

## **ROMCET GRUP SA Bucuresti**

Str.Orion , nr. 3 , Sector 5

tel/fax (+4)(021) 420.42.87

http : [www.romcet.eu](http://www.romcet.eu)

e-mail : [office@romcet.eu](mailto:office@romcet.eu)

### **CONSIDERATII TEHNICE PRIVIND TRATAREA APEI PENTRU CAZANELE IGNITUBULARE**

#### **C U P R I N S**

1. Consideratii generale privind regimul chimic al generatoarelor de abur	pag.2
2. Evitarea formarii depunerilor	pag.5
2.1. Depunerile de oxizi	pag.5
2.2. Depunerile de saruri	pag.10
2.3. Substante dizolvate neionice	pag.14
3. Caracteristicile apei de alimentare in cazane ignitubulare	pag.14
4. Controlul regimului chimic al generatorului	pag.15
4.1. Prelevarea probelor si determinari de laborator	pag.17
4.2. Rglarea si mentinerea unui regim chimic corect al generatorului de abur	pag.17
5. Recomandari finale	pag.20
6. Standarde din seria "Apa si abur din instalatiile de cazane – metoda de analiza	pag.21

## **REGIMUL TERMO - CHIMIC AL CENTRALEI DE ABUR INDUSTRIAL**

### **1. CONSIDERATII GENERALE PRIVIND REGIMUL CHIMIC AL GENERATOARELOR DE ABUR**

Utilizarea apei ca agent termic în instalatiile de cazan, instalatiile termomecanice sau în schimbatoarele de caldura folosite în diferite procese tehnologice, ridica o serie de probleme legate de fenomenul formarii depunerilor. Apa, fiind cel mai bun dizolvant, nu este niciodata pura, ea continând cantitati variabile de substante dizolvate sau în suspensie.

Pentru prevenirea formarii depunerilor de saruri sau de oxizi pe suprafetele de transfer de caldura ale cazanelor, trebuie respectat un anumit regim chimic atât pentru apa de alimentare a cazanului cât si pentru cea din generator, indicii de calitate fiind mentinuti printr-un regim de purja adecvat, care elimina sarurile concentrate în zona de evaporare.

Reducerea continutului salin din apa de alimentare sau eliminarea unor ioni care formeaza saruri greu solubile, se realizeaza prin tratarea chimica a apei de alimentare în instalatii speciale, eliminarea gazelor continute în apa si mentinerea unui pH corespunzator al apei din circuitele termomecanice.

Necesitatea eliminarii din apa a substantelor continute este impusa de consecintele nedorite pe care depunerile formare pe suprafetele de transfer le au asupra functionarii în conditii de siguranta a utilajelor respective:

- datorita conductivitatii termice mai mici a depunerii decât a metalului tevii, are loc cresterea temperaturii acestuia, putând duce la depasirea rezistentei maxime admise pentru metal la temperatura respectiva;
- cresterea consumului de combustibil si scaderea randamentului instalatiei de cazan;
- cresterea intervalului de timp în care se ating parametrii normali de lucru;
- impurificarea aburului cu efecte negative asupra consumatorilor de abur, aparitia coroziunii pe suprafetele metalice.

Conditii de calitate impuse apei de alimentare pentru generatoare trebuie sa raspunda cerintelor de functionare la parametri normali si în deplina siguranta. Aceste conditii sunt cu atât mai severe cu cât temperatura si presiunea de functionare (parametrii nominali ai cazanului) sunt mai mari, ele fiind reglementate prin proiectul Centralei Termice abur industrial in baza recomandarilor tehnice ale furnizorului de cazan, a normei europene (EN) aplicabile si a prescriptiilor tehnice I S C I R C1:2010 (se iau in considerare parametrii cei mai restrictivi).

Pentru asigurarea unui regim chimic corespunzator, PT C1:2010 prevede realizarea urmatoarelor conditii:

- pregatirea suprafetelor interioare ale generatorului înainte punerii în functiune sau dupa caz, în timpul exploatarei (dupa o perioada de functionare);
- eliminarea din apa bruta a substantelor în suspensie sau dizolvate pâna la valori admise pentru apa de alimentare a generatoarelor, cu ajutorul instalatiilor de tratare a apei;

- conditionarea apei de alimentare, a apei din generator si a aburului produs pentru evitarea fenomenelor de coroziune a suprafetelor interioare ale generatorului si ale circuitului apa-abur-condensat, atât în timpul functionarii cât si în perioada de stagnare;
- controlul operatiilor de mai sus.

Formarea depunerilor de oxizi de fier oxizilor de fier [FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> si FeO(OH)] este deosebit de grava pentru ca este consecinta corodarii metalului care se produce în special în spatiul de abur datorita oxigenului si sarurilor (solutii de electroliti). Existenta CO<sub>2</sub> accelereaza coroziunea, care poate apare sub urmatoarele forme:

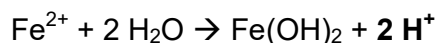
- coroziune uniforma, în mediile slab acide si neutre, datorata bioxidului de carbon dizolvat în apa sub forma de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;
- coroziune în adâncime datorata prezentei oxigenului dizolvat;
- coroziune selectiva a aliajelor de cupru datorata sarurilor de amoniu sau mediului acid care dizolva zincul;
- coroziune alcalina (fragilitate caustica) intercrystalina pâna la transcrystalina;
- coroziune datorata actiunii aburului asupra metalului.

Coroziunea se produce ca urmare a formarii unor micropile electrochimice în jurul impuritatilor din interiorul metalului (incluziuni, segregarea componentelor de aliere, schimbari de structura, etc.), sau a celor de pe suprafata exterioara a acestuia (straturi de oxizi, pelicule de protectie întrerupte, etc.). În cazurile de mai sus, metalul constituie anodul si se dizolva, iar impuritatile constituie catodul micropilei unde se degaja hidrogenul.

Coroziunea poate apare si în cazul elementelor electrochimice de concentratie. Acestea apar datorita concentratiilor diferite de saruri, sau datorita patrunderii si dizolvării diferite a oxigenului în electrolit (pile de aerare diferentia). Locul în care oxigenul patrunde usor (locul aerat) reprezinta catodul si metalul este protejat, iar locul "umbrit" devine anod si metalul este corodat.

Coroziunea datorata oxigenului poate apare la utilajele energetice atât în timpul functionarii cât si în perioadele de oprire a instalatiilor. Coroziunea la stagnare apare în picaturile de lichid si în fantele dintre suprafetele de contact unde oxigenul patrunde mai greu, acestea devenind anodi, conform teoriei lui Evans a diferentei de aerisire a electrozilor. Aparitia oxizilor duce la accelerarea procesului de corodare a metalului, care devine anod pe suprafete mai întinse, formându-se cavitati care se adâncesc pe masura ce coroziunea avanseaza.

Coroziunea fierului se produce în medii apoase *în absenta oxigenului*, între valori ale pH-ului ph = 4,5-12 conform reactiei:



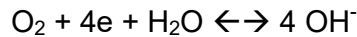
Iar la catod are loc reducerea celor doi protoni cu formare de hidrogen atomic, acesta se combina sub forma de hidrogen molecular care da nastere unei pelicule, pe catod, izolând catodul de apa. Metalul preia potentialul electrodului de hidrogen si tensiunea electromotoare a electropilei scade. Trecerea hidrogenului din forma atomica în forma moleculara si degajarea lui la catod sub forma de bule de gaz este lenta la valori mari ale pH-ului (fenomenul de pasivitate electrochimica a fierului). Acest fenomen are loc nultmai rapid în mediu acid, la pH <4,5.

În mediu neutru si bazic, desi viteza de coroziune scade, datorita apropierii potentialului metalului de cel al hidrogenului ca urmare a polarizarii catodului, acestea nu vor fi niciodata egale, cele mai mici diferente de potential se înregistreaza la pH = 11 dupa care ele cresc

datorita trecerii hidroxidului de fier sub forma ionica de ferati alcalini, cu dizolvarea rapida a metalului de baza (coroziune alcalina).

În prezenta CO<sub>2</sub>, în mediu neutru, metalul se corodeaza uniform (coroziune generalizata) în domeniul de pH = 4,5-6, datorita actiunii H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, reactia fiind controlata de concentratia la echilibru a sistemului CO<sub>2</sub> ↔ H<sub>2</sub>O, care depinde de temperatura solutiei si presiunea gazului.

