



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.V.1967 (P 120 665)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.III.1969

Kl. 48 d¹, 9/02

MKP C 23 f 9/02

UKD 669.136.99
669.146.99

Współtwórcy wynalazku: inż. Adam Jakubik, mgr Henryk Maciejewski,
Zdzisław Stencel

Właściciel patentu: Zakłady Energetyczne Okręgu Południowego Przed-
siębiorstwo Państwowe, Katowice (Polska)

Sposób zapobiegania i wstrzymywania postępu korozji rur ekranowych w kotłach wysokoprężnych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób zapobiega-
nia i wstrzymywania postępu korozji rur ekr-
anowych w kotłach wysokoprężnych przez dawko-
wanie fosforanu trójsodowego lub dwusodowego.
Sposób ten można stosować dla wszystkich typów
kotłów z naturalną cyrkulacją.

Znane jest stosowanie fosforanów sodowych lub
potasowych jako dodatków do wody w kotłach
wysokoprężnych. Zależnie od parametrów kotła
utrzymuje się w wodzie kotłowej odpowiednio
dobre, lecz stałe stężenie fosforanów, np. w
kotłach o ciśnieniu powyżej 80 atn. utrzymuje
się stężenie fosforanów dochodzące do 5 mg P₂O₅
na litr wody.

Według ogólnie przyjmowanych obecnie poglą-
dów, dozowanie fosforanów do wody kotłowej
ma na celu usunięcie ewentualnej szkodliwej
twardości wody i zabezpieczenie kotła przed wy-
padaniem kamienia. Nie uważa się natomiast, że
obecność fosforanów hamuje procesy korozji, a
nawet według niektórych poglądów przyjmuje
się, że fosforany niszczą warstwy ochronne wbu-
dowując się w siatkę krystalograficzną magnety-
tu. Dlatego też w przypadku intensywnego wypa-
dania stałych osadów fosforanowych na powierz-
chniach ogrzewalnych kotła obniża się stężenie
P₂O₅ w wodzie kotłowej. Dodatkowym argumen-
tem za stosowaniem niższych stężeń fosforanów
w wodzie kotłowej jest zwiększenie się skłon-
ności do zanieczyszczenia pary, zasolenia prze-

2

grzewaczy i systemu łopatkowego turbin.

Wynalazek opiera się na doświadczalnym
stwierdzeniu, że przy właściwie dobranym, opty-
malnym stężeniu fosforanów w wodzie kotłowej
kotłów wysokoprężnych wydzielanie się osadów
fosforanów ma wyraźny wpływ na hamowanie
korozji rur ekranowych. W wyniku spadku roz-
puszczalności fosforanów sodowych w tempera-
turze powyżej 300°C i ich zagęszczenia się w
miejscach intensywnego odparowania wody ko-
tłowej, wydzielają się osady fosforanowe w mi-
kro i makro-perforacjach, wadliwych spoinach,
pod nieszczelnymi warstwami ochronnymi i po-
rowatymi osadami. W ten sposób następuje blo-
kowanie dostępu do metalu pary wodnej i in-
nych agresywnych czynników. Osady fosforano-
we likwidują ośrodki intensywnego odparowania
wody kotłowej wytworzone na wadliwych po-
wierzchniach rur ekranowych, prowadząc do sa-
moczynnego, równomiernego odparowania na ca-
łej powierzchni ogrzewalnej. Podstawowym jed-
nak warunkiem dla uniknięcia korozji jest po-
krycie osadami fosforanowymi wszystkich zarod-
ków korozji w stopniu zapewniającym uniknięcie
atakowania metalu przez agresywne czynniki
i powodującym dostateczną likwidację ośrodków
intensywnego lokalnego odparowania wody ko-
tłowej.

Dla zapewnienia opisanego wyżej ochronnego
działania fosforanów konieczne jest dostatecznie

duże stężenie fosforanów w wodzie kotłowej. Z drugiej zaś strony, jak już wskazano, stężenie to nie może być dowolnie duże, zarówno ze względu na szkodliwość zbyt obfitego wydzielania się osadów fosforanowych, jak i na niebezpieczeństwo zanieczyszczania pary i zasolenia prze-grzewaczy i turbin.

