

## **ROMCET GRUP SA Bucuresti**

Str.Orion , nr. 3 , Sector 5

tel/fax (+4)(021) 420.42.87

http : [www.romcet.eu](http://www.romcet.eu)

e-mail : [office@romcet.eu](mailto:office@romcet.eu)

### **CONSIDERATII TEHNICE PRIVIND TRATAREA APEI PENTRU CAZANELE IGNITUBULARE**

#### **CUPRINS**

1. Consideratii generale privind regimul chimic al generatoarelor de abur	pag.2
2. Evitarea formarii depunerilor	pag.5
2.1. Depunerile de oxizi	pag.5
2.2. Depunerile de saruri	pag.10
2.3. Substante dizolvate neionice	pag.14
3. Caracteristicile apei de alimentare in cazane ignitubulare	pag.14
4. Controlul regimului chimic al generatorului	pag.15
4.1. Prelevarea probelor si determinari de laborator	pag.17
4.2. Rglarea si mentinerea unui regim chimic corect al generatorului de abur	pag.17
5. Recomandari finale	pag.20
6. Standarde din seria "Apa si abur din instalatiile de cazane – metoda de analiza	pag.21

## **REGIMUL TERMO - CHIMIC AL CENTRALEI DE ABUR INDUSTRIAL**

### **1. CONSIDERATII GENERALE PRIVIND REGIMUL CHIMIC AL GENERATOARELOR DE ABUR**

Utilizarea apei ca agent termic în instalațiile de cazan, instalațiile termomecanice sau în schimbatoarele de căldură folosite în diferite procese tehnologice, ridică o serie de probleme legate de fenomenul formării depunerilor. Apa, fiind cel mai bun dizolvant, nu este niciodată pură, ea conținând cantități variabile de substanțe dizolvate sau în suspensie.

Pentru prevenirea formării depunerilor de săruri sau de oxizi pe suprafețele de transfer de căldură ale cazanelor, trebuie respectat un anumit regim chimic atât pentru apa de alimentare a cazanului cât și pentru cea din generator, indicii de calitate fiind menținuți printr-un regim de purjă adecvat, care elimină sărurile concentrate în zona de evaporare.

Reducerea conținutului salin din apa de alimentare sau eliminarea unor ioni care formează săruri greu solubile, se realizează prin tratarea chimică a apei de alimentare în instalații speciale, eliminarea gazelor continuate în apă și menținerea unui pH corespunzător al apei din circuitele termomecanice.

Necesitatea eliminării din apă a substanțelor continuate este impusă de consecințele nedorite pe care depunerile formate pe suprafețele de transfer le au asupra funcționării în condiții de siguranță a utilajelor respective:

- datorită conductivității termice mai mici a depunerii decât a metalului țevii, are loc creșterea temperaturii acestuia, putând duce la depășirea rezistenței maxime admise pentru metal la temperatura respectivă;
- creșterea consumului de combustibil și scăderea randamentului instalației de cazan;
- creșterea intervalului de timp în care se ating parametrii normali de lucru;
- impurificarea aburului cu efecte negative asupra consumatorilor de abur, apariția coroziunii pe suprafețele metalice.

Condițiile de calitate impuse apei de alimentare pentru generatoare trebuie să răspundă cerințelor de funcționare la parametri normali și în deplină siguranță. Aceste condiții sunt cu atât mai severe cu cât temperatura și presiunea de funcționare (parametrii nominali ai cazanului) sunt mai mari, ele fiind reglementate de prescripțiile tehnice I S C I R C 2:2003

Pentru asigurarea unui regim chimic corespunzător, PT C2 prevede realizarea următoarelor condiții:

- pregătirea suprafețelor interioare ale generatorului înainte de punerea în funcțiune sau după caz, în timpul exploatarei (după o perioadă de funcționare);
- eliminarea din apă brută a substanțelor în suspensie sau dizolvate până la valori admise pentru apa de alimentare a generatoarelor, cu ajutorul instalațiilor de tratare a apei;
- condiționarea apei de alimentare, a apei din generator și a aburului produs pentru evitarea fenomenelor de coroziune a suprafețelor interioare ale generatorului și ale circuitului apă-abur-condensat, atât în timpul funcționării cât și în perioada de stagnare;

- controlul operatiilor de mai sus.

Formarea depunerilor de oxizi de fier oxizilor de fier [FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> si FeO(OH)] este deosebit de grava pentru ca este consecinta corodarii metalului care se produce în special în spatiul de abur datorita oxigenului si sarurilor (solutii de electroliti). Existenta CO<sub>2</sub> accelereaza corozia, care poate apare sub urmatoarele forme:

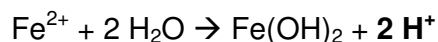
- corozie uniforma, în mediile slab acide si neutre, datorata bioxidului de carbon dizolvat în apa sub forma de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;
- corozie în adâncime datorata prezentei oxigenului dizolvat;
- corozie selectiva a aliajelor de cupru datorata sarurilor de amoniu sau mediului acid care dizolva zincul;
- corozie alcalina (fragilitate caustica) intercrystalina pâna la transcrystalina;
- corozie datorata actiunii aburului asupra metalului.

Corozia se produce ca urmare a formarii unor micropile electrochimice în jurul impuritatilor din interiorul metalului (incluziuni, segregarea componentelor de aliene, schimbări de structura, etc.), sau a celor de pe suprafata exterioara a acestuia (straturi de oxizi, pelicule de protectie întrerupte, etc.). În cazurile de mai sus, metalul constituie anodul si se dizolva, iar impuritatile constituie catodul micropilei unde se degaja hidrogenul.

Corozia poate apare si în cazul elementelor electrochimice de concentratie. Acestea apar datorita concentratiilor diferite de saruri, sau datorita patrunderii si dizolvării diferite a oxigenului în electrolit (pile de aerare diferentia). Locul în care oxigenul patrunde usor (locul aerat) reprezinta catodul si metalul este protejat, iar locul "umbrit" devine anod si metalul este corodat.

Corozia datorata oxigenului poate apare la utilajele energetice atât în timpul functionarii cât si în perioadele de oprire a instalatiilor. Corozia la stagnare apare în picaturile de lichid si în fantele dintre suprafetele de contact unde oxigenul patrunde mai greu, acestea devenind anodi, conform teoriei lui Evans a diferentei de aerisire a electrozilor. Aparitia oxizilor duce la accelerarea procesului de corodare a metalului, care devine anod pe suprafete mai întinse, formându-se cavitati care se adâncesc pe masura ce corozia avanseaza.

Corozia fierului se produce în medii apoase *în absenta oxigenului*, între valori ale pH-ului ph = 4,5-12 conform reactiei:

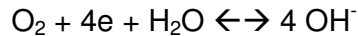


Iar la catod are loc reducerea celor doi protoni cu formare de hidrogen atomic, acesta se combina sub forma de hidrogen molecular care da nastere unei pelicule, pe catod, izolând catodul de apa. Metalul preia potentialul electrodului de hidrogen si tensiunea electromotoare a electropilei scade. Trecerea hidrogenului din forma atomica în forma moleculara si degajarea lui la catod sub forma de bule de gaz este lenta la valori mari ale pH-ului (fenomenul de pasivitate electrochimica a fierului). Acest fenomen are loc nultmai rapid în mediu acid, la pH <4,5.

În mediu neutru si bazic, desi viteza de corozie scade, datorita apropierii potentialului metalului de cel al hidrogenului ca urmare a polarizarii catodului, acestea nu vor fi niciodata egale, cele mai mici diferente de potential se înregistreaza la pH = 11 dupa care ele cresc datorita trecerii hidroxidului de fier sub forma ionica de ferati alcalini, cu dizolvarea rapida a metalului de baza (corozie alcalina).

În prezenta  $\text{CO}_2$ , în mediu neutru, metalul se corodează uniform (coroziune generalizată) în domeniul de  $\text{pH} = 4,5-6$ , datorită acțiunii  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , reacția fiind controlată de concentrația la echilibru a sistemului  $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ , care depinde de temperatura soluției și presiunea gazului.

