

Katarzyna Ignatowicz

## Uzdatnianie wody kotłowej z zastosowaniem Kotaminy C

Rzeczony nowoczesnej energetyki jest nierozłącznie związany z technologią przygotowania wody dodatkowej do kotłów oraz korygowaniem składu wody w obiegach ciepłych i chłodzących. Znaczenie zagadnień wodnych i towarzyszących im procesów fizyczno-chemicznych szczególnie wyraźnie odczuwa się przy projektowaniu i eksploatacji bloków energetycznych na tzw. wysokie parametry. Jakość wody decyduje nie tylko o wskaźnikach ekonomicznych produkcji energii, lecz również wpływa w istotnym stopniu na pewność ruchową i trwałość urządzeń ciepłych. Chociaż przez stosowanie demineralizacji wody na jonitach obecnie uzyskuje się bardzo wysoką jakość wody dodatkowej, to jednak nie udało się dotychczas w pełni zapobiec niszczeniu metalowych elementów kotłów i obiegu zasilającego wskutek oddziaływania wody. Stal węglowa, z jakiej buduje się kotły, w warunkach panujących w obiegu wodno-parowym jest tworzywem o znacznej aktywności chemicznej. Elementy wykonane z tej stali mogą jednak wykazywać trwałość sięgającą dziesiątków lat dzięki tworzeniu na powierzchni warstwy ochronnej. Szybki postęp korozji danego elementu związany jest zawsze z niszczeniem warstwy ochronnej znajdującej się w równowadze dynamicznej z otaczającym ją środowiskiem. Jeżeli równowaga ta jest zachowana, to szybkość ubywania warstwy ochronnej równa jest szybkości jej przyrostu [1–3].

Należy podkreślić, że przy obecnym stanie techniki obserwuje się duży postęp w dziedzinie metod korygowania składu wody. Ponieważ dotychczas stosowane środki korygujące skład wody, pomimo działania pożądanego, wykazywały również działanie niepożądane, dlatego Instytut Ciepkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” w Kędzierzynie-Koźlu opracował nowy środek na bazie amin pod nazwą Kotamina C.

W niniejszej pracy omówiono wyniki zastosowania korekty składu wody i pary w obiegu wodno-parowym wysokopięnych walczkowych kotłów parowych w Elektrociepłowni Białystok. Porównano wskaźniki jakości wody i pary uzyskane przy korekcie fosforanowo-hydrazynowej, prowadzonej od września 1996 r. do kwietnia 1997 r., oraz przy korekcie kotaminowej, prowadzonej od września 2002 r. do kwietnia 2003 r. Przedstawiono także porównanie składu jakościowego i ilościowego osadów na powierzchni rur pobranych przed i po zastosowaniu Kotaminy C.

### Materiały i metody badawcze

Badania przeprowadzono w dwóch etapach:

- dawkowanie fosforanu sodu i hydrazyny,
- dawkowanie Kotaminy C.

Właściwości substancji zastosowanych do korekty składu wody były następujące:

– fosforan sodu ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ): biała lub lekko kremowa substancja krystaliczna, dobrze rozpuszczalna w wodzie, dająca roztwory o odczynie silnie zasadowym; zawartość  $\text{P}_2\text{O}_5$  około 17÷18% [2],

– wodzian hydrazyny: bezbarwna ciecz o gęstości  $1,027 \text{ kg/dm}^3$  i  $\text{pH} \approx 9,0$ , zawierająca 25,0%  $\text{N}_2\text{H}_4$ ; ma działanie silnie żrące, a jej opary w większych stężeniach są toksyczne i tworzą z powietrzem mieszaninę wybuchową [2],

– Kotamina C: ciecz o gęstości  $0,94 \text{ kg/dm}^3$  i  $\text{pH} \geq 11$ ; lepkość  $80 \text{ }^\circ\text{E}$ , temperatura krzepnięcia  $-8,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura wrzenia  $102 \text{ }^\circ\text{C}$ ; preparat niepalny, o klasie niebezpieczeństwa 6,1, zaliczony do V grupy toksyczności [4].

Oznaczenia analityczne przeprowadzono raz w tygodniu, podczas których w pobranych próbkach (woda zasilająca, kondensat turbinowy, woda kotłowa, para nasycona i para przegrzana) oznaczono zasadowość ogólną i wobec fenoloftaleiny, twardość ogólną, utlenialność, przewodność właściwą, pH, a także zawartość żelaza ogólnego, krzemionki, Kotaminy C,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , Cu i  $\text{NH}_3$ . Wszystkie oznaczenia wykonano w dniu poboru próbek, zgodnie z obowiązującą metodyką badawczą [1,5,6]. Dokonano również oceny składu ilościowego i jakościowego osadu pobranego z powierzchni wewnętrznych rur ekranowych kotła.

