

Elwira Szalucka

MECHANIZMY POWSTAWANIA I ZAPOBIEGANIE KOROZJI W INSTALACJACH PARY I KONDENSATU

1. Wstęp

Wielu użytkowników kotłowni z kotłami parowymi działania w zakresie systemów uzdatniania i korekcji fizykochemicznej wody ogranicza do zapewnienia bezpieczeństwa eksploatacji kotłów parowych i instalacji znajdującej się bezpośrednio na kotłowni. W takich przypadkach również kontrola podstawowych parametrów wody często przeprowadzana jest tylko w zakresie instalacji na kotłowni. Działania te są niezwykle ważne, ale należy pamiętać, iż takie ich zawężenie powoduje, że pomija się kwestie związane z bezpieczeństwem eksploatacji innych, często równie ważnych i drogich elementów technologicznych oraz wyposażenia instalacji pary i kondensatu zainstalowanych poza kotłownią. Dopiero kiedy dochodzi do poważnej awarii związanej z wysokimi kosztami napraw i powodującej konieczność przerwania procesu technologicznego zaczyna się poszukiwanie przyczyn. W takich przypadkach często przyczyną okazuje się silnie korozyjne oddziaływanie kondensatu i brak jakichkolwiek wcześniejszych działań, które mogły prowadzić do wykrycia i zapobiegania skutkom intensywnej korozji materiału instalacji kondensatu.

2. Korozja w instalacjach pary i kondensatu – podstawowe definicje

Ogólnie korozja definiowana jest jako niszczenie materiałów na skutek chemicznych lub elektrochemicznych reakcji z otaczającym środowiskiem. Definicja korozji zgodnie z normą PN-EN ISO 8044 zawężona jest do korozji metalu i zdefiniowana jako oddziaływanie fizykochemiczne między metalem a środowiskiem, w wyniku którego powstają zmiany we właściwościach metalu, które mogą prowadzić do znaczącego pogorszenia funkcji metalu, środowiska lub układu technicznego, którego są częściami.

Stosuje się wiele różnych podziałów korozji, najczęściej według: mechanizmów korozji, typów zniszczeń korozyjnych, środowisk i zastosowań.

Stosując się do podanych powyżej podziałów, korozję w instalacjach pary i kondensatu możemy zakwalifikować jako:

- chemiczną, elektrochemiczną lub fizyczną,
- zarówno lokalną (wżerową) jak i ogólną (równomierną),
- zachodzącą w środowisku typowo wodnym,
- dotyczącą praktycznie wszystkich gałęzi przemysłu wykorzystujących parę wodną jako nośnik energii.

3. Przyczyny korozji w instalacjach pary i kondensatu

Korozja instalacji pary i kondensatu ma charakter złożony i spowodowana jest najczęściej przez równoczesne oddziaływanie kilku czynników ją powodujących. Do najczęstszych przyczyn korodowania instalacji kondensatu możemy zaliczyć:

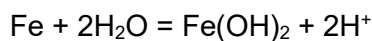
- obecność tlenu rozpuszczonego w kondensacie,
- obecność dwutlenku węgla rozpuszczonego w kondensacie,
- osady na ściankach instalacji pary i kondensatu,
- nadmierną prędkość przepływu mieszaniny parowo-wodnej powodującą korozję erozyjną.

3.1 Korozja spowodowana obecnością tlenu

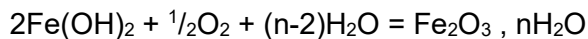
Pojawienie się niebezpiecznego tlenu w instalacji pary i kondensatu może być spowodowane następującymi przyczynami:

- problemami z poprawną pracą systemu termicznego i chemicznego odgazowania wody zasilającej kocioł parowy, wówczas tlen niesiony jest wraz z parą z kotła parowego, a jego rozpuszczenie w kondensacie zacznie się natychmiast po spadku temperatury kondensatu poniżej parametru nasycenia,
- specyfiką pracy instalacji parowej z częstym łamaniem próżni lub zasysaniem powietrza przez uszczelnienia przy pojawiającej się próżni w instalacji pary i kondensatu (próżnia występuje w przypadku intensywnej kondensacji pary przy silnie ograniczonym jej dopływie), rozpuszczenie w kondensacie wciągniętych do instalacji gazów zacznie się natychmiast po spadku temperatury kondensatu poniżej parametru nasycenia,
- ponownym rozpuszczeniem tlenu w kondensacie w otwartych do otoczenia zbiornikach kondensatu lub pompach parowych, w zbiornikach tych kondensat ma zazwyczaj temperaturę niższą od parametru nasycenia, co wobec obecności powietrza atmosferycznego w zbiorniku oznacza natychmiastowe rozpuszczenie gazów w kondensacie (tym większe im niższa jest temperatura kondensatu).

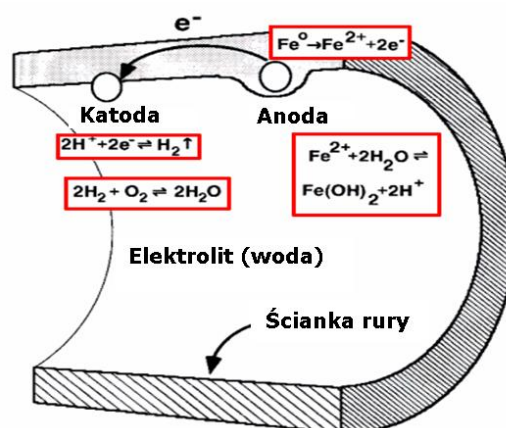
Korozja tlenowa stalowych elementów instalacji pary i kondensatu może być przedstawiona przy za pomocą poniższych równań chemicznych. W kontakcie z wodą (kondensatem) żelazo zawarte w stali węglowej rozpuszcza się, tworząc rozpuszczalny wodorotlenek żelazawy:



Reakcja ta zachodzi do stanu równowagi. Raz rozpoczęta kończy się, pod warunkiem, że woda jest wolna od rozpuszczonego tlenu. Jeżeli jednak w wodzie znajduje się rozpuszczony tlen, to będzie się on wiązał z wodorotlenkiem żelazawym w nierozpuszczalny tlenek żelaza (rdzę):



W przypadku obecności tlenu rozpuszczonego w wodzie następuje ciągłe usuwanie wodorotlenku żelazawego z roztworu, co oznacza ciągłe rozpuszczanie żelaza w dążeniu do stanu równowagi stężenia rozpuszczonego wodorotlenku żelazawego. Reakcja ta będzie kontynuowana, aż do momentu całkowitego usunięcia tlenu rozpuszczonego w wodzie lub całkowitego rozpuszczenia żelaza zawartego w stopie. Elektrochemiczny mechanizm korozji tlenowej przedstawiono na rysunku 1.