În prezenta oxigenului, fierul este corodat în adâncime. Coroziunea este deosebit de periculoasă și duce la scoaterea utilajului din funcțiune. Acțiunea oxigenului asupra hidrogenului de la catod conduce la depolarizarea acestuia prin formarea ionilor  $\text{OH}^-$ :



Catodul devenind astfel electrod de oxigen, al cărui potențial electrochimic este cu cca 1,23 V mai mare decât potențialul hidrogenului. Datorită apariției ionilor  $\text{OH}^-$  reacția din jurul catodului, în prezenta oxigenului devine alcalină. Intensitatea coroziunii depinde de cantitatea de oxigen dizolvată în apă.

În urma *coroziunii cu depolarizare de oxigen*, pe suprafața metalului apar straturi de oxizi, care constituie zone anodice. Suprafața lor fiind inițial punctiformă, curentul se concentrează și metalul se corodează pe o zonă restrânsă și în adâncime. Coroziunea se micșorează odată cu creșterea  $\text{pH}$ -ului soluției, astfel încât la valori de  $\text{pH} = 9$ , în soluții fără agitare sau necirculate fenomenul încetează practic. Se observă deci, că prezenta  $\text{CO}_2$ , care în soluție scade valoarea  $\text{pH}$ -ului, conduce la accelerarea coroziunii prin depolarizare de oxigen.

Evitarea formării depunerilor de oxizi, în aceste cazuri, înseamnă realizarea acelor condiții în care fenomenul evoluează lent sau este oprit în totalitate. Printre acestea o importanță deosebită o are valoarea  $\text{pH}$ -ului și concentrația gazelor în apă, metoda principală care se impune fiind degazarea termică sau prin aditivare chimică.

În apa de alimentare și în apa de adaos conținutul de oxigen și dioxid de carbon este practic același cu al apei brute. Evitarea formării depunerilor ca urmare a coroziunii metalului de bază, se realizează prin degazarea termică și/sau chimică a apei din circuitele termomecanice. Gradul de degazare este în funcție de presiunea la care funcționează instalația. Pentru cazanele de presiune joasă conținutul de oxigen admis este de cca 0,5-0,2 mg  $\text{O}_2/\text{l}$ ; pentru cazanele de presiune medie conținutul de oxigen trebuie să fie redus între 0,1-0,05 mg  $\text{O}_2/\text{l}$ , iar pentru cazanele cu presiuni ridicate se cere o degazare până la 0,02 mg  $\text{O}_2/\text{l}$  și o eliminare completă a  $\text{CO}_2$ .

**Oxigenul ( $\text{O}_2$ )** este dizolvat fizic în apă și degazarea lui se face relativ ușor prin fierberea apei la o ușoară presiune sau sub vid, când temperatura de fierbere scade sub  $100^\circ\text{C}$ . El se poate elimina și pe cale chimică folosind substanțe reductoare printre care cele mai cunoscute sunt sulfitul de sodiu, tiosulfatul de sodiu și hidrazina.

**Dioxidul de carbon ( $\text{CO}_2$ )** este prezent în apă liber, dizolvat fizic, și sub formă ionică (combinat)  $\text{HCO}_3^-$ . În urma degazării termice în apă rămâne forma ionică a acestuia care se descompune și se elimină mai bine la presiuni mai ridicate. Descompunerea bicarbonatilor este lentă și durează cca 1 oră, timp insuficient pentru degazarea termică în coloana de degazare unde durata de staționare este de câteva minute. Eliminarea  $\text{CO}_2$  se face în majoritate în rezervorul degazatorului prin fierbere, unde timpul de staționare este suficient de mare. Eliminarea  $\text{CO}_2$  prin degazare termică, este posibilă numai la  $\text{pH} < 4,4$  când acesta există numai sub formă de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (acid carbonic) necombinat chimic cu alți cationi.

În practică degazarea termică se combină cu degazarea chimică, prima eliminând în cea mai mare parte gazele dizolvate în apă de adaos, urmând ca prin substanțe chimice să se

realizeze o “corectie “ (finisare) a degazarii, în aceste conditii consumurile specifice de reactivi fiind cele mai mici.

Un bun agent de degazare chimica este considerat hidratul de hidrazina, care se poate folosi la aditivarea apei de alimentare si condensului pentru cazanele energetice de capacitate mare, deoarece acest produs este volatil si *nu mareste continutul ionic al apei*. Totodata, antrenat în abur el asigura protectia supraîncalzitoarelor si a turbinei de abur, refacând stratul de magnetita protector de pe suprafete (inprezent nu se utilizeaza datorita toxicitatii sale). Un alt reactiv ce se poate utiliza cu bune rezultate este bisulfitul de sodiu care se poate injecta in apa in curs de degazare pentru eliminarea totala a oxigenului.

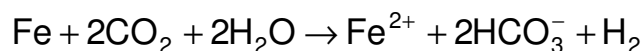
Printre cele mai moderne metode de eliminare a oxigenului se numara reducerea catalitica cu hidrogen, reactie prin care se formeaza apa ca produs final si utilizarea schimbatorilor de ioni regenerati în forma REDOX, ambele metode fiind recomandate pentru cazanele de presiuni medii si joase.

Depunerile de oxizi, odata formate se elimina greu de pe suprafetele de transfer termic, prin curatire mecanica. aplicata acolo unde exista posibilitati de acces, si de regula prin curatire chimica. Operatia cere scoaterea din functiune a cazanului si pregatirea speciala a acestuia pentru curatirea chimica, realizarea unui circuit de spalare si stabilirea unei tehnologii de spalare pe baza analizei depunerii. Evitarea formarii acestor depuneri , devine în aceste conditii o necesitate, masurile întreprinse desi aparent mai scumpe datorita folosirii unor chimicale, fiind justificate prin marirea duratei de viata a utilajelor, cresterea fiabilitatii si sigurantei în exploatare si eliminarea opririlor de avarie.

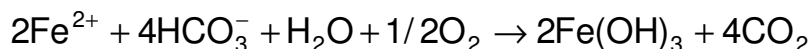
## 2. EVITAREA FORMARII DEPUNERILOR

### 2.1. Depunerile de oxizi

Asa cum s-a aratat anterior, dioxidul de carbon liber determina aciditatea apei (-p) si apare în realitate sub forma de acid carbonic,  $H_2CO_3$ . Apele naturale si în special apele subterane si de adâncime, contin cantitati destul de mari de  $CO_2$  liber. In apa tratata (dedurizata)  $CO_2$  liber devine agresiv, daca ionul  $HCO_3^-$ , este eliminat complet, de exemplu cu un schimbator de ioni puternic acid regenerat în forma R – H. Dioxidul de carbon ( $CO_2$ ) agresiv dizolva fierul si cuprul dând hidrocarbonati, cu formare de hidrogen.



In prezenta  $O_2$ ,  $Fe^{2+}$  se oxideaza în  $Fe^{3+}$ ,



Dioxidul de carbon se regenereaza astfel încât, chiar cantitati mici provoaca o coroziune importanta. Oxizii si hidroxizii de fier sunt prezenti în apa în cele trei forme ionica, coloidala si dispersa.

$CO_2$  liber se elimina din apa prin ventilatie, prin degazare si în timpul demineralizarii, sau este facut inofensiv cu amoniac sau cu amine neutralizante.

Coroziunea  $\text{CO}_2$  are caracterul de suprafață și este uniformă spre deosebire de coroziunea în adâncime provocată de oxigen.

Oxigenul acționează în apele naturale și în cele tratate chimic ca depolarizator al catodului în procesul de coroziune electrochimică a metalelor și duce la coroziunea în adâncime, care este mai periculoasă decât coroziunea uniformă, provocată de dioxidul de carbon. În timpul exploatării cazanelor el oxidează stratul protector de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  în  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , care nu protejează fierul.

El se elimină pe cale fizică prin degazare termică, iar restul prin degazare chimică sau cu anioni bazici, la rece, în ciclul sulfid ( $\text{R}'\text{-SO}_3^{2-}$ ).

### 2.1.1. Degazarea apei de alimentare

#### ➤ *Degazarea termică*

Gazele dizolvate în apa de alimentare a cazanelor: oxigenul ( $\text{O}_2$ ) și dioxidul de carbon ( $\text{CO}_2$ ), reprezintă factorii principali pentru declanșarea fenomenelor de coroziune a părții sub presiune.

