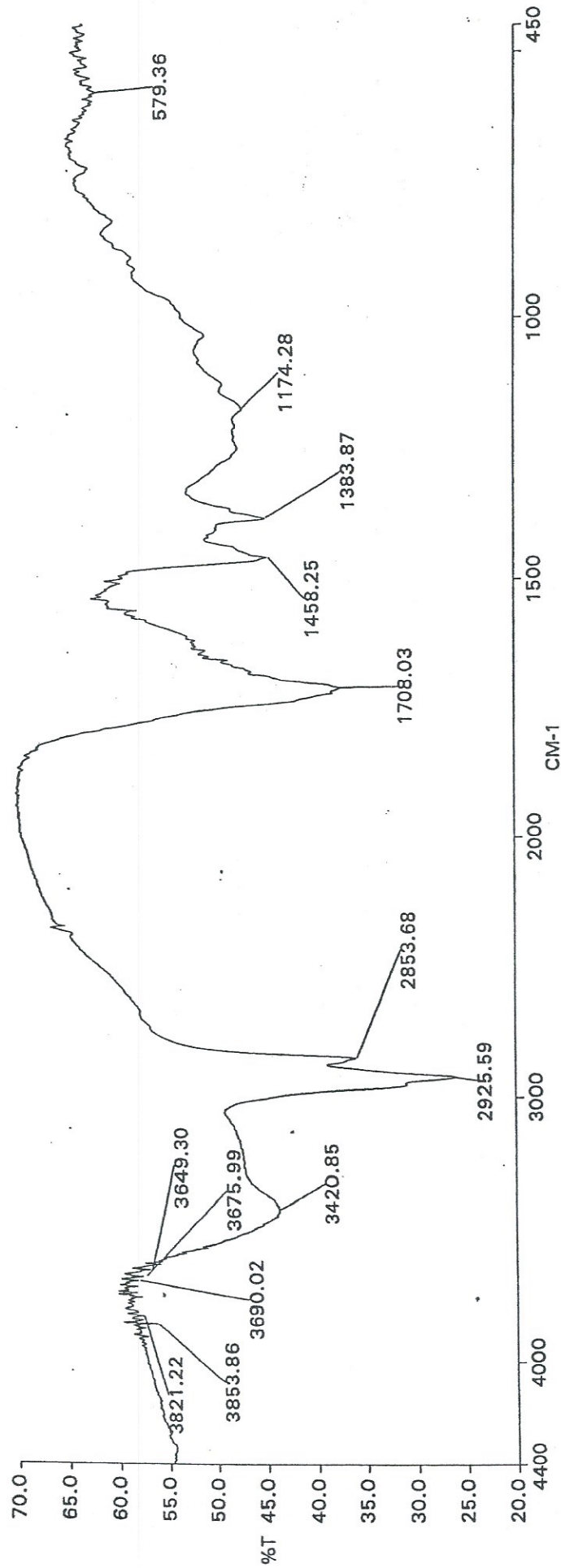
	Compound	Conc. (%)	Compound	Conc. (%)	Compound	Conc. (%)	Compound	Conc. (%)	Compound	Conc. (%)
1			Ca	0.462	Zr		Nd		Hg	
2	H		Sc		Nb	0.0127	Pm		Tl	
3	He		Ti	0.021	Mo	0.99	Sm		Pb	
4	Li		V		Tc		Eu		Bi	
5	Be		Cr	0.897	Ru	0.074	Gd		Po	
6	B		Mn	0.795	Rh		Tb		At	
7	C		Fe	0.786	Pd		Dy		Rn	
8	N		Co	0.075	Ag		Ho		Fr	
9	O		Ni	4.245	Cd		Er		Ra	
10	F		Cu	0.841	In		Tm		Ac	
11	Ne		Zn	F0.	Sn		Yb		Th	
12	Na		Ga		Sb		Lu		Pa	
13	Mg	0.039	Ge		Te		Hf		U	
14	Al	0.075	As		I		Ta		Np	
15	Si	0.321	Se		Xe		W		Pu	
16	P	0.005	Br		Cs		Re		CH2	F16.67
17	S	5.93	Kr		Ba		Os			
18	Cl		Rb		La		Ir			
19	Ar		Sr		Ce		Pt			
20	K	0.053	Y		Pr		Au			

Sum: 15.6 %

VEDLEGG 4: IR-spektrum av belegg fra dampside i platevarmeveksler fra Union Skien.