Rysunek 1. Mechanizm korozji tlenowej stali węglowej

Korozja tlenowa charakteryzuje się lokalnym występowaniem i przyjmuje postać łuskowych lub punktowych wżerów. Jest bardzo niebezpieczna dla instalacji ponieważ raz zaatakowane miejsce podlega stałemu intensywnemu oddziaływaniu korozji tlenowej, a wżer ulega stałemu pogłębianiu, aż do przzerwania ciągłości materiału – na rysunku 2 pokazano efekt miejscowego oddziaływania korozji tlenowej w rurociągu kondensatu.



Rysunek 2. Uszkodzenie rurociągu kondensatu na skutek oddziaływania korozji tlenowej.

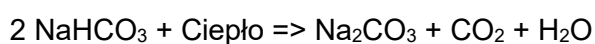
Intensywność korozji tlenowej wzrasta w przypadku obecności rozpuszczonego dwutlenku węgla i niskiego odczynu pH kondensatu. W przypadku kwasowego odczynu kondensatu utrudnione, a często niemożliwe jest powstawanie ochronnej warstwy magnetytowej na wewnętrznych częściach rur kondensatu, co powoduje wzrost gwałtowności procesu korozji tlenowej.

3.2 Korozja spowodowana obecnością dwutlenku węgla

Jedną z najczęstszych przyczyn korozji w systemach pary i kondensatu jest spowodowana obecnością rozpuszczonego w kondensacie dwutlenku węgla (CO_2). Ten rodzaj korozji występuje w dolnej części rurociągów pary, tam gdzie na skutek strat do otoczenia gromadzi się i przepływa kondensat oraz na całej powierzchni omywanej rurociągów i armatury instalacji kondensatu.

Poprawnie działający system odgazowania termicznego zapewnia usuwanie z wody zasilającej nie tylko rozpuszczonego tlenu, ale również innych rozpuszczonych w niej gazów (składowych powietrza atmosferycznego) w tym dwutlenku węgla. Czyli można przyjąć, że ilość rozpuszczonego w wodzie zasilającej dwutlenku węgla jest bliska zeru. Skąd zatem bierze się niebezpieczny dwutlenek węgla w instalacji pary i kondensatu?

Wraz z wodą zasilającą do kotła wprowadzamy znaczące ilości węglanów i wodorowęglanów. Najczęściej są to wodorowęglany (NaHCO_3) i węglany (Na_2CO_3) sodu uzyskiwane w procesie zmiękczenia jonowymiennego. W kotle na skutek wysokiej temperatury następuje rozpad tych związków zgodnie z równaniami:



W wyniku tzw. procesu dekompozycji sody czyli rozpadu węglanów sodu, uzyskujemy dwutlenek węgla i wodorotlenek sodowy. Dwutlenek węgla opuszcza kocioł razem z parą (kocioł pracuje jak idealny odgazowywacz termiczny) ponieważ jest niezwykle lotny.

Dwutlenek węgla w instalacji kondensatu pojawia się także razem z powietrzem wnikającym do instalacji po jej zatrzymaniu lub na skutek pracy systemów łamaczy próżni.

Przeptywając wraz z parą CO₂ w różnych miejscach systemu pary i kondensatu rozpuszcza się w wodzie (kondensacie) tworząc kwas węglowy.

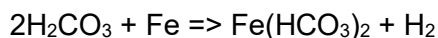


Wystarczy już niewiele kwasu węglowego, aby nastąpiło wyraźne obniżenie pH kondensatu. Jest to spowodowane wysoką czystością chemiczną kondensatu (wody), która oznacza niskie buforowanie pojemnościowe tworzącego się kwasu. Tabela 1 obrazuje jak niewiele potrzeba dwutlenku węgla, żeby obniżyć pH czystego kondensatu. Jak widać w tabeli 1 - już 1 ppm CO₂ powoduje obniżenie pH wody znacznie poniżej obojętnego.

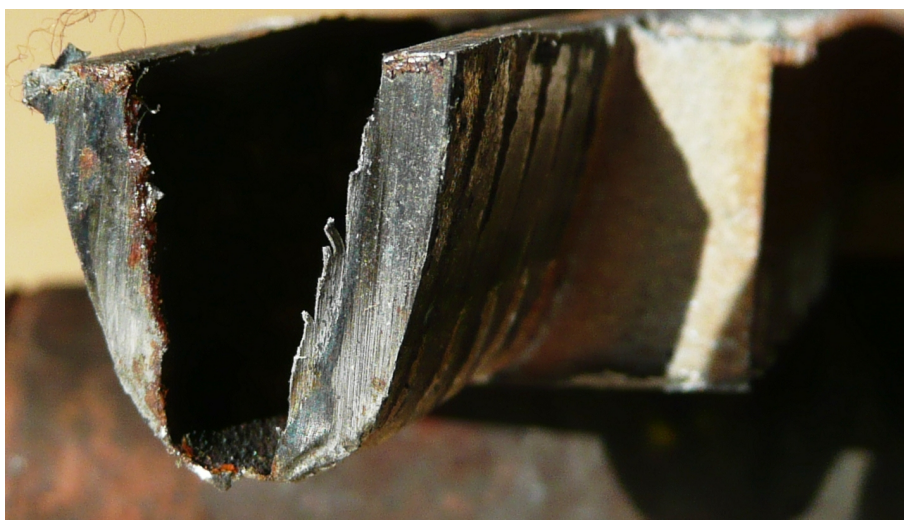
ppm CO ₂	0	1	2	5	10	20
pH	7,00	5,49	5,34	5,15	4,99	4,84