Oxigenul provoacă rapid distrugerea stratului protector de magnetită, continuu și aderent, format în urma operației de curățare chimică a suprafețelor înainte de punerea în funcțiune a instalației, care este transformat în rugina (oxid feric hidratat). Fenomenul evoluează rapid după ce stratul protector a fost întrerupt, ca urmare a formării unor zone active în care metalul îndeplinește rolul de anod, ioni de fier trecând în soluție.

Temperaturile ridicate și presiunea din circuit măresc viteza de reacție, iar prezența dioxidului de carbon reduce pH-ul în zonă, scotând fierul din domeniul de pasivitate electrochimică. Apare astfel o coroziune în plăgi a suprafeței metalice, care se generalizează pe măsura ce stratul protector este distrus. Prezența unor metale mai stabile ca fierul, de exemplu *depunerile metalice neuniforme sau poroase de cupru, nichel etc.*, conduc la o coroziune mult mai rapidă sub formă de ciupituri (pitting) în profunzimea metalului cu consecințe asupra rezistenței mecanice a acestuia, care scade considerabil.

Fenomenele de coroziune sunt mult amplificate de scăderea pH-ului agentului termic datorită  $\text{CO}_2$  dizolvat, acesta acționând favorabil ionizării fierului și trecerii lui în soluție. De remarcat că oxigenul se dizolvă fizic în apa putând fi eliminat mai ușor prin fierbere (degazare termică) în comparație cu  $\text{CO}_2$  care este greu de degazat mai ales la pH ridicat. Acțiunea lor conjugată este comparabilă cu cea a acizilor tari.

La instalațiile de abur fenomenele de coroziune sunt mai intense pe partea de apă, în zonele de separație a fazelor (zonele apă-abur) din cauza aerării diferențiale și la saturatie, când datorită variațiilor de presiune în abur poate apărea umiditate.

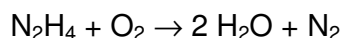
Pentru evitarea sau reducerea intensității fenomenelor de coroziune prezentate anterior, se impune luarea unor măsuri imediate privind eliminarea acestor gaze din circuitele termomecanice sau blocarea lor pe cale chimică (degazare chimică).

### ➤ **Degazarea chimică**

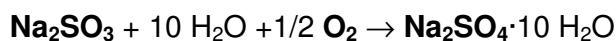
Degazarea chimica a apei de adaos sau de alimentare se poate realiza prin introducerea în apa a unor substante chimice capabile sa lege oxigenul sau bioxidul de carbon, sub forma unor saruri stabile, solubile si inerte fata de metal.

Printre substantele capabile sa lege chimic oxigenul (substante reducatoare) se pot enumera sulfitul de sodiu, metabisulfitul de sodiu si de potasiu, azotitul de sodiu si hidratul de hidrazina. Folosirea lor ca agenti de degazare chimica, cu exceptia ultimului enumerat (hidratul de hidrazina) conduce la cresterea continutului salin al apei din circuit. Pentru eliminarea numai pe cale chimica a oxigenului, cantitatile de astfel de substante devin importante, costurile de achizitie mari, motiv pentru care sunt folosite în special *pentru corectia pe cale chimica a degazarii termice a apei* de alimentare si/sau de adaos sau în caz de avarie a instalatiilor de degazare termica.

Desi este cel mai bun agent reductor retinând oxigenul în echivalent greutate (masa moleculara a oxigenului este identica cu masa moleculara a hidrazinei:  $m=32$ ) si din reactia directa rezulta apa si azot, care nu cresc continutul de saruri din circuit, hidrazina *nu poate fi folosita la eliminarea oxigenului în instalatiile de termoficare datorita actiunii sale toxice.*



Pentru retinerea pe cale chimica a oxigenului se mai recomanda folosirea sulfitei de sodiu sau a metabisulfitei de sodiu sau de potasiu, care în prezenta oxigenului dizolvat trec în sulfat de sodiu inert din punct de vedere biologic. Pentru cresterea valorii pH-ului se recomanda folosirea fosfatului trisodic, care prin hidroliza primei trepte de bazicitate confera caracter alcalin mediului de reactie.



Sulfitul de sodiu nu poate fi pastrat timp mai îndelungat, decât sub forma solida, în locuri ferite de umiditate, deoarece în solutii apoase sau numai în prezenta apei reactioneaza chiar cu oxigenul din aer trecând în sulfat de sodiu

### ➤ **Degazare termo-chimica**

În conditiile în care pentru degazarea termica nu exista abur de joasa presiune, prepararea acestuia din abur de parametri ridicati reprezinta o problema. Functionarea degazorului termic ridica de asemenea o serie de probleme de exploatare, fiind necesare o serie de bucle de reglaj a parametrilor de lucru:

- debit abur degazare.  $\Leftrightarrow$  debit apa de alimentare degazor;
- presiune abur barbotare  $\Leftrightarrow$  nivel apa degazor;
- nivel degazor  $\Leftrightarrow$  debit apa alimentare
- temperatura apa alimentare  $\Leftrightarrow$  debit abur preîncalzit apa, etc

Pentru realizarea unei degazari corecte temperatura din degazor trebuie sa fie cu putin mai mare decât temperatura de fierbere a lichidului, la presiunea de lucru din instalatie. Realizarea temperaturii de fierbere, prin barbotare de abur, ridica o serie de probleme privind presiunea aburului utilizat în acest scop, aceasta depinzând mult de nivelul apei din rezervorul degazorului, locul unde se face barbotarea, temperatura apei de alimentare, etc. În cazul în care aburul folosit în coloana de degazare este cel provenit din barbotare, debitul acestuia este puternic influentat de nivelul apei din rezervorul degazorului si temperatura acesteia, debitul de

apa de alimentare al coloanei de degazare si temperatura acesteia, care trebuie corelate cu debitele de apa degazata utilizate în instalatie și controlate prin buclele de reglaj.

Având în vedere toate aceste corelari,obligatoriu prevazute cu bucle automate de reglaj, de cele mai multe ori degazoarele termice nu functioneaza corespunzător din punct de vedere al parametrilor mai ales la o functionare discontinua a utilajului, în care intervin porniri si opriri dese ale cazanului.

Pentru prepararea apei de de alimentare în cazul centralelor termice echipate cu cazane de abur ignitubulare se poate folosi mult mai eficient, pentru eliminarea gazelor dizolvate **un degazor termo-chimic**, cu functionare la presiune atmosferica, la care încălzirea apei se face abur de medie presine introdus în rezervor prin intermediul unor ejectoare.

Degazarea propriu-zisa are loc într-o coloana **tip clopot** cu gura în jos în care apa este pulverizata la partea superioara si coboara pelicular pe peretii coloanei, aceasta scurgându-se gravitacional în rezervorul degazorului. Coloana de degazare este imersata în apa din rezervorul degazorului la o adâncime de cca. 1-1,5 m si are orificii de difuzie la baza pe o înaltime de cca 350-500mm. Închiderea hidraulica a sistemului este asigurata de coloana de lichid corespunzatoare imersiei coloanei de degazare în rezervorul degazorului.

Gazele necondensabile sunt eliminate pe la partea superioara a coloanei printr-un ventil de laminare împreuna cu o parte din aburul de degazare. Se asigura prin acest sistem un continut de oxigen în apa degazata de max. 0,1 mg/l, corespunzator din punct de vedere al prescriptiilor tehnice ISCIR C 2 pentru apa de alimentare a generatorului de abur. Structura unei astfel de instalatii este exemplificata in **plansa ADADGV.02.2845**

O astfel de instalatie prezinta urmatoarele avantaje majore fata de degazoarele clasice, care folosesc coloane de degazare cu talere:

- pentru procesul de degazare se poate utiliza atât abur cât și apă fierbinte
- în cazul în care agentul termic utilizat este apa fierbinte, încălzirea apei de alimentare se face prin recirculare, într-un schimbator de caldura apa-apa de mare eficienta cu placi:
- în cazul în care se utilizează ca agent termic aburul, acesta poate fi folosit și la presiuni ridicate datorită sistemului de încălzire prin infuzie directa in apa (ejecție);prin acest procedeu scad considerabil vibratiile in timpul functionarii utilajului;
- degazarea apei se face atât pelicular, prin curgere pe peretii coloanei de degazare, cât si în volum datorita pulverizarii apei. Transferul de masa este foarte intens datorita contactului foarte bun apa-abur în pelicula de lichid si în picaturi;
- instalația lucreaza la presiune atmosferica in incinta rezervorului, nu necesita garda hidraulica, automatizarea este foarte simpla si sigura, singurele reglaje fiind mentinerea nivelului constant în rezervorul degazorului (in limita  $\pm 100$  mm) si a temperaturii apei degazate (intre limitele 85° - 95°C);
- rezervorul degazorului poate fi paralelipipedic sau cilindric;
- coloana de degazare depaseste înaltimea rezervorului cu cca 500 mm, instalația putând fi montată în încăperi joase (fata de min.+6,0 m in cazul degazoarelor termice),iar diametrul coloanei este redus la 1/3 fata de coloana clasica a degazorului termic;
- inaltimea minima de montaj a degazorului este de +3,0 m (cota la baza rezervorului),asigurind in acest fel inaltimea minima de aspiratie a pompelor de alimentare cazan (NPSH);
- se utilizeaza ca sursa de abur pentru preincalzirea apei de alimentare in doma,aburul rezidual din expandorul de purja continua

**Finisarea degazarii** se face folosind o instalatie de aditivare cu sulfat de sodiu pentru reducerea continutului de oxigen si fosfat trisodic pentru corectia pH - ului (dozare executata prin intermediul pompelor volumetrice pentru reactivi)

Dozarea agentului dezoxigenant se va face in functie de temperatura apei din degazor, in conformitate cu diagrama Temperatura – Continut oxigen in apa, prin pompe dozatoare cu membrana (montate sub degazor de regula). Verificarea continutului de oxigen al apei de alimentare cazane se va face cu ajutorul unui oxigeno-metru digital (exemplu : METTLER-TOLEDO MO-120).

Dozarea dezoxigenantului suplineste si dozarea solutiei de fosfat trisodic, care de regula se facea prin pompa volumetrica separata, cunoscind ca trebuie asigurat in cazanul de abur un exces de 15-20 ppm fosfat trisodic, iar pH-ul apei de alimentare va fi in limitele 7,5-9,5. Determinarea pH-ului se va executa cu un pH-metru digital existent in dotarea Centralei, sau cu indicator hartie.

Avantajul major al unei instalatii de acest gen este acela ca **poate folosi abur de orice presiune pentru degazare si incalzirea apei din rezervor, sistemul de contact fiind prin ejectie si nu prin barbotare.**

Pentru acoperirea necesarului de abur utilizat la degazare, ejectoarele din otel INOX pot fi cuplate in baterie, singura automatizare fiind reglarea debitului de abur functie de temperatura apei din rezervorul degazorului (prin intermediul unui regulator direct de temperatura ADCATROL tip TR16 sau SPIRAX - SARCO). Prin corectia chimica a degazarii, aceste tipuri de instalatii pot fi numite **degazoare termo-chimice.**

Instalatia se utilizeaza la prepararea apei de alimentare pentru cazanele ignitubulare de abur la care continutul de oxigen se incadreaza in limitele prescrise de ISCIR in PT C 2:2003.

#### ➤ **Trecerea fierului in domeniul pasiv prin control de pH**

Asa cum s-a aratat mai sus, reducerea sau oprirea fenomenelor de coroziune se poate realiza prin mentinerea unei valori a pH-ului fazei lichide in limitele pH=8,5-9,5 domeniu de stabilitate electrochimica a fierului. Aceste valori se pot mentine prin aditivarea apei din circuit cu substante alcaline sau cu saruri ale unui acid slab cu o baza tare, care prin hidroliza sa creeze un mediu alcalin.

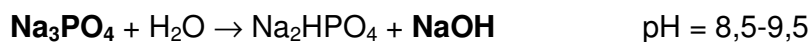
Printre acestea se numara fosfatul trisodic, carbonatul de sodiu hidroxidul de sodiu si amoniacul solutie. Ultima dintre substante nu mareste continutul salin al apei din circuit, dar in instalatiile de termoficare *nu se recomanda folosirea ei*, datorita toxicitatii biologice si mai ales a pericolului pe care il reprezinta amoniacul si derivatii sai pentru *cupru sau aliajele de cupru ce intra in componenta unor utilaje*, acestea corodandu-se rapid **in solutii amoniacale aerate cu formare de saruri complexe cupru-amoniacale.**

Reactivii folositi in circuitele termice sunt substante cristalizate solide. Acestia se pot folosi ca atare, sau sub forma de solutii preparate in momentul dozarii in circuit:

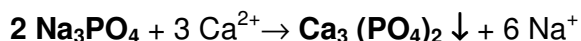
Utilizarea fosfatului trisodic pentru cresterea pH-ului apei de cazan mai are si avantajul eliminarii ionilor de calciu si magneziu reziduali, prin formarea unor saruri insolubile (precipitate), care se depun la baza colectoarelor sau a tamburului de unde pot fi eliminate din cazan prin purja intermitenta. Fosfatul tricalcic astfel format, este o substanta greu solubila in apa, complet inofensiva asupra organismului. Aceasta reactie de fixare a ionilor de calciu este folosita si la

evitarea formarii depunerilor pe suprafețele de transfer ale părții sub presiune, precipitățile nefiind aderente. Reacțiile chimice care au loc sunt:

Fosfatul trisodic hidrolizează în soluții apoase diluate cu formare de fosfat disodic și hidroxid de sodiu, acesta din urmă crescând pH-ul apei din circuit



În prezența ionilor de calciu se formează fosfatul tricalcic insolubil în apă, duritatea reziduală fiind blocată pe această cale



## 2.2 Depunerile de saruri

**Conținutul ionic și salinitatea.** Substanțele dizolvate ionic sunt soluții diluate ale sarurilor acizilor tari și slabi ale caror concentrații de ordinul 0,01 n pot fi evaluate prin măsurarea conductivității electrice a apei și exprimată drept conținut de saruri în mg/l cu ajutorul relației  $C = \gamma_{20^\circ\text{C}} \times f$ , în care coeficientul "f" are o valoare convențională.

Pentru apă naturală  $f = 0,65-0,75$  iar pentru apă tratată  $f = 0,5$ . Conductivitatea electrică specifică este până la o concentrație de 2.000 mg/l, direct proporțională cu conținutul de saruri din apă cu o oarecare aproximație proporționalitatea fiind valabilă până la concentrația de 5.000 mg/l.

Concentrația substanțelor dizolvate ionic în apă *este exprimată exact* prin salinitate  $S$  (mval/l), definită ca suma concentrațiilor cationilor cu excepția  $\text{H}^+$  sau a anionilor. Deoarece anionii se determină mai ușor prin titrare, salinitatea este dată de:

$$S = \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- = m + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- = m + (-m)$$

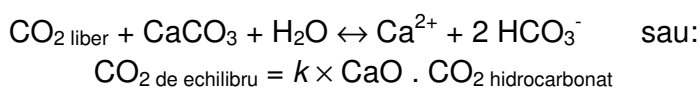
Cationii  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  formează, la temperaturi ridicate, cu anionii  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  și  $\text{SiO}_3^{2-}$  depuneri tari (până la  $100^\circ\text{C}$  piatră de apă și peste  $100^\circ\text{C}$  piatră de cazan) și pentru exprimarea concentrației lor în apă se folosește noțiunea de duritate  $d$  care se definește ca suma concentrațiilor celor doi cationi în mval/l.

Salinitatea apei  $S$  este mai mare ca duritatea  $d$  diferența  $S-d$  exprimând prezența și concentrația ionilor  $[\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{NH}_4^+]$  în apă, în general a ionului  $\text{Na}^+$ , ceilalți fiind de obicei în concentrații mult mai mici.

