ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

236 422

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 23 12 83
(21) PV 9901-83

(51) Int. Cl.³
C 08 K 3/20,
C 08 K 5/06,
C 09 K 3/00

(40) Zveřejněno 17 09 84
(45) Vydáno 01 06 86

(75)
Autor vynálezu

VOŠTA JAN doc.ing. CSc., SMRŽ MILAN ing.,
PELIKÁN JOSEF prof. ing. CSc., PRAHA
KAPOUNOVÁ HANA, DUCHCOV, KLEPRLÍK ZDENĚK ing., TEPLICE V ČECHÁCH,
HLUCHÁŇ VÍT ing. CSc.,
ELIÁŠEK JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA

(54) Roztok pro čištění teplosměnných ploch od nánosů elementární mědi

Pro čištění se použije vodný roztok 0,05 až 5 % hmot. solí etylendiaminotetraoctové kyseliny nebo kyseliny nitriloctové.

Roztok může dále obsahovat 0,05 až 5 % hmot. peroxidu vodíku.

236 422

Vynález se týká roztoku pro čištění teplosměnných ploch od nánosů elementární mědi, zejména ve varných systémech energetických zařízení.

Při provozu energetických zařízení, která mají v okruhu pracovního media zabudované části z mědi nebo jejích slitin, například mosazné kondensátory energetických bloků, regenerativní nízkotlaké ohříváky, rovněž z mosazi, dochází po určité době provozu k precipitaci mědi na celém vnitřním povrchu okruhu, zejména v místech s vyšším tepelným tokem, jako jsou například horní části výparníku.

Měď, vnesená do okruhu pomalým rozpouštěním komponent z mědi nebo jejích slitin, se na ocelových površích cementuje elektrochemickým mechanismem a často se nachází v magnetitové vrstvě v makroskopické formě. Makro i mikroskopicky vyloučená kovová měď na ocelových površích trubek se stává pevnou mechanickou součástí magnetitové vrstvy na vnitřních stěnách teplosměnných ploch a její přítomnost se stává příčinou zhoršených vlastností a kvality ochranné magnetitové vrstvy. Patrné je silné mechanické působení vyloučené mědi vlivem jiného koeficientu tepelné roztažnosti kovové mědi a magnetitové vrstvy, případně podkladového materiálu, a to zejména při tepelných rázech diskontinuálního období provozu energetického zařízení. Uvedený aspekt vede k porušení jinak dobré adhesivity magnetitu k základnímu materiálu. Vzhledem k tomu, že vrstva mědi bývá dobře elektricky spojena s podkladovým materiálem, existuje v těchto případech reálná možnost vzniku elektrochemického článku, v kterém se díky větší elektrochemické ušlechtilosti mědi, bude anodická proudová hustota elektrochemického elementu soustřeďovat na ocelový podkladový materiál a bude docházet k anodickému rozpouštění elektrochemického elementu s nižší ušlechtilostí. Zvýšený

obsah kovové mědi tedy vede v magnetitové vrstvě ke snížení mechanické i chemické odolnosti magnetitové ochranné vrstvy.

Analysou provozních vzorků z různých energetických zařízení bylo zjištěno, že obsah mědi v oxidické magnetitové vrstvě kolísá v některých případech od 5 do 30 % hm., přičemž může lokálně dosáhnout až 60 % hm. Je zřejmé, že takovéto vrstvy nemají původně očekávané ochranné vlastnosti jako samotný čistý magnetit.

Provozní zkušenosti dále prokázaly, že pod vrstvou vyloučené mědi se často nalézá nespojitý nános oxidu křemičitého. Běžné čištění, které se u energetických zařízení provádí z důvodů odstranění nevhodných vrstev magnetitu větší tloušťky, spočívá zpravidla v moření energetického zařízení 2 až 5 % hm. kyseliny fluorovodíkové inhibitory koroze. Uvedená kyselina dobře rozpouští oxidickou vrstvu, zatímco elementární měď, vzhledem ke své elektrochemické ušlechtilosti, zůstává z velké většiny nerozpuštěna. Menší část mědi, která se působením kyselých roztoků, díky potenciálovým fluktuacím rozpustila, se v uvedeném prostředí opět cementuje katodickým procesem na kovovém povrchu ocelového zařízení tak, že vystupující lázeň obsahuje pouze malé množství mědi, dle provozních zkušeností do 50 mg/l. Celkové množství rozpuštěné mědi dosahuje maximálně 5 až 10 % hm. z celkového obsaženého množství. Uvedená fakta jsou pak příčinou neustále se zvyšujícího obsahu elementární mědi v magnetitových vrstvách teplosměnných ploch.