În prezenta oxigenului, fierul este corodat în adâncime. Coroziunea este deosebit de periculoasa si duce la scoaterea utilajului din functiune. Actiunea oxigenului asupra hidrogenului de la catod conduce la depolarizarea acestuia prin formarea ionilor OH<sup>-</sup>:



Catodul devenind astfel electrod de oxigen, al carui potential electrochimic este cu cca 1,23 V mai mare decât potentialul hidrogenului. Datorita aparitiei ionilor OH<sup>-</sup> reactia din jurul catodului, în prezenta oxigenului devine alcalina. Intensitatea coroziunii depinde de cantitatea de oxigen dizolvata în apa.

În urma *coroziunii cu depolarizare de oxigen*, pe suprafata metalului apar straturi de oxizi, care constituie zone anodice. Suprafata lor fiind initial punctiforma, curentul se concentreaza si metalul se corodeaza pe o zona restrânsa si în adâncime. Coroziunea se micsoreaza odata cu cresterea pH-ului solutiei, astfel încât la valori de pH = 9, în solutii fara agitare sau necirculate fenomenul înceteaza practic. Se observa deci, ca prezenta CO<sub>2</sub>, care în solutie scade valoarea pH-ului, conduce la accelerarea coroziunii prin depolarizare de oxigen

Evitarea formarii depunerilor de oxizi, în aceste cazuri, înseamna realizarea acelor conditii în care fenomenul evolueaza lent sau este oprit în totalitate. Printre acestea o importanta deosebita o are valoarea pH-ului si concentratia gazelor în apa, metoda principala care se impune fiind degazarea termica sau prin aditivare chimica.

În apa de alimentare si în apa de adaos continutul de oxigen si dioxid de carbon este practic acelasi cu al apei brute. Evitarea formarii depunerilor ca urmare a coroziunii metalului de baza, se realizeaza prin degazarea termica si/sau chimica a apei din circuitele termomecanice. Gradul de degazare este în functie de presiunea la care functioneaza instalatia. Pentru cazanele de presiune joasa continutul de oxigen admis este de cca 0,5-0,2 mg O<sub>2</sub>/l; pentru cazanele de presiune medie continutul de oxigen trebuie sa fie redus între 0,1-0,05 mg O<sub>2</sub>/l, iar pentru cazanele cu presiuni ridicate se cere o degazare pâna la 0,02 mg O<sub>2</sub>/l si o eliminare completa a CO<sub>2</sub>

**Oxigenul (O<sub>2</sub>)** este dizolvat fizic în apa si degazarea lui se face relativ usor prin fierberea apei la o usoara presiune sau sub vid, când temperatura de fierbere scade sub 100°C. El se poate elimina si pe cale chimica folosind substante reducatoare printre care cele mai cunoscute sunt sulfatul de sodiu, tiosulfatul de sodiu si hidrazina.

**Dioxidul de carbon (CO<sub>2</sub>)** este prezent în apa liber, dizolvat fizic, si sub forma ionica (combinat) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. În urma degazarii termice în apa ramâne forma ionica a acestuia care se descompune si se elimina mai bine la presiuni mai ridicate. Descompunerea bicarbonatilor este lenta si dureaza cca 1 ora, timp insuficient pentru degazarea termica în coloana de degazare unde durata de stationare este de câteva minute. Eliminarea CO<sub>2</sub> se face în majoritate în rezervorul degazorului prin fierbere, unde timpul de stationare este suficient de mare. Eliminarea CO<sub>2</sub> prin degazare termica, este posibila numai la pH < 4,4 când acesta exista numai sub forma de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (acid carbonic) necombinat chimic cu alti cationi.

În practica degazarea termica se combina cu degazarea chimica, prima eliminând în cea mai mare parte gazele dizolvate în apa de adaos, urmând ca prin substante chimice sa se realizeze o "corectie " (finisare) a degazarii, în aceste conditii consumurile specifice de reactivi fiind cele mai mici.

Un bun agent de degazare chimica este considerat hidratul de hidrazina, care se poate folosi la aditivarea apei de alimentare si condensului pentru cazanele energetice de capacitate mare, deoarece acest produs este volatil si *nu mareste continutul ionic al apei*. Totodata, antrenat în abur el asigura protectia supraîncalzitoarelor si a turbinei de abur, refacând stratul de magnetita protector de pe suprafete (inprezent nu se utilizeaza datorita toxicitatii sale). Un alt reactiv ce se poate utiliza cu bune rezultate este bisulfitul de sodiu care se poate injecta in apa in curs de degazare pentru eliminarea totala a oxigenului.

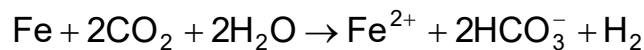
Printre cele mai moderne metode de eliminare a oxigenului se numara reducerea catalitica cu hidrogen, reactie prin care se formeaza apa ca produs final si utilizarea schimbatorilor de ioni regenerati în forma REDOX, ambele metode fiind recomandate pentru cazanele de presiuni medii si joase.

Depunerile de oxizi, odata formate se elimina greu de pe suprafetele de transfer termic, prin curatire mecanica. aplicata acolo unde exista posibilitati de acces, si de regula prin curatire chimica. Operatia cere scoaterea din functiune a cazanului si pregatirea speciala a acestuia pentru curatirea chimica, realizarea unui circuit de spalare si stabilirea unei tehnologii de spalare pe baza analizei depunerii. Evitarea formarii acestor depuneri , devine în aceste conditii o necesitate, masurile întreprinse desi aparent mai scumpe datorita folosirii unor chimicale, fiind justificate prin marirea duratei de viata a utilajelor, cresterea fiabilitatii si sigurantei în exploatare si eliminarea opririlor de avarie.

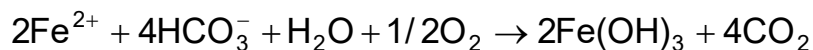
## 2. EVITAREA FORMARII DEPUNERILOR

### 2.1. Depunerile de oxizi

Asa cum s-a aratat anterior, dioxidul de carbon liber determina aciditatea apei (-p) si apare în realitate sub forma de acid carbonic,  $H_2CO_3$ . Apele naturale si în special apele subterane si de adâncime, contin cantitati destul de mari de  $CO_2$  liber. In apa tratata (dedurizata)  $CO_2$  liber devine agresiv, daca ionul  $HCO_3^-$ , este eliminat complet, de exemplu cu un schimbator de ioni puternic acid regenerat în forma R – H. Dioxidul de carbon ( $CO_2$ ) agresiv dizolva fierul si cuprul dând hidrocarbonati, cu formare de hidrogen.



In prezenta  $O_2$ ,  $Fe^{2+}$  se oxideaza în  $Fe^{3+}$ ,



Dioxidul de carbon se regenereaza astfel încât, chiar cantitati mici provoaca o coroziune importanta. Oxizii si hidroxizii de fier sunt prezenti în apa în cele trei forme ionica, coloidala si dispersa.

CO<sub>2</sub> liber se elimina din apa prin ventilatie, prin degazare si în timpul demineralizarii, sau este facut inofensiv cu amoniac sau cu amine neutralizante.

Coroziunea CO<sub>2</sub> are caracterul de suprafata si este uniforma spre deosebire de coroziunea în adâncime provocata de oxigen.

Oxigenul actioneaza în apele naturale si în cele tratate chimic ca depolarizator al catodului în procesul de coroziune electrochimica a metalelor si duce la coroziunea în adâncime, care este mai periculoasa decât coroziunea uniforma, provocata de dioxidul de carbon. In timpul exploatarii cazanelor el oxideaza stratul protector de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> în Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, care nu protejeaza fierul.

El se elimina pe cale fizica prin degazare termica, iar restul prin degazare chimica sau cu anioniti bazici, la rece, în ciclul sulfite (R'-SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

### 2.1.1. Degazarea apei de alimentare

#### ➤ *Degazarea termica*

Gazele dizolvate în apa de alimentare a cazanelor: oxigenul (O<sub>2</sub>) si bioxidul de carbon (CO<sub>2</sub>), reprezinta factorii principali pentru declansarea fenomenelor de coroziune a partii sub presiune.