**Ionul bicarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ).** Ionul bicarbonat este forma ionică a  $\text{CO}_2$  dizolvat parțial în apă, fiind considerat produsul primei trepte de disociere a acidului carbonic:



a carei constantă de disociere  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,54 \cdot 10^{-7}$  la  $25^\circ\text{C}$ . Pentru a putea exista, ionul necesită prezența  $\text{CO}_2$  liber a cărui cantitate variază cu concentrația  $\text{HCO}_3^-$  și cu temperatura, conform relației de echilibru:



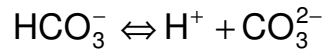
Curbele pentru temperaturile 20-80 °C reprezintă stările de echilibru  $\text{CO}_{\text{liber}} \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$  și în cazul în care conținutul de  $\text{CO}_2_{\text{liber}}$  este mai mare decât cel necesar existenței  $\text{HCO}_3^-$  la echilibru, diferența reprezintă  $\text{CO}_2_{\text{agresiv}}$ :

$$\text{CO}_2_{\text{liber}} - \text{CO}_2_{\text{de echilibru}} = \text{CO}_2_{\text{agresiv}}$$

Apa care conține  $\text{CO}_2_{\text{agresiv}}$  poate dizolva betonul și dizolva metalele cu atât mai mult cu cât conținutul salin al acesteia este mai mic, cu alte cuvinte aceasta poate produce fenomene de coroziune în instalațiile de cazan. Apa asta are caracter slab acid, excesul de  $\text{CO}_2$  putând fi determinat prin valoarea pH-ului, care constituie de fapt un indice al stabilității bicarbonatilor în soluție. Concentrația de  $\text{CO}_2_{\text{agresiv}}$  se poate corecta prin trecerea apei printr-un strat de calcar sau dolomită, când  $\text{CO}_2$  în exces este transformat în bicarbonat de calciu și/sau de magneziu, *corectie valabilă pentru o anumită temperatură*.

Scăderea temperaturii sub temperatura la care s-a făcut corectia înseamnă apariția  $\text{CO}_2_{\text{agresiv}}$  și deci a **fenomenelor de coroziune**, creșterea temperaturii peste temperatura la care s-a făcut corectia însemnând transformarea bicarbonatilor în carbonați insolubili, deci **formarea depunerilor de saruri în cazan**.

**Ionul carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ )**. Ionul carbonat  $\text{CO}_3^{2-}$  este produsul celei de a doua trepte de disociere a  $\text{H}_2\text{CO}_3$



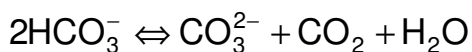
a cărui constantă de disociere este  $K'_{\text{HCO}_3^-} = 5,61 \cdot 10^{-11}$  la 25°C.

Cu ionii  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  formează  $\text{CaCO}_3$ , puțin solubil și  $\text{MgCO}_3$  mai solubil.  $\text{CaCO}_3$  formează depuneri în condensatoarele și schimbatoarele de căldură și constituie o parte din depunerile din cazan. Ambele forme  $\text{HCO}_3^-$  și  $\text{CO}_3^{2-}$  sunt capabile de existență în anumite limite ale pH-ului soluțiilor, fapt care poate fi folosit pentru determinarea lor. Zona de existență este reprezentată în figura S1-98-6-?. La pH=4,4 tot  $\text{CO}_2$  este prezent în forma neionică  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Zona pH=4,4...12 caracterizează existența  $\text{HCO}_3^-$ , iar la pH=8,3 încetează zona de coexistență a  $\text{CO}_3^{2-}$ .

În cazul decarbonării apei cu var,  $\text{HCO}_3^-$  este înlăturat prin transformarea în  $\text{CO}_3^{2-}$  și precipitarea ulterioară a  $\text{CaCO}_3$ . Compensarea reciprocă a concentrațiilor echivalente de  $\text{HCO}_3^-$  și  $\text{OH}^-$  este determinată de raportul:

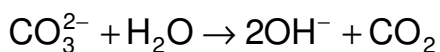
$$2p = m$$

Ionul  $\text{HCO}_3^-$  se descompune la cald în  $\text{CO}_3^{2-}$  și  $\text{CO}_2$ :



Descompunerea  $\text{HCO}_3^-$  depinde de temperatura apei, de timpul de stationare si de viteza de înlaturare a  $\text{CO}_2$ . La temperatura de fierbere si la presiunea atmosferica, este necesara o perioada de cca. 1 ora si o fierbere intensa pentru descompunerea completa.

În cazan sau în vaporizator la presiune, are loc a doua treapta de descompunere în  $\text{OH}^-$  si  $\text{CO}_2$ ,



Descompunerea hidrocarbonatilor la caldura **este sursa de  $\text{CO}_2$  în cazanele de abur** si în vaporizatoare.  $\text{CO}_2$  format este cauza coroziunii instalatiei, care se manifesta deosebit de intens prin neajunsuri secundare în sistemul fierbator al cazanelor cu tambur.

**Ionul sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).** Acesti anioni formeaza, în prezenta  $\text{Ca}^{2+}$ , depuneri de sulfat de calciu. Daca nu sunt prezenti ionii  $\text{Ca}^{2+}$  si  $\text{Mg}^{2+}$ , care au fost înlocuiti în apa dedurizata cu ionii  $\text{Na}^+$ , se presupune prezenta, în apa din cazan, a sulfatului de sodiu. Acesta este o sare neutra, care nu se modifica în cazan. Din solutiile supraîncalzite, el precipita în stratul limita al apei din cazan în forma solida si dispare împreuna cu fosfatul si silicatul de sodiu. În abur, el este foarte puțin solubil, astfel ca sarea care a trecut, prin antrenare, în abur, înfunda supraîncalzitorul de abur cu depuneri solide. Când au aparut primele dificultati provocate de depunerile de  $\text{SiO}_2$  în turbinele de abur, sulfatul de sodiu era considerat ca o substanta protectoare, care împiedica influenta  $\text{NaOH}$  asupra antrenarii  $\text{SiO}_2$  din cazan, daca exista raportul  $\text{SO}_4^{2-} / \text{OH}^- = 4,5/1$ , si ca o substanta care proteja cazanul împotriva fragilizarii caustice. Pentru aceasta se considera aptitudinea acestei sari de a umple interstitiile împiedicind iesirea apei din cazan si deci concentrarea hidroxidului în interstitii.

**Ionul clor ( $\text{Cl}^-$ ).** Clorurile sunt solubile în apa din cazan pâna la concentratii mari, ele nu se descompun si nici nu se depun în interstitii. În apa din cazan cantitatea lor se limiteaza totusi, *deoarece ionii Cl- contribuie la coroziune*. Solubilitatea în abur se manifesta la presiuni mai mari de 130 at. Odata cu cresterea continutului de cloruri creste si tendinta de spumare a apei din cazan.

În cazul prezentei amoniacului în condensat si în apa din cazan, patrunderea ionilor clor în circuit (de exemplu din cauza neetanseitatii condensatorului) este periculoasa, în special la cazanele cu trecere fortata. Clorura de amoniu formata în cazan, la o alcalinitate redusa da nastere la hidroxid de amoniu si la acid clorhidric care, prin antrenare, poate ajunge în supraîncalzitor si ataca otelul austenitic.

În literatura de specialitate [5] este prezentat cazul unui cazan cu trecere fortata, de 120 at, functionind cu apa de alimentare neutra, continând  $\text{MgCl}_2$  si  $\text{NaCl}$ , care au provocat pierderi de material mai mari de  $2\mu\text{m}$  în 100 ore. Prin cresterea alcalinitatii la  $\text{pH}=9,5\dots 9,8$ , coroziunea a încetat.

**Ionii  $\text{Ca}^{2+}$  si  $\text{Mg}^{2+}$ .** Acesti ioni nu trebuie sa fie prezenti în apa din cazan. În cazul unei dedurizari imperfecte a apei de adaos se formeaza din acestia depuneri tari, daca nu sunt prezenti si ionii  $\text{PO}_4^{3-}$  sau daca acestia sunt prezenti într-o cantitate insuficienta. Depunerile se formeaza prin cresterea si întrepatrunderea cristalelor sarurilor insolubile ale celor doi cationi cu anionii  $\text{SO}_4^{2-}$  si  $\text{CO}_3^{2-}$ . Împreuna cu  $\text{SiO}_2$  ei formeaza silicatii insolubili.

Depunerile tari apar în locurile de schimb de caldura, odata cu formarea de bule de abur în stratul limita concentrat, ca reziduuri solide de saruri sub forma de inele concentrice. Prin repetarea si suprapunerea inelelor, ia nastere o depunere continua tare.

Sarurile insolubile de  $\text{Ca}^{2+}$  si  $\text{Mg}^{2+}$  sunt rele conducatoare de caldura (izolatoare termice). Conductivitatea termica a otelului este de cca. 40-50 kcal/m<sup>2</sup>.h.°C, în timp ce pentru depuneri aceasta variaza în limitele 0,1-2,0 kcal/m<sup>2</sup>.h.°C, în functie de greutatea volumica a depunerilor. Cel mai bun conductor este  $\text{CaSO}_4$ , iar cel mai rau conductor este depunerea de silicat, în special silicatul de magneziu, care este foarte poros si voluminos.

