

# Magnetytowa warstwa ochronna – sposób na zabezpieczenie przed korozją wewnętrznych powierzchni rur w nowoczesnych systemach ciepłowniczych

DOI:10.15199/9.2015.1.1

*Magnetite Protective Layer- Anti-Corrosion Methods  
for Internal Surfaces of Pipes in Modern District Heating Networks*

WACŁAW DRZEWIECKI\*)  
WOJCIECH PLETKUS\*\*)

**Słowa kluczowe:** korygowanie parametrów wody, układy ciepłownicze, metoda MagProx

## Streszczenie

Opisano metodę korygowania właściwości wody w układach ciepłowniczych na podstawie badań próbek osadów pobranych z rur układu ciepłowniczego miasta Zielona Góra. Badanie próbek osadów wykonano na Uniwersytecie Zielonogórskim.

**Keywords:** correction of water parameters, district heating systems, MagProx method

## Abstract

A method of correcting water parameters in district heating systems is described basing on studies of sediment samples obtained from pipes of a system in the town Zielona Gora. The study has been carried out at the University of Zielona Gora.

© 2006-2015 Wydawnictwo SIGMA-NOT Sp. z o.o.  
All right reserved

## 1. Wprowadzenie

Utrzymanie właściwych parametrów wody sieciowej w systemach ciepłowniczych ma istotny wpływ na koszty ich funkcjonowania. Problem jakości wody sieciowej jest jednak nadal niedoceniany. Obecnie budowane systemy ciepłownicze są sterowane przez skomplikowaną automatykę, a w ich skład wchodzi wiele urządzeń ruchomych i pomiarowych wrażliwych na jakość wody sieciowej. Nieodpowiednia jakość wody jest powodem wielu awarii oraz skrócenia czasu eksploatacji rurociągów. Utrzymanie odpowiedniej jakości wody sieciowej zapewnia, że systemy ciepłownicze wykonane z rur preizolowanych mogą być eksploatowane przez dziesięciolecia, a koszty ich serwisowania zmniejszą się wielokrotnie.

Wiele problemów stwarza eksploatacja wymienników ciepłowniczych w okresach przejściowych. Zmiany obciążenia cieplnego w ciągu doby powodują zmiany naprężeń termicznych w elementach wymienników, a to z kolei jest przyczyną pojawiania się drobnych nieszczelności, przez które woda z układu ciepłowniczego przenika do kon-

densatu turbinowego powodując jego zanieczyszczenie. Poprawa jakości wody ciepłowniczej tak, aby była ona zbliżona do jakości wody zasilającej kotły, zminimalizowałyby ten problem.

Dlatego też już w latach 90. uw. kierownictwo Elektrociepłowni w Zielonej Górze podjęło działania mające na celu poprawę funkcjonowania sieci ciepłowniczej oraz zminimalizowanie skutków nieszczelności wymienników ciepłowniczych. Dotychczasowe metody polegające na uzupełnianiu układów ciepłowniczych wodą zmieszcząną oraz prowadzenie korekcyj chemicyjnej za pomocą fosforanu trójsodowego i siarczynu sodowego miały tak istotne wady, że należało zastąpić je innymi metodami. Zapadła zatem decyzja o rozpoczęciu działań mających na celu podniesienie jakości wody sieciowej. Konieczna była nowa metoda przygotowania i korygowania właściwości wody na potrzeby ciepłownictwa. Podjęto zatem prace nad nowymi technologiami zmiany jakości wody sieciowej. Dzięki tym decyzjom powstała opisana niżej metoda, która jest stosowana w EC Zielona Góra do dnia dzisiejszego.

## 2. Nowa technologia uzdatniania wody uzupełniającej i jej wpływ na eksploatację sieci ciepłowniczej

Celem podjętych prac była zmiana jakości wody sieciowej tak, aby układ ciepłowniczy generował jak najmniejsze koszty obsługi i działał bezawaryjnie, a nieszczelno-

\*) Wacław Drzewiecki – EC Zielona Góra; Wacław.Drzewiecki@ec.zgora.pl

\*\*) Wojciech Pletkus – TMG Sp. z o.o.; tmg@tmg.com.pl

ści pojawiające się w wymiennikach ciepłowniczych nie powodowały znaczącego pogorszenia jakości kondensatu turbinowego.