Oxigenul provoaca rapid distrugerea stratului protector de magnetita, continu si aderent, format în urma operatiei de curatire chimica a suprafetelor înainte de punerea în functiune a instalatiei, care este transformat în rugina (oxid feric hidratat). Fenomenul evolueaza rapid dupa ce stratul protector a fost întrerupt, ca urmare a formarii unor zone active în care metalul îndeplineste rolul de anod, ionii de fier trecând în solutie.

Temperaturile ridicate si presiunea din circuit maresc viteza de reactie, iar prezenta bioxidului de carbon reduce pH-ul în zona, scotând fierul din domeniul de pasivitate electrochimica. Apare astfel o coroziune în plagi a suprafetei metalice, care se generalizeaza pe masura ce stratul protector este distrus. Prezenta unor metale mai stabile ca fierul, de exemplu *depunerile metalice neuniforme sau poroase de cupru, nichel* etc., conduc la o coroziune mult mai rapida sub forma de ciupituri (pitting) în profunzimea metalului cu consecinte asupra rezistentei mecanice a acestuia, care scade considerabil.

Fenomenele de coroziune sunt mult amplificate de scaderea pH-ului agentului termic datorita CO<sub>2</sub> dizolvat, acesta actionând favorabil ionizarii fierului si trecerii lui în solutie. De remarcat ca oxigenul se dizolva fizic în apa putând fi eliminat mai usor prin fierbere (degazare termica) în comparatie cu CO<sub>2</sub> care este greu de degazat mai ales la pH ridicat. Actiunea lor conjugata este comparabila cu cea a acizilor tari.

La instalatiile de abur fenomenele de coroziune sunt mai intense pe parte de apa, în zonele de separatie a fazelor (zonele apa-abur) din cauza aerarii diferentiale si la saturatie, când datorita variatiilor de presiune în abur poate apare umiditate.

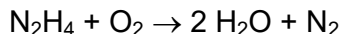
Pentru evitarea sau reducerea intensitatii fenomenelor de coroziune prezentate anterior, se impune luarea unor masuri imediate privind eliminarea acestor gaze din circuitele termomecanice sau blocarea lor pe cale chimica (degazare chimica).

### ➤ **Degazarea chimică**

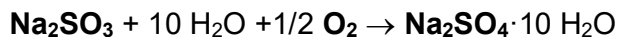
Degazarea chimica a apei de adaos sau de alimentare se poate realiza prin introducerea în apa a unor substante chimice capabile sa lege oxigenul sau bioxidul de carbon, sub forma unor saruri stabile, solubile si inerte fata de metal.

Printre substantele capabile sa lege chimic oxigenul (substante reducatoare) se pot enumera sulfitul de sodiu, metabisulfitul de sodiu si de potasiu, azotitul de sodiu si hidratul de hidrazina. Folosirea lor ca agenti de degazare chimica, cu exceptia ultimului enumerat (hidratul de hidrazina) conduce la cresterea continutului salin al apei din circuit. Pentru eliminarea numai pe cale chimica a oxigenului, cantitatile de astfel de substante devin importante, costurile de achizitie mari, motiv pentru care sunt folosite în special *pentru corectia pe cale chimica a degazarii termice a apei* de alimentare si/sau de adaos sau în caz de avarie a instalatiilor de degazare termica.

Desi este cel mai bun agent reductor retinând oxigenul în echivalent greutate (masa moleculara a oxigenului este identica cu masa moleculara a hidrazinei:  $m=32$ ) si din reactia directa rezulta apa si azot, care nu cresc continutul de saruri din circuit, hidrazina *nu poate fi folosita la eliminarea oxigenului în instalatiile de termoficare datorita actiunii sale toxice.*



Pentru retinerea pe cale chimica a oxigenului se mai recomanda folosirea sulfitei de sodiu sau a metabisulfitei de sodiu sau de potasiu, care în prezenta oxigenului dizolvat trec în sulfat de sodiu inert din punct de vedere biologic. Pentru cresterea valorii pH-ului se recomanda folosirea fosfatului trisodic, care prin hidroliza primei trepte de bazicitate confera caracter alcalin mediului de reactie.



Sulfitul de sodiu nu poate fi pastrat timp mai îndelungat, decât sub forma solida, în locuri ferite de umiditate, deoarece în solutii apoase sau numai în prezenta apei reactioneaza chiar cu oxigenul din aer trecând în sulfat de sodiu

### ➤ **Degazare termo-chimica**

În conditiile în care pentru degazarea termica nu exista abur de joasa presiune, prepararea acestuia din abur de parametri ridicati reprezinta o problema. Functionarea degazorului termic ridica de asemenea o serie de probleme de exploatare, fiind necesare o serie de bucle de reglaj a parametrilor de lucru:

- debit abur degazare.  $\Leftrightarrow$  debit apa de alimentare degazor;
- presiune abur barbotare  $\Leftrightarrow$  nivel apa degazor;
- nivel degazor  $\Leftrightarrow$  debit apa alimentare
- temperatura apa alimentare  $\Leftrightarrow$  debit abur preîncalzitor apa, etc

Pentru realizarea unei degazari corecte temperatura din degazor trebuie sa fie cu putin mai mare decât temperatura de fierbere a lichidului, la presiunea de lucru din instalatie. Realizarea temperaturii de fierbere, prin barbotare de abur, ridica o serie de probleme privind presiunea aburului utilizat în acest scop, aceasta depinzând mult de nivelul apei din rezervorul degazorului, locul unde se face barbotarea, temperatura apei de alimentare, etc. În cazul în care aburul folosit în coloana de degazare este cel provenit din barbotare, debitul acestuia este puternic influentat de nivelul apei din rezervorul degazorului si temperatura acesteia, debitul de

apa de alimentare al coloanei de degazare si temperatura acesteia, care trebuie corelate cu debitele de apa degazata utilizate în instalatie și controlate prin bucele de reglaj.

Având în vedere toate aceste corelari,obligatoriu prevazute cu bucle automate de reglaj, de cele mai multe ori degazoarele termice nu functioneaza corespunzător din punct de vedere al parametrilor mai ales la o functionare discontinua a utilajului, în care intervin porniri si opriri dese ale cazanului.

Pentru prepararea apei de de alimentare în cazul centralelor termice echipate cu cazane de abur ignitubulare se poate folosi mult mai eficient, pentru eliminarea gazelor dizolvate **un degazor termo-chimic**, cu functionare la presiune atmosferica, la care încălzirea apei se face abur de medie presine introdus în rezervor prin intermediul unor ejectoare.

Degazarea propriu-zisa are loc într-o coloana **tip clopot** cu gura în jos în care apa este pulverizata la partea superioara si coboara pelicular pe peretii coloanei, aceasta scurgându-se gravitacional în rezervorul degazorului. Coloana de degazare este imersata în apa din rezervorul degazorului la o adâncime de cca. 1-1,5 m si are orificii de difuzie la baza pe o înaltime de cca 350-500mm. Închiderea hidraulica a sistemului este asigurata de coloana de lichid corespunzatoare imersiei coloanei de degazare în rezervorul degazorului.

Gazele necondensabile sunt eliminate pe la partea superioara a coloanei printr-un ventil de laminare împreuna cu o parte din aburul de degazare. Se asigura prin acest sistem un continut de oxigen în apa degazata de max. 0,1 mg/l, corespunzator din punct de vedere al prescriptiilor tehnice ISCIR C1 pentru apa de alimentare a generatorului de abur. Structura unei astfel de instalatii este exemplificata in **plansa ADADGV.02.2845**

O astfel de instalatie prezinta urmatoarele avantaje majore fata de degazoarele clasice, care folosesc coloane de degazare cu talere:

