



GHID DE SELECTARE A AGENȚILOR CHIMICI DESTINAȚI LEGĂRII OXIGENULUI



CHIMIA APEI DE CAZAN

PRODUSE CHIMICE DESTINATE LEGĂRII OXIGENULUI

Coroziunea datorată oxigenului poate fi combătută prin adăugarea în apa de alimentare a cazanelor de abur a unui produs chimic capabil de a lega oxigenul. În general acesta este o soluție apoasă ce se dozează alături de alte produse chimice de condiționare, fie în amonte sau, de preferat, după degazorul termic și uneori se dozează chiar în conductele de condens pentru a lega oxigenul din aceste conducte.

Cele mai utilizate materiale destinate legării oxigenului sunt sulfitul de sodiu (Na_2SO_3) și hidrazina (N_2H_4), amândouă fiind comercializate sub formă catalizată pentru a se asigura reacția cu oxigenul la temperaturi joase. Chinonele sau sărurile de cobalt sunt catalizatorii tipici. Sulfitul este cel mai ieftin produs și este utilizat sub formă catalizată pentru cazanele de joasă și medie presiune (până la 40 bar). Din reacția sulfitalui de sodiu cu oxigenul rezultă sulfatul de sodiu care contribuie însă la conținutul de săruri din apă.



Din acest motiv, la cazanele de înaltă presiune, acolo unde conținutul de săruri constituie o problemă severă, sulfitul nu mai poate fi utilizat. Doza teoretică de sulfid de sodiu, reprezentând numărul de părți de Na_2SO_3 ce sunt necesare pentru a lega o parte de O_2 se calculează în baza reacției sale cu oxigenul descrisă anterior:

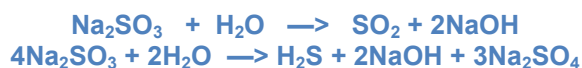
$$2 (126 \text{ g/mol } \text{Na}_2\text{SO}_3)$$

$$= 7,88 \text{ teoretic}$$

$$32 \text{ g/mol } \text{O}_2$$

În consecință 8 părți de Na_2SO_3 trebuie dozate în apa de alimentare pentru a lega o parte de oxigen. În mod uzual se menține în apa de cazan un exces de sulfid de 20 ppm.

La presiuni de peste 40 bar sulfitul se descompune în dioxid de sulf sau în hidrogen sulfurat prin reacțiile următoare :





GHID DE SELECTARE A AGENȚILOR CHIMICI DESTINAȚI LEGĂRII OXIGENULUI

Amândouă sunt gaze corozive care părăsesc cazanul alături de abur rezultând un abur și condens cu pH scăzut și reprezintă un potențial atac asupra întregii instalații de abur.

Sulfitul este eficient în legarea oxigenului dar nu este volatil și nu părăsește cazanul alături de abur, motiv pentru care nu asigură protecție în conductele de condens. Deasemenea sulfitul nu reduce hematita către magnetită și din acest motiv este ineficace în repasivizarea cazanului cu oxizii fierului existenți.

Inhibitorii de oxigen utilizați în cazanele de medie și înaltă presiune și care sunt în competiție directă cu dietilhidroxilamina DEHA, sunt hidrazina și hidrazina catalizată. Hidrazina nu produce gaze corozive la temperaturi și presiuni înalte. Ea reacționează cu oxigenul cu formare de azot în apă :



Atunci când se calculează cantitatea teoretică de hidrazină destinată legării oxigenului se obține un raport de unu la unu :

$$\frac{32 \text{ g/mol hidrazină}}{32 \text{ g/mol O}_2} = 1,0 \text{ teoretic}$$

În operare se utilizează un exces de hidrazină de 100%. În mod uzual se menține un exces de hidrazină de 1 ppm.

Hidrazina nu contribuie la conținutul de săruri din apă și în consecință purja continuă a cazanului este redusă și deasemenea cantitatea de șlam prin purja de fund este redusă. Hidrazina generează formarea stratului protector de magnetită pe suprafețele interne ale cazanului și transformă rugină (hematita) în magnetită. Menționăm faptul ca datorită participării la procesul de pasivizare a metalelor, consumul de inhibitori de oxigen care au efect pasivant este mai mare decât consumul de inhibitori care nu participă la pasivizare. Hidrazina nu trebuie considerată ca fiind fără contraindicații. Ea nu este considerată drept "volatilă" și nu părăsește cazanul împreună cu aburul pentru a lega în continuare oxigenul din sistemul de distribuție a aburului sau a pasiviza conductele de condens. În cazanele ce operează la temperatură de peste 205 °C hidrazina se poate descompune în amoniac care este volatil și antrenat în abur, în prezența oxigenului, atacă aliajele cuprului :



Un aspect foarte important este faptul că hidrazina a fost inclusă în lista OSHA și NIOSH ca un produs suspect de a fi cancerigen. Tabelul din ultima pagina prezintă informații culese din literatura de specialitate despre acțiunea sulfidului și hidrazinei. Ambele sunt produse eficiente în protecția cazanelor prin legarea oxigenului, dar condițiile optime de utilizare variază de la caz la caz.

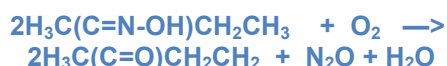
Carbohidrazida este un produs volatil ce leagă oxigenul, nu participă la conținutul de săruri din apă, reacționează rapid cu oxigenul la temperaturi și presiuni joase, și pasivizează suprafețele metalice din cazan și rețeaua de abur/condens. La temperaturi de peste 180 °C carbohidrazida se descompune în hidrazina ce leagă oxigenul, dar această descompunere nu este neapărat necesară întrucât carbohidrazida reacționează ea însuși direct cu oxigenul :



Doza teoretică necesară a lega o parte O₂ este 1,4 părți carbohidrazidă. Trebuie menționat faptul că prin reacția cu oxigenul carbohidrazida formează bioxid de carbon, gaz care prin dizolvare în condens formează acid carbonic H₂CO₃ având ca efect corozivitatea conductelor de condens. Carbohidrazida nu poate fi utilizată în industria alimentară acolo unde aburul intră în contact direct cu produsele alimentare.

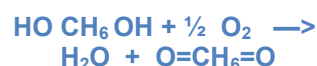
Eritorbatul este considerat de normele FDA ca un produs nepericulos (GRAS) și poate fi utilizat în industria alimentară. El realizează și pasivizarea metalelor și nu participă la conținutul de săruri din apă. Doza teoretică este de 11 părți per o parte oxigen (în forma O₂). Acidul eritorbic nu este volatil, rămâne în cazan și nu este antrenat în abur pentru a proteja la corozivitate conductele de condens.

Metiletilketoxima, sau MECO, este un produs volatil ce leagă oxigenul, prezintă și caracteristici de pasivizare a metalelor. Reacționează cu oxigenul cu formare de metil etil ketonă , acid nitric și apă :



Doza teoretică este de 5,4 părți per o parte de oxigen.

Hidrochinona, care se utilizează drept catalizator în reacția cu oxigenul a unora din inhibitorii descriși anterior, s-a dovedit a fi ea însuși eficientă în reducerea conținutului de O₂ în domeniul de 1-2 ppb. Ea reacționează cu oxigenul cu formare de benzochenonă :



și are o doză teoretică de 6,9 părți per o parte de O₂. Este extrem de reactivă cu oxigenul în cazanele de joasă presiune și este volatilă în cazanele de presiune ridicată. Nu se descompune în amoniac și în consecință nu este corozivă față de aliajele cuprului.



GHID DE SELECTARE A AGENȚILOR CHIMICI DESTINAȚI LEGĂRII OXIGENULUI

Dietilhidroxilamina, sau DEHA, este un inhibitor de oxigen volatil cu efect de pasivizare a metalelor care reacționează cu oxigenul cu formare de acetat, azot și apă :



În teorie, 1,24 părți de DEHA reacționează cu o parte oxigen, dar în exploatare o doză de 3 : 1 DEHA per O₂ este recomandată. Pentru toți inhibitorii este general valabilă practica de multiplicare (cu un factor de până la 10) a cerințelor de legare a oxigenului față de necesarul teoretic rezultat prin calcul.

DEHA are și alte avantaje față de inhibitorii de oxigen menționați anterior. Are o volatilitate și capacitate de pasivare a metalelor mai mare decât a sulfitului, hidrazinei și eritorbatului, și este mult mai sigură decât hidrazina. Este nevoie de mai puțină DEHA decât eritorbat și MEKO în considerente teoretice. Oferă avantaje toxicologice față de carbohidrazidă în sensul că nu generează hidrazină prin utilizare. Față de ceilalți inhibitori catalizați sau ne-catalizați DEHA arată o reactivitate excelentă cu oxigenul. Comparativ cu inhibitorii utilizați pentru cazanele de medie și înaltă presiune, DEHA are cel mai ridicat nivel de reactivitate cu oxigenul (vezi grafice). La o temperatură de 21 °C și pH 8,5 DEHA reduce conținutul de oxigen dizolvat de la 9 ppm la 4 ppm în decurs de 10 minute în timp ce pentru carbohidrazidă, hidrazina catalizată și eritorbat, nivelul de oxigen dizolvat rămâne peste 7ppm. După 30 minute nivelul de oxigen pentru DEHA este sub 1 ppm comparativ cu nivelele apropiate de 6 ppm pentru ceilalți inhibitori. La pH 11 DEHA catalizat se compară ca nivel de reactivitate cu sulfitul catalizat. În ambele cazuri DEHA a fost catalizată cu hidrochinonă.

Cu privire la produsele reziduale datorate descompunerii termice sau oxidative, DEHA generează amină, acetaldehidă, acetal-doximă și acid acetic, ultimul putând fi coroziv datorită pH-ului redus și în plus participă la depunerile de acetat de sodiu și calciu. Toți ceilalți inhibitori incluzând eritorbatul, MEKO și hidrochinona se descompun deasemenea în acizi organici cu efect negativ în cazan și în rețeaua de abur. Carbohidrazida produce CO₂ în reacția sa cu oxigenul necesitând precauții suplimentare legate de corозиunea cauzată de pH-ul redus (acid carbonic) în conductele de condens.

În principal DEHA reprezintă un înlocuitor al hidrazinei în cazanele de medie și înaltă presiune. În cazul înlocuirii hidrazinei, în prima fază, este necesar un nivel mai ridicat de DEHA pentru a se pasiviza conductele de abur / condens. După ce s-a realizat pasivizarea, un raport de 3 părți DEHA per o parte oxigen corespunde unui raport de înlocuire a hidrazinei de 1,5.

Galo-taninul cu structura moleculară C₇₆H₅₂O₄₆ a câștigat popularitate într-un larg spectru industrial în special în industria farmaceutică și industria berii întrucât galo-taninul a demonstrat funcții superioare atât în legarea oxigenului cât mai ales în capacitatea sa de pasivizare a metalelor. Timpul de reacție a galo-taninului este dependent atât de caracterul alcalin al apei cât și de temperatură, fiind cu atât mai scurt cu cât temperatura este mai mare. Acesta este motivul pentru care galo-taninul este utilizat în condiționarea apei de alimentare a cazanelor de abur dar și în sistemele de termoficare.

Doza teoretică este : 5,4 părți tanin la 1 parte oxigen.



Datorită acțiunii sale duble : leagă oxigenul și pasivizează oțelul, galo-taninul în combinație cu alți agenți de alcalinizare, se utilizează ca produs de condiționare a apei de cazan. Galo-Taninul nu are nici o influență asupra conținutului de săruri dizolvate în apa din cazan (TDS) și implicit asupra gradului de purjare.

Fiind testat cu efecte pozitive în tratarea apei la cazanele de abur din industria farmaceutică și alimentară, este de așteptat ca utilizarea galo-taninului să se extindă pe termen lung și la cazanele de abur din alte industrii. Din punct de vedere ecologic galo-taninul este ideal. Deși prezintă o multitudine de avantaje, totuși, utilizarea galo-taninului pe scară largă drept inhibitor de oxigen a fost limitată de costul ridicat al materiilor prime și a cerințelor în creștere de tanin în alte domenii de utilizare industrială.

HYDRO-TAN 10®

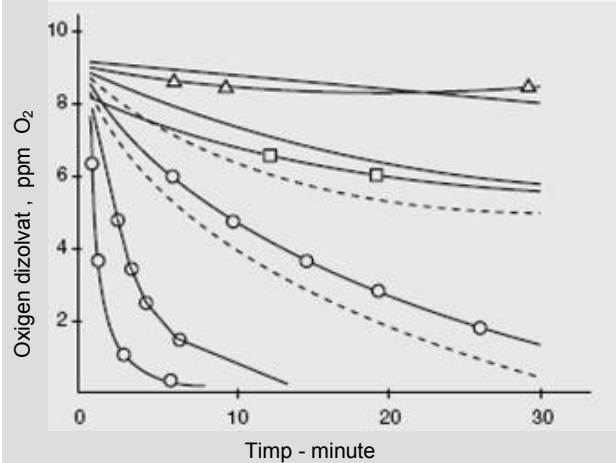
HYDRO-TAN 10 se utilizează pentru condiționarea chimică a apei de alimentare a cazanelor de abur care lucrează la presiuni cuprinse între 30 și 50 bar, în scopul protejării cazanelor la corозиune și depuneri. În plus, aminele protejează conductele de condens împotriva atacului acid.

