

## 3.8 | Kazánvíz kezelése poliaminokkal és poliakrilátokkal

*Tárgyszavak: erőmű; vízkezelés; korrózióvédelem; gőztermelés; poliamin; poliakrilát.*

A korrózió megakadályozása érdekében a meleg vizet vagy gőzt szolgáltató kazánok csővezetékét passziválni kell. A passziválás magas hőmérsékleten, tiszta vízben adalékanyag nélkül is végbemegy. A passziválás során keletkező vékony oxidfilm erősen hozzátapad a fém felszínéhez, és megakadályozza a további korróziót. A tápvíz nyomokban jelen levő szennyezői (oxigén, szén-dioxid, sók) azonban gátolják ezt a folyamatot, és hozzájárulnak a korrózióhoz. A korrózió elkerülésére ezért a vizet olyan vegyszerekkel kezelik, amelyek maguk nem korrozívak. Ilyen vegyszerek pl. a foszfátok, a szóda (nátrium-karbonát), az ammónia, a szerves aminok, az oxigént megkötő anyagok stb. A kezelést általában ammóniával, szódával vagy más alkalikus vegyülettel és/vagy nátrium-foszfáttal végzik. Ennek a kezelésnek a legfőbb célja a vízkő lerakódásának vagy a fém-oxidok (pl. vas- és réz-oxid) kicsapódásának megakadályozása. Ha megfelelően kezelik a tápvizet, vas és a réz egyáltalán nem jut be a kazánba, az oxigén jelenlétét azonban nem lehet megakadályozni.

Az oxigén szénacéllal reagálva magnetitet [vas(II,III)-oxid,  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ] képez, amely részben szuszpendálódik, majd a melegebb helyeken kicsapódik. Kis és közepes nyomású kazánokban diszpergálószerket, pl. poliakrilátokat használnak a fémkiválás megakadályozására. A nagynyomású kazánokban végbemenő folyamatok kevésbé ismertek, Belgiumban ezért felderítésükre vizsgálatokat végeztek.

### A szerves diszpergálószerke viselkedése

A polikarboxilátok gyengén savas ioncserélőként viselkednek, amelyek nagy affinitást mutatnak a többértékű fémionokhoz (pl. Ca, Mg), és ezeket nátriumionokkal váltják fel. A polikarboxilátok befolyásolják a magnetit oldhatóságát és a védőhatású oxidfilm kialakulását is. Magnetitképződés hiányában a vas-hidroxid képződése lép előtérbe. A polikarboxilát nagy koncentrációban megakadályozza a magnetit képződését azzal, hogy komplexbe viszi a fémionokat. Ha anionos polielektrolitokat és filmképző

poliaminokat együtt alkalmaznak kationos ioncserélőkkel, az szinergetikus hatást gyakorol a kicsapódás megelőzésére. A filmképződési folyamatban a korróziós termékek a fémfelületre jutnak az aminok felületaktív hatása miatt.

A szerves vegyületek magasabb hőmérsékleten általában elbomlanak, és a bomlástermékek legtöbbször korrozív hatással vannak a szénacélra. A poliakrilátokat a  $[-CH_2-CH(COO^-)]_n$  képlettel lehet jellemezni, ahol a karboxilcsoportok egy része lúgos környezetben szén-dioxid képződése közben lehasad, és karboxiltartalmú hosszabb szénláncú szénhidrogének keletkeznek. Végül az akrilát teljesen szénhidrogénné alakul, a szén-dioxid pedig a gőzbe kerül. A reakció időfüggő; a felezési idő a kazányomás függvénye: 140 bar nyomáson 16 perc, 110 bar nyomáson pedig 53 perc.