Tabela 1. Wpływ zawartości CO₂ w kondensacie na jego pH

Powstający kwas węglowy jest agresywny w stosunku do żelaza zawartego w stopach stali węglowej, z których zbudowany jest zazwyczaj system pary i kondensatu. Reakcja korozji żelaza przebiega w następujący sposób:



Reakcja ta zachodzi gwałtownie przy pH poniżej 5,9. Powstający w rezultacie procesu Fe(HCO₃)₂ jest rozpuszczalny w wodzie i w związku z tym jest unoszony z kondensatem z niczym nie zabezpieczonej powierzchni rury stalowej – rysunek 3. Kwas węglowy powoduje znaczne ubytki traconego metalu. Korozja spowodowana obecnością kwasu węglowego cechuje się pocienieniem grubości ścianki głównie w dolnej części przekroju rurociągu.



Rysunek 3. Korozja rury stalowej nagrzewnicy parowej spowodowana obecnością CO₂ w kondensacie

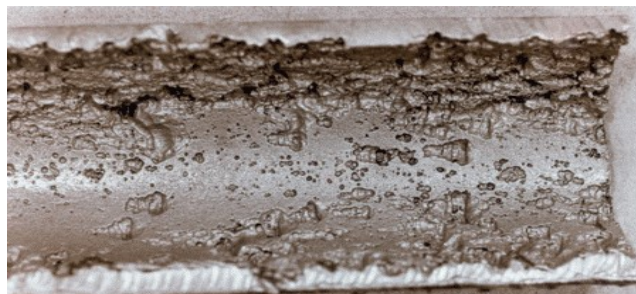
Zazwyczaj jako pierwsze jest zauważalne pocienienie rur kondensatu w miejscach połączeń gwintowych oraz wylotowej strony odwadniaczy, gdzie obserwowane są gwałtowne zmiany ciśnienia i duże prędkości przepływu – rysunek 4. CO₂ w kondensacie powoduje również uszkodzenie powłoki magnetytowej w instalacji. Bardzo ważny dla intensywności korozji na skutek obecności kwasu węglowego jest szybki i silnie turbulentny przepływ, który powoduje znaczne przyspieszenie korozji. Jest to powodowane uszkodzeniem – zarywaniem powłoki ochronnej z rur i armatury.



Rysunek 4. Połączenie silnego oddziaływania korozyjnego CO₂ i erozji spowodowanej dużą prędkością przepływu czynnika – wyraźne pocienienie ścianek rur kondensatu szczególnie w miejscach zmiany kierunku przepływu.

Z kolei warunki, które sprzyjają tworzeniu się warstwy ochronnej w instalacji kondensatu to: podniesiona temperatura, zwiększone pH i brak turbulencji.

Bardzo często w instalacjach pary i kondensatu dochodzi do równoczesnej obecności tlenu i dwutlenku węgla, w tej sytuacji oba typy korozji: tlenowa i spowodowana obecnością CO₂ zachodzą równocześnie z dużo większą intensywnością procesu, skutki pokazuje rysunek 5.



Rysunek 5. Równocześnie przebiegające procesy korozji instalacji kondensatu w wyniku obecności tlenu i dwutlenku węgla w wodzie

3.3 Korozja pod osadami

W czasie pracy instalacji pary i kondensatu stopniowo na powierzchniach rur i osprzętu odkładają się osady. Osady te mają różnorodny charakter. Ich skład ściśle uzależniony jest od typu kotła, sposobu uzdatniania wody, zastosowanych materiałów konstrukcyjnych instalacji itp. Najczęściej pochodzenie osadów ma dwojaki charakter, są to:

- produkty korozji materiałów instalacji,
- sole i zanieczyszczenia wyprowadzone z kotła wraz z parą

Skąd biorą się sole w parze? Trzeba pamiętać, że kocioł parowy produkujący parę nasyconą nie wytwarza pary idealnie suchej. Około 5% zawartości masowej pary opuszczającej kocioł to woda w stanie nasycenia. To oznacza, że z każdą toną pary pobieramy z kotła 50 kg wody, a jest to najczęściej woda o bardzo wysokim zasoleniu. Jeżeli eksploatowany jest

kocioł produkujący parę przegrzaną, to para opuszczająca kocioł jest całkowicie sucha (mogą w niej znajdować się pewne ilości soli w postaci stałej po odparowaniu wody w przegrzewaczu pary), ale często znaczne większe ilości soli i innych zanieczyszczeń wprowadzane są do pary przegrzanej w miejscu wtrysku wody chłodzącej szczególnie, jeżeli wtryskiwana jest kiepsko przygotowana woda zasilająca.



Rysunek 6. Korozja wżerowa zachodząca pod osadami (po usunięciu osadów)

Osady soli, szlamów i produktów korozji stopniowo gromadzą się przede wszystkim w strefach martwych przepływowo lub tam, gdzie przepływ kondensatu nie zachodzi w sposób burzliwy. Pod warstwą osadów powstaje środowisko sprzyjające intensywnej korozji najczęściej o charakterze elektrochemicznym. Powstaje ogniwo elektrochemiczne, gdzie jedną z elektrod (anoda) jest materiał instalacji, a drugą (katoda) stanowią najczęściej produkty korozji zawarte w osadach. Dodatkowym elementem powodującym wzrost intensywności korozji pod osadami może być obecność tlenu rozpuszczonego w kondensacie. Korozja pod osadami ma najczęściej charakter wżerowy – rysunek 6 i przebiega ze znaczną prędkością, aż do przerwania ciągłości materiału konstrukcyjnego, czyli do zaobserwowania wycieku pary lub kondensatu.

3.4 Korozja spowodowana erozją lub kawitacją

Erozję lub kawitację możemy zakwalifikować do korozji, o charakterze fizycznym. Korozja erozyjna materiału rurociągów pary i kondensatu oraz ich wyposażenia spowodowana jest przede wszystkim nadmierną prędkością przepływu wody (kondensatu).