Uvedené nedostatky odstraňuje podle vynálezu roztok pro čištění teplosměnných ploch od nánosů elementární mědi, zejména ve varných systémech energetických zařízení. Jeho podstata spočívá v tom, že je tvořen vodným roztokem 0,05 až 5 % hm. kyseliny perectové, 0,05 až 10 % hm. hydroxidu amonného a 0,05 až 5 % hm. solí kyseliny etylendiaminotetraoctové nebo kyseliny nitriltrioctové. Roztok může dále obsahovat 0,05 až 5 % hm. peroxidu vodíku.

Základní účinek roztoku podle vynálezu spočívá v tom, že měď, obsažená v systému, se působením mořícího roztoku uvede do poměrně stabilních komplexů a sloučenin a za uvedených podmínek nedojde tím

ani na kovovém povrchu vnitřních teplosměnných ploch ke zpětné cementaci mědi. Redoxní systém, pozůstávající z kyseliny peroctové, dusíkatých bází, zejména amoniaku a soli kyseliny etylendiaminotetraoctové, aplikovaný pro čištění teplosměnných ploch od nánosů elementární mědi, je díky specifickému redoxnímu potenciálu velmi vhodný pro rozpouštění mědi, zatímco korozní rychlosti podkladového ocelového materiálu jsou velmi malé. Za podmínek redoxního systému, pH a stability komplexů mědi a železa dochází v nepatrné míře ke kompexaci železa, čímž přechází do roztoku i měď, která je pokryta slabým nánosem magnetitu. Jistou roli v tomto případě hraje i ne zcela zanedbatelná porosita původní magnetitové vrstvy.

Uvedený roztok se aplikuje do zařízení, které na svých plochách má nánosy elementární mědi, například pomocí dávkovacího tak, aby bylo dosaženo požadované koncentrace. Směs při zvolené teplotě působí za podmínek nucené nebo přirozené cirkulace v čištěném systému.

Roztok podle vynálezu je blíže osvětlen v příkladných provedeních.

Příklad 1

Varné trubky systému, připraveného k moření, byly před mořením 2,5 % hm. kyselinou fluorovodíkovou, sloužící k odstranění oxidické vrstvy, mořeny v lázni o složení:
0,2 % hm. kyselina peroctová
0,2 % hm. hydroxid amonný
0,4 % hm. kyselina nitriltrioctová.
Za teploty 50 °C po dobu 1,5 hodiny proběhlo čištění a z provedených analýz vyplynulo, že došlo prakticky k rozpuštění veškeré elementární mědi, přítomné v oxidické magnetitové vrstvě.

Příklad 2

Systém výparníku průtlačného kotle o výkonu 200 MW a vodním obsahu 2x13 tun byl naplněn postupně dávkovacím čerpadlem vodným roztokem směsi dle vynálezu tak, že resultující roztok byl následujícího složení:
0,5 % hm. kyselina peroctová

0,3 % hm. hydroxid amonný
0,3 % hm. čtyřsodná sůl kyseliny etylendiaminotetraoctové
2,0 % hm. peroxidu vodíku
/při dávkování je výhodné, aby byl připraven vodný roztok hydroxidu amonného spolu s roztokem solí kyseliny etylendiaminotetraoctové a dávkován současně s roztokem kyseliny peroctové a peroxidu vodíku/.

Po 3 až 5 hodinách působení za podmínek přirozené cirkulace, dané chemickou reakcí a za teploty 30 až 40 °C, byl roztok vypuštěn a bylo zjištěno, že litr mořícího roztoku obsahuje, podle zdržné doby a promíchávání, 0,5 až 1,5 g rozpuštěné mědi. Po následném moření kyselinou fluorovodíkovou byly odebrány vzorky trubek čištěného systému, podrobeny analýse a bylo zjištěno, že jsou čisté a dokonale zbaveny mědi a dalších nežádoucích povrchových vrstev.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

236 422

1. Roztok pro čištění teplosměnných ploch od nánosů elementární mědi, zejména varných systémů energetických zařízení, vyznačující se tím, že je tvořen vodným roztokem 0,05 až 0,5 % hm. kyseliny peroctové, 0,05 až 10 % hm. hydroxidu amonného a 0,05 až 5 % hm. solí kyseliny etylendiaminotetraoctové nebo kyseliny nitriltrioctové.

2. Roztok podle bodu 1, vyznačující se tím, že dále obsahuje 0,05 až 5 % hm. peroxidu vodíku.