A poliaminok végső bomlástermékei savak, általában ecetsav, ami ellenáll az oxidációval és hőbomlással szemben. Az aminok bomlása során először a  $R-CH_2-CH_2-NH_2 \rightarrow R-CH=CH_2 + NH_3$  reakció játszódik le. Az ammónia a gőzfázisba jut. A jelen levő oxigén reakcióba lép a bomlás hatására keletkezett telítetlen szénhidrogénekkal, és szerves savakat képez. A poliaminok bomlását jelző hidrogénionok és a szerves savak jelenlétét kísérleti úton is bizonyították.

## Kazánokban végzett mérések

A poliamin/poliakrilát elegy hatását kétféle nyomáson vizsgálták a kazánokban. Az elemzés eredményeit az 1. táblázat összegzi. A kazánvízben összesen tizenegy szerves savat lehetett kimutatni; a táblázatban csak a mérési küszöb feletti koncentrációja szerepel. A poliamin/poliakrilát keverék alkalmazásakor nem használtak ammóniát a vízkezeléséhez, ezért a kimutatott ammónia csak az amin bomlásából származhatott.

Az első kísérletsorozatban egy 23 éve és egy 25 éve működő kazánt vizsgáltak meg, amelyek jellemzői a következő voltak:

- teljesítmény 275 t/h,
- nyomás 130 bar,
- túlhevítés 535 °C.

A vizsgálatok során erősen sérült, hidrogéntörékenységet mutató csöveket találtak, amelyek legalább 500 µm vastag oxidfilm volt. A vizsgálatok előtt a csövek egy részét újakra cserélték. A kazán savas kezelése helyett, ami hosszú leállási időt követelt volna, poliakrilát/poliaminos kezelést alkalmaztak. A vizsgálat során egyforma összetételű elegyet használtak; a poliaminok mennyiségét 1–5 ppm-re, a poliakrilátokét 1–10 ppm-re állították be. A többi adalék mennyisége a szokásos volt. A kazán különböző pontjairól vett mintákban meghatározták a feloldott és kivált vas mennyiségét.

A 2. számú kazánt két hónappal az adagolás megkezdése után vizsgálták át. A tisztítás megkezdése előtt két tömör magnetitréteg is volt a csövek felszínén, tisztítás után viszont a réteget porózusabbnak, kevésbé

tömörnek találták, vagyis már két hónap után megindult az oxidréteg lebomlása. Az újonnan behelyezett csöveken ugyanennyi idő alatt kialakult egy vékony, stabil magnetitfilm.

1. táblázat

A kazánvízben kimutatott vegyületek és a víz pH-ja  
poliamin/poliakrilát adagolása után

Kimutatott vegyületek, ill. pH	Koncentráció	110 bar gőznyomás <sup>1/</sup>	140 bar gőznyomás <sup>2/</sup>
Acetát	ppb <sup>3/</sup>	13	500–1200
Propionát	ppb	15	–
NH <sub>3</sub>	ppm <sup>4/</sup>	0,1–0,6	1,2–1,5
pH	–	9,6–10,0	9,8–10,2

<sup>1/</sup> vegyi üzemekben használt gőznyomás;

<sup>2/</sup> erőművekben használt nyomás;

<sup>3/</sup> parts per billion; 1 ppb = 10<sup>-7</sup>%; 1 g-ban 1 ng;

<sup>4/</sup> parts/million, 1 ppm = 10<sup>-4</sup>%, 1 g-ban 1 µg.

Az 1. számú kazánt 8,5 hónappal a kezelés megkezdése után vizsgálták meg, és ott is egyértelmű volt a tisztulás. A korábban 400 µm vastag film mintegy 90%-a eltűnt, 20–50 µm vastag réteg maradt vissza. A kezdetben porózus réteget tömör, vékony film váltotta. Az eltávolított oxid mennyiségét 690 kg-ra becsülik (feltételezve, hogy az 1100 m<sup>2</sup>-es csőfelületről átlagosan 0,25 mm-es réteget távolítottak el, és a pórusos magnetit sűrűsége 2,5 g/cm<sup>3</sup>). A kezelés során 2100 l adalék fogyott el.

