

Degazarea termică

În apa rece conținutul de oxigen dizolvat variază între 8 la 10 ppm. Solubilitatea acestuia scade pe măsură ce temperatura crește. La 80 °C conținutul se reduce la 3 ppm. Teoretic, odată ajunși la punctul de fierbere (100 °C) oxigenul este complet eliberat din apă. Practic însă, un degazor bun care lucrează la 104 °C, furnizează cazanului apă cu un conținut rezidual de oxigen de 0,05 ppm.

Degazarea chimică

Desigur produsele chimice de legare a oxigenului pot fi utilizate și în absența degazării termice dar consumurile de chimicale vor fi economic inacceptabil de mari. A contracara chimic 3 ppm O₂ (apă 80 °C) necesită mult mai multe chimicale decât a contracara 0,05 ppm O₂. În consecință degazarea termică nu poate fi substituită atât din considerente economice cât și tehnice, apa de alimentare necesitănd oricum a fi încălzită. Degazarea chimică trebuie privită ca o completare a degazării termice prin finisarea apei cu agenți chimici de legare a oxigenului rezidual.



Hydro-X în prevenirea coroziunii cazanelor

Coroziunea instalațiilor, pe suprafețele aflate în contact cu apa, este o problemă majoră ce cauzează deteriorări care duc la opriri accidentale cu pierderi de producție, necesitând reparații și în consecință, aduce pierderi financiare an de an. Coroziunea este cauzată de prezența în apă a oxigenului sau a bioxidului de carbon. Oxigenul este responsabil, în principal, de coroziunea suprafețelor cazanului și în mai mică măsură de coroziunea conductelor de abur și condens unde bioxidul de carbon este principalul vinovat. Pentru a contracara acțiunea corozivă a acestor două gaze, apa trebuie degazată atât termic cât și condiționată chimic prin agenți de legare a oxigenului și neutralizare a bioxidului de carbon. Prezenta publicație descrie mecanismul coroziunii dată de oxigen și prezintă **taninul** și **dietilhidroxilamina DEHA**, inhibitori organici incluși în compoziția produselor de tratare Hydro-X.

Acești inhibitori se adresează în principal coroziunii datorate oxigenului. Prevenirea acțiunii corozive a bioxidului de carbon în conductele de abur și condens prin utilizarea DEHA fiind abordată detaliat în publicația A03. Trebuie menționat dease-

menea că protecția la coroziune nu este realizată doar de inhibitori ci și de ceilalți componente din produsele Hydro-X, cum ar fi : NaOH care alcalinizează apa protejând instalațiile premergătoare cazanului, lignina și taninul ambele implicate alături de fosfatul trisodic în protecția la

fragilitatea caustică. Nu trebuie neglijate nici produsele antiscalante întrucât coroziunea este favorizată sub depunerile de piatră. Procesul de prevenire a coroziunii trebuie deci privit global. În prezentul material insistăm însă asupra taninului și DEHA acestea fiind direct legate de contracararea oxigenului.



Coroziune locală severă datorată oxigenului

“Pitting”

Coroziunea datorată oxigenului este un proces electrochimic similar cu cel ce se desfășoară într-o baterie electrică. Fierul se dizolvă la anod $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$ eliberând electroni care sunt consumați de oxigen la catod după reacția prezentată alăturat. Pe suprafețe se formează mii de astfel de baterii care conduc la o coroziune sub formă de “ciupituri” în metal acoperite în mod uzual de tuberculi de oxid de fier. Acest tip de coroziune locală denumită “pitting” este cea mai severă formă de coroziune și este asociată cu lipsa de control asupra concentrației de oxigen dizolvat în apă. Datorită atacului local, metalul este străpuns rapid iar căderea instalațiilor are loc chiar și atunci când rata de coroziune globală este redusă. Mai mult, procesul odată început, este dificil de oprit.