W rurociągu parowym, który nie jest wyposażony w sprawny system odwadniania, ilość nagromadzonej wody (kondensatu) wzrasta. Przepływająca z dużymi prędkościami para powoduje znaczące przyrosty prędkości wody obecnej w rurociągu. Szczególnie narażone na oddziaływanie erozyjne są zawory regulacyjne oraz inne elementy armatury lub wyposażenia rurociągu parowego, ponieważ na dyszach tych urządzeń uzyskiwane są największe przyrosty prędkości przepływu wody (prędkość kropeł wody może przekroczyć 100 m/s).

Należy również pamiętać, że kondensat wysokoparametrowy po zredukowaniu ciśnienia na dyszy odwadniacza częściowo odparuje. Za odwadniaczem uzyskiwana jest mieszanina parowa o masowej zawartości pary najczęściej na poziomie 10-15%. Ten stosunkowo niewielki udział masowy pary w mieszaninie ma bardzo duży wpływ na objętość mieszaniny parowo-wodnej (możliwy nawet 300-krotny przyrost objętości). Gwałtowny przyrost objętości za odwadniaczami powoduje duże wzrosty prędkości przepływu mieszaniny parowo-wodnej w rurociągu. Woda w instalacjach kondensatu nie powinna płynąć z prędkościami przekraczającymi 2-3 m/s, ale często w mieszaninie zostaje rozpędzona do znacznie większych prędkości, takich, przy których zaczyna wycierać materiał powierzchni

wewnętrznych rur. Proces erozji materiału zachodzi szczególnie szybko bezpośrednio za odwadniaczami, na kolanach – rysunek 4 lub w innych elementach osprzętu o zmiennej geometrii przepływu mieszaniny parowo-wodnej.

Właściwy dobór średnic rurociągu kondensatu przed i za odwadniaczami, a także rurociągów zbiorczych i przesyłowych zabezpieczy użytkownika przed oddziaływaniem erozyjnym wody. Należy zwrócić uwagę, że nadmierna prędkość powodująca erozję, jest również przyczyną bardziej intensywnego oddziaływania innych procesów korozyjnych, ze względu na intensywne wymywanie i unoszenie produktów korozji oraz warstw ochronnych. Przez to materiały konstrukcyjne są odsłonięte i bardziej narażone na oddziaływanie korozyjne tlenu czy dwutlenku węgla.

Innym typem korozyjnego oddziaływania kondensatu o charakterze fizycznym są procesy kawitacyjne. W dużym skrócie proces kawitacji można zdefiniować jako bardzo gwałtowny zanik (kondensacja) drobnutkich pęcherzyków pary na powierzchni metalu, któremu towarzyszą siły powodujące wyrwanie części materiały konstrukcyjnego. Procesy kawitacyjne bardzo często obserwowane są w pompach przetłaczających gorące czynniki ciekłe, w tym również kondensat. Na wirniku pompy powstają obszary obniżonego ciśnienia, w obrębie których następuje odparowanie kondensatu w postaci bardzo drobnych pęcherzyków. Czynniki przepływając na wirniku następnie wchodzi w obszar podnoszenia ciśnienia, co powoduje bardzo gwałtowny zanik pęcherzyków pary. Zanikające pęcherzyki pary na powierzchni wirnika powodują wyrwanie drobin materiały konstrukcyjnego wirnika. Ponieważ proces taki trwa bezustannie stopniowo dochodzi do coraz większego zniszczenia powierzchni wirnika.



Rysunek 7. Korozja kawitacyjna kolana rurociągu kondensatu.

Podobne zjawisko kawitacji może zachodzić w rurociągach kondensatu, gdzie dochodzi do mieszania się dwóch kondensatów o silnie zróżnicowanych parametrach temperaturowych. Jeden z kondensatów musi być mieszaniną parowo-wodną, drugi to zimny kondensat. Ich gwałtowne mieszanie może powodować efekt korozji kawitacyjnej szczególnie na kolanach rurociągów – rysunek 7. Zaatakowany kawitacją obszar wygląda tak jakby z materiały rury powyrywane zostały olbrzymie ilości małych drobin.

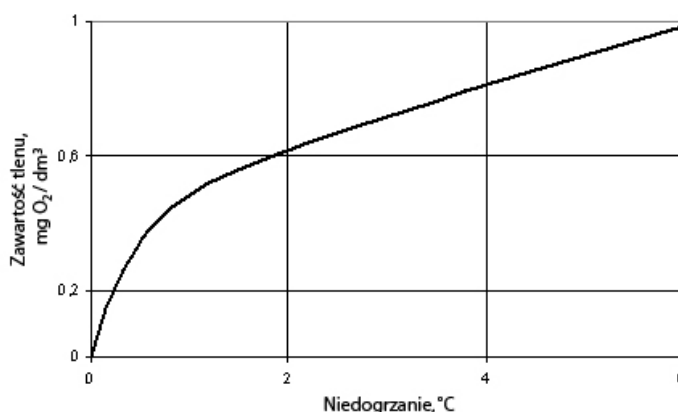
4. Metody zapobiegania korozji w instalacjach pary i kondensatu

Kompleksowe podejście do zapobiegania korozji w instalacji pary i kondensatu polega przede wszystkim na odpowiednio szybkim określeniu zagrożenia, poznaniu jego przyczyny oraz określeniu środka zaradczego powodującego usunięcie przyczyny, a tym samym zagrożenia.

Jeżeli wykryjemy którekolwiek ze zjawisk opisanych w poprzednim rozdziale, konieczne jest przeprowadzenie drobiazgowej analizy systemu pary i kondensatu, wykonanie dodatkowych pomiarów parametrów fizykochemicznych wody, pary i kondensatu oraz skontrolowanie lub zastosowanie jednego lub kilku z poniższych zabiegów zabezpieczających instalację pary i kondensatu przed oddziaływaniem korozyjnym.

4.1 Odgazowanie termiczne

Usunięcie gazów rozpuszczonych w wodzie zasilającej doprowadzanej do kotła parowego, to jedno z najważniejszych działań, które zapewnia nie tylko bezpieczną eksploatację kotła, ale również całej instalacji pary i kondensatu. Bardzo wydajną i najtańszą metodą odgazowania jest proces odgazowania termicznego. Poprawnie działający odgazowywacz termiczny zapewnia praktycznie całkowite usunięcie tlenu i dwutlenku węgla rozpuszczonych w wodzie doprowadzanej do odgazowywacza. Technicznie gwarantowany i wymagany jest poziom zawartości tlenu poniżej 0,05 mg/l dla kotłów płomienicowo-płomieniówkowych i poniżej 0,02 mg/l dla kotłów wodnorurkowych. Tak przygotowana woda zasilająca nie będzie przyczyną procesów korozji tlenowej w kotle i całej instalacji.



Rysunek 8. Wpływ niedogrzanego wody zasilającej w odgazowywaczu termicznym na ilość rozpuszczonego w niej tlenu.

Uzyskanie takiego parametru zawartości tlenu możliwe jest tylko wówczas, gdy w całym systemie odgazowywacza termicznego zapewnimy temperaturę wody odpowiadającą parametrowi nasycenia (wrzenia) przy ciśnieniu roboczym w odgazowywaczu, przy równoczesnym wyeliminowaniu gazów (tlen, dwutlenek węgla) z przestrzeni parowej. Utrzymywanie temperatury wody niższej od temperatury nasycenia nie gwarantuje nam uzyskania oczekiwanej jakości odgazowania – rysunek 8.

Jeżeli jednak nie dbamy o odgazowywacz termiczny, na skutek czego nie zapewnia on właściwego poziomu zawartości tlenu i dwutlenku węgla, to należy pamiętać, że nie tylko narażamy kocioł na korozję tlenową, ale wystawiamy na oddziaływanie tej korozji cały układ pary i kondensatu. Pracujący kocioł parowy, to idealny odgazowywacz termiczny! Tlen rozpuszczony w wodzie kotłowej, który nie zdąży wejść w reakcję z materiałem konstrukcyjnym kotła (powodując jego korozję wżerową) zostanie odprowadzony wraz z parą. Tak przenoszony tlen największe zagrożenie sprawia dla urządzeń technologicznych, bo jego koncentracja będzie największa tam, gdzie dochodzi do kondensacji pary wodnej. Co oznacza, że nie zapewniając odpowiedniego poziomu odgazowania termicznego, narażamy nie tylko drogi kocioł, ale również te najdroższe urządzenia technologiczne, w obszarze w którym zachodzi proces wymiany ciepła.

4.2 Odgazowanie chemiczne

Odgazowanie chemiczne polega na wiązaniu rozpuszczonego w wodzie tlenu. Stosowane jest najczęściej jako uzupełnienie odgazowania termicznego dla wiązania tlenu resztkowego i jako zabezpieczenie w przypadku nieprawidłowej pracy odgazowywacza termicznego. Stosowanie wyłącznie metody odgazowania chemicznego w przypadku kotłów parowych jest nieekonomiczne (bardzo wysoki koszt dużych dawek preparatu korekcji fizykochemicznej wiążącego tlen) oraz ze względu na konieczność zastosowania bardzo dużych dawek może prowadzić do niekorzystnych zmian własności fizykochemicznych wody kotłowej.

Najczęściej stosowanymi preparatami korekcji fizykochemicznej wiążącymi tlen resztkowy w wodzie zasilającej są:

- preparaty oparte o siarczany
- preparaty oparte o hydrazynę
- preparaty taninowe
- preparaty aminowe
- preparaty oparte o kwas askorbinowy i sacharydy

Jedną z najwcześniej stosowanych substancji mających na celu wiązanie tlenu resztkowego był siarczan sodu. Dozowanie tej substancji wymaga jednak stałej kontroli. Zbyt mała dawka siarczanu sodu, nie gwarantująca całkowitego związania tlenu, powoduje bowiem wzrost szybkości korozji. Powoduje to konieczność dawkowania z odpowiednio wysokim nadmiarem i stałą kontrolę tego nadmiaru siarczanu sodu w wodzie kotłowej. Problemem jest również ilość rozpuszczonego produktu reakcji wiązania tlenu (Na_2SO_4), co powoduje znaczne podniesienie zasolenia wody kotłowej.

Preparaty oparte o hydrazynę charakteryzują się doskonałymi własnościami wiązania tlenu rozpuszczonego w wodzie. Produktami reakcji wiązania tlenu przez hydrazynę są azot i woda, co oznacza brak wpływu tej substancji na ogólną zawartość soli rozpuszczonych w wodzie kotłowej. Preparaty hydrazynowe dozują się z odpowiednim nadmiarem dla zapewnienia odpowiedniego poziomu wiązania tlenu. Niestety jednym ze skutków stosowania nadmiaru jest dekompozycja hydrazyny na skutek, której powstaje lotny amoniak. Amoniak unoszony z parą powoduje intensywną korozję instalacji kondensatu zawierającej elementy wykonane z miedzi i jej stopów. Kolejną cechą eliminującą wykorzystanie preparatów hydrazynowych jest bezpieczeństwo obsługi systemów składowania i dawkowania, ponieważ hydrazyna jest trująca, a nawet stosunkowo niewielkie dawki są rakotwórcze.

Od wielu lat z bardzo dobrymi efektami stosowane są preparaty wiążące tlen resztkowy oparte na taninach. Badania wykazują bardzo dużą skuteczność i szybkość reakcji wiązania tlenu rozpuszczonego w wodzie zasilającej. Dawka preparatu oparta jest o doświadczenia producenta i zależy od zastosowanych systemów odgazowania termicznego. Brak konieczności kontroli nadmiaru taniny w wodzie kotłowej dla zapewnienia odpowiedniego wiązania tlenu oznacza niższe koszty eksploatacyjne związane z obsługą kotłowni. Preparaty te nie są trujące i w bardzo nieznacznym stopniu powodują wzrost zasolenia wody kotłowej. Taniny i produkty wiązania tlenu przez taniny nie są lotne, czyli para produkowana przez kocioł jest czysta i nie zawiera żadnych wtrąceń.

Preparaty oparte o aminy neutralizujące stosowane są od kilkunastu lat. Charakteryzują się dużymi szybkościami wiązania tlenu – np. DEHA (dietylohydroksylamina). Muszą być dawkowane z odpowiednim nadmiarem. Aminy są substancjami lotnymi unoszą się wraz z parą, co w niektórych przypadkach jest ich zaletą (neutralizacja pH kondensatu), a w innych wadą (zanieczyszczona para). Ze względu na ich lotność konieczne jest odpowiednie dobranie miejsca dozowania, tak aby nie były usuwane wraz z oparami z odgazowywacza termicznego. Aminy błonkotwórcze nie wiążą tlenu.

Preparaty bazujące na kwasie askorbinowym i sacharydach stosowane są dla wybranych specjalnych zastosowań, w bardzo ograniczonym zakresie.

Wybór odpowiedniego preparatu korekcji fizykochemicznej zapewniającego wiązanie tlenu resztkowego jest ważnym zadaniem. Warto w tym zakresie współdziałać z firmami, które zajmują się korekcją fizykochemiczną od wielu lat, charakteryzują się dużą wiedzą i doświadczeniem, szeroką gamą produktów i dobrym, wyspecjalizowanym serwisem.

4.3 Przygotowanie (uzdatnienie) wody uzupełniającej

Można zadać sobie pytanie: jaki wpływ ma wybrana metoda uzdatniania wody uzupełniającej na instalację pary i kondensatu? Kocioł nie jest barierą absolutną zatrzymującą wszelkie niekorzystne substancje, a czasami to na skutek rozpadów cieplnych substancji zawartych w wodzie kotłowej produkowana para zawiera szereg niebezpiecznych wtrąceń dla dalej położonych miejsc instalacji.

Najpoważniejszym problemem prostej i taniej stacji uzdatniania wody opartej o filtrację, zmiękczenie jonowymienne i dozowanie preparatu korekcji fizykochemicznej jest wprowadzanie do kotła dużych ilości węglanów i wodorowęglanów. Substancje te ulegają cieplnemu rozpadowi, na skutek którego pojawia się dwutlenek węgla rozpuszczony w wodzie kotłowej. Proces ten został szczegółowo opisany w rozdziale 3.2. Należy tu ponownie przypomnieć, że kocioł parowy to niemal idealny odgazowywacz, co oznacza, że uwolniony dwutlenek węgla jest natychmiast odprowadzany z parą. Stosując bardziej skomplikowane systemy uzdatniania wody np. dekarbonizację, demineralizację lub odwróconą osmozę usuwamy z wody zasilającej większość węglanów i wodorowęglanów. Dzięki zastosowaniu takich metod uzdatniania produkowana para jest wolna od korozyjnego dwutlenku węgla.

Wyższa jakość wody kotłowej uzyskiwana dzięki procesom demineralizacji lub odwróconej osmozy, to również mniejsze zagrożenie osadami i korozją pod osadami na instalacji pary i kondensatu, ponieważ woda porywana z parą zawiera dużo mniejsze ilości soli. Mniejsze jest również niebezpieczeństwo pienienia się wody kotłowej i porywania piany z parą. Zastosowanie zaawansowanych systemów uzdatniania wody daje możliwość zapobiegania powstawaniu korozji spowodowanej obecnością CO₂ i korozją pod osadami.

4.4 Zabezpieczenie instalacji pary i kondensatu przed wnikaniem powietrza i system automatycznego odpowietrzania przy rozruchu instalacji

Tlen i dwutlenek węgla do instalacji pary i kondensatu może wnikać również razem z powietrzem atmosferycznym. Proces wnikania powietrza do instalacji pary i kondensatu następuje w momencie gwałtownej kondensacji pary przy ograniczonym lub zamkniętym jej dopływie. W takiej sytuacji w pewnej części instalacji powstają warunki próżni, a powietrze wnika przez źle dobrane uszczelnienia np. połączeń kołnierzowych, które pracują poprawnie tylko przy nadciśnieniu wewnątrz instalacji, a nie zapewniają szczelności przy warunkach próżni. Również przez zaniedbane i ciekące uszczelki lub uszczelnienia zaworów w takim momencie powietrze wnika do instalacji. Często warunki próżni wewnątrz urządzenia zasilanego parą są niedopuszczalne (np. wymienniki ciepła, zbiorniki zasilane parą, itp.) i stosuje się łamacze próżni, zapewniające wpuszczenie powietrza dla złamania tych warunków. Powietrze obecne w instalacji pary i kondensatu, to automatycznie zarówno korozja tlenowa, jak i spowodowana obecnością dwutlenku węgla.

Dla rozwiązania problemu należy:

- dbać o szczelność wszystkich uszczelnień instalacji pary i kondensatu, natychmiast likwidować przecieki,

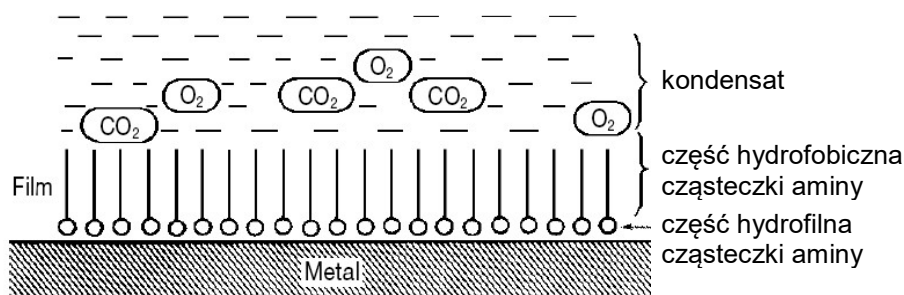
- stosować uszczelnienia zapewniające również pełną szczelność w warunkach próżni wewnątrz instalacji,
- tam gdzie istnieje konieczność zastosowania łamaczy próżni stosować również systemu automatycznego odpowietrzenia termicznego zarówno po stronie zasilania jak i odwadniacza (większość nowoczesnych odwadniaczy posiada funkcje odpowietrzania).