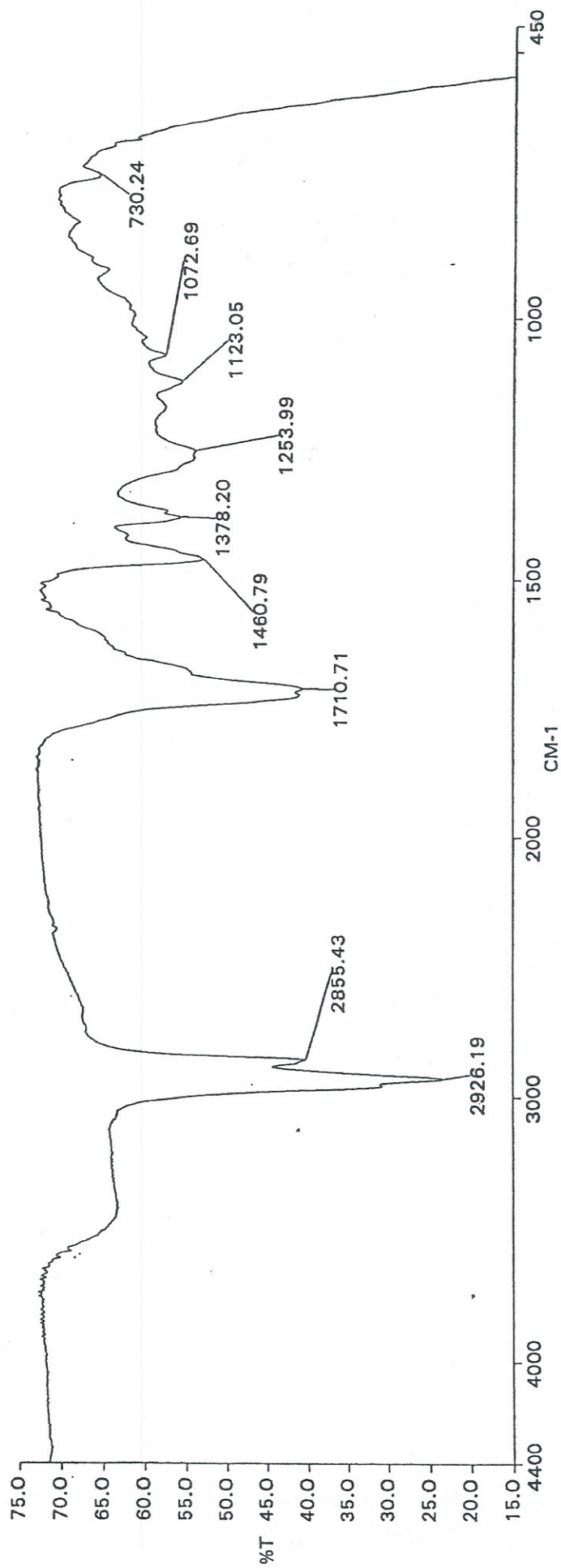
Date: 04.03.98

IR-spekter av ubehandlet prøve



VEDLEGG 5 : IR-spektrum av et  $\text{CDCl}_3$  ekstrakt av belegget fra dampside i platevarmeveksler fra Union.

Date: 16.03.98



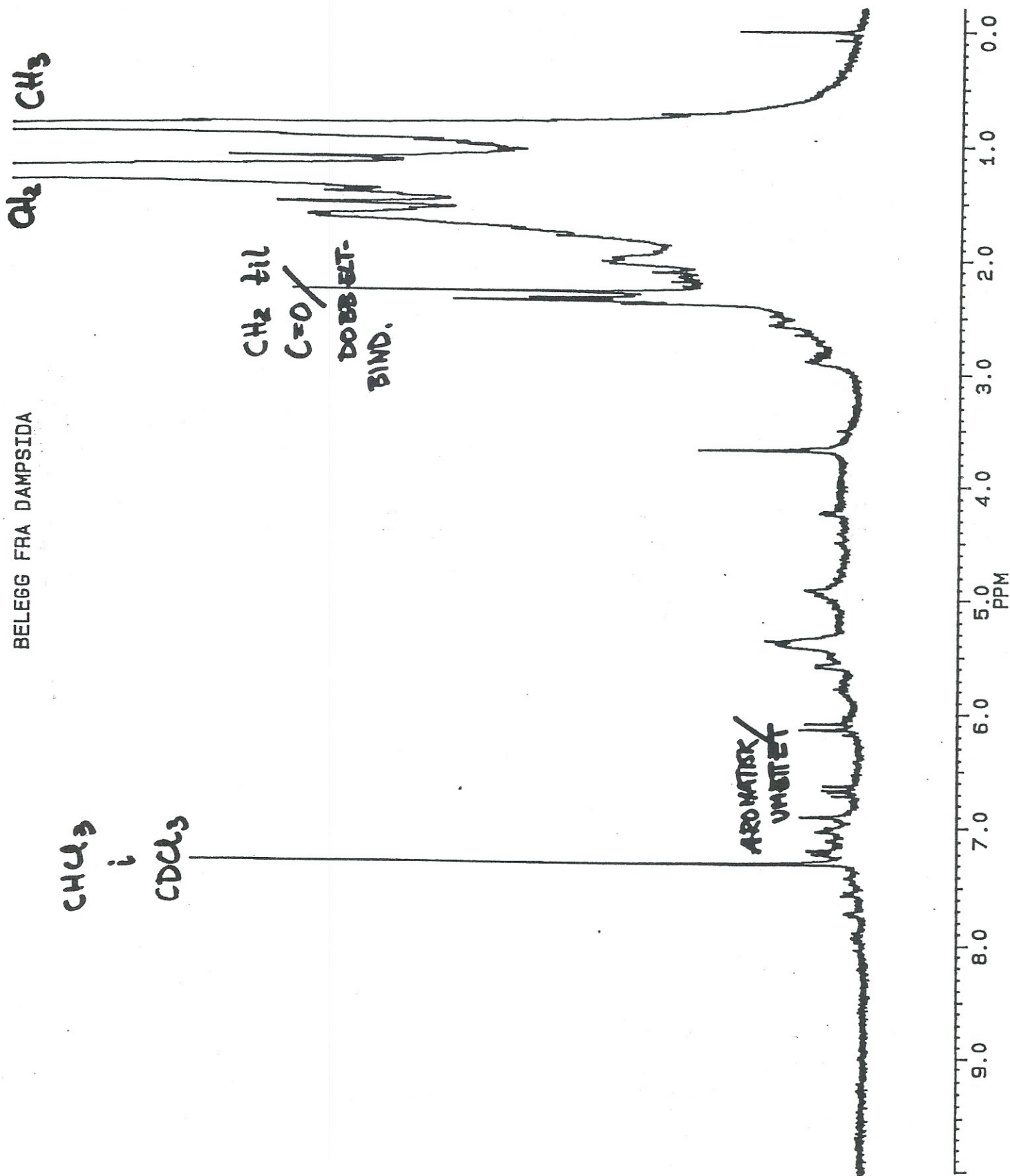


<sup>1</sup>H - KMR spektrum

BELEGG FRA DAMPSIDA



BELEGG.001  
 DATE 8-5-98  
 SF 300.133  
 SY 210.0  
 O1 5165.015  
 SI 32768  
 TD 32768  
 SW 6024.096  
 HZ/PT .368  
 PW 5.0  
 RD 0.0  
 AQ 2.720  
 RG 8  
 NS 32  
 TE 297  
 FW 7600  
 O2 0.0  
 DP 15L P0  
 LB .200  
 GB 0.0  
 CX 22.00  
 CY 0.0  
 F1 10.001P  
 F2 .199P  
 HZ/CM 139.151  
 PPM/CM .464  
 SR 3364.70



CHCl3  
i  
CDCl3

CH2 til  
C=O/  
DOBBEST-  
BIND.

AROMATISK  
UMSETT

CH2  
CH3

9.0 8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0.0  
PPM



BELEGG NR.2.  
 BELEGG.003  
 DATE 11-5-98

SF 75.469  
 SY 75.0  
 OI 56726.966  
 SI 65536  
 TD 65536  
 SW 17241.379  
 HZ/PT .526

PW 3.0  
 RD 2.000  
 AQ 1.901  
 RG 640  
 NS 60685  
 TE 297

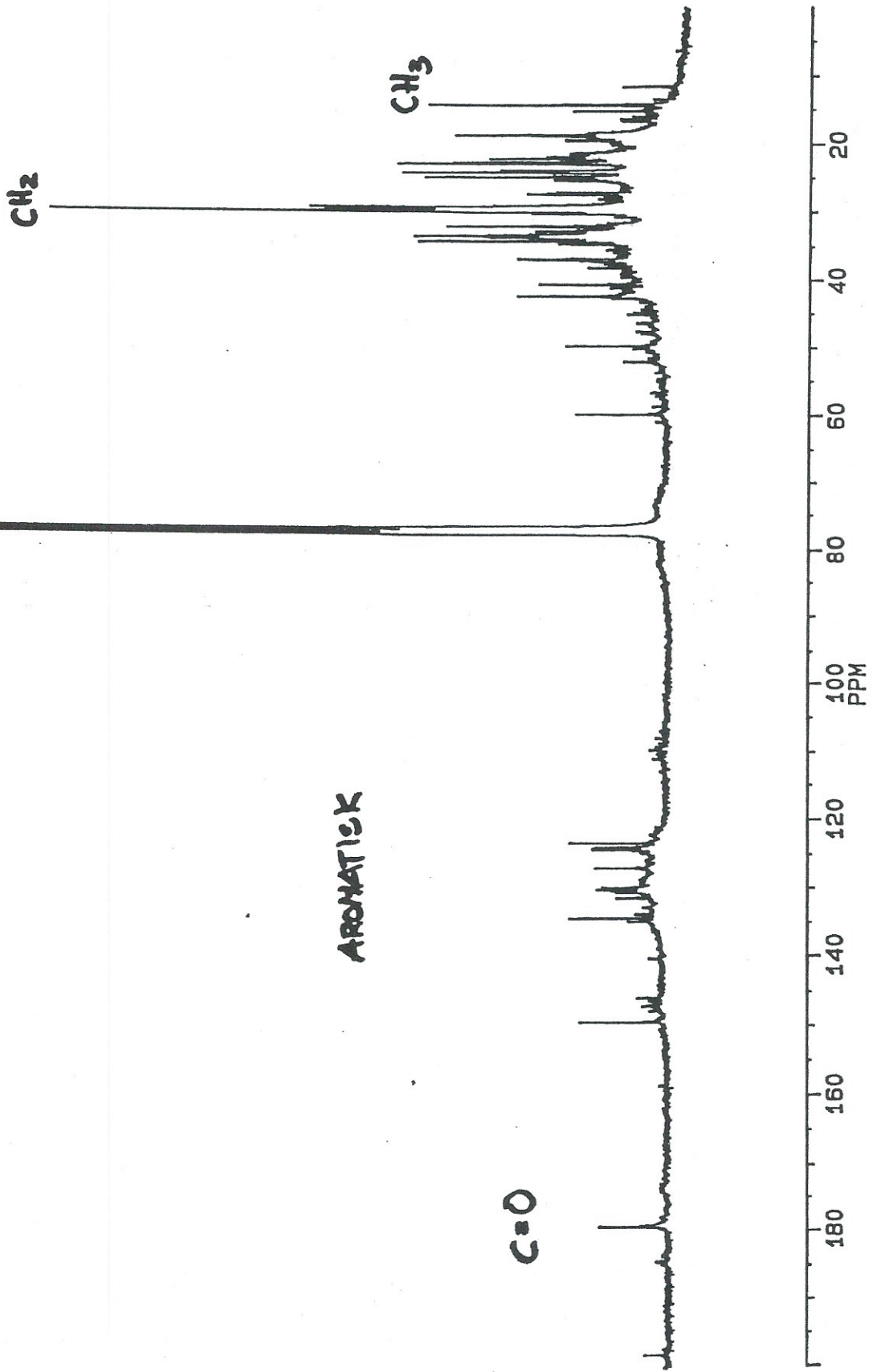
FW 21600  
 O2 5165.010  
 DP 22H CPD

LB 3.000  
 GB 0.0  
 CX 22.00  
 CY 0.0  
 F1 200.000P  
 F2 .002P  
 HZ/CM 686.072  
 PPM/CM 9.091  
 SR 48598.65

CDCl<sub>3</sub>

BELEGG NR.2.

<sup>13</sup>C - KMR spektrum av belegg fra dampside i platevarmeveksler ved Union Skien.