W Elektrociepłowni Białystok zainstalowane są cztery kotły parowe, dwa typu OP-230 i dwa typu OP-140, przy czym oba kotły OP-140 współpracują z jedną turbiną o mocy 63 MW tworząc blok I, a każdy z kotłów OP-230 współpracuje z turbinami o mocy 55 MW, tworząc odpowiednio bloki II i III. Badania przeprowadzono na bloku II w dwóch etapach, a analizy wykonywano raz w tygodniu w laboratorium własnym zakładu. Podstawowe parametry pracy bloku II były następujące:

- wydajność: 230 t/h,
- ciśnienie pary świeżej: 14,0 MPa,
- temperatura pary wylotowej:  $540 \text{ }^\circ\text{C}$ ,
- temperatura wody zasilającej:  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Kocioł OP-230 zaliczany jest do kotłów wysokopięnych, walczkowych, z naturalną cyrkulacją i wymaga stosowania wody zasilającej o wysokiej czystości, a jednocześnie pozostałe wody i pary muszą spełniać wymogi dla kotłów o nadciśnieniu powyżej 4 MPa. Wodę dodatkową stanowi woda ze studni głębinowej, uzdatniona na jonitach, o następujących wskaźnikach:

- zasadowość wobec fenoloftaleiny:  $0 \text{ val/m}^3$ ,
- zasadowość ogólna:  $0,05 \text{ val/m}^3$ ,
- twardość ogólna:  $0 \text{ val/m}^3$ ,
- krzemionka:  $0 \text{ gSiO}_2/\text{m}^3$ ,

- żelazo ogólne: 0 gFe/m<sup>3</sup>,
- przewodność właściwa: 0,1 μS/cm (w przepływie),
- pH=6,04.

Ponieważ taka woda, zawierająca znikome ilości soli mineralnych, nie korygowana we właściwy sposób jest silnie agresywna w stosunku do stali kotłowych, dlatego aby w całym obiegu zapewnić odpowiednie właściwości, stosuje się korektę czynnika obiegowego. Do czerwca 1997 r. w EC Białystok na bloku II była stosowana korekta fosforanowo-hydrazynowa. Na każdym z bloków do tego celu było przeznaczony oddzielny pomieszczenie, w którym były dwa zbiorniki do przygotowania roztworu roboczego. W jednym ze zbiorników wodzian hydrazyny był rozcieńczany ze stężenia 25% do 0,2%, natomiast w drugim zbiorniku ze stałego fosforanu sodu przygotowywano roztwór o stężeniu 5%. Z tak przygotowanych roztworów pobierano próbki w celu sprawdzenia stężeń. Następnie pompkami tłokowymi roztwór hydrazyny były podawany do rurociągu wody zasilającej, a roztwór fosforanu sodu bezpośrednio do walczaka kotła.

W listopadzie 1996 r. pobrano wycinki rur z parownika i przegrzewacza pary kotła parowego bloku II w celu oceny stanu osadów wewnętrznych oraz stopnia uszkodzenia struktury wewnętrznej rur. Badania wykazały, iż zawartość osadów, przypadająca na 1 m<sup>2</sup> powierzchni rurki, znacznie przekraczała wartość dopuszczalną 400 g/m<sup>2</sup> (tab. 1).

Tabela 1. Skład osadów z powierzchni wewnętrznych rur ekranowych kotła OP-230

Wskaźnik % sm.	Metoda korekty	
	fosforanowo-hydrazynowa	kotaminowa
Żelazo (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	37,5	93,5
Mangan (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	2,1	–
Cynk (ZnO)	4,4	–
Miedź (Cu)	4,9	1,1
Wapń (CaO)	15,8	1,5
Magnez (MgO)	8,4	0,5
Sód (Na <sub>2</sub> O)	0,2	–
Krzemionka (SiO <sub>2</sub> )	0,4	0,5
Fosforany (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	20,6	1,4
Siarczany (SO <sub>3</sub> )	–	0,1
Zawartość osadu, g/m <sup>2</sup>	661	511

Mając na uwadze, iż na rynku pojawił się nowy środek do korekty składu wody i znając doświadczenia innych elektrowni o jego skuteczności, podjęto decyzję o zmianie sposobu korekty na kotaminową. W czerwcu 1997 r. uruchomiono dawkowanie Kotaminy C na bloku II. W początkowym okresie Kotamina C była dawkowana pompami NDA z wykorzystaniem układu do dawkowania hydrazyny. W 1998 r. uruchomiono dawkowanie Kotaminy C, proporcjonalnie do ilości wody uzupełniającej.