Depunerea tare înrautateste transferul termic prin peretele tevii si reduce eficacitatea termica a cazanului cu unitati de procente (2-max.3%). Din acest punct de vedere ea ar fi doar un fenomen nedorit, însa pericolul mare consta in faptul ca sub stratul de depunere peretele tevii poate fi supraîncalzit peste limita de curgere a materialului, producându-se deformarea sau ruperea lui. La temperatura corespunzatoare limitei de curgere, dispare elasticitatea materialului, adica proprietatea lui de revenire, dupa alungirea termica, la starea initiala. In cazul unei supraîncalzirii repetate otelul "curge", adica se deformeaza permanent. Astfel iau nastere umflaturi pe tevilor fierbatoare, deformarea tuburilor de flacara si din aceasta cauza se pot produce explozii, în special la cazanele vechi cu un volum mare de apa. La cazanele mari, în cazul curgerii materialului, crapa tevilor fierbatoare.

Depunerile tari nu se mai formeaza în cazane daca apa de alimentare este bine tratata si daca se foloseste  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  pentru neutralizarea cantitatilor de  $\text{Ca}^{2+}$  si  $\text{Mg}^{2+}$  ramase în apa din cazan. In prezenta  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , ionii  $\text{Ca}^{2+}$  nu mai dau  $\text{CaSO}_4$  dur si  $\text{CaCO}_3$  semidur, ci se formeaza namol de fosfat bazic de calciu  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  (hidroxilapatit), iar din ionii  $\text{Mg}^{2+}$  se formeaza namol de fosfat bazic de magneziu  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ . In prezenta  $\text{SiO}_2$ , iau nastere namoluri mobile de serpentin  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

In cazul tratarii imperfecte a apei de alimentare se formeaza  $\text{CaCO}_3$  si  $\text{CaSO}_4$ , ca depuneri tari, care trebuie înlaturate (mecanic, chimic- fie cu acid clorhidric si inhibitor sau cu complexoni). Acestea pot fi înlaturate si în cursul exploatarei folosind o cantitate mai mare de fosfat trisodic. In acizi se dizolva relativ bine depunerea de carbonat. Depunerea de sulfat si de silicat, în masura în care contine  $\text{CaCO}_3$ , este dezagregata de acizi si se desprinde, *dar lipsita de  $\text{CaCO}_3$  nu se dizolva*. Pentru înlaturarea silicatilor se foloseste  $\text{HCl} + \text{NaF}$  (pâna la 10% din greutatea acidului 10%). Complexonul dizolva orice fel de depuneri.

La presiuni joase si mijlocii cationii  $\text{Ca}^{2+}$  si  $\text{Mg}^{2+}$  formeaza usor depuneri tari pe suprafetele de transfer termic în prezenta anionilor  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2$  si depuneri moi în cazul anionilor  $\text{PO}_4^{3-}$ :

- $\text{CaSO}_4$  - sulfat de calciu, depunere tare;
- $\text{CaCO}_3$  - carbonat de calciu, depunere tare
- $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$  - dolomita, depunere tare;
- $\text{CaSiO}_3$  - silicat de calciu, depunere tare;
- $\text{MgSiO}_3$  - silicat de magneziu, depunere moale;
- $\text{Mg}(\text{OH})_2$  - hidroxid de magneziu, depunere moale, pâna la namol

$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  se formeaza în prezenta unui exces de ioni  $\text{PO}_4^{3-}$ , determinând aparitia depunerilor moi sau a namolului si numai în cazuri deosebite se formeaza depuneri tari:

- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  - fosfat de calciu, întotdeauna depunere moale sau namol;
- $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  - fosfat bazic de calciu (apatit), depunere moale
- $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  - fosfat de magneziu, depunere moale, care împreuna cu apatiutul formeaza o depunere tare
- $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$  - hidroxifosfat de magneziu, depunere moale

La un continut mare de  $Mg^{2+}$ , daca în apa de cazan exista putina silice ( $SiO_2$ ) se formeaza un precipitat de hidroxifosfat de magneziu, care adera la suprafata de încălzire si formeaza o depunere moale. Cresterea continutului de silice duce la formare de serpentin  $3MgO.2SiO_2.2H_2O$ , care nu adera la suprafata de încălzire si formeaza un namol usor de îndepartat. Prin urmare continuturi mari de silice necesita adaos de sare de magneziu pentru formarea namolurilor neaderente.

Ionii sulfat se pot precipita sub forma sarurilor de bariu, foarte putin solubile, prin *trecerea apei de alimentare peste un strat granular de  $BaCO_3$* , când se formeaza  $BaSO_4$ , insolubil si  $CaCO_3$ , de asemenea insolubil, reducându-se prin acest procedeu atât salinitatea apei cât si pericolul formarii depunerilor de  $CaSO_4$  pe suprafetele de transfer termic.

**Ionii  $Na^+$ .** In apa dedurizata ionii  $Na^+$  sunt prezenti în cantitati echivalente cu continutul de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , eventual  $Fe^{2+}$  si  $Al^{3+}$ , în afara de  $Na^+$  continut în apa bruta. La presiuni joase si mijlocii sodiul nu este daunator, deoarece sarurile lui sunt solubile în apa din cazan.

La presiuni de 100 at si mai mari, ionii  $Na^+$  sunt, în prezenta  $SiO_2$ ,  $Fe^{2+}$  si  $Al^{3+}$ , cauza formarii de depuneri insolubile de tipul  $Na_2O.R_2O_3.xSiO_2.yH_2O$ :

- Akmit,  $Na_2O.Fe_2O_3.4SiO_2$ , depunere tare;
- Analcit,  $Na_2O.Al_2O_3.4SiO_2.2H_2O$ , depunere tare;
- Natrolit,  $Na_2O.Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O$ , depunere tare;
- Noselit,  $4Na_2O.2Al_2O_3.6SiO_2.SO_4$ , depunere tare;
- Pektolit,  $Na_2O.4CaO.6SiO_2$ , depunere tare

si altele analoge [17].

### 2.3 Substante dizolvate neionice.

**$SiO_2$ .** Dioxidul de siliciu este dizolvat în apele naturale în cantitati de 3-12 mg/l (în medie 10 mg/l), iar uneori pâna la 50-60 mg/l. el este disociat numai în mica masura, în majoritate fiind in forma neionica. Cu ionii  $Ca^{2+}$  si  $Mg^{2+}$  formeaza, în cazanele de abur, la orice presiune, depuneri de silicat, cu o conductivitate termica foarte mica, greu de îndepartat. Dioxidul de siliciu ridica probleme deosebite numai la cazanele de parametri ridicati, cu supraîncalzitor, mai ales ca la presiuni de saturatie mai mari de 40 bar este antrenat prin sublimare de abur si depus în zonele reci ale utilajelor energetice (ex. pe paletele turbinelor, în statiile de reducere-racire, pe armaturi, etc.)