Magnetita

În absența oxigenului, în mediu puternic alcalin și în condiții de temperatură ridicată, hidroxidul de fier $Fe(OH)_2$ se transformă în mod natural în oxid fero-feric denumit magnetită Fe_3O_4 . Magnetita poate fi formată și ca urmare a efectului de pasivizare al DEHA sau hidrazinei, descris în acest material. Magnetita acoperă suprafața metalului sub forma unui strat dens cu efect protector la atacul apei și oxigenului. Pentru a păstra magnetita, mediul trebuie menținut alcalin și lipsit de oxigen liber, întrucât acesta va converti magnetita în hematit Fe_2O_3 care este poros.

Pitting rezultat în urma atacului oxigenului



Datorită geometriei lor spațiale, moleculele de apă sunt polarizate electric și caută să extragă în soluție ionii de Fe^{++} aflați pe suprafața de contact cu apa. Pentru fiecare ion de Fe^{++} extras rămân în metal doi electroni liberi ($2e^-$). Se formează o barieră de potențial care nu permite trecerea în soluție a ionilor de Fe^{++} . Se ajunge la echilibru și procesul se oprește. Nu are loc coroziunea. Dacă însă în apă există oxigen

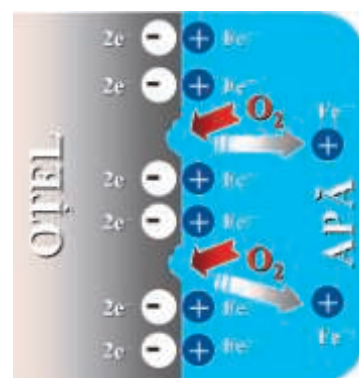
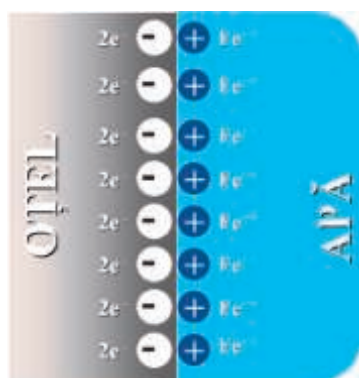
Mecanismul coroziunii datorate oxigenului

Coroziunea este un proces electrochimic generat și întreținut de prezența oxigenului dizolvat în apă

liber, acesta fiind avid de electroni, extrage electronii aflați în metal formând ionul hidroxil OH^- .



Se pierde sarcina negativă care să mențină ionii de Fe^{++} în structura metalică. Aceștia pot fi acum extrași în soluție de moleculele polarizate de apă. Se declanșează coroziunea oțelului.



DEHA - acțiunea de legare a oxigenului

Dietilhidroxilamina, sau DEHA, este un inhibitor de oxigen volatil care are și efect de pasivizare a metalelor. Procesul de legare a oxigenului este complex implicând mai multe reacții care pot fi sintetizate în următoarea formulă :



În teorie 1,24 părți DEHA reacționează cu o parte oxigen, dar în exploatare o doză de 3/1 DEHA per O_2 este recomandată. Acidul acetic rezultat în urma reacției este neutralizat de alcalinitatea apei ($NaOH$) din cazan, fiind ulterior eliminat prin purjare

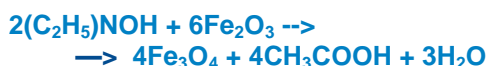
sub formă de acetat de sodiu. Cum cantitatea de oxigen din cazan este foarte mică rezultă că se formează o cantitate insignifiantă de acid acetic.

Viteza reacției cu oxigenul crește cu : temperatura, valoarea pH-ului și prezența de catalizatori.

DEHA este un compus foarte volatil și va fi distribuit în conductele de abur și condens continuându-și efectul de inhibare a coroziunii de oxigen plus pasivizare și în această parte a instalației de abur. În faza volatilă, în circuitele de abur și condens, DEHA se comportă ca o amină și contribuie la neutralizarea condensului acid.

DEHA - efectul de pasivizare

Termenul de "pasivizare" descrie procesul prin care se formează pe suprafețele de metal un film protector la coroziune. În cazul oțelului stratul protector este magnetita având o culoare neagră. Oțelul în contact cu apa începe să corodeze formând rugina Fe_2O_3 (hematitul) în care ionul de fier se află sub forma Fe^{3+} . DEHA reduce Fe^{3+} la Fe^{2+} cu formare de magnetită Fe_3O_4 după următoarea reacție :



Reacția are loc înainte ca oxidul de fier să fie detașat de suprafața metalică.

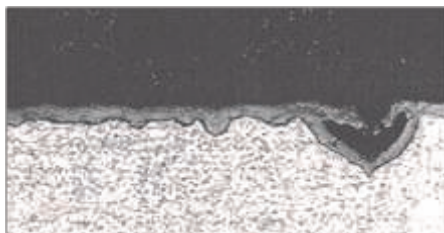
Taninul

Galo-taninul cu structura moleculară $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ 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 . Taninul reacționează cu oxigenul astfel :



Stratul de magnetită astfel format reprezintă o barieră deosebit de eficientă în calea atacului coroziv și trebuie asigurate condiții pentru a menține calitatea și durabilitatea acestuia.

În concluzie... dacă avem un inhibitor de oxigen care realizează și pasivizarea suprafețelor... atunci cu atât mai bine !



Imagine microscopică - Strat de magnetită

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.

Taninul

Diferenții componenți ai taninului sunt utilizați în tratarea apei la cazane de mai bine de 100 de ani. Primul patent pentru prevenirea "Încrustărilor la Cazanele de Abur" este datat 30 noiembrie 1874 și aparține firmei Houseman Ltd.

Testele experimentale au demonstrat că viteza reacției cu oxigenul depinde de valoarea pH - ului și temperatură. La un pH de 10 – 11 și la temperatura de 20 °C reacția se desfășoară în procent de 99% într-un interval de timp de 2 la 6 minute.

Viteza reacției se dublează la fiecare 10 °C de creștere a temperaturii astfel încât la temperatura de 120 °C reacția se desfășoară complet în 4 la 12 secunde.

Taninul pasivizează suprafețele

Taninul în mediu alcalin reacționează cu ionii de Fe^{3+} și formează tanatul de fier care este insolubil și se depune pe țevile cazanelor sub forma unei cruste de câțiva microni formându-se astfel o barieră deosebit de eficientă în calea oxigenului. Se realizează totodată și protecția la fragilitatea caustică prin "astuparea" fisurilor în stratul de magnetită.

Taninul ca antiscalant

Taninul nu este doar un inhibitor al oxigenului. El acționează și în prevenirea depunerilor fiind un deformator de cristalizare și dispersant.

Avantajele utilizării DEHA și taninului față de sulfatul de sodiu

1. Purjare redusă

Fiind compuși organici, DEHA și taninul nu participă la conținutul de săruri din apă și în consecință nu afectează negativ gradul de purjare. Dezavantajul major al sulfatului constă în creșterea conținutului de săruri dizolvate, fapt care mărește gradul de purjare cu pierderile energetice aferente.

3. Protecția conductelor de condens

DEHA fiind volatilă leagă oxigenul și pasivizează conductele de abur și condens în timp ce sulfatul fiind nevolatil, leagă oxigenul doar în cazan.

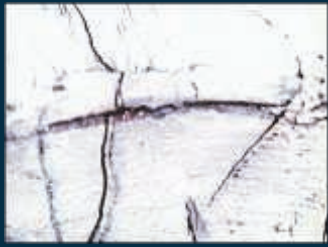


2. Pasivizarea suprafețelor

DEHA transformă hematitul (Fe_2O_3) în magnetită (Fe_3O_4) pasivizând suprafețele. Taninul are deosebit de eficientă efect pasivizant. Sulfatul nu are nici un efect de pasivizare.

4. Produse secundare nepericuloase

Compușii de reacție ai DEHA și taninului nu sunt periculoși în timp ce sulfatul, la temperaturi ridicate se descompune în dioxid de sulf și sulfat de sodiu ambele conducând la un atac coroziv.