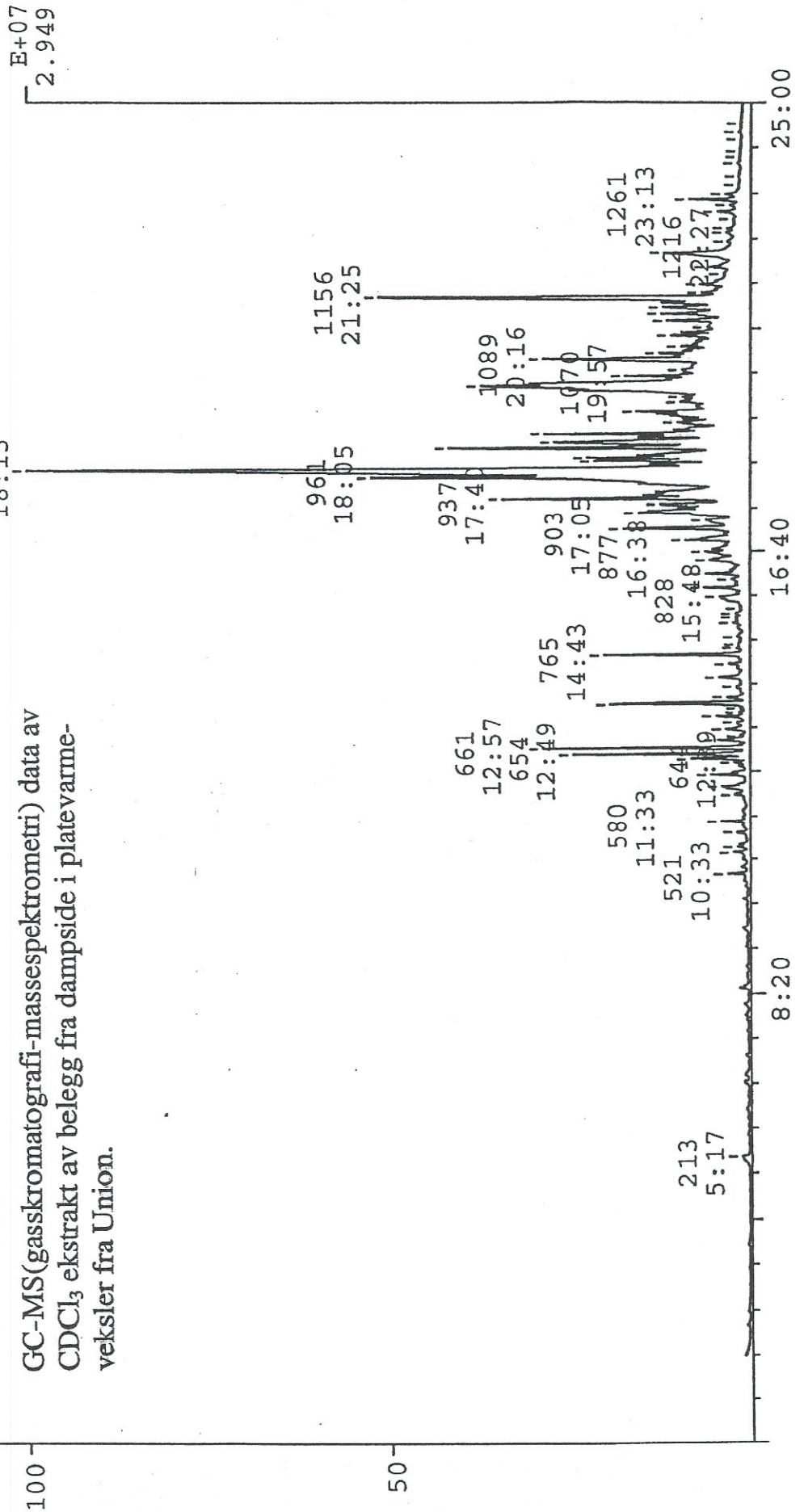
CHRO: 98052202  
 Samp: # Belegg (NMR-tube)  
 Comm: DB-1.30\*0.25.0.25.s34,500,1.Split 30.Tune: ei220598  
 Mode: EI +Q1MS LMR UP LR  
 Oper: Erling Odde Client: HiT v/ Arild Dale Inlet: GC  
 Peak: 1000.00 mmu Label wndw: 1 > 1365 Masses: 34 > 500  
 Area: 0, 4.00 Baseline: 0, 3 Label: 2, 40.00

22-MAY-98 Elapse: 00:13:35.7 699  
 Start: 16:42:06 2242

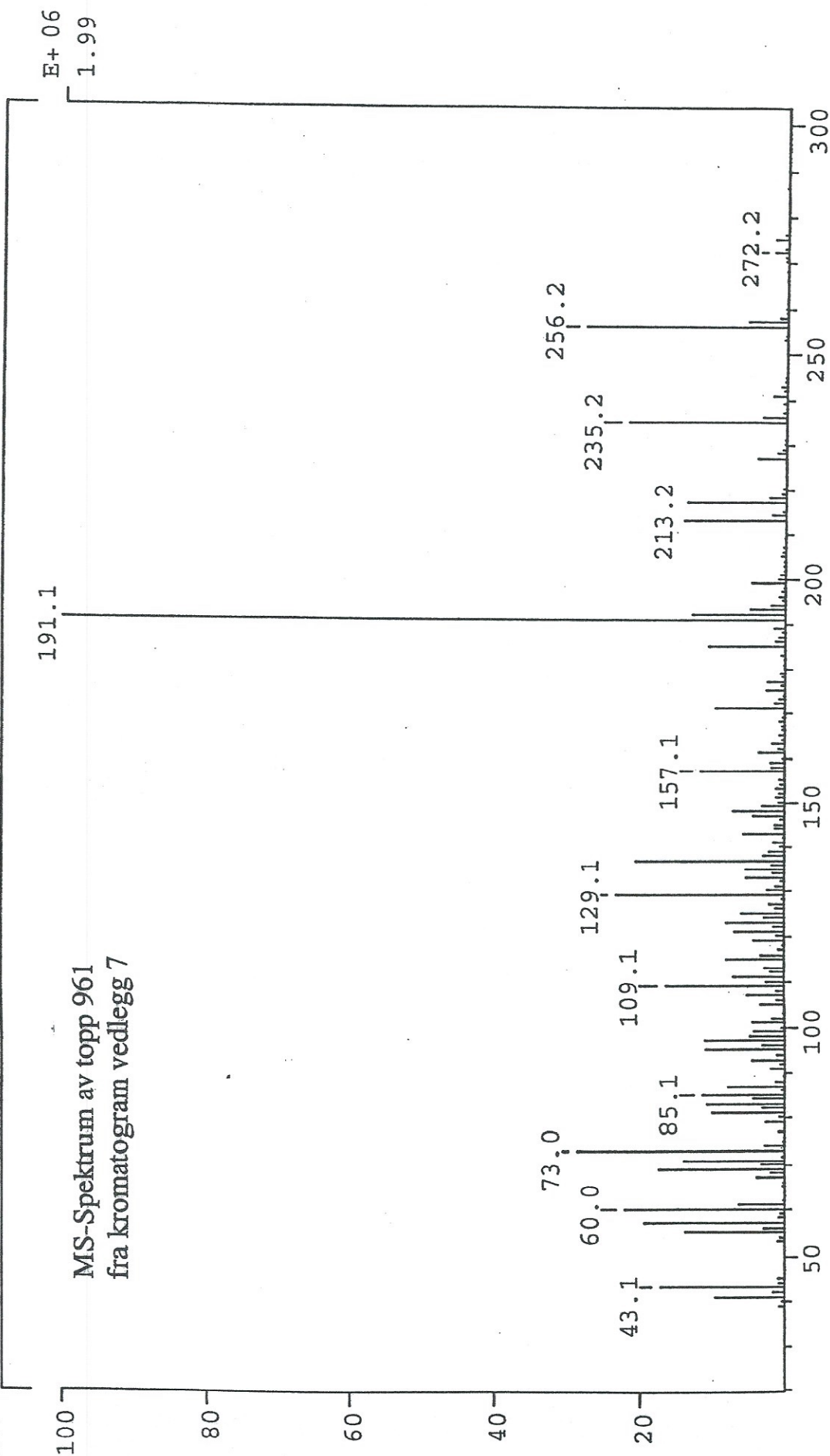
RIC

KROMATOGRAM:

GC-MS(gasskromatografi-massespektrometri) data av  
 CCl<sub>3</sub> ekstrakt av belegg fra dampside i platevarme-  
 veksler fra Union.



SPEC: 98052202      22-MAY-98      Elapse: 00:18:04.7      961  
 Samp: # Belegg (NMR-tube)      Start : 16:42:06      2242  
 Comm: DB-1.30\*0.25.0.25.s34,500,1.Split 30.Tune: ei220598  
 Mode: EI +QIMS LMR UP LR  
 Oper: Erling Odden      Client: HiT v/ Arild Dale      Inlet : GC  
 Base: 191.1      Inten : 1993473      Masses: 34 > 500  
 Norm: 191.1      RIC : 15471085      #peaks: 465  
 Peak: 1000.00      mmu



SPEC: 98052202  
 Samp: # Belegg (NMR-tube)  
 Comm: DB-1.30\*0.25.0.25.s34,500,1.Split 30.Tune: ei220598  
 Mode: EI +Q1MS LMR UP LR  
 Oper: Erling Odden Client: HiT v/ Arild Dale  
 Base: 159.1 Inten: 4597643  
 Norm: 159.1 RIC: 8382385  
 Peak: 1000.00 mmu