Podstawą prac były dotychczasowe doświadczenia w chemicznym korygowaniu właściwości wody zasilającej kotły parowe OR 32.

W nowej technologii należało rozwiązać następujące zagadnienia:

- zmienić jakość wody tak, aby jej zasolenie było jak najmniejsze, a tym samym ograniczyć wytrącanie się osadów,

- podnieść wartość wskaźnika pH do  $9,5 \div 9,8$  za pomocą związków chemicznych powodujących jak najmniejszą przewodność elektrolityczną wody,

- znaleźć bezpieczny reagent, który usunie z wody niewielkie ilości rozpuszczonych gazów, a przede wszystkim tlen.

Właściwe prace rozpoczęto w 1994 roku. Stacja demineralizacji wody zmodernizowana w 1986 roku, miała tak dużą wydajność, że pokrywała ona zarówno potrzeby obiegów wodno-parowych, jak i uzupełniała straty w miejskiej sieci ciepłowniczej. Rozpoczęto systematyczną wymianę wody w sieci ciepłowniczej poprzez uzupełnianie ubytków wodą zdemineralizowaną (woda po wymiennikach silnie zasadowych) o następujących parametrach jakościowych:

- przewodność elektrolityczna –  $1 \div 2 \mu\text{S/cm}$ ,

- wskaźnik pH –  $7,0 \div 8,0$ ,

- twardość –  $0,00 \text{ mval/dm}^3$ ,

- zawartość krzemianów –  $< 0,02 \text{ mg/dm}^3$ .

Przed wtłoczeniem do sieci uzupełniającej wody zdemineralizowanej, jej właściwości są korygowane za pomocą wodorotlenku sodowego tak, aby podnieść wskaźnik pH do wartości ok. 9,5, a następnie woda odgazowana jest termicznie i korygowana chemicznie. Po tych zabiegach woda uzupełniająca sieć ciepłowniczą ma następujące właściwości:

- przewodność elektrolityczna –  $\sim 12 \mu\text{S/cm}$ ,

- wskaźnik pH –  $9,5 \div 9,8$ ,

- twardość i zawartość krzemianów – takie, jak woda zdemineralizowana.

Dawkowanie wodorotlenku sodowego do wody zdemineralizowanej umożliwiło uzyskanie wymaganej wartości pH wody uzupełniającej w zakresie  $9,5 \div 9,8$  przy wzroście przewodności do ok.  $12 \mu\text{S/cm}$ . Należało jeszcze znaleźć bezpieczny preparat chemiczny będący silnym reduktorem tlenu. Wcześniej zmieniono technologię korekcji chemicznej wody zasilającej kotły parowe OR-32. Wyeliminowano szkodliwą hydrazynę, zastępując ją równie silnym, ale bezpiecznym reduktorem tlenu o nazwie Prox -100. Ponieważ preparat ten sprawdził się w układzie kotłowym, postanowiliśmy zastosować go do korygowania wody sieciowej. Po konsultacjach producent preparatu zmienił jego charakterystykę i nadał mu nową nazwę Prox-CO.

Prox-CO jest silnym reduktorem tlenu, zdolnym przy niskich stężeniach oraz w temperaturze niższej niż  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  przekształcić związki żelaza z hematytu na magnetyt. Wytworzona warstwa magnetytu stanowi barierę ochronną przed korozją tlenową.

Instrukcję dawkowania Proxu, jak i urządzenia dawkujące dostarczył producent preparatu. Sposób dozowania preparatu zależy od właściwości wody uzupełniającej i musi być dostosowany indywidualnie. Preparat może być dawkowany w dwojaki sposób: okresowo w dużych dawkach lub w sposób ciągły, odpowiednio dobraną dawką. W EC Zielona Góra zastosowano drugi sposób.

Po upływie około roku jakość wody w sieci ciepłowniczej osiągnęła oczekiwane parametry, które ustabilizowały się na następującym poziomie:

- przewodność –  $16 \div 18 \mu\text{S/cm}$ ,

- wskaźnik pH –  $9,6 \div 9,8$ ,

- twardość –  $< 0,018 \text{ mval/dm}^3$ ,

- zawartość krzemianów –  $< 0,02 \text{ mg/dm}^3$ .

Po wykonaniu wszystkich zadań pozostało oczekiwanie na skutki, które przyniesie nowa metