

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67376

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 241,8

Zgłoszono: 14.VI.1967 (P 121 135)

Pierwszeństwo: _____

MKP C101 10/06

Opublikowano: 15.III.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Sławomir Stelmasiak, Elżbieta Krawczyk,
Alfred Patucha, Kazimierz Nieciecki,
Stanisław Gorgoń, Eugeniusz Poll

Właściciel patentu: Zakłady Energetyczne Okręgu Południowego Przed-
siębiorstwo Państwowe Elektrownia Jaworzno II,
Jaworzno (Polska)

Środek zapobiegający tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej, zwłaszcza kotłów pyłowych i rusztowych oraz sposób zapobiegania tworzeniu się nalepów za pomocą tego środka

1

Przedmiotem wynalazku jest środek zapobiegający tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej zwłaszcza kotłów pyłowych i rusztowych oraz sposób zapobiegania tworzeniu się nalepów za pomocą tego środka.

Dotychczas znana metoda ciągłego, chemicznego oczyszczania powierzchni ogrzewalnych kotłów za pomocą proszku, polega na tym, że proszek wprowadza się w nieznacznych ilościach regularnie do komory paleniskowej podczas pracy kotła. Proszek znany składa się z 70% wagowych chlorku sodu, z 20% wagowych chlorku amonu, 3% wagowych siarczynu miedzi, z 3% wagowych z siarki, do 3% wagowych wody i do 1,5% wagowych zanieczyszczeń.

Jest on drobnoziarnisty, koloru jasnoszarego z zielonkawym odcieniem. Przy sporządzaniu proszku składniki wyjściowe suszy się, miele i następnie miesza.

Doprowadzenie tego proszku do komory paleniskowej kotła odbywa się przez drzwiczki paleniskowe lub wzierniki za pomocą rozpylacza stanowiącego przenośny szybkoobrotowy wentylator z napędem elektrycznym, który zasysa proszek ze zbiornika giętką rurą albo przez uprzednie zmieszanie proszku z węglem w ilości 30 do 40 kg, który następnie ręcznie narzuca się do paleniska na palącą się warstwę paliwa. Zużycie proszku zależy od typu i rozmiarów kotła jak również od ilości i stanu nalepów znajdujących się na powierzch-

2

niach ogrzewalnych kotłów. I tak dla kotłów szkockich i parowozowych zużycie proszku wynosi w pierwszym okresie ich pracy po 1 kg a w późniejszym po 0,5 kg na dobę.

Dostający się do komory paleniskowej proszek pod wpływem wysokiej temperatury zapala się i osadza się na powierzchniach ogrzewalnych w kształcie bardzo cienkiego nalotu. Poszczególne składniki mieszanki proszku reagują ze składnikami osadów co powoduje powstawanie związków o znacznie niższej temperaturze krzepnięcia lub sublimacji. Związki te zostają unoszone z powierzchni rur powodując znaczne rozluźnienie osadów. Poza tym działaniem na skutek reakcji te składniki proszku powstają również nowe związki chemiczne o różnej niż poprzednio objętości i temperaturze topnienia tej samej lub wyższej niż temperatura topnienia poprzednich związków.

Zwiększenie się lub zmniejszenie objętości powoduje poważne rozluźnienie struktury nalepów, które można łatwo usunąć zdmuchując parą suchą lub sprężonym powietrzem. Wskutek tego stopniowo ulega już istniejący osad i jednocześnie zapobiega się osadzeniu się nowych warstw co umożliwia utrzymywanie ścian rur kotłowych w stosunkowo czystym stanie.

Niedogodnością tej metody chemicznej oczyszczania powierzchni ogrzewalnych kotłów jest głównie fakt osadzania się podczas eksploatacji kotłów cienkiej warstwy siarczynu miedzi na powierzchni

rur kotłowych, powodującej jonizację pomiędzy miedzią i żelazem, a tym samym powstawanie ogniw korozji międzykrystalicznej. Ta niedogodność jest widoczna dopiero po dłuższym stosowaniu proszku „ekotop”. Poza tym proszek ten nie zawsze dostatecznie reaguje z pewnymi rodzajami żużla i przez to nie wpływa skutecznie na pomniejszenie lepkości, temperatury mięknięcia i sypkości aż do bezpostaciowego rozpadu.

W wielu przypadkach należy na zewnętrznych powierzchniach ogrzewalnych są trudne do usunięcia przy pomocy znanego proszku. Zbyt częste natomiast używanie zdmuchiważy do czyszczenia powierzchni ogrzewalnych prowadzi do erozyjnych uszkodzeń rur oraz powoduje znaczne zwiększenie nakładów na oczyszczanie. Zanieczyszczone lub niedostatecznie oczyszczone powierzchnie ogrzewalne są powodem obniżenia sprawności cieplnej kotłów średnio do 5%.

Inne znane środki zapobiegające tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej kotłów posiadają jako główny składnik węglan magnezowy, tlenek glinowy, dolomit lub węglan wapnia. Węglan magnezowy wprowadza się do komory spalania kotła w ilości 1 części wagowej na 1000 części wagowych węgla. Inne materiały natomiast stanowią nośnik mineralny dla mieszaniny cyny, antymonu i miedzi lub ich związków na przykład tlenków, przy czym stosunek wagowy nośnika do ilości mieszaniny cyny, antymonu i miedzi względnie ich związków wynosi od 100 : 0,5 do 100 : 10.

Niedogodnością znanych środków służących do zapobiegania tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej kotłów jest głównie fakt, że węglan magnezowy i inne nośniki mineralne umożliwiają usuwanie nalepów z rur kotłów jedynie o charakterze zasadowym i nie zawsze zapobiegają tworzeniu się nalepów. Złuszczają węglan magnezowy pomimo tego powoduje odsiarczenie spalin i odsiarczenie żelaza zawartego w nalepach. Cyna i antymon wchodzące w skład środka zapobiegającego tworzeniu się nalepów powoduje powstawanie faz międzymetalicznych, które stanowią ośrodki korozji a tym samym przez to powierzchnia rur kotłowych staje się chropowata i zatrzymuje w większym stopniu powstające na niej nalepy.

Celem wynalazku jest usunięcie lub co najmniej zmniejszenie niedogodności przy zapobieganiu tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej za pomocą mieszanki związków chemicznych. Aby osiągnąć ten cel wytyczono sobie zadanie opracowania składu środka zapobiegającego tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej oraz sposobu stosowania tego środka, które umożliwiają skuteczne usuwanie nalepów niezależnie od składu popiołu stosowanego paliwa do opalania, zwłaszcza kotłów pyłowych i rusztowych.

Zadanie wytyczone w celu usunięcia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że środek zapobiegający tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej składa się od 4,2 do 53% wago-

wych węglanu sodu, od 1,0 do 28% wagowych węglanu potasu, od 2,0 do 41% wagowych chlorku amonu, od 1,6 do 31% wagowych siarczanu sodu, od 5,2 do 55,0% wagowych chlorku sodu, od 3,6 do 53% wagowych tlenku wapnia, od 0,6 do 22% wagowych siarki, od 0,3 do 26% wagowych węglanu baru, od 0,9 do 31% wagowych tlenku magnezu i od 1,6 do 26% wagowych dwutlenku manganu w postaci technicznie czystych składników lub materiałów zawierających znaczne ilości poszczególnych związków.

Wytyczone zadanie rozwiązuje także sposób zapobiegania tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej za pomocą podanego wyżej środka polegający na tym, że środek ochronny kieruje się w sposób ciągły lub okresowy do komory spalania w której utrzymuje się temperaturę od 800 do 1500°C najkorzystniej za pomocą sprężonego powietrza wpływającego do komory paleniskowej z szybkością od 5 do 45 m/sek, przy czym mieszanka powietrza i środka ochronnego zawiera do 26 g/Nm³ części stałych, przy jednoczesnym utrzymaniu jego zużycia w ilości do 2,5 kg na tonę spalonego paliwa oraz do 0,80% wagowych w stosunku do popiołu zawartego w paliwie i do 0,0080 kg środka ochronnego na m² zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej.

Jednorazową dawkę środka zapobiegającego tworzeniu się nalepów kieruje się do komory paleniskowej najdogodniej w ciągu 20 minut, przy czym zmienia się proporcje poszczególnych składników środka w ustalonych granicach w kolejnych dawkowanych porcjach do komory spalania w zależności od składu popiołów w spalonym paliwie.

Środek zapobiegający tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej, zwłaszcza kotłów pyłowych i rusztowych oraz sposób zapobiegania tworzeniu się nalepów za pomocą tego środka, według wynalazku nieoczekiwanie umożliwia usuwanie nalepów bez przeprowadzania ich w postać płynną. Środek ten umożliwia także skuteczne usuwanie nalepów oraz zapobiega tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej niezależnie od składu popiołu używanego paliwa do spalania. Poza tym środek według wynalazku nie powoduje korozji rur kotłowych i do usuwania nalepów z zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej wyraźnie zmniejsza się częstotliwość używania zdmuchiważy. Środek według wynalazku także powoduje w praktyce utrzymanie sprawności kotła do granicy maksymalnej sprawności cieplnej.