- pentru procesul de degazare se poate utiliza atât abur cât și apă fierbinte
- în cazul în care agentul termic utilizat este apa fierbinte, încălzirea apei de alimentare se face prin recirculare, într-un schimbator de caldura apa-apa de mare eficienta cu placi:
- în cazul în care se utilizează ca agent termic aburul, acesta poate fi folosit și la presiuni ridicate datorită sistemului de încălzire prin infuzie directa in apa (ejectie);prin acest procedeu scad considerabil vibratiile in timpul functionarii utilajului;
- degazarea apei se face atât pelicular, prin curgere pe peretii coloanei de degazare, cât si în volum datorita pulverizarii apei. Transferul de masa este foarte intens datorita contactului foarte bun apa-abur în pelicula de lichid si în picaturi;
- instalația lucreaza la presiune atmosferica in incinta rezervorului, nu necesita garda hidraulica, automatizarea este foarte simpla si sigura, singurele reglaje fiind mentinerea nivelului constant în rezervorul degazorului (in limita  $\pm 100$  mm) si a temperaturii apei degazate (intre limitele 85° - 95°C);
- rezervorul degazorului poate fi paralelipipedic sau cilindric;
- coloana de degazare depaseste înaltimea rezervorului cu cca 500 mm, instalația putând fi montată în încăperi joase (fata de min.+6,0 m in cazul degazoarelor termice),iar diametrul coloanei este redus la 1/3 fata de coloana clasica a degazorului termic;
- inaltimea minima de montaj a degazorului este de +3,0 m (cota la baza rezervorului),asigurind in acest fel inaltimea minima de aspiratie a pompelor de alimentare cazan (NPSH);
- se utilizeaza ca sursa de abur pentru preincalzirea apei de alimentare in doma,aburul rezidual din expanderul de purja continua



**Finisarea degazarii** se face folosind o instalatie de aditivare cu sulfat de sodiu pentru reducerea continutului de oxigen si fosfat trisodic pentru corectia pH - ului (dozare executata prin intermediul pompelor volumetrice, cu debit variabil, cu membrana din teflon pentru reactivi)

Dozarea agentului dezoxigenant se va face in functie de temperatura apei din degazor, in conformitate cu diagrama Temperatura – Continut oxigen in apa, prin pompe dozatoare cu membrana (montate sub degazor de regula). Verificarea continutului de oxigen al apei de alimentare cazane se va face cu ajutorul unui oxigeno-metru digital (exemplu : METTLER-TOLEDO MO-120).

Dozarea dezoxigenantului suplineste si dozarea solutiei de fosfat trisodic, care de regula se facea prin pompa volumetrica separata, cunoscind ca trebuie asigurat in cazanul de abur un exces de 15-20 ppm fosfat trisodic, iar pH-ul apei de alimentare va fi in limitele 7,5-9,5. Determinarea pH-ului se va executa cu un pH-metrul digital existent in dotarea Centralei, sau cu indicator hartie.

Avantajul major al unei instalatii de acest gen este acela ca **poate folosi abur de orice presiune pentru degazare si încălzirea apei din rezervor, sistemul de contact fiind prin ejectie si nu prin barbotare.**

Pentru acoperirea necesarului de abur utilizat la degazare, ejectoarele din otel INOX pot fi cuplate în baterie, singura automatizare fiind reglarea debitului de abur functie de temperatura apei din rezervorul degazorului (prin intermediul unui regulator direct de temperatura ADCATROL tip TR40 sau SPIRAX - SARCO). Prin corectia chimica a degazarii, aceste tipuri de instalatii pot fi numite **degazoare termo-chimice.**

Instalatia se utilizeaza la prepararea apei de alimentare pentru cazanele ignitubulare de abur la care continutul de oxigen se încadreaza în limitele prescrise de ISCIR în PT C1:2010.

#### ➤ **Trecerea fierului în domeniul pasiv prin control de pH**

Asa cum s-a aratat mai sus, reducerea sau oprirea fenomenelor de coroziune se poate realiza prin mentinerea unei valori a pH-ului fazei lichide în limitele pH=8,5-9,5 domeniu de stabilitate electrochimica a fierului. Aceste valori se pot mentine prin aditivarea apei din circuit cu substante alcaline sau cu saruri ale unui acid slab cu o baza tare, care prin hidroliza sa creeze un mediu alcalin.

Printre acestea se numara fosfatul trisodic, carbonatul de sodiu hidroxidul de sodiu si amoniacul solutie. Ultima dintre substante nu mareste continutul salin al apei din circuit, dar în instalatiile de termoficare *nu se recomanda folosirea ei*, datorita toxicitatii biologice si mai ales a pericolului pe care îl reprezinta amoniacul si derivatii sai pentru *cupru sau aliajele de cupru ce intra în componenta unor utilaje*, acestea corodându-se rapid **în solutii amoniacale aerate cu formare de saruri complexe cupru-amoniacale.**

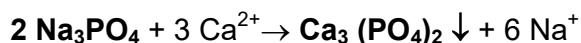
Reactivii folositi în circuitele termice sunt substante cristalizate solide. Acestia se pot folosi ca atare, sau sub forma de solutii preparate în momentul dozarii în circuit:

Utilizarea fosfatului trisodic pentru cresterea pH-ului apei de cazan mai are si avantajul eliminarii ionilor de calciu si magneziu reziduali, prin formarea unor saruri insolubile (precipitate), care se depun la baza colectoarelor sau a tamburului de unde pot fi eliminate din cazan prin purja intermitenta. Fosfatul tricalcic astfel format, este o substanta greu solubila în apa, complet inofensiva asupra organismului. Aceasta reactie de fixare a ionilor de calciu este folosita si la evitarea formarii depunerilor pe suprafetele de transfer ale partii sub presiune, precipitatele nefiind aderente. Reactiile chimice care au loc sunt:

Fosfatul trisodic hidrolizeaza în solutii apoase diluate cu formare de fosfat disodic si hidroxid de sodiu, acesta din urma crescând pH-ul apei din circuit



În prezenta ionilor de calciu se formeaza fosfatul tricalcic insolubil în apa, duritatea reziduala fiind blocata pe aceasta cale



## 2.2 Depunerile de saruri

**Continutul ionic si salinitatea.** Substantele dizolvate ionic sunt solutii diluate ale sarurilor acizilor tari si slabi ale caror concentratii de ordinul 0,01 n pot fi evaluate prin masurarea conductivitatii electrice a apei si exprimata drept continut de saruri în mg/l cu ajutorul relatiei  $C = \gamma_{20^\circ\text{C}} \times f$ , în care coeficientul "f" are o valoare conventionala.

Pentru apa naturala  $f = 0,65-0,75$  iar pentru apa tratata  $f = 0,5$ . Conductivitatea electrica specifica este pâna la o concentratie de 2.000 mg/l, direct proportionala cu continutul de saruri din apa cu o oarecare aproximatie proportionalitatea fiind valabila pâna la concentratia de 5.000 mg/l.

Concentratia substantelor dizolvate ionic în apa *este exprimata exact* prin salinitate  $S$  (mval/l), definita ca suma concentratiilor cationilor cu exceptia  $\text{H}^+$  sau a anionilor. Deoarece anionii se determina mai usor prin titrare, salinitatea este data de:

$$S = \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- = m + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- = m + (-m)$$

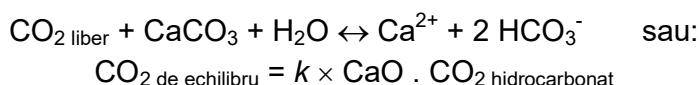
Cationii  $\text{Ca}^{2+}$  si  $\text{Mg}^{2+}$  formeaza, la temperaturi ridicate, cu anionii  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  si  $\text{SiO}_3^{2-}$  depuneri tari (pâna la  $100^\circ\text{C}$  piatra de apa si peste  $100^\circ\text{C}$  piatra de cazan) si pentru exprimarea concentratiei lor în apa se foloseste notiunea de duritate  $d$  care se defineste ca suma concentratiilor celor doi cationi în mval/l.

Salinitatea apei  $S$  este mai mare ca duritatea  $d$  diferenta  $S-d$  exprimând prezenta si concentratia ionilor  $[\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{NH}_4^+]$  în apa, în general a ionului  $\text{Na}^+$ , ceilalti fiind de obicei în concentratii mult mai mici.