4.5 Neutralizacja kondensatu – aminy neutralizujące

Aminy neutralizujące są substancjami lotnymi, które unoszą się wraz z parą z kotła. Zależnie od typu, składu amin w preparacie oraz planowanego miejsca oddziaływania można je dozować do wody zasilającej, bezpośrednio do kotła lub też do rurociągu parowego. Kiedy następuje kondensacja pary i powstaje kondensat aminy unieszone wraz z parą rozpuszczają się w kondensacie i neutralizują zawarty w nim dwutlenek węgla (kwas węglowy), co równocześnie zapewnia podniesienie pH kondensatu i zapobiega korozji metalowych części instalacji kondensatu. Dla neutralizacji stosuje się najczęściej preparaty składające się z wielu różnych amin charakteryzujących się różnymi współczynnikami podziału para/kondensat (koncentracja aminy w parze do koncentracji aminy w kondensacie), po to aby zapewniać właściwą ochronę w wybranych miejscach systemu pary i kondensatu. Aminy o niskim współczynniku podziału (np. morfolina) zabezpieczają instalację w miejscu kondensacji początkowej blisko kotła, a aminy o wysokim współczynniku podziału (np. cyklohexyl) są efektywne w instalacjach kondensatu położonych daleko od kotła.

4.6 Wytwarzanie filmu ochronnego na powierzchni instalacji – aminy błonkotwórcze

Najczęściej stosowaną aminą błonkotwórczą jest octydecylamina (ODA). Mechanizm działania tej aminy pokazano na rysunku 9. Jeden z końców cząsteczki aminy jest hydrofilny (kocha wodę) drugi zaś hydrofobiczny (nienawidzi wody). Cząsteczka aminy końcem hydrofilnym przyczepia się do metalu i używa końca hydrofobicznego do odpychania wody. Kiedy na powierzchni metalu osiądzie dostateczna ilość amin błonkotwórczych woda praktycznie nie będzie miała dostępu do części metalowych. Dzięki temu błona aminowa stanowi barierę dla korozyjnego oddziaływania tlenu, dwutlenku węgla lub amoniaku. Ponieważ cząsteczki błony aminowej również odpychają cząsteczki amin w kondensacie nie ma tendencji do budowania grubych powłok aminowych. Należy pamiętać, że ochrona powierzchni metalu rozpoczyna się dopiero od momentu powstania błony na całej powierzchni oraz, że ubytki muszą być w sposób ciągły uzupełniane przez odpowiednie dozowanie. Ponieważ octydecylamina nie rozpuszcza się w wodzie, a ma tendencje do tworzenia łuskowatych emulsji bardzo trudne jest jej dawkowanie i rozprowadzenie w całej objętości wody. Ważną jest również informacja, że aby mogła powstać aminowa błona ochronna kondensat musi mieć pH z zakresu 6,5 do 8,0, co oznacza konieczność zapewnienia odpowiednich warunków uzdatnienia i odgazowania, a czasami równoczesnego dawkowania amin neutralizujących.



Rysunek 9. Mechanizm tworzenia filmu ochronnego przez aminę błonkotwórczą na powierzchni metalu

4.7 Materiały instalacji odporne na korozję

Inną z metod zapobiegania korozji w instalacji pary i kondensatu jest wykonywanie tej instalacji ze stali kwasoodpornej. Poprawnie wykonana instalacja ze stali kwasoodpornej będzie odporna na oddziaływanie kwasu węglowego powstającego w wyniku obecności dwutlenku węgla i o wiele mniej narażona na oddziaływanie korozji tlenowej. Oddziaływanie erozyjne i kawitacyjne zależne będzie od poprawnego zwymiarowania instalacji kondensatu.

Poważną wadą powyższego rozwiązania są wysokie koszty inwestycyjne. Często aby koszty te obniżyć, ze stali kwasoodpornej wykonuje się tylko rurociągi, pozostawiając armaturę wykonaną ze stali węglowej – rysunek 10. W ten sposób unika się zakupu najdroższych elementów armatury ze stali nierdzewnej, przy równoczesnym zagrożeniu niebezpieczeństwem ich korozji i awarii. W takiej sytuacji użytkownik liczy się z koniecznością okresowej wymiany armatury.



Rysunek 10. Armatura ze stali węglowej zabudowana na instalacji kondensatu wykonanej ze stali kwasoodpornej

4.8 Zapewnienie zalecanych prędkości przepływu pary i mieszaniny parowo-wodnej w instalacjach pary i kondensatu oraz zabezpieczenie instalacji kondensatu przed przebiciem pary do kondensatu

Dla zapobiegania korozji erozyjnej instalacja pary i kondensatu powinna zostać zaprojektowana w taki sposób, aby zapewnić zalecane prędkości przepływu:

- przy przepływie pary nasyconej – nie wolno przekraczać prędkości przepływu rzędu 40 m/s; rzeczywistą prędkość przepływu należy dostosować do ciśnienia pary i przewidywanej zawartości wilgoci w parze (im niższe ciśnienie pary i/lub im niższy stopień suchości pary – zaleca się tym niższą prędkość jej przepływu w rurociągu), należy zapewnić jak najszybsze i najbardziej efektywne odprowadzanie wody z rurociągu parowego,
- przy przepływie ciekłym jednofazowym – tylko faza ciekła, czyli kondensat – należy utrzymywać prędkości przepływu w rurociągach z zakresu 0,5 do 1,5 m/s
- przy przepływie dwufazowym – mieszaniny pary i kondensatu – nie należy przekraczać dopuszczalnej prędkości mieszaniny w wysokości 15 do 20 m/s (ten zakres prędkości mieszaniny zapewni, że woda w mieszaninie nie będzie uzyskiwała nadmiernych prędkości, czyli nie będzie przyczyną potencjalnej korozji erozyjnej).