Przedmiot wynalazku jest bliżej wyjaśniony w przykładzie wykonania.

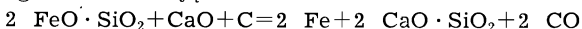
Przykład: 18,0 części wagowych węglanu sodowego, 6,10 części wagowych węglanu potasowego, 6,5 części wagowych siarczanu sodowego, 18 części wagowych chlorku sodu, 21 części wagowych tlenku wapnia, 3,5 części wagowych siarki, 6,5 części wagowych węglanu baru, 7,2 części wagowych tlenku magnezu, 3,5 części wagowych dwutlenku manganu miesza się wspólnie. Poszczególne składniki mieszanki uprzednio zmielono do granulacji poniżej 1 mm. Przed samym użyciem środka zapobiegającego tworzeniu się nalepów na

zewnątrznej powierzchni ogrzewalnej kotła pyłowego dodaje się 9,7 części wagowych chlorku amonu do mieszanki i cały materiał ponownie miesza się. Zawartość wody w mieszance związków stanowiącej środek zapobiegający tworzeniu się nalepów nie przekracza 5% wagowych.

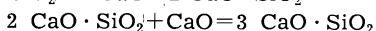
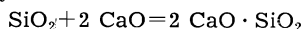
Następnie tak przygotowany środek zapobiegający tworzeniu się nalepów kieruje się w sposób ciągły do komory spalania kotła pyłowego o powierzchni ogrzewalnej ok. 10 000 m² za pomocą sprężonego powietrza o ciśnieniu 130 mm słupa H₂O najdogodniej przepływającego przez palnik na pył węglowy. Mieszanka sprężonego powietrza i środka zapobiegającego tworzeniu się nalepów zawiera 25 g/Nm³ części stałych i wypływa z szybkością od 20 do 45 m/sek do komory spalania kotła pyłowego. Dawkowanie jednorazowe środka zapobiegającego tworzeniu się nalepów dokonuje się w ciągu 20 minut, przy jednoczesnym utrzymaniu jego zużycia w ilości 2,4 kg na tonę spalonego mialu węglowego i 0,75% wagowych w stosunku do popiołu zawartego w paliwie kierowanym do komory spalania kotła pyłowego. W palenisku kotłowym utrzymuje się temperaturę od 800 do 1500°C.

Związki chemiczne stanowiące środek zapobiegający tworzeniu się nalepów po ich wprowadzeniu do komory spalania reagują ze związkami chemicznymi zawartymi w nalepach pokrywających od zewnątrz rury kotłowe. I tak węglany sodu i potasu rozkładają się na tlenki sodu i potasu oraz dwutlenek węgla. Podobnej reakcji podlega także węglan baru. Powstałe tlenki sodu i potasu z krzemionką zawartą w nalepach tworzą krzemiany — z tlenkiem glinu gliniany a ze związkami żelaza żelaziany.

Tlenek wapnia zawarty w środku zapobiegającym tworzeniu się nalepów reaguje z krzemionką zawartą w nalepach, przy czym następuje także rozkład krzemianu żelaza w temperaturze 1150°C zgodnie z reakcją:

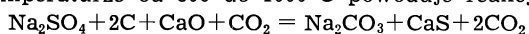


W wyższych temperaturach zachodzą następujące reakcje:

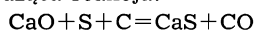


Krzemian dwuwapniowy 2 CaO · SiO₂ powoduje rozsypywanie się nalepów, przy czym w wyższych temperaturach (powyżej 1250°C) większą trwałość posiada krzemian 3 CaO · SiO₂. Zatem tlenek wapnia powoduje powstawanie szeregu odmian alotropowych krzemianów w których zmienia się ciężar właściwy jak również objętość nalepów. Tlenek wapnia wchodzi także w reakcje ze związkami glinu i żelaza tworząc gliniany i żelaziany wapnia.

Tlenek wapnia wspólnie z siarczanem sodu w temperaturze od 800 do 1000°C powoduje reakcje:



Produkty tej reakcji powodują kruchość nalepów. Kolejna zachodząca reakcja:

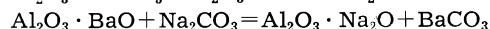
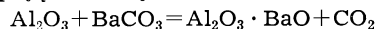


powoduje obniżenie lepkości nalepów i tym samym przyczepności do powierzchni ogrzewalnej. Praktycznie zatem tlenek wapnia z uwagi na two-

zenie siarczku wapnia przy współudziale siarcznanu sodu i siarki powoduje także w znacznym stopniu kruchość nalepów.