HYDRO-TAN 10 este o soluție lichidă de tanat de sodiu (TANIN) și dietilhidroxilamină DEHA. Produsul mai conține hidroxid de sodiu și fosfat trisodic.

HYDRO-TAN 10 are o densitate de 1,10 kg / litru, iar valoarea pH-ului în soluție 10% este 13,5. Produsul este solubil în apă în orice diluție.



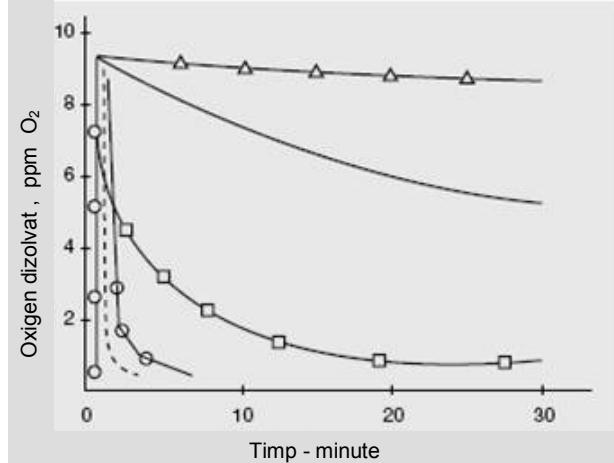
Viteza de reacție a inhibitorilor de oxigen la 21 °C și pH = 8,5



Varianta catalizată este prezentată în curbele abrupte

- ▲-▲-▲ Carbohidrazidă
- Hidrazina
- Acid eritorbic
- - - DEHA
- Sulfit
- ⊖-⊖-⊖ Galo-Tanin

Viteza de reacție a inhibitorilor de oxigen la 21 °C și pH = 11



Hidrazina, sulfitul și DEHA — toate catalizate

- ▲-▲-▲ Carbohidrazidă
- Hidrazina
- Acid eritorbic
- - - DEHA
- Sulfit
- ⊖-⊖-⊖ Galo-Tanin

Denumire	Structură	Volatilitate ca VLDR	Efect de pasivizare	Participă la conținutul de săruri	Toxicitate	Doza teoretică părți per părți O ₂
Sulfit catalizat		non-volatil	NU	DA		7,9
Hidrazină catalizată		0,08	DA	NU	Suspect cancerigen	1
Carbohidrazidă	<chem>N2C(=O)NNH2</chem>	volatil	DA	NU		1,4
Eritorbat	<chem>O=C(O)C(O)C(O)O</chem>	non-volatil	DA	NU	G.R.A.S.	11
MEKO	<chem>CC(C)C(=O)N</chem>	volatil	DA	NU		5,4
Hidrochinonă	<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	volatil	DA	NU		6,9
DEHA inclus în HYDRO-TAN 10®	<chem>CC(C)C(=O)N</chem>	1,26	DA	NU	Relativ non toxic	1,2
Galo-Tanin inclus în HYDRO-TAN 10®	<chem>O=C(O)c1ccc(O)c(O)c1</chem>	non-volatil	DA	NU	G.R.A.S.	5,4

©HYDRO-X International A/S. Toate drepturile de autor rezervate

HYDRO-X nu a efectuat o completă evaluare a condițiilor dumneavoastră actuale de operare sau propuse a fi aplicate în viitor. Nu trebuie să vă bazați numai pe informațiile și / sau recomandările menționate în acest material, ci mai degrabă ar trebui să efectuați propria dumneavoastră evaluare și analiză a modului de operare actual sau nou propus. HYDRO-X declină orice responsabilitate pentru evenimentele care pot apărea datorită eșecului de a pune în aplicare recomandările stabilite aici. De asemenea, HYDRO-X declină orice responsabilitate pentru orice eveniment care rezultă din decizia dvs. de a modifica sau neglija oricare din recomandările enunțate în acest material. HYDRO-X nu răspunde și nu garantează că punerea în aplicare a oricăreia din recomandările enunțate în prezentul document este în conformitate cu legislația sau regulamentele federale, de stat sau locale.

HydroX