Lignina

Este prezentă în toate produsele Hydro-X. Alături de contracararea fragilității caustice, lignina are și un puternic efect antiscalant fiind un deformator de cristalizare. În plus poate îndepărta piatra existentă în zonele ce prezintă gradient termic.

Fragilitatea caustică

Apa din cazan este alcalină datorită prezenței sodiei caustice NaOH generate prin descompunerea termică a bicarbonatului NaHCO_3 format în cursul procesului de dedurizare. Această apă alcalină poate pătrunde prin efect capilar în interiorul fisurilor fine ce sunt generate de tensiunile termo-mecanice în special în zona îmbinărilor sau cusăturilor sudate. În interiorul fisurilor apa se evaporă iar soda rămasă se concentrează în timp până la separarea din soluție, atacând materialul prin dizolvarea fierului sub formă de ferat de sodiu. Oxizii de fier formați și hidrogenul degajat creează eforturi interioare de rupere intense, contribuind la lărgirea, adâncirea și întinderea fisurilor. Acest atac cauzează fragilizarea materialului de unde și denumirea de fragilitate caustică.

Fragilizarea oțelului începe numai la atin-

gerea unor concentrații foarte mari de peste 100000 ppm NaOH. Este evident faptul că alcalinitatea apei din cazan aflată în limitele de 100 – 400 ppm NaOH nu poate cauza acest tip de coroziune întrucât concentrația de sodă este de 1000 – 250 de ori mai mică decât cea necesară atacului alcalin. Fragilitatea caustică apare numai în fisurile create de tensiuni ce depășesc elasticitatea materialului. Acest tip de coroziune a constituit o problemă majoră la cazanele vechi cu îmbinări nituite. În prezent datorită tehnologiilor moderne de execuție a cazanelor, acest tip de coroziune apare rar. Contracararea se realizează cu **tanin** și **lignină** ambele acoperind prin pasivizare fisurile împiedicând soda să ajungă la metal. Fosfatul trisodic are deasemenea un efect pozitiv.

Tratarea Apei - Publicația Nr: A02



HYDRO-X

Este produsul nostru clasic conținând toți compușii organici și anorganici, nevolatili ce caracterizează procedeul Hydro-X. Prin utilizare, se generează abur pur 100%. Drept pentru care este certificat pentru industria alimentară.



HYDRO-TAN10

Produsele din această gamă sunt disponibile cu un conținut variat de tanin. Conțin DEHA care este un inhibitor de oxigen ce realizează și pasivizarea suprafețelor. DEHA este un compus volatil cu efect de alcalinizare a condensului.



HYDRO-X E10 SUPER

Este un derivat al Hydro-X. Are aceeași compoziție dar cu un conținut mai ridicat de tanin și un aport mai redus de NaOH. Se utilizează acolo unde concentrația de oxigen rezidual este ridicată. Nu conține compuși volatili.



HYDRO-CLEAN

Această gamă conține antisclanți și biocide. Este destinată protecției membranelor din instalațiile de osmoză inversă față de înfundarea cu depuneri cristaline sau acumulării de biomasă.



S.C. HYDRO-X S.R.L.

Brașov

Str. Dealul Spirii Nr 7E - 500118

Tel : 0268 513050

Fax : 0268 513157

e-mail : office@hydro-x.ro

www.hydro-x.ro

© S.C. HYDRO-X S.R.L.. Toate drepturile de autor rezervate

S.C. HYDRO-X S.R.L. 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 analiza a modului de operare actual sau nou propus. S.C. HYDRO-X S.R.L. declină orice responsabilitate pentru evenimentele care pot apărea datorită eșecului de a pune în aplicare recomandările stabilite aici. Deasemenea S.C. HYDRO-X S.R.L. declină orice responsabilitate pentru orice eveniment care rezultă din decizia dvs. de a modifica sau neglija oricare din recomandările enunțate în acest material. S.C. HYDRO-X S.R.L. nu răspunde și nu garantează că punerea în aplicare a oricăreia din recomandările enunțate în prezentul document este în conformitate cu legislația din România.