Bardzo ważne jest niedopuszczanie do przebicia pary do instalacji kondensatu przez niesprawne odwadniacze. Przebicia pary do kondensatu powodują bardzo duże przyrosty prędkości przepływu powstającej mieszaniny, co staje się przyczyną uszkodzeń erozyjnych. Systematyczne badanie odwadniaczy pod kątem poprawności ich pracy i przebicia pary zabezpiecza w znacznej mierze dobrze wymiarowaną instalację przed uszkodzeniami spowodowanymi korozją erozyjną.

4.9 Zabezpieczenie instalacji pary i kondensatu przed skutkami plucia kotła – kontrola parametrów wody kotłowej

Proces wrzenia i odparowania wody w kotle parowym przebiega w sposób bardzo burzliwy. Pęcherze pary powstające w wyniku wymiany ciepła przepływają przez objętość wodną i wydostają się na powierzchnię wzburzając lustro wody. Niewłaściwe parametry wody powodujące duże napięcie powierzchniowe powodują powstawanie trwałej piany na powierzchni lustra wody. Regularne kontrole wody kotłowej prowadzone przez wyspecjalizowany serwis pozwalają wykryć nieprawidłowości związane z tak zwanym pluciem kotła, czyli porywaniem nadmiernych ilości piany i wody wraz z parą. Kocioł parowy będzie miał tendencję do nadmiernego pienienia się na powierzchni lustra wody w walczaku w przypadku nadmiernego wzrostu zasolenia i alkaliczności wody kotłowej. Regularna kontrola tych dwóch parametrów połączona z zastosowaniem systemu automatycznego odsalania kotła odpowiedzialnego za utrzymanie właściwego parametru zasolenia zapewni bezpieczeństwo pracy kotła między innymi pod kątem pienienia się skutkującego porywaniem nadmiernych ilości piany i wody z odprowadzaną parą.

Zaleca się również stosowanie preparatów korekcji fizykochemicznej zapewniających obniżenie napięcia powierzchniowego wody, co zapobiega powstawaniu trwałej piany.

Plucie kotła może być również spowodowane przeciążeniem kotła (czyli prowadzeniem ruchu kotła z wydajnością powyżej wydajności maksymalnej trwałej), ale jest to zagadnienie nie związane z jakością wody.

4.10 Ciągła kontrola kondensatu pod kątem wnikania zanieczyszczeń technologicznych o charakterze kwaśnym lub zasadowym, mających wpływ na przewodność kondensatu

Kondensat powracający z systemu w wyniku awarii urządzeń technologicznych może zostać zanieczyszczony przez różne czynniki technologiczne podgrzewane za pomocą pary. Jeżeli takie zanieczyszczenie może wystąpić należy zastosować odpowiednie urządzenia zapewniające wykrycie wtrąceń w kondensacie. Jedną z podstawowych metod kontroli kondensatu jest pomiar jego przewodności. Ma on zastosowanie przede wszystkim w przypadku, gdy kondensat może zostać zanieczyszczony czynnikami powodującymi silny przyrost jego przewodności (np. kwasy, zasady, woda technologiczna itp.). Warto jest zainstalować urządzenia do ciągłej kontroli przewodności kondensatu. Urządzenia takie zapewniają bezpieczną eksploatację instalacji kondensatu, alarmując o nieprawidłowościach. Następnie serwisant kontrolując przewodność próbek kondensatu pobieranych w różnych punktach instalacji pary i kondensatu może uzyskać informację o potencjalnym źródle zanieczyszczenia, np. wzrost przewodności kondensatu bezpośrednio za kotłem świadczy o pluciu kotła, wzrost przewodności kondensatu za wymiennikiem ciepłowniczym o przerwaniu ciągłości powierzchni ogrzewalnych itp.

4.11 Regularna okresowa kontrola podstawowych parametrów kondensatu powracającego z produkcji

Oprócz kontroli kondensatu pod kątem jego przewodności, konieczne jest prowadzenie regularnych, okresowych kontroli innych parametrów kondensatu, w tym na pewno pH kondensatu. Prawidłowo zbudowany system pary i kondensatu musi zapewniać możliwość pobierania próbek kondensatu nie zawierającego domieszek np. wody uzupełniającej. Serwisant zajmujący się kontrolą i zapewnieniem jakości wody w zakładzie, powinien mieć wytypowane miejsca poboru próbki kondensatu oraz przygotowany zakres badań tej próbki. Zarówno miejsca poboru, jak i zakres badań muszą być indywidualnie określone dla konkretnego użytkownika, parametrów instalacji, metod uzdatniania i stosowanych procesów technologicznych, w których wykorzystywana jest para i kondensat.

5. Podsumowanie

Kompleksowe myślenie o zabezpieczeniu korozyjnym instalacji pary i kondensatu nie może się ograniczać jedynie do (niewątpliwie najważniejszego) bezpieczeństwa pracy kotła parowego. Instalacje pary i kondensatu poza kotłem również narażone są na silne oddziaływania korozyjne. Analiza tych zagrożeń, opowiedzenie przygotowanie i uzdatnienie wody na potrzeby wytwarzania pary oraz zastosowanie odpowiednich działań kontrolnych i zabezpieczających, zapewnią wieloletnią, bezpieczną i bezawaryjną pracę całego systemu pary i kondensatu.

Tylko systematyczna, kompleksowa kontrola parametrów wody i kondensatu w wybranych miejscach całej instalacji pary i kondensatu, prowadzona przez doświadczonych pracowników firmy serwisującej, połączona z podejmowaniem działań zapobiegawczych natychmiast po wykryciu pierwszych symptomów zagrożenia korozyjnego, zapewni wieloletnie i bezawaryjne użytkowanie całej instalacji.

Zainteresowanych dyskusją na temat procesów uzdatniania i korekcji fizykochemicznej wody w instalacjach pary i kondensatu, jak również korekcją parametrów wody ciepłowniczej lub chłodzącej proszę o kontakt.

Elwira Szalucka

jest Menadżerem ds. Systemów Uzdatniania Wody w ProMinent Dozotechnika Sp. z o.o.

tel. +48 609001343

e-mail: szalucka.elwira@prominent.pl