Celem wynalazku było usunięcie niedogodności dotychczasowego sposobu stosowania fosforanów jako dodatków do wody kotłowej. Sposób ten, polegający na utrzymywaniu stałego stężenia fosforanów w wodzie kotłowej nie pozwalał na pełne wykorzystanie ochronnego działania fosforanów.

Postawione zadanie zostało rozwiązane przez opracowanie właściwego sposobu dozowania fosforanów uwzględniającego aktualny stan powierzchni rur ekranowych. Jako miernik stanu powierzchni rur ekranowych określający stopień zagrożenia ich przez korozję, a tym samym określający potrzebne dla ochrony stężenie fosforanów w wodzie kotłowej, przyjęto w sposobie według wynalazku maksymalne stężenie fosforanów w wodzie kotłowej w czasie uruchamiania kotła po postoju.

Zjawisko wzrostu stężenia fosforanów w wodzie kotłowej po uruchomieniu kotła po postoju jest znane pod nazwą „hide-out”. Przyczyna tego zjawiska jest następująca:

Rozpuszczalność Na_3PO_4 w wodzie wykazuje wyraźne maksimum w temperaturze około 120°C . W związku z tym osady fosforanów wydzielone na ściankach rur podczas normalnej pracy kotła wysokoprężnego, a więc w temperaturze znacznie przewyższającej 120°C , ulegają rozpuszczeniu podczas postoju i podczas uruchamiania kotłów w temperaturach leżących w pobliżu maksimum rozpuszczalności Na_3PO_4 . Czynnikiem sprzyjającym rozpuszczaniu osadów fosforanowych jest to, że w warunkach postoju i uruchamiania kotła o stanie układu: osad fosforanu — roztwór decyduje rozpuszczalność fosforanów liczona na całą masę wody zawartą w układzie, podczas gdy w warunkach normalnej pracy kotła zasadnicze znaczenie mają zjawiska lokalne, takie jak bardzo intensywne parowanie na niektórych miejscach powierzchni rur, które powoduje lokalne przesycaenie roztworu i wydzielanie fosforanów, mimo że ich rozpuszczalność liczona na całą masę wody w układzie nie zostaje przekroczona.

Po osiągnięciu wartości maksymalnej, zawartość fosforanów w wodzie podczas uruchamiania kotła zaczyna spadać, ze względu na wydzielanie się osadów fosforanowych. Po pewnym czasie zawartość dochodzi do stanu charakterystycznego dla normalnej pracy kotła.

Miejscami szczególnie aktywnymi dla intensywnego odparowania wody podczas normalnej pracy kotła są perforacje powierzchni ścianek rur, nieszczelności w warstwach ochronnych, osady, wadliwie wykonane spoiny, a więc te miejsca, które uległy korozji lub są szczególnie podatne na korozję. O ilości i powierzchni tych miejsc wnioskować więc można z ilości osadów fosforanowych wydzielonych podczas pracy ko-

ta przy danym stężeniu fosforanów w wodzie kotłowej, a co za tym idzie — z maksymalnego stężenia fosforanów w wodzie kotłowej podczas uruchamiania kotła po postoju, kiedy to osady te zostają rozpuszczone. Dla wyciągnięcia prawidłowych wniosków o stanie powierzchni rur ekranowych maksymalne stężenie fosforanów podczas uruchamiania kotła po postoju nie może być traktowane jako wartość bezwzględna, lecz wymaga odniesienia do stężenia fosforanów w wodzie kotłowej podczas normalnej eksploatacji kotła.

Stwierdzono, i to stanowi istotę wynalazku, że dla zapewnienia skutecznej ochrony rur ekranowych kotłów wysokoprężnych przed korozją należy fosforan trójsodowy lub dwusodowy dozować do wody kotłowej w takich ilościach, aby stosunek maksymalnego stężenia fosforanów w wodzie kotłowej po uruchomieniu kotła po postoju do stężenia fosforanów w wodzie kotłowej podczas normalnej pracy kotła nie przekraczał wartości 3. Zachowanie tego stosunku pozwala na wprowadzenie do kotła takiej ilości fosforanów, jaka jest potrzebna do ochrony osadami fosforanowymi miejsc narażonych na korozję. Z drugiej zaś strony zachowanie tego stosunku pozwala uniknąć niedogodności wynikających ze zbędnego wprowadzania do wody kotłowej zbyt dużych ilości fosforanów.