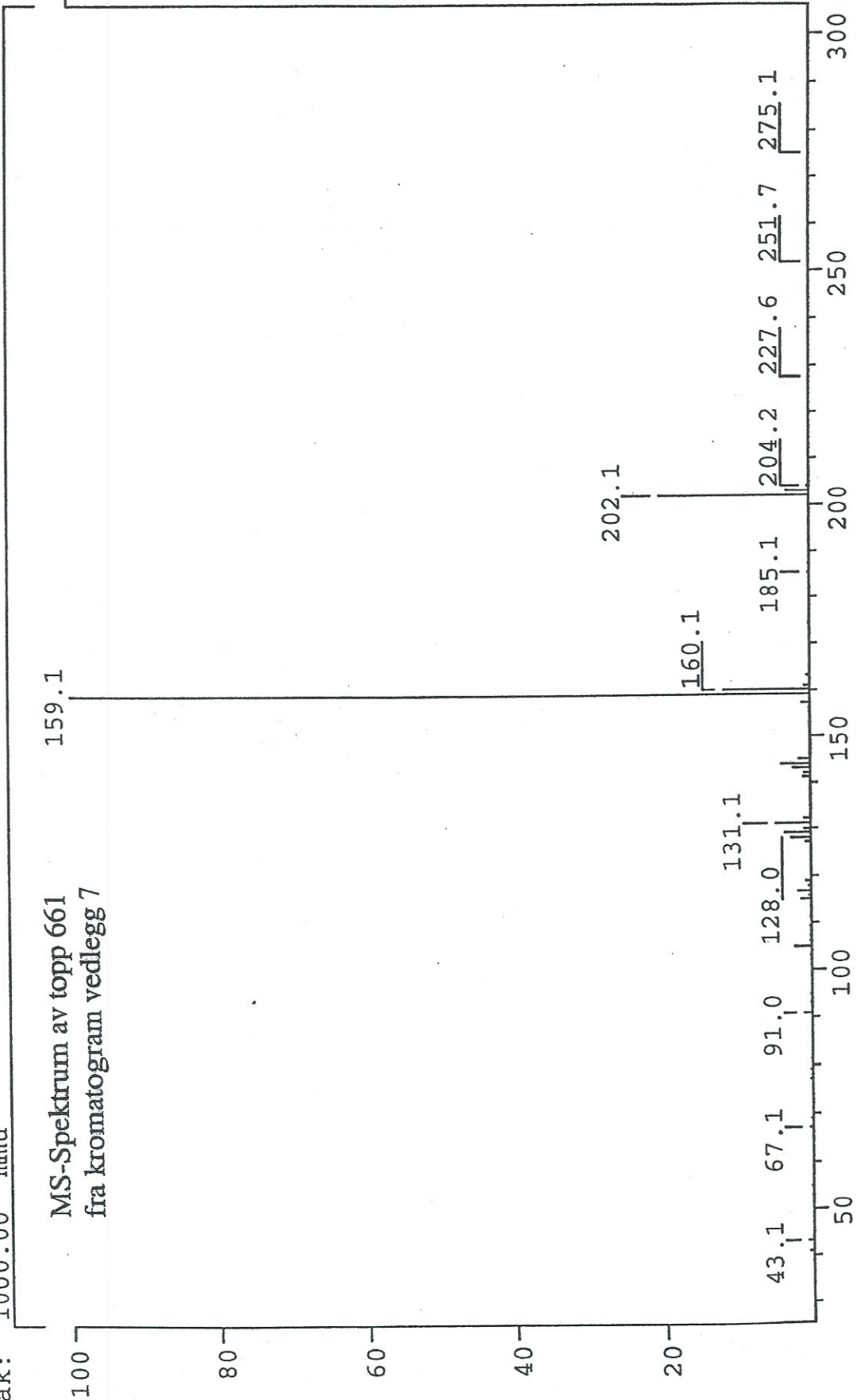
22-MAY-98

Elapse: 00:12:56.6 661  
 Start: 16:42:06 2242

Inlet: GC  
 Masses: 34 > 500  
 #peaks: 460

E+ 06  
 4.60

MS-Spektrum av topp 661  
 fra kromatogram vedlegg 7



SPEC: 98052202  
 Samp: # Belegg (NMR-tube)  
 Comm: DB-1.30\*0.25.0.25.s34,500,1.Split 30.Tune: ei220598  
 Mode: EI +Q1MS LMR UP LR  
 Oper: Erling Odden Client: HiT v/ Arild Dale  
 Base: 173.1 Inten: 3087432  
 Norm: 173.1 RIC: 7147891  
 Peak: 1000.00 mmu

22-MAY-98 Elapse: 00:12:49.4  
 Start: 16:42:06  
 Inlet: GC  
 Masses: 34 > 500  
 #peaks: 471

654  
 2242  
 Sca \*

E+ 06  
 3.09

MS-Spektrum av topp 654  
 fra kromatogram vedlegg 7