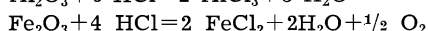
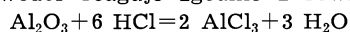
Zawarte w środku zapobiegającym tworzeniu się nalepów dwutlenek manganu, tlenek sodu i potasu przekazują tlen w postaci jonów zespołom krzemionowo-tlenowym przez co powoduje zmniejszenie ich wymiarów — rozdrobnienie zespołu. W efekcie tego następuje znaczny spadek lepkości nalepów.

Węglan baru z tlenkami glinu wchodzi w następujące reakcje:



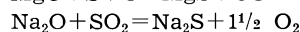
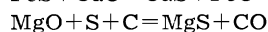
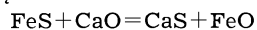
co powoduje kruchość nalepów.

Chlorek amonu ulega dysocjacji termicznej w wyższych temperaturach, przy czym wytworzony chlorowodór reaguje zgodnie z równaniami:



Utworzone chlorki są lotne i tym samym rozluźniają powierzchnię nalepów. Poza tym tworzące się inne chlorki są łatwotopliwe i dzięki temu spływają z zewnętrznych powierzchni ogrzewalnych rur w przypadku usunięcia nalepów.

Środek zapobiegający tworzeniu się nalepów powoduje także odsiarczenie żelaza oraz spalin zgodnie z reakcją:



Praktycznie odsiarczenie żelaza zawartego w nalepach oraz spalin dokonuje się za pomocą CaO, MgO, MnO₂, Na₂O i K₂O.

W efekcie zachodzących reakcji chemicznych między składnikami środka zapobiegającego tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej a składnikami nalepów na rurach kotłowych tworzą się nowe związki chemiczne, które powodują zmianę objętości nalepów i ich lepkości. Nalepy w wyniku tych procesów kruszeją i stawają się sypkie a następnie odpadają od rur kotłowych.

Na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej rur kotłowych po usunięciu nalepów w wyniku zachodzących reakcji chemicznych w komorze spalania na rurach kotłowych powstaje cienka warstwa nalotu o kolorze niebiesko-czarnym, która zapobiega osadzaniu się nowych warstw nalepów. Dzięki temu utrzymuje się zewnętrzne ścianki rur kotłowych w stanie czystym. Składniki środka zapobiegającego tworzeniu się nalepów oraz powstałe chlorki metali osadzone na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej rur praktycznie nie powodują ich korozji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek zapobiegający tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej zwłaszcza kotłów pyłowych i rusztowych, zawierający chlorek amonu, chlorek sodu i siarkę, **znamienny tym**, że składa się od 4,2 do 53% wagowych węglanu sodu, od 1,0 do 2,8% wagowych węglanu potasu, od 2,0 do 41% wagowych chlorku amonu, od 1,6 do 31% wagowych chlorku amonu, od 1,6 do 31%

wagowych siarczanu sodu, od 5,2 do 55,0% wagowych chlorku sodu, od 3,6 do 53% wagowych tlenku wapnia od 0,6 do 22% wagowych siarki, od 0,3 do 26% wagowych węglanu baru, od 0,9 do 31% wagowych tlenku magnezu i od 1,6 do 26% wagowych dwutlenku manganu w postaci technicznie czystych składników lub materiałów zawierających znaczne ilości poszczególnych związków.

2. Sposób zapobiegania tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej za pomocą środka według zastrz. 1 przez kierowania do paleniska środka ochronnego w postaci sproszkowanej, **znamienny tym**, że środek zapobiegający tworzenia się nalepów kieruje się w sposób ciągły lub okresowy do komory spalania w której utrzymuje się temperaturę od 800 do 1500°C najkorzystniej za pomocą sprężonego powietrza wpływającego do komory paleniskowej z szybkością od 5 do 45 m/sek, przy czym mieszanka powietrza i środka zawiera do 26 g/Nm³ części stałych środka zapobiegającego tworzeniu się nalepów, przy jednoczesnym utrzymaniu jego zużycia w ilości do 2,5 kg na tonę spalonego paliwa oraz do 0,80% wagowych w stosunku do popiołu zawartego w paliwie i do 0,0080 kg środka zapobiegającego tworzeniu się nalepów na zewnętrznej powierzchni ogrzewalnej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jednorazowa dawka środka zapobiegającego tworzeniu się nalepów kieruje się najdogodniej w ciągu 20 minut, przy czym zmienia się proporcje poszczególnych składników środka w pewnych granicach w kolejnych dawkowanych porcjach do komory spalania w zależności od składu popiołów w spalonym paliwie.