**Ionul bicarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ).** Ionul bicarbonat este forma ionica a  $\text{CO}_2$  dizolvat partial în apa, fiind considerat produsul primei trepte de disociere a acidului carbonic:



a carei constanta de disociere  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,54 \cdot 10^{-7}$  la  $25^\circ\text{C}$ . Pentru a putea exista, ionul necesita prezenta  $\text{CO}_2$  liber a carui cantitate variaza cu concentratia  $\text{HCO}_3^-$  si cu temperatura, conform relatiei de echilibru:



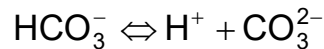
Curbele pentru temperaturile 20-80°C reprezintă stările de echilibru  $\text{CO}_2 \text{ liber} \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$  și în cazul în care conținutul de  $\text{CO}_2 \text{ liber}$  este mai mare decât cel necesar existenței  $\text{HCO}_3^-$  la echilibru, diferența reprezintă  $\text{CO}_2 \text{ agresiv}$ :

$$\text{CO}_2 \text{ liber} - \text{CO}_2 \text{ de echilibru} = \text{CO}_2 \text{ agresiv}$$

Apa care conține  $\text{CO}_2 \text{ agresiv}$  poate dizolva betonul și dizolva metalele cu atât mai mult cu cât conținutul salin al acesteia este mai mic, cu alte cuvinte aceasta poate produce fenomene de coroziune în instalațiile de cazan. Apa asta are caracter slab acid, excesul de  $\text{CO}_2$  putând fi determinat prin valoarea pH-ului, care constituie de fapt un indice al stabilității bicarbonatilor în soluție. Concentrația de  $\text{CO}_2 \text{ agresiv}$  se poate corecta prin trecerea apei printr-un strat de calcar sau dolomita, când  $\text{CO}_2$  în exces este transformat în bicarbonat de calciu și/sau de magneziu, *corecție valabilă pentru o anumită temperatură*.

Scăderea temperaturii sub temperatura la care s-a făcut corecția înseamnă apariția  $\text{CO}_2 \text{ agresiv}$  și deci a **fenomenelor de coroziune**, creșterea temperaturii peste temperatura la care s-a făcut corecția însemnând transformarea bicarbonatilor în carbonați insolubili, deci **formarea depunerilor de saruri în cazan**.

**Ionul carbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ )**. Ionul carbonat  $\text{CO}_3^{2-}$  este produsul celei de a doua trepte de disociere a  $\text{H}_2\text{CO}_3$



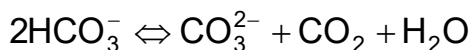
a cărui constantă de disociere este  $K'_{\text{HCO}_3^-} = 5,61 \cdot 10^{-11}$  la 25°C.

Cu ionii  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  formează  $\text{CaCO}_3$ , puțin solubil și  $\text{MgCO}_3$  mai solubil.  $\text{CaCO}_3$  formează depuneri în condensatoarele și schimbatoarele de căldură și constituie o parte din depunerile din cazan. Ambele forme  $\text{HCO}_3^-$  și  $\text{CO}_3^{2-}$  sunt capabile de existență în anumite limite ale pH-ului soluțiilor, fapt care poate fi folosit pentru determinarea lor. Zona de existență este reprezentată în figura S1-98-6-?. La pH=4,4 tot  $\text{CO}_2$  este prezent în forma neionică  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Zona pH=4,4...12 caracterizează existența  $\text{HCO}_3^-$ , iar la pH=8,3 încetează zona de coexistență a  $\text{CO}_3^{2-}$ .

În cazul decarbonării apei cu var,  $\text{HCO}_3^-$  este înlăturat prin transformarea în  $\text{CO}_3^{2-}$  și precipitarea ulterioară a  $\text{CaCO}_3$ . Compensarea reciprocă a concentrațiilor echivalente de  $\text{HCO}_3^-$  și  $\text{OH}^-$  este determinată de raportul:

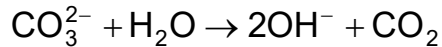
$$2p = m$$

Ionul  $\text{HCO}_3^-$  se descompune la cald în  $\text{CO}_3^{2-}$  și  $\text{CO}_2$ :



Descompunerea  $\text{HCO}_3^-$  depinde de temperatura apei, de timpul de stationare si de viteza de înlaturare a  $\text{CO}_2$ . La temperatura de fierbere si la presiunea atmosferica, este necesara o perioada de cca. 1 ora si o fierbere intensa pentru descompunerea completa.

În cazan sau în vaporizator la presiune, are loc a doua treapta de descompunere în  $\text{OH}^-$  si  $\text{CO}_2$ ,



Descompunerea hidrocarbonatilor la caldura **este sursa de  $\text{CO}_2$  în cazanele de abur** si în vaporizoare.  $\text{CO}_2$  format este cauza coroziunii instalatiei, care se manifesta deosebit de intens prin neajunsuri secundare în sistemul fierbator al cazanelor cu tambur.

**Ionul sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).** Acesti anioni formeaza, în prezenta  $\text{Ca}^{2+}$ , depuneri de sulfat de calciu. Daca nu sunt prezenti ionii  $\text{Ca}^{2+}$  si  $\text{Mg}^{2+}$ , care au fost înlocuiti în apa dedurizata cu ionii  $\text{Na}^+$ , se presupune prezenta, în apa din cazan, a sulfatului de sodiu. Acesta este o sare neutra, care nu se modifica în cazan. Din solutiile supraîncalzite, el precipita în stratul limita al apei din cazan în forma solida si dispare împreuna cu fosfatul si silicatul de sodiu. În abur, el este foarte putin solubil, astfel ca sarea care a trecut, prin antrenare, în abur, înfunda supraîncalzitorul de abur cu depuneri solide. Când au aparut primele dificultati provocate de depunerile de  $\text{SiO}_2$  în turbinele de abur, sulfatul de sodiu era considerat ca o substanta protectoare, care împiedica influenta  $\text{NaOH}$  asupra antrenarii  $\text{SiO}_2$  din cazan, daca exista raportul  $\text{SO}_4^{2-} / \text{OH}^- = 4,5/1$ , si ca o substanta care proteja cazanul împotriva fragilizarii caustice. Pentru aceasta se considera aptitudinea acestei sari de a umple interstitiile împiedicând iesirea apei din cazan si deci concentrarea hidroxidului în interstitii.

**Ionul clor ( $\text{Cl}^-$ ).** Clorurile sunt solubile în apa din cazan pâna la concentratii mari, ele nu se descompun si nici nu se depun în interstitii. În apa din cazan cantitatea lor se limiteaza totusi, *deoarece ionii  $\text{Cl}^-$  contribuie la coroziune*. Solubilitatea în abur se manifesta la presiuni mai mari de 130 at. Odata cu cresterea continutului de cloruri creste si tendinta de spumare a apei din cazan.

În cazul prezentei amoniacului în condensat si în apa din cazan, patrunderea ionilor clor în circuit (de exemplu din cauza neetanseitatii condensatorului) este periculoasa, în special la cazanele cu trecere fortata. Clorura de amoniu formata în cazan, la o alcalinitate redusa da nastere la hidroxid de amoniu si la acid clorhidric care, prin antrenare, poate ajunge în supraîncalzitor si ataca otelul austenitic.

În literatura de specialitate [5] este prezentat cazul unui cazan cu trecere fortata, de 120 at, functionind cu apa de alimentare neutra, continând  $\text{MgCl}_2$  si  $\text{NaCl}$ , care au provocat pierderi de material mai mari de  $2\mu\text{m}$  în 100 ore. Prin cresterea alcalinitatii la  $\text{pH}=9,5\dots 9,8$ , coroziunea a încetat.

**Ionii  $\text{Ca}^{2+}$  si  $\text{Mg}^{2+}$ .** Acesti ioni nu trebuie sa fie prezenti în apa din cazan. În cazul unei dedurizari imperfecte a apei de adaos se formeaza din acestia depuneri tari, daca nu sunt prezenti si ionii  $\text{PO}_4^{3-}$  sau daca acestia sunt prezenti într-o cantitate insuficienta. Depunerile se formeaza prin cresterea si întrepatrunderea cristalelor sarurilor insolubile ale celor doi cationi cu anionii  $\text{SO}_4^{2-}$  si  $\text{CO}_3^{2-}$ . Împreuna cu  $\text{SiO}_2$  ei formeaza silicatii insolubili.

Depunerile tari apar în locurile de schimb de caldura, odata cu formarea de bule de abur în stratul limita concentrat, ca reziduuri solide de saruri sub forma de inele concentrice. Prin repetarea si suprapunerea inelelor, ia nastere o depunere continua tare.

Sarurile insolubile de  $\text{Ca}^{2+}$  si  $\text{Mg}^{2+}$  sunt rele conducatoare de caldura (izolatoare termice). Conductivitatea termica a otelului este de cca. 40-50 kcal/m<sup>2</sup>.h.°C, în timp ce pentru depuneri aceasta variaza în limitele 0,1-2,0 kcal/m<sup>2</sup>.h.°C, în functie de greutatea volumica a depunerilor. Cel mai bun conductor este  $\text{CaSO}_4$ , iar cel mai rau conductor este depunerea de silicat, în special silicatul de magneziu, care este foarte poros si voluminos.

Depunerea tare înrautateste transferul termic prin peretele tevii si reduce eficacitatea termica a cazanului cu unitati de procente (2-max.3%). Din acest punct de vedere ea ar fi doar un fenomen nedorit, însa pericolul mare consta in faptul ca sub stratul de depunere peretele tevii poate fi supraîncalzit peste limita de curgere a materialului, producându-se deformarea sau ruperea lui. La temperatura corespunzatoare limitei de curgere, dispare elasticitatea materialului, adica proprietatea lui de revenire, dupa alungirea termica, la starea initiala. In cazul unei supraîncalziri repetate otelul "curge", adica se deformeaza permanent. Astfel iau nastere umflaturi pe tevilor fierbatoare, deformarea tuburilor de flacara si din aceasta cauza se pot produce explozii, în special la cazanele vechi cu un volum mare de apa. La cazanele mari, în cazul curgerii materialului, crapa tevilor fierbatoare.

Depunerile tari nu se mai formeaza în cazane daca apa de alimentare este bine tratata si daca se foloseste  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  pentru neutralizarea cantitatilor de  $\text{Ca}^{2+}$  si  $\text{Mg}^{2+}$  ramase în apa din cazan. In prezenta  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , ionii  $\text{Ca}^{2+}$  nu mai dau  $\text{CaSO}_4$  dur si  $\text{CaCO}_3$  semidur, ci se formeaza namol de fosfat bazic de calciu  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  (hidroxilapatit), iar din ionii  $\text{Mg}^{2+}$  se formeaza namol de fosfat bazic de magneziu  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ . In prezenta  $\text{SiO}_2$ , iau nastere namoluri mobile de serpentin  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

In cazul tratarii imperfecte a apei de alimentare se formeaza  $\text{CaCO}_3$  si  $\text{CaSO}_4$ , ca depuneri tari, care trebuie înlaturate (mecanic, chimic- fie cu acid clorhidric si inhibitor sau cu complexoni). Acestea pot fi înlaturate si în cursul exploatarei folosind o cantitate mai mare de fosfat trisodic. In acizi se dizolva relativ bine depunerea de carbonat. Depunerea de sulfat si de silicat, în masura în care contine  $\text{CaCO}_3$ , este dezagregata de acizi si se desprinde, *dar lipsita de  $\text{CaCO}_3$  nu se dizolva*. Pentru înlaturarea silicatilor se foloseste  $\text{HCl} + \text{NaF}$  (pâna la 10% din greutatea acidului 10%). Complexonul dizolva orice fel de depuneri.

La presiuni joase si mijlocii cationii  $\text{Ca}^{2+}$  si  $\text{Mg}^{2+}$  formeaza usor depuneri tari pe suprafetele de transfer termic în prezenta anionilor  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_2$  si depuneri moi în cazul anionilor  $\text{PO}_4^{3-}$ :

- $\text{CaSO}_4$  - sulfat de calciu, depunere tare;
- $\text{CaCO}_3$  - carbonat de calciu, depunere tare
- $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$  - dolomita, depunere tare;
- $\text{CaSiO}_3$  - silicat de calciu, depunere tare;
- $\text{MgSiO}_3$  - silicat de magneziu, depunere moale;
- $\text{Mg}(\text{OH})_2$  - hidroxid de magneziu, depunere moale, pâna la namol

$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  se formeaza în prezenta unui exces de ioni  $\text{PO}_4^{3-}$ , determinând aparitia depunerilor moi sau a namolului si numai în cazuri deosebite se formeaza depuneri tari:

- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  - fosfat de calciu, întotdeauna depunere moale sau namol;
- $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  - fosfat bazic de calciu (apatit), depunere moale
- $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  - fosfat de magneziu, depunere moale, care împreuna cu apatiutul formeaza o depunere tare
- $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$  - hidroxifosfat de magneziu, depunere moale

La un continut mare de  $Mg^{2+}$ , daca în apa de cazan exista putina silice ( $SiO_2$ ) se formeaza un precipitat de hidroxifosfat de magneziu, care adera la suprafata de încălzire si formeaza o depunere moale. Cresterea continutului de silice duce la formare de serpentin  $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , care nu adera la suprafata de încălzire si formeaza un namol usor de îndepartat. Prin urmare continuturi mari de silice necesita adaos de sare de magneziu pentru formarea namolurilor neaderente.

Ionii sulfat se pot precipita sub forma sarurilor de bariu, foarte putin solubile, prin *trecerea apei de alimentare peste un strat granular de  $BaCO_3$* , când se formeaza  $BaSO_4$  insolubil si  $CaCO_3$ , de asemenea insolubil, reducându-se prin acest procedeu atât salinitatea apei cât si pericolul formarii depunerilor de  $CaSO_4$  pe suprafetele de transfer termic.

**Ionii  $Na^+$ .** In apa dedurizata ionii  $Na^+$  sunt prezenti în cantitati echivalente cu continutul de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , eventual  $Fe^{2+}$  si  $Al^{3+}$ , în afara de  $Na^+$  continut în apa bruta. La presiuni joase si mijlocii sodiul nu este daunator, deoarece sarurile lui sunt solubile în apa din cazan.

La presiuni de 100 at si mai mari, ionii  $Na^+$  sunt, în prezenta  $SiO_2$ ,  $Fe^{2+}$  si  $Al^{3+}$ , cauza formarii de depuneri insolubile de tipul  $Na_2O \cdot R_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ :

- Akmit,  $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SiO_2$ , depunere tare;
- Analcit,  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ , depunere tare;
- Natrolit,  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$ , depunere tare;
- Noselit,  $4Na_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot SO_4$ , depunere tare;
- Pektolit,  $Na_2O \cdot 4CaO \cdot 6SiO_2$ , depunere tare

si altele analoge [17].

### 2.3 Substante dizolvate neionice.

**$SiO_2$ .** Dioxidul de siliciu este dizolvat în apele naturale în cantitati de 3-12 mg/l (în medie 10 mg/l), iar uneori pâna la 50-60 mg/l. el este dissociat numai în mica masura, în majoritate fiind in forma neionica. Cu ionii  $Ca^{2+}$  si  $Mg^{2+}$  formeaza, în cazanele de abur, la orice presiune, depuneri de silicat, cu o conductivitate termica foarte mica, greu de îndepartat. Dioxidul de siliciu ridica probleme deosebite numai la cazanele de parametri ridicati, cu supraîncalzitor, mai ales ca la presiuni de saturatie mai mari de 40 bar este antrenat prin sublimare de abur si depus în zonele reci ale utilajelor energetice (ex. pe paletele turbinelor, în statiile de reducere-racire, pe armaturi, etc.)

## 3. CARACTERISTICILE APEI DE ALIMENTARE IN CAZANELE IGNITUBULARE

Norma tehnica europeana EN 12953-10, care reglementeaza paramentrii apei din cazanele ignitubulare, prevede urmatoarele:

- **Apa de alimentare**

- |                       |                 |
|-----------------------|-----------------|
| 1. Duritate reziduala | max. 0,1 mval/l |
| 2. Valoare pH         | 7,0 - 9,5       |
| 3. Alcalinitate "m"   | max. 4 mval/l   |
| 4. Oxigen dizolvat    | max. 0,1 mg/l   |
| 5. Fier ionic         | max. 0,1 mg/l   |
| 6. Substante uleioase | max. 0,1 ppm    |

- **Apa din generator**

1. Duritate	0,1 mval/l
2. Conductivitate	max. 6000 $\mu$ S/cm
3. Alcalinitate "p"	50 – 100 mval/l
4. Exces $\text{Na}_3\text{PO}_4$	15 – 20 ppm
5. Valoare pH	9 – 11

- **Abur saturat generator**

1. Conductivitate	max. 10 $\mu$ S/cm
-------------------	--------------------

- **Condens returnat**

1. Valoare pH	min. 7
2. Conductivitate	max. 1 $\mu$ S/cm
3. Duritate, fier, cupru	lipsa

#### 4. CONTROLUL REGIMULUI CHIMIC AL GENERATORULUI DE ABUR

Nerespectarea regimului chimic, conduce la o serie de neajunsuri în funcționarea cazanului prezentate succint în tabelul de mai jos:

Nr. Crt.	MARIMEA MASURATA	EFFECTUL PRODUS	CAUZELE
1.	<b>DURITATE</b>	Aparitia depunerilor sub forma de cruste, pe parte de apa, la sistemul fierbator	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Functionare defectuasa instalatie de dedurizare</li> <li>• Impurificare condensat</li> <li>• Dozare redusa de <math>\text{Na}_3\text{PO}_4</math></li> </ul>
2.	<b>ALCALINITATE</b>	Fragilitate caustica	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH &gt; 12</li> <li>• Dozare excesiva de <math>\text{Na}_3\text{PO}_4</math> în apa de cazan</li> <li>• Descompunerea <math>\text{NaHCO}_3</math> în cazan cu cresterea valorii "p"</li> <li>• Purja continua insuficienta</li> <li>• Purjarea intermitenta prea rara</li> </ul>
3.	<b>CLORURI, SULFATI NITRATI</b>	Coroziuni, depuneri	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Purja continua insuficienta</li> <li>• Filtre cationice nespalate dupa regenerare, care scapa cloruri în efluen</li> <li>• Purjarea intermitenta prea rara</li> </ul>
4.	<b>FIER IONIC</b>	Coroziuni, depuneri	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Apa insuficient degazata</li> <li>• pH prea mic (&lt;8.3)</li> <li>• <math>\text{CO}_2</math> nedegazat</li> </ul>

5.	<b>CUPRU</b>	Coroziuni	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Impurificare condensat</li> <li>• Piese din cupru sau alama pe traseele termomecanice</li> </ul>
6.	<b>SILICE</b>	Depuneri de cruste	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Purjare insuficienta</li> </ul>
7.	<b>OXIGEN, (CO<sub>2</sub>)</b>	Coroziune	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Degazare defectuasa a apei de alimentare</li> </ul>
8.	<b>CONDUCTIVIT. MARE</b>	Depuneri de cruste	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Purjarea insuficienta a sistemului fierbator</li> </ul>

**Frecventa analizelor chimice** reglementata prin proiectul Centralei Termice si PT ISCIR C1, este de mare importanta pentru cazanul de abur, prezentandu-se in general, astfel:

- **Apa de alimentare**

- Aspect (suspensii) 8 ore
- Duritate totala 4 ore
- Alcalinitate "m" 4 ore
- PH 8 ore
- Oxigen 8 ore

- **Apa din generator**

- Alcalinitate "p" 4 ore
- Exces fosfat 8 ore
- Conductivitate 8 ore
- Reziduu fix 24 ore

- **Abur saturat**

- conductivitate 8 ore

Rezultatele analizelor chimice se consemneaza în **REGISTRUL JURNAL** al Centralei, întocmit conform PT ISCIR C1, iar pe baza analizelor se stabileste cuantumul de purja continua a cazanului conform formulei:

$$p_j \% = (S_{al} - S_{ab}) / (S_{caz.} - S_{al})$$

în care:  $S_{al}$  → salinitatea apei de alimentare  
 $S_{ab}$  → salinitatea aburului  
 $S_{caz}$  → salinitatea apei de cazan

În locul salinitatii se poate lua în calcul alt parametru (ex. continutul de cloruri), care se doreste a fi corectat prin purjare continua.

Deoarece conductivitatea se determina foarte usor cu ajutorul unui conductometru digital , stabilirea cuantumului de purjare se poate face dupa masuratorile de conductivitate ale apei



din cazan. Se acționează apoi asupra robinetului cu ac de purjă continuă Dn ½" în sensul măririi debitului sau micșorării lui având în vedere că valoarea maximă a conductivității apei din cazan este 6.000 μS/cm.

#### **4.1. Prelevarea probelor și determinări de laborator**

Prelevarea probelor se execută, utilizând un racitor adecvat pentru aducerea probei cât mai aproape de temperatura de 20°C considerată cea mai potrivită pentru efectuarea analizelor.

Racitorul de probe este un recipient cilindric prevăzut cu serpentina de răcire sau condensare. Pentru a nu apărea fenomenul de coroziune care ar impurifica apa analizată, serpentina se execută din oțel INOX sau cupru atunci când apa sau aburul nu sînt aditivat cu amoniac sau hidrazină.

Apa de răcire circulă în contracurent cu proba (de regulă de jos în sus) pentru ca transferul termic să fie cât mai eficient, iar debitul de apă de răcire cât mai mic (acesta se reglează din robinetul de intrare apă brută). Fiecare probă trebuie să curgă prin propria serpentina de răcire. Nu este indicat ca racitorul de probe să aibă o singură serpentina pentru mai multe puncte de probă.

Determinările de laborator sînt: analize chimice, măsurători fizice directe (cazul conductivității) și măsurători electrochimice bazate pe diferențe de potențial (pH și conținut de oxigen). În cazul în care există aparatură adecvată, măsurătorile se pot efectua ori de câte ori este nevoie.

Se recomandă ca analizele obligatorii (determinarea durității, a alcalinităților "p" și "m", a rezidului fix) să se efectueze la intervale impuse de PT ISCIR și proiectant al Centralei, dar în momentul în care există analizoare digitale de pH, conținut oxigen, conductivitate aceste analize se pot executa mai des, în baza rezultatelor putînd fi reglate cuantumul de purjă continuă, durata între purjarile intermitente, sau necesarul de chimicale pentru corectie pH și oxigen, ceea ce se traduce în economii de energie termică (purjarea încubă totuși o pierdere energetică)

Pentru fiecare dintre analizele ce se execută în instalația de cazan sau în Centrala Termică, sînt enumerate la finele prezentelor instrucțiuni STAS-urile necesare a fi respectate (a se vedea lista de STAS-uri de la pagina finală)

#### **4.2 Reglarea și menținerea unui regim chimic corect al generatorului de abur**

Reglarea și menținerea unui regim chimic corect pentru generator impune respectarea unor condiții și anume:

- Existența și funcționarea în bune condiții a instalației de dedurizare a apei de alimentare generator
- Existența unui degazor în centrală, pentru eliminarea gazelor dizolvate din apa de alimentare generator
- Existența unor instalații de dozare chimicale pentru corectia pH și oxigen dizolvat
- Asigurarea unui regim de purjare adecvat pentru corpul sub presiune al generatorului de abur (în concordanță cu parametrii chimici urmăriți și analizele efectuate)

- **Functionarea in bune conditiuni a instalatiei de dedurizare**

Instalatia de dedurizare este esentiala in eliminarea ionilor de calciu si magneziu prezenti in apa sub forma de saruri, acestia fiind principelele elemente care duc la formarea crustelor de piatra pe suprafetele schimbatoare de caldura ale generatorului. Pentru o functionare corecta instalatia trebuie sa:

1. Utilizeze sursa de apa pentru care au fost dimensionate filtrele ionice. Schimbarea in timp a calitatii apei brute are repercursiuni asupra parametrilor de functionare ai instalatiei (debit de lucru; capacitate de productie; timp de functionare intre doua regenerari succesive).
2. Respectarea unui nivel de regenerare corespunzator prin cantitatea si calitatea regenerantului, a timpului de stationare in filtre la regenerare si a spalarii lente a masei cationice
3. Efectuarea unei spalari rapide corecte pentru eliminarea in totalitate a clorurii de sodiu din filtre, ramanenta acesteia putind provoca coroziuni in cazan.
4. Respectarea constantei presiunii apei brute la intrarea in filtre si a presiunii minime ( 1,7 bar) care sa asigure functionarea corecta a ejectorului de saramura in faza de regenerare.
5. Asigurarea unei functionari cit mai uniforme a instalatiei de dedurozare pentru evitarea scaparilor de duritate in efluent prin efect contra-ionic ce poate apare la stationarea apei in filtre.

- **Functionarea corecta a instalatiei de degazare**

Pentru eliminarea gazelor dizolvate in apa de alimentare cazane, degazorul termo-chimic trebuie sa aiba un regim termic corespunzator, regim reglat automat de catre ansamblul regulator direct-sonda temperatura-ejector inox difuzie abur (furnitura VALSTEAM / SPIRAX). Pentru o buna functionare a instalatiei degazorului se vor respecta urmatoarele:

- Functionarea in regim continuu a instalatiei degazorului
- Introducerea condensatului recuperat in doma, debit corelat cu nivelul apei in degazor.