## 3. CARACTERISTICILE APEI DE ALIMENTARE IN CAZANELE IGNITUBULARE

PT ISCIR C2:2003 care reglementeaza paramentrii apei din cazane, prevad urmatoarele:

- **Apa de alimentare**

1. Duritate reziduala	max. 0,1 mval/l
2. Valoare pH	7,0 - 9,5
3. Alcalinitate "m"	max. 4 mval/l
4. Oxigen dizolvat	max. 0,1 mg/l
5. Fier ionic	max. 0,1 mg/l
6. Substante uleioase	max. 0,1 ppm

- **Apa din generator**

1. Duritate	0,1 mval/l
2. Conductivitate	max. 7000 $\mu$ S/cm
3. Alcalinitate "p"	50 – 100 mval/l
4. Exces $\text{Na}_3\text{PO}_4$	15 – 20 ppm
5. Valoare pH	9 – 11

- **Abur saturat generator**

1. Conductivitate	max. 10 $\mu$ S/cm
-------------------	--------------------

- **Condens returnat**

1. Valoare pH	min. 7
2. Conductivitate	max. 1 $\mu$ S/cm
3. Duritate, fier, cupru	lipsa

#### 4. CONTROLUL REGIMULUI CHIMIC AL GENERATORULUI DE ABUR

Nerespectarea regimului chimic, conduce la o serie de neajunsuri în functionarea cazanului prezentate succint în tabelul de mai jos:

Nr. Crt.	MARIMEA MASURATA	EFFECTUL PRODUS	CAUZELE
1.	<b>DURITATE</b>	Aparitia depunerilor sub forma de cruste, pe parte de apa, la sistemul fierbator	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Functionare defectuasa instalatie de dedurizare</li> <li>• Impurificare condensat</li> <li>• Dozare redusa de <math>\text{Na}_3\text{PO}_4</math></li> </ul>
2.	<b>ALCALINITATE</b>	Fragilitate caustica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH &gt; 12</li> <li>• Dozare excesiva de <math>\text{Na}_3\text{PO}_4</math> în apa de cazan</li> <li>• Descompunerea <math>\text{NaHCO}_3</math> în cazan cu cresterea valorii "p"</li> <li>• Purja continua insuficienta</li> <li>• Purjarea intermitenta prea rara</li> </ul>
3.	<b>CLORURI, SULFATI NITRATI</b>	Coroziuni, depuneri	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Purja continua insuficienta</li> <li>• Filtre cationice nespalate dupa regenerare, care scapa cloruri în efluen</li> <li>• Purjarea intermitenta prea rara</li> </ul>
4.	<b>FIER IONIC</b>	Coroziuni, depuneri	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apa insuficient degazata</li> <li>• pH prea mic (&lt;8.3)</li> <li>• <math>\text{CO}_2</math> nedegazat</li> </ul>

5.	<b>CUPRU</b>	Coroziuni	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Impurificare condensat</li> <li>• Piese din cupru sau alama pe traseele termomecanice</li> </ul>
6.	<b>SILICE</b>	Depuneri de cruste	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Purjare insuficienta</li> </ul>
7.	<b>OXIGEN, (CO<sub>2</sub>)</b>	Coroziune	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Degazare defectuasa a apei de alimentare</li> </ul>
8.	<b>CONDUCTIVIT. MARE</b>	Depuneri de cruste	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Purjarea insuficienta a sistemului fierbator</li> </ul>

**Frecventa analizelor chimice** reglementata tot de catre PT ISCIR C2, este de mare importanta pentru cazanul din centrala termica , prezentindu-se astfel:

- **Apa de alimentare**

- Aspect (suspensii) 8 ore
- Duritate totala 4 ore
- Alcalinitate "m" 4 ore
- PH 8 ore
- Oxigen 8 ore

- **Apa din generator**

- Alcalinitate "p" 4 ore
- Exces fosfat 8 ore
- Conductivitate 8 ore
- Reziduu fix 24 ore

- **Abur saturat**

- conductivitate 8 ore

Rezultatele analizelor chimice se consemneaza în **REGISTRUL JURNAL** al Centralei, întocmit conform PT ISCIR C 2, iar pe baza analizelor se stabileste cuantumul de purja continua a cazanului conform formulei:

$$p_j \% = (S_{al} - S_{ab}) / (S_{caz.} - S_{al})$$

în care:  $S_{al}$  → salinitatea apei de alimentare  
 $S_{ab}$  → salinitatea aburului  
 $S_{caz}$  → salinitatea apei de cazan

În locul salinitatii se poate lua în calcul alt parametru (ex. continutul de cloruri), care se doreste a fi corectat prin purjare continua.

Deoarece conductivitatea se determina foarte usor cu ajutorul unui conductometru digital , stabilirea cuantumului de purjare se poate face dupa masuratorile de conductivitate ale apei

din cazan. Se acționează apoi asupra robinetului cu ac de purjă continuă Dn 1/2" în sensul măririi debitului sau micșorării lui având în vedere că valoarea maximă a conductivității apei din cazan este 7.000 μS/cm.

#### **4.1. Prelevarea probelor și determinări de laborator**

Prelevarea probelor se execută conform STAS 6996-74, utilizând un racitor adecvat pentru aducerea probei cât mai aproape de temperatura de 20°C considerată cea mai potrivită pentru efectuarea analizelor.

Racitorul de probe este un recipient cilindric prevăzut cu serpentina de răcire sau condensare. Pentru a nu apărea fenomenul de coroziune care ar impurifica apa analizată, serpentina se execută din oțel INOX sau cupru atunci când apa sau aburul nu sunt aditivat cu amoniac sau hidrazină.

Apa de răcire circulă în contracurent cu proba (de regulă de jos în sus) pentru ca transferul termic să fie cât mai eficient, iar debitul de apă de răcire cât mai mic (acesta se reglează din robinetul de intrare apă brută). Fiecare probă trebuie să curgă prin propria serpentina de răcire. Nu este indicat ca racitorul de probe să aibă o singură serpentina pentru mai multe puncte de probă.

Determinările de laborator sunt: analize chimice, măsurători fizice directe (cazul conductivității) și măsurători electrochimice bazate pe diferențe de potențial (pH și conținut de oxigen). În cazul în care există aparatura adecvată, măsurătorile se pot efectua ori de câte ori este nevoie.

Se recomandă ca analizele obligatorii (determinarea durității, a alcalinităților "p" și "m", a rezidului fix) să se efectueze la intervale impuse de PT ISCIR C 2, dar în momentul în care există analizoare digitale de pH, conținut oxigen, conductivitate aceste analize se pot executa mai des, în baza rezultatelor putând fi reglate cuantumul de purjă continuă, durata între purjarile intermitente, sau necesarul de chimicale pentru corectie pH și oxigen, ceea ce se traduce în economii de energie termică (purjarea încubează totuși o pierdere energetică).

Pentru fiecare dintre analizele ce se execută în instalația de cazan sau în Centrala Termică, sunt enumerate la finele prezentelor instrucțiuni STAS-urile necesare a fi respectate (a se vedea lista de STAS-uri de la pagina finală)

#### **4.2 Reglarea și menținerea unui regim chimic corect al generatorului de abur**

Reglarea și menținerea unui regim chimic corect pentru generator impune respectarea unor condiții și anume:

- Existența și funcționarea în bune condiții a instalației de dedurizare a apei de alimentare generator
- Existența unui degazor în centrală, pentru eliminarea gazelor dizolvate din apa de alimentare generator
- Existența unor instalații de dozare chimicale pentru corectia pH și oxigen dizolvat
- Asigurarea unui regim de purjare adecvat pentru corpul sub presiune al generatorului de abur (în concordanță cu parametrii chimici urmăriti și analizele efectuate)

- **Functionarea in bune conditiuni a instalatiei de dedurizare**

Instalatia de dedurizare este esentiala in eliminarea ionilor de calciu si magneziu prezenti in apa sub forma de saruri, acestia fiind principele elemente care duc la formarea crustelor de piatra pe suprafetele schimbatoare de caldura ale generatorului. Pentru o functionare corecta instalatia trebuie sa:

1. Utilizeze sursa de apa pentru care au fost dimensionate filtrale ionice. Schimbarea in timp a calitatii apei brute are repercursiuni asupra parametrilor de functionare ai instalatiei (debit de lucru; capacitate de productie; timp de functionare intre doua regenerari succesive).
2. Respectarea unui nivel de regenerare corespunzator prin cantitatea si calitatea regenerantului, a timpului de stationare in filtre la regenerare si a spalarii lente a masei cationice
3. Efectuarea unei spalari rapide corecte pentru eliminarea in totalitate a clorurii de sodiu din filtre, ramanenta acestora putind provoca corozii in cazan.
4. Respectarea constantei presiunii apei brute la intrarea in filtre si a presiunii minime ( 1,7 bar) care sa asigure functionarea corecta a ejectorului de saramura in faza de regenerare.
5. Asigurarea unei functionari cit mai uniforme a instalatiei de dedurozare pentru evitarea scaparilor de duritate in efluent prin efect contra-ionic ce poate apare la stationarea apei in filtre.

- **Functionarea corecta a instalatiei de degazare**

Pentru eliminarea gazelor dizolvate in apa de alimentare cazane, degazorul termo-chimic trebuie sa aiba un regim termic corespunzator, regim reglat automat de catre ansamblul regulator direct-sonda temperatura-ejector difuzie abur (furnitura VALSTEAM). Pentru o buna functionare a instalatiei degazorului se vor respecta urmatoarele:

- Functionarea in regim continuu a instalatiei degazorului
- Introducerea condensatului recuperat in doma, debit corelat cu nivelul apei in degazor.

