

URZĄD
PATENTOWY
PRLPatent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.II.1965 (P 107 444)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.XI.1966

Kl. 48d³ 1/08

MKP C 23 g | 1/04

UKD 621.794.421

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego

Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Henryk Gruszkowski, Wiktor Paszen-
da, mgr inż. Witold Nosalski, Elżbieta Smolka

Właściciel patentu: Zakłady Pomiarowo-Badawcze Energetyki „Energopomiar”, Gliwice (Polska)

Sposób odrdzewiania zespołów kotłowo-turbinowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odrdzewiania zespołów kotłowo-turbinowych zwanych blokami energetycznymi, które obejmują również podgrzewacze wody i przegrzewacze pary. Przez odrdzewianie rozumie się tu całokształt zabiegów mających na celu uwolnienie wewnętrznej powierzchni elementów zespołu i łączących je rurociągów od rdzy i zgorzeliiny rozmaitego pochodzenia oraz pozostawienie powierzchni wewnętrznej całkowicie czystej i pasywnej.

Odrdzewianie bloków energetycznych jest bardzo trudne i kosztowne. Na ogół stosuje się jedynie przy zespołach przeznaczonych do pracy pod ciśnieniem powyżej 110 atn. Odrdzewianie poprzedza gruntowne płukanie wodą z alkaliarni, fosforanami, detergentami itp. w celu usunięcia zanieczyszczeń mechanicznych i smarów. Znane sposoby odrdzewiania posługujące się silnymi kwasami mineralnymi o dość dużych stężeniach w obecności inhibitorów mają tę wadę, że nie dopuszczają użycia elementów z metali nieżelaznych i stali stopowych w stosunku do których inhibitory zawodzą, gdy tymczasem najkorzystniejsze jest prowadzenie procesu odrdzewiania po całkowitym zmontowaniu zespołu wraz z armaturą i pompami, w których występują te metale.

Sposób znany z opisu patentowego NRF nr 1.107.046 polega na stosowaniu bardzo rozcieńczonego kwasu solnego w obecności związków ami-

2

nowych, które nie mają tu znaczenia inhibitorów. Wytwarza się przy tym układ, w którym niewielka ilość kwasu rozpuszcza zgorzelinę i regeneruje się wielokrotnie w wyniku wydzielania wodorotlenku żelazawego. Sposób ten okazał się szkodliwy, gdyż stwierdzono, że minimalne ślady jonów Cl⁻ prowadzą do korozji międzykrystalicznej stali stopowych stosowanych np. do wyrobu walczaków w nowoczesnych kotłach. Ponadto na skutek wydzielania się wodorotlenku żelazawego nie istnieje możliwość kontroli przebiegu procesu drogą oznaczania zwiększania się stężenia żelaza w roztworze.

Powszechnie za najlepszy ze znanych środków odrdzewiających uchodzi kwas cytrynowy stosowany w stężeniu około 3% w obecności inhibitorów chroniących stal. Kwas cytrynowy ma tę zaletę, że tworząc kompleksowe aniony z żelazem nie powoduje wydzielania wodorotlenków żelaza. Posługiwanie się kwasem cytrynowym jest bardzo kosztowne, gdyż kwas ten stosowany głównie dla celów spożywczych ma wysoką cenę.

Wynalazek polega na zastosowaniu łącznie kwasów siarkowego i mlekowego. Okazało się, że kwas siarkowy np. o stężeniu 1—5% sam przez się ma małą zdolność rozpuszczania zgorzeliin, a jeszcze mniejszą zdolność rozpuszczania zgorzeliin ma kwas mlekowy o stężeniu 0,4 — 1%. Natomiast jeżeli oba te kwasy w wyżej wymienionych stężeniach znajdują się w jednym roztwo-

rze, roztwór ten usuwa zgorzelinę bardzo intensywnie w krótkim czasie. Ponadto stwierdzono, że szczególnie skutecznym inhibitorem dla wymienionego zestawu kwasów jest kalafonia w stanie koloidalnym.