## Wyniki i dyskusja

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono (tab. 2 i 3), że przy zastosowaniu korekty kotaminowej pH wody zasilającej i kotłowej było stabilniejsze i zawierało się w dopuszczalnych granicach. Przy korekcie fosforanowo-hydrazynowej pH tych wód nie było stabilne i często wartości graniczne były przekraczane (dolne i górne).

W badanym okresie wartość pH wody zasilającej przy korekcie kotaminowej wynosiła średnio 8,6, a przy korekcie fosforanowo-hydrazynowej 9,09, natomiast w wodzie kotłowej średnia wartość pH przy korekcie kotaminowej wynosiła 8,82, natomiast przy korekcie fosforanowo-hydrazynowej 9,29. Biorąc pod uwagę przedziały graniczne, w jakich powinno się zawierać pH (woda zasilająca 7,8+9,2, kotłowa 8,5+9,5) stwierdzono, iż przy korekcie fosforanowo-hydrazynowej pH oscylowało wokół górnej wartości.

Zawartość żelaza ogólnego w całym obiegu wodnym uległa znacznemu zmniejszeniu. Spadek ten świadczył o dobrych właściwościach antykorozyjnych i słuszności zastosowania Kotaminy C, chociaż przy korekcie fosforanowo-hydrazynowej wartość graniczna (0,02 gFe/m<sup>3</sup>) nie była przekraczana w wodzie zasilającej, kotłowej, kondensacie turbinowym, parze nasyconej i przegrzanej.

Przewodność wody kotłowej przy korekcie kotaminowej obniżyła się pięciokrotnie. Obecnie wartości te oscylują w przedziale 1+8 μS/cm, podczas gdy przy korekcie fosforanowo-hydrazynowej zawierały się w przedziale 10+50 μS/cm. Zmniejszenie przewodności wody jest korzystne dla całego obiegu wodno-parowego, gdyż nie trzeba odsalać kotła, a to pozwala na zaoszczędzenie wody dodatkowej.

Średnia zawartość amoniaku w badanym okresie przy korekcie kotaminowej w całym obiegu wody nie przekraczała wartości dopuszczalnej, tj. 0,5 gNH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. W wodzie zasilającej wyniosła 0,35 gNH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, w kondensacie turbinowym 0,32 gNH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, w wodzie kotłowej 0,22 gNH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>, w parze nasyconej 0,3 gNH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> i w parze przegrzanej 0,32 gNH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. Z uwagi na brak danych, nie można porównać tych wartości z odpowiednimi wartościami przy korekcie fosforanowo-hydrazynowej.

Średnia zawartość miedzi w wodzie zasilającej wyniosła 0,0052 gCu/m<sup>3</sup>, w kondensacie turbinowym – 0,0074 gCu/m<sup>3</sup>, w wodzie kotłowej – 0,0068 gCu/m<sup>3</sup>, w parze nasyconej – 0,0004 gCu/m<sup>3</sup> i w parze przegrzanej – 0,0004 gCu/m<sup>3</sup>. Ponieważ dopuszczalna zawartość miedzi w wodzie i parze wynosi 0,005 gCu/m<sup>3</sup>, z powyższych danych wynika, iż tylko w parach nie stwierdzono przekroczeń.

## Wnioski

♦ Badania przeprowadzone w Elektrowni Białystok wykazały, że w wyniku trzech lat stosowania Kotaminy C uległy poprawie wskaźniki czynnika obiegowego w całym układzie wodno-parowym. Dzięki zastosowaniu automatycznego sterowania układem dawkowania Kotaminy C możliwe było utrzymanie właściwej zawartości preparatu w wodzie kotłowej (dawkowanie i oznaczanie analityczne Kotaminy C jest łatwiejsze i mniej pracochłonne niż fosforanów i hydrazyny), co wpłynęło na stabilizację wartości wskaźników jakości wody (przewodność właściwa, pH, zasadowość).

♦ Wprowadzenie Kotaminy C w miejsce fosforanu sodu i hydrazyny wpłynęło na zmniejszenie zasolenia wody kotłowej, co pozwoliło na ograniczenie ubytków wynikających z odsalania kotła (oszczędność wody dodatkowej).