- **Reglarea corecta a instalatiilor de dozare reactivi chimici**

Reglarea si mentinerea unor debite corecte pentru pompele dozatoare din instalatiile de aditivare cu reactivi chimici pentru reglarea pH-ului si reducerea continutului de oxigen din apa de alimentare, conduce la economii importante de chimicale si la reducerea costurilor generale pe centrala. Acestea se pot realiza prin:

- Utilizarea unor reactivi de calitate si respectarea stricta a concentratiilor preparate pentru pompele dozatoare
- Controlul si corelarea cu analizele de laborator pentru a nu depasi consumurile de reactivi in cazul in care continutul de oxigen dizolvat este mic iar pH-ul in plaja de lucru
- Se va tine seama ca baza procesului de degazare este degazarea termica iar dozarea chimicalelor reprezinta numai corectia (finisarea) finala a procesului
- Nu se admite utilizarea chimicalelor care formeaza precipitate in degazor sau in cazanul de abur

- **Purjarea cazanului**

Reglarea și menținerea unui regim chimic corespunzător pentru cazan nu se poate realiza decât printr-un regim de purjă controlat. Purjarea are ca scop eliminarea namolului care se formează în cazan, precum și menținerea constantă a concentrației sărurilor în apă sa, în limitele precizate în prezentul material.

Prin eliminarea unei cantități controlate de apă din cazan se preîntâmpină depunerea de săruri pe suprafețele calde ale acestuia (tub focar, țevi de fum), spumarea apei și antrenarea sărurilor în abur. Purjarea cazanului se face continuu, periodic (intermitent) sau mixt (continu+periodic)

- **Purjarea continua**

Purjarea continuă reprezintă operația prin care se scade în special conținutul salin (conductivitatea) apei din generator. Datorită evaporării apei în cazan, conținutul sărurilor în apă crește continuu, deoarece aburul produs dizolvă (sau antrenează) o foarte mică cantitate din sărurile dizolvate în apă. Pentru menținerea unei concentrații prescrise de săruri în apă de generator, o parte din aceasta trebuie evacuată controlat, acest proces fiind cel de purjare. Prin apa de alimentare se introduc săruri dar concentrația lor este mult mai mică.

Cel mai mare conținut salin îl are apa în zona de vaporizare, mai precis la cca. 100 mm sub oglinda apei. Eliminarea unei cantități de apă din această zonă se face prin racordul de purjă continuă care colectează apă bogată în săruri printr-o conductă perforată orizontală continuată în exteriorul cazanului cu un robinet special de reglaj cu ac care asigură eliminarea a max. 7% din debitul nominal al cazanului. Apa eliminată se destinde în expandorul de purjă continuă, aburul rezultat fiind recuperat pentru încălzirea domei degazorului, restul apei rezultate fiind recit la max. 50°C și eliminată la canalizare.

Cuantumul purjei continue se determină pe baza analizelor de conductivitate efectuate în laboratorul chimic al centralei. Prin cuantumul purei continue se poate controla concentrația sărurilor din apa cazanului evitându-se formarea depunerilor aderente prin precipitarea sărurilor.

- **Purjarea periodica (discontinua)**

Purjarea discontinuă are rolul de a elimina depunerile de namol, slam sau săruri neaderente depuse la baza corpului cilindric al cazanului. Ea se face în timpul funcționării cazanului prin racordul dotat cu robinet cu sferă tip BONT Dn 40, care se deschide complet timp de 3-5 secunde. Este recomandată manevra în deosebi atunci când se funcționează la sarcină parțială cu cazanul sau înainte de oprire, moment în care majoritatea sărurilor se depun datorită scaderii turbulentei produse de procesul de fierbere al apei. Intervalul între două seturi de purje poate fi cuprins între 30 minute și 2 ore funcție de regimul chimic al generatorului, respectiv de cantitatea de săruri existente în suspensie.

La purjarea periodică se verifică starea conductei spre expandorul de purjă discontinuă situat în interiorul Centralei. La prima deschidere a robinetului cu sferă de purjă, acesta se va deschide lent pentru umplerea conductei de purjă și încălzirea sa, închiderea robinetului făcându-se brusc. Apoi se poate deschide brusc și închide brusc.

**ATENȚIE:** Regimul de purjare al cazanului este foarte important, iar fochistul trebuie să consemneze în registrul jurnal de evidență durata, data și ora purjării. Nu se vor purja în același timp două cazane care sunt racordate la o bară comună de purjare.

În cazul în care robinetul de purjare prezintă scurgeri de apă, în cel mai scurt timp acesta va fi înlocuit sau reparat la prima oprire a cazanului deoarece neasigurarea etanșeității cazan-expandor poate duce la pierderea nivelului de apă cazan (stare de avarie cazan) și întreruperea funcționării prin protecțiile de “nivel minim”.

Această manevră poate fi executată și automat, cazanul fiind dotat cu acest tip de instalație.

## 5. RECOMANDARI FINALE

**Dedurizarea și degazarea apei de alimentare** prin care se elimină ionii de calciu și magneziu ce produc cruste de săruri aderente, a oxigenului și bioxidului de carbon, care favorizează fenomenele de coroziune, **dozarea reactivilor chimici pentru corectia pH-ului** prin care fierul este menținut în domeniul de pasivitate electro-chimică și **regimul de purjare**, prin care se asigură o concentrație a sărurilor din apă cazanului, sunt principalii factori care asigură un regim chimic corect al generatorului de abur cu implicații directe asupra duratei de viață a sistemului sub presiune și a costurilor de exploatare (durata între revizii-reparații; spalări chimice pentru îndepărtarea depunerilor).

Pentru creșterea fiabilității și siguranței în exploatare, a duratei de viață a cazanului și evitarea evenimentelor deosebite în exploatare, pe lângă cele expuse mai sus se recomandă:

- Asigurarea unui regim cât mai uniform al funcționării tuturor utilajelor din Centrala Termică astfel încât parametrii funcționali să atingă valori de echilibru optime, corecțiile necesare urmând a se realiza cu consumuri specifice reduse.
- Utilizarea integrală a condensului recuperat, care prin calitățile sale apropiate de cele ale aburului produs îmbunătățește atât calitatea apei de alimentare cât și regimul de lucru al degazatorului.
- La pornirea de la rece, se va asigura abur cu prioritate al degazator, și numai după ce temperatura apei de alimentare a atins 95°C se va decide calea spre ceilalți consumatori.
- Regimul de purjare continuă și periodică, dozarea reactivilor pentru corectia pH (soluție fosfat trisodic) și finisare degazare (soluție bisulfid de sodiu), se vor stabili numai în baza analizelor chimice executate în laborator. Se interzice închiderea purjei continue în timpul funcționării cazanului pe motive de economie a energiei, de altfel proiectantul Centralei luând măsuri de recuperare a aburului rezidual rezultat din purjă pentru încălzirea domei degazatorului.
- Pentru perioadele de staționare îndelungată a cazanului se vor aplica măsurile prevăzute în tehnologia de spalare chimică și conservare.
- Stabilirea unui regim chimic optim de lucru în Centrală se va face în baza unor măsurători termo-chimice la principalele utilaje (cazan, degazator, instalație dedurizare apă) coroborate cu limitele minime sau maxime impuse de către legislația tehnică actuală (limite ce au fost expuse în prezenta lucrare)

**6. STANDARDE DIN SERIA “Apa si abur din instalatiile de cazane - metoda de analiza”**

1. 6996-74 Luarea probelor
2. 7313-82 Determinarea duritatii,alcalinitatii,aciditatii
3. 7556-81 Determinarea silicei
4. 7688-83 Determinarea oxigenului dizolvat
5. 7722-83 Determinarea conductivitatii
6. 7961-79 Determinarea clorurilor
7. 8220-68 Determinarea materiilor in suspensie
8. 8286-69 Determinarea oxidabilitatii
9. 8549-70 Determinarea fosfatilor
10. 10556-76 Determinarea reziduului
11. 11197-79 Determinarea activitatii ionilor de hidrogen

Intocmit,

ing.Eugen Hristescu