Według wynalazku po ukończeniu mycia wnętrza bloku energetycznego wprowadza się wodę destylowaną zawierającą na 1 m³ 0,1 — 0,2 kg kalafonii rozpuszczonej w niezbędnej do rozpuszczenia ilości ługu sodowego, aminy lub wody amoniakalnej, czyli wprowadza się sól sodową lub amoniakalną kalafonii. Równocześnie dodaje się substancji, które po dalszym zakwaszeniu tego roztworu spowodują, że kalafonia wydzielona z soli pozostanie w stanie koloidalnym. Do substancji tych należą kwasy tłuszczowe w ilości 0,01 — 0,05 kg, terpentyna w ilości 0,1 — 0,2 kg i emulgatory typu związków sulfonowych, zwłaszcza sól sodowa kwasu butylonaftalenosulfonowego w ilości 0,2 — 1,0 kg za 1 m³ wody. Ponadto okazało się celowe dodawanie środków stosowanych również w znanych sposobach jak tiomocznik, urotropina, fluorek sodowy. Po doprowadzeniu drogą cyrkulacji do doskonałego wyrównania stężeń wprowadza się wyżej wymienione kwasy i rozpoczyna się proces trawienia, który przebiega w temperaturze 50 — 90° w ciągu 4 — 12 godzin. Przebieg rozpuszczania zgorzeliny irdzy określa się analitycznie przez pomiar zawartości żelaza w roztworze. Po okresie szybkiego przyrostu stężenia żelaza, następuje stopniowo zmniejszenie tego przyrostu, aż do ustalenia się równomiernego niewielkiego dalszego przyrostu stężenia, pochodzącego już wyłącznie z rozpuszczania oczyszczonego tworzywa z prędkością nie przekraczającą 2 g/m².h. Po ukończeniu trawienia, kwaśną ciecz usuwa się wodą destylowaną, aż do obniżenia stężenia żelaza do poniżej 60 g w m³, po czym dodaje się stechiometryczną ilość kwasu cytrynowego i alkalizuje dodatkiem wody amoniakalnej do wartości pH około 9. Kwas cytrynowy ma na celu zabezpieczenie przed wytrącaniem się wodorotlenków żelaza. Do cyrkulującego alkalicznego roztworu dodaje się azotynu sodowego, który jest znany środek służącym do pasywowania powierzchni żelaza. Po upływie około 8 — 12 godzin wewnętrzna powierzchnia całego zespołu jest dostatecznie spasywowana i można ciecz wypuścić nie narażając jej na rdzewienie pod działaniem powietrza.

Sposób według wynalazku daje doskonałe wy-

niki w stosunkowo krótkim czasie, a przede wszystkim wprowadza wielką oszczędność przez prawie całkowite wyeliminowanie kwasu cytrynowego. Ilość kwasu cytrynowego dodawana w ostatnim stadium jest bardzo mała. Należy przy tym zaznaczyć, że w sposobie według wynalazku można dowolną ilość kwasu mlekowego zastąpić kwasem cytrynowym, ale nawet gdyby cała ilość kwasu mlekowego została zastąpiona kwasem cytrynowym, jego zużycie w porównaniu ze zużyciem w sposobie znanym opartym głównie na kwasie cytrynowym, byłoby wielokrotnie zmniejszone. Oprócz kwasu mlekowego i cytrynowego można według wynalazku stosować inne kwasy organiczne jak np. kwas szczawowy, których cena jest wyższa od ceny kwasu mlekowego, a których zastosowanie zamiast kwasu mlekowego nie wnosi dalszych korzyści.

Sposób według wynalazku może mieć zastosowanie również poza zespołami kotłowo-turbinyowymi, np. może zostać adaptowany do odrdzewiania aparatury chemicznej lub do ostatecznego oczyszczania przedmiotów stalowych o precyzyjnej obróbce mechanicznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odrdzewiania zespołów kotłowo-turbinyowych przy zastosowaniu kwasu siarkowego, a ewentualnie również tiomocznika, urotropiny i fluorku sodowego, **znamienny tym**, że jako główny czynnik trawiący stosuje się roztwór zawierający kwas siarkowy o stężeniu 1 — 5% i kwas mlekowy o stężeniu 0,4 — 1%, a jako główny inhibitor stosuje się kalafonię w stanie koloidalnym.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w celu uzyskania kalafonii koloidalnej jako inhibitora wprowadza się do wody 0,1 — 0,2 kg kalafonii na 1 m³ H₂O, w postaci soli uzyskanej przez rozpuszczenie kalafonii w ługu, wodzie amoniakalnej lub roztworze aminy wraz z emulgatorami, a następnie wprowadza się kwas.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że jako emulgatory stosuje się kwasy tłuszczowe w ilości 0,01 — 0,05 kg, terpentynę w ilości 0,1 — 0,2 kg oraz emulgator sulfonowy zwłaszcza sól sodową kwasu butylonaftalenosulfonowego w ilości 0,2 — 1,0 kg na 1 m³ wody.