Konieczną zawartość fosforanu trójsodowego w wodzie kotłowej ustala się w oparciu o pomiar stężeń P_2O_5 w czasie normalnej eksploatacji i w czasie uruchomienia kotła po postoju. W tym celu pobiera się w normalnej eksploatacji przed wyłączeniem z ruchu kotła kilka próbek wody kotłowej z walczaka i oznacza się w nich zawartość P_2O_5 . W podobny sposób bada się zawartość rozpuszczonego w wodzie kotłowej fosforanu trójsodowego w czasie rozpalania i 12 godzin pracy kotła po uruchomieniu. Próbkę pobiera się w odstępach czasu umożliwiających stwierdzenie maksymalnego stężenia P_2O_5 w wodzie kotłowej. W czasie prowadzenia pomiarów nie należy odsalać i odmulać kotła z dolnych komór.

Ze względu na sukcesywne wypadanie osadów tlenków metali i metalicznej miedzi i niszczenie warstw ochronnych pod wpływem naprężeń cieplno-mechanicznych w czasie eksploatacji, bądź też korozji postojowej, pogarsza się stan wewnętrznej powierzchni rur ekranowych. Powoduje to w konsekwencji tworzenie się dodatkowych ośrodków intensywnego odparowania wody kotłowej na wadliwych powierzchniach metalu. Pro-wadzi to do zwiększonego wypadania osadów fosforanowych na powierzchni rur, zwiększając tym samym stosunek maksymalnego stężenia P_2O_5 w czasie uruchomienia kotła do jego stężenia w czasie normalnej eksploatacji. Z tego też powodu pomiary stężeń fosforanów należy powtarzać w odpowiednio dobranych okresach czasu, np. czteromiesięcznych i odpowiednio korygować zawartość fosforanów w wodzie kotłowej.

Minimalne stężenie P_2O_5 w wodzie kotłowej w normalnej eksploatacji nie powinno być niższe od 4 mg/l, maksymalne zaś nie wyższe od 30 mg/l do ciśnień 109 atn i 20 mg/l w zakresie ciśnień

110—180 atn. W wypadku konieczności utrzymania stężenia fosforanów w wodzie kotłowej powyżej 30 mg/l do ciśnień 109 atn i powyżej 20 mg/l w zakresie ciśnień 110—180 atn, odparowalniki kotłów należy w znany sposób poddać 5 chemicznemu oczyszczaniu kwasem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zapobiegania i wstrzymywania postę- 10
pu korozji rur ekranowych w kotłach wysoko-
prężnych przez dawkowanie fosforanu trój-
sodowego lub dwusodowego do wody kotłowej,
znamienny tym, że ilości dodawanego do wody
kotłowej fosforanu sodowego dobiera się w
taki sposób, aby utrzymać stosunek maksymal- 15

nego stężenia P_2O_5 w wodzie kotłowej po uruchomieniu kotła bez jej wymiany do stężenia P_2O_5 utrzymywanego w wodzie kotłowej w normalnej eksploatacji kotła co najwyżej 3:1 i w tym celu okresowo, np. co 4 miesiące, prowadzi się pomiary stężeń P_2O_5 po uruchomieniu kotła po kilkugodzinnym postoju i w czasie normalnej eksploatacji przed jego wyłączeniem i odpowiednio koryguje się zawartość fosforanów w wodzie kotłowej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się najmniejsze stężenie P_2O_5 w wodzie kotłowej w normalnej eksploatacji nie niższe od 4 mg/l, największe zaś nie wyższe od 30 mg/l dla ciśnień do 109 atn. i nie wyższe od 20 mg/l dla ciśnień 110—180 atn.