♦ Zastosowanie Kotaminy C spowodowało zmniejszenie zawartości produktów korozji w czynniku obiegowym, a także wymycie z obiegu osadów mułtwórczych (zawartość osadów w rurociągach zmniejszyła się o 150 g/m<sup>2</sup>), co wpłynęło na mniejsze zużycie paliwa w elektrowni.

Tabela 2. Wskaźniki jakości wody podczas korekty fosforanowo-hydrazynowej

Woda	Zasadowość F val/m <sup>3</sup>	Zsadowość ogólna val/m <sup>3</sup>	Krzemionka gSiO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Żelazo ogólne gFe/m <sup>3</sup>	pH	Przewodnictwo wł. μS/cm
Zasilająca	≤0,15	0,05+0,20	0,001+0,020	≤0,006	8,10+9,72	–
Kondensat turbinowy	≤0,05	0,05+0,15	0,003+0,010	0,003+0,010	–	–
Kotłowa	≤0,10	0,10+0,15	0,030+0,330	0,004+0,010	8,06+9,97	10+48
Para nasycona	≤0,05	0,05+0,15	0,000+0,010	0,003+0,007	–	–
Para przegrzana	≤0,10	0,05+0,10	0,002+0,010	0,003+0,005	–	–

Tabela 3. Wskaźniki jakości wody podczas korekty kotaminowej

Woda	Zasadowość F val/m <sup>3</sup>	Zasadowość ogólna val/m <sup>3</sup>	Krzemionka gSiO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Żelazo ogólne gFe/m <sup>3</sup>	pH	Przewodnictwo wł. μS/cm	Miedź gCu/m <sup>3</sup>	Amoniak gNH <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>
Zasilająca	≤0,06	0,05+0,15	≤0,017	0,004	8,11+9,20	1,0+7,6	≤0,0088	0,10+0,82
Kondensat turbinowy	≤0,00	0,05+0,15	≤0,011	0,006	7,10+8,79	0,7+7,4	0,0011+0,0236	0,06+0,82
Kotłowa	≤0,06	0,05+0,14	0,040,18	0,006	8,40+9,13	1,3+8,0	≤0,0131	0,05+0,63
Para nasycona	≤0,05	0,05+0,15	≤0,009	0,060	7,60+9,30	1,0+6,4	≤0,0045	0,11+0,52
Para przegrzana	≤0,05	0,05+0,15	≤0,009	0,006	7,34+9,26	0,9+7,6	≤0,0042	0,10+0,52

## LITERATURA

1. E. SIERAKOWSKI, J. MROŻEK: Kontrola wody i pary w energetyce. ZPBE Energopomiary, 1998.
2. E. SIERAKOWSKI, J. MROŻEK: Kontrola chemiczna obiegów wodnych i wodno-parowych w elektrowniach. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974.
3. J. STAŃDA: Woda dla kotłów parowych i obiegów chłodzących siłowni ciepłych. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1992.

4. Instrukcja dozowania Kotaminy C w celu korekty czynnika obiegowego bloku II w EC Białystok. PUB Ekochem, Gliwice 1997 (praca nie publikowana).
5. Analiza chemiczna osadu. PBW JENERG, 1996 (praca nie publikowana).
6. PN-84/C-04612/07: Woda i ścieki. Systematyka badań. Systematyka badań wody zasilającej kotły parowe i wytwornice pary, wody kotłowej i pary.

**Ignatowicz, K. Boiler Water Treatment Using Phosphates and the Correction Agent Kotamina C. *Ochrona Środowiska* 2004, Vol. 26, No. 3, pp. 25–27.**

**Abstract:** Advances in power engineering are strictly associated with developments in make-up water technology and water correction in the heating and cooling system. Water quality is a decisive factor affecting not only the economics of power generation but the reliability and lifetime of the heating devices as well. Although demineralization by ion exchange yields high-quality make-up water, it is still impossible to fully avoid damage of the metal parts of the boiler and feeding system. As the substances used so far for water correction had exerted an adverse effect on the heating devices, the staff of the Heavy

Organic Synthesis Institute "Błachownia" (Kędzierzyn-Koźle) developed an amine-based water correction agent called Kotamina C. The study reported on in this paper justifies the need of applying water and steam correction to the high-pressure through-tube boilers operated in the Heat and Power Station of Białystok. The parameters of water and steam quality obtained with phosphate-hydrazine correction in 1996–1997 are compared with those achieved by using Kotamina C as the correction agent in 2002 and 2003. Comparison is also made between the quality and quantity of the sludge before and after implementation of the correction method based on Kotamina C.

**Keywords:** Boiler water treatment, power engineering, make-up water technology.