- **Reglarea corecta a instalatiilor de dozare reactivi chimici**

Reglarea si mentinerea unor debite corecte pentru pompele dozatoare din instalatiile de aditivare cu reactivi chimici pentru reglarea pH-ului si reducerea continutului de oxigen din apa de alimentare, conduce la economii importante de chimicale si la reducerea costurilor generale pe centrala. Acestea se pot realiza prin:

- Utilizarea unor reactivi de calitate si respectarea stricta a concentratiilor preparate pentru pompele dozatoare
- Controlul si corelarea cu analizele de laborator pentru a nu depasi consumurile de reactivi in cazul in care continutul de oxigen dizolvat este mic iar pH-ul in plaja de lucru
- Se va tine seama ca baza procesului de degazare este degazarea termica iar dozarea chimicalelor reprezinta numai corectia (finisarea) finala a procesului
- Nu se admite utilizarea chimicalelor care formeaza precipitate in degazor sau in cazanul de abur

- **Purjarea cazanului**

Reglarea și menținerea unui regim chimic corespunzător pentru cazan nu se poate realiza decât printr-un regim de purjă controlată. Purjarea are ca scop eliminarea namolului care se formează în cazan, precum și menținerea constantă a concentrației sărurilor în apă sa, în limitele precizate în prezentul material.

Prin eliminarea unei cantități controlate de apă din cazan se preîntâmpină depunerea de săruri pe suprafețele calde ale acestuia (tub focar, țevi de fum), spumarea apei și antrenarea sărurilor în abur. Purjarea cazanului se face continuu, periodic (intermitent) sau mixt (continu+periodic)

- **Purjarea continua**

Purjarea continuă reprezintă operația prin care se scade în special conținutul salin (conductivitatea) apei din generator. Datorită evaporării apei în cazan, conținutul sărurilor în apă crește continuu, deoarece aburul produs dizolvă (sau antrenează) o foarte mică cantitate din sărurile dizolvate în apă. Pentru menținerea unei concentrații prescrise de săruri în apă de generator, o parte din aceasta trebuie evacuată controlat, acest proces fiind cel de purjare. Prin apă de alimentare se introduc săruri dar concentrația lor este mult mai mică.

Cel mai mare conținut salin îl are apa în zona de vaporizare, mai precis la cca. 100 mm sub oglinda apei. Eliminarea unei cantități de apă din această zonă se face prin racordul de purjă continuă care colectează apă bogată în săruri printr-o conductă perforată orizontală continuată în exteriorul cazanului cu un robinet special de reglaj cu ac care asigură eliminarea a max. 7% din debitul nominal al cazanului. Apa eliminată se destinde în expandorul de purjă continuă, aburul rezultat fiind recuperat pentru încălzirea domei degazorului, restul apei rezultate fiind recit la max. 50°C și eliminată la canalizare.

Cuantumul purjei continue se determină pe baza analizelor de conductivitate efectuate în laboratorul chimic al centralei. Prin cuantumul purei continue se poate controla concentrația sărurilor din apă cazanului evitându-se formarea depunerilor aderente prin precipitarea sărurilor.

- **Purjarea periodica (discontinua)**

Purjarea discontinuă are rolul de a elimina depunerile de namol, slam sau săruri neaderente depuse la baza corpului cilindric al cazanului. Ea se face în timpul funcționării cazanului prin racordul dotat cu robinet cu sferă Dn 25 - 40, care se deschide complet timp de 3-5 secunde. Este recomandată manevra în deosebi atunci când se funcționează la sarcină parțială cu cazanul sau înainte de oprire, moment în care majoritatea sărurilor se depun datorită scaderii turbulentei produse de procesul de fierbere al apei. Intervalul între două seturi de purje poate fi cuprins între 30 minute și 2 ore funcție de regimul chimic al generatorului, respectiv de cantitatea de săruri existente în suspensie.

La purjarea periodică se verifică starea conductei spre expandorul de purjă discontinuă situat în interiorul Centralei. La prima deschidere a robinetului cu sferă de purjă, acesta se va deschide lent pentru umplerea conductei de purjă și încălzirea sa, închiderea robinetului făcându-se brusc. Apoi se poate deschide brusc și închide brusc.

**ATENȚIE:** Regimul de purjare al cazanului este foarte important, iar fochistul trebuie să consemneze în registrul jurnal de evidență durata, data și ora purjării. Nu se vor purja în același timp două cazane care sunt racordate la o bară comună de purjare.

În cazul în care robinetul de purjare prezintă scurgeri de apă, în cel mai scurt timp acesta va fi înlocuit sau reparat la prima oprire a cazanului deoarece neasigurarea etanșeității cazan-expandor poate duce la pierderea nivelului de apă cazan (stare de avarie cazan) și întreruperea funcționării prin protecțiile de “nivel minim”.

Această manevră poate fi executată și automat, cazanul putând fi dotat cu acest tip de robinet de purjă intermitentă, cu acționare automată, periodică în timp, programată la intervale fixe de timp.

## 5. RECOMANDARI FINALE

**Dedurizarea și degazarea apei de alimentare** prin care se elimină ionii de calciu și magneziu ce produc cruste de săruri aderente, a oxigenului și bioxidului de carbon, care favorizează fenomenele de coroziune, **dozarea reactivilor chimici pentru corectia pH-ului** prin care fierul este menținut în domeniul de pasivitate electro-chimică și **regimul de purjare**, prin care se asigură o concentrație a sărurilor din apa cazanului, sunt principalii factori care asigură un regim chimic corect al generatorului de abur cu implicații directe asupra duratei de viață a sistemului sub presiune și a costurilor de exploatare (durată între revizii-reparații; spălări chimice pentru îndepărtarea depunerilor).

Pentru creșterea fiabilității și siguranței în exploatare, a duratei de viață a cazanului și evitarea evenimentelor deosebite în exploatare, pe lângă cele expuse mai sus se recomandă:

- Asigurarea unui regim cât mai uniform al funcționării tuturor utilajelor din Centrala Termică astfel încât parametrii funcționali să atingă valori de echilibru optime, corcțiile necesare urmând a se realiza cu consumuri specifice reduse.
- Utilizarea integrală a condensului recuperat, care prin calitățile sale apropiate de cele ale aburului produs îmbunătățește atât calitatea apei de alimentare cât și regimul de lucru al degazorului.
- La pornirea de la rece, se va asigura abur cu prioritate al degazor, și numai după ce temperatura apei de alimentare a atins 95°C se va deschide calea spre ceilalți consumatori.
- Regimul de purjare continuă și periodică, dozarea reactivilor pentru corectia pH (soluție fosfat trisodic) și finisare degazare (soluție bisulfid de sodiu), se vor stabili numai în baza analizelor chimice executate în laborator. Se interzice închiderea purjei continue în timpul funcționării cazanului pe motive de economie a energiei, de altfel proiectantul Centralei luând măsuri de recuperare a aburului rezidual rezultat din purjă pentru încălzirea domei degazorului.
- Pentru perioadele de staționare îndelungată a cazanului se vor aplica măsurile prevăzute în tehnologia de spălare chimică și conservare.
- Stabilirea unui regim chimic optim de lucru în Centrală se va face în baza unor măsurători termo-chimice la principalele utilaje (cazan, degazor, instalație dedurizare apă) coroborate cu limitele minime sau maxime impuse de către legislația tehnică actuală (limite ce au fost expuse în prezenta lucrare)

**6. STANDARDE DIN SERIA “Apa si abur din instalatiile de cazane - metoda de analiza”**

1. 6996-74 Luarea probelor
2. 7313-82 Determinarea duritatii, alcalinitatii, aciditatii
3. 7556-81 Determinarea silicei
4. 7688-83 Determinarea oxigenului dizolvat
5. 7722-83 Determinarea conductivitatiei
6. 7961-79 Determinarea clorurilor
7. 8220-68 Determinarea materiilor in suspensie
8. 8286-69 Determinarea oxidabilitatii
9. 8549-70 Determinarea fosfatilor
10. 10556-76 Determinarea reziduului
11. 11197-79 Determinarea activitatii ionilor de hidrogen

Intocmit,

ing.Eugen Hristescu