A *második kísérletsorozatban* egy nagyobb kapacitású kazánt vizsgáltak, amelynek adatai a következők:

- kapacitás 550 t/h,
- nyomás 140 bar,
- túlhevítés 535 °C,
- a keletkezett gőzt egy kondenzátorral ellátott turbinában áramtermelésre használták.

Ebben a kazánban is komoly korróziós károsodás és hidrogéntörékenység lépett fel, a kezelés módja is azonos volt. A csövek egy részét itt is kicserélték, a bennmaradó csöveket 400–500 µm vastag oxidréteg fedte. A tápvízben az előmelegítőkből származó réz és réz-oxidok is jelen voltak.

Négy hónapig tartott a csövek vizsgálata és az előkészítés. Az első vizsgálatoknál 400 µm vastag oxidréteget észleltek. A réteg nem tapadt a felszínhez, és a réz valamint a réz-oxidok a legkülső részen voltak. Későbbi vizsgálatok során a csövek bizonyos szakaszain többszörös rétegeket találtak, amelyek szerkezetét a következőképpen lehet jellemezni:

- a fémfelülettel közvetlenül egy 500 µm vastag magnetitréteg érintkezett,
- egy középső réteg, amelynek vastagsága 300 µm volt, rezet és réz-oxidot tartalmazott,
- a víz felőli fedőréteg magnetitből állt, és vastagsága 40–100 µm között volt.

A működés közbeni tisztítást 1998 novemberében indították. A poliamin/poliakrilát keveréket a kazán üstjébe adagolták. Rögtön a hozzáadás után zavarosodást figyeltek meg, ami a tisztulási folyamat kezdetét jelzi. A tisztítási folyamatot 1999 augusztusáig követték nyomon. 6 hónap alatt régi (ki nem cserélt) csöveken a magnetitréteg vastagsága 20 µm alá csökkent, a réz- és rézoxid-tartalom eltávozott, a maradék réteg vastagsága a korábbi 300 µm-ről 20 µm-re változott. Az újonnan beszerelt csövek felületén erősen tapadó, 10 µm vastag magnetitfilm alakult ki. A mérési adatokat a 2. táblázat foglalja össze. A kezelés végére mind a régi, mind az új csöveket vékony, tömör oxidfilm védte, ami csökkenti a korrózió vagy a hidrogén hatására bekövetkező ridegedés veszélyét. A régi csöveken a fedőréteg kettős: van egy erősen tapadó magnetitréteg (6–20 µm vastag) és egy porózus magnetitréteg némi rézzárványokkal. Az új csöveken vékony, erősen tapadó magnetitfilm alakult ki (10 µm vastag), amelynek tetején egy 4–12 µm vastag rézfilm található.

2. táblázat

A 2. kísérletsorozatban a különböző állapotú csöveken talált bevonatok szerkezete

Időszak	Csőtípus	Magnetitréteg vastagsága, µm	Rézfilm vastagsága µm
1998. augusztus		400	300
1999. február	régi	25–30	max. 20
	új	10	max. 12
1999. május	régi	max. 20	20
	új	10	max. 12
1999. augusztus	régi	20–40	nyomokban
	új	5	nyomokban

Az esettanulmányok a működés közbeni tisztítás hatékonyságát mutatták. A csövek minőségét és a védelem hatékonyságát az bizonyítja, hogy a vizsgált kazánok azóta is hibátlanul működnek. A poliamin/poliakrilát keverékek alkalmazásakor figyelni kell a bomlástermékekre, és az adagolást a helyi igényeknek megfelelően kell beállítani. Külön figyelmet igényel a réz- és rézötvözet-bélések jelenléte, mert ilyenkor általában csak korlátozott mennyiségben alkalmazhatók a kezelőszerek.

(Bánhegyiné Dr. Tóth Ágnes)

Roofthoof, R.; Eyckmans, M. stb.: Conditioning of water-steam cycles with a mixture of polyamines and polyacrylates. = VGBPower, 81. k. 3. sz. 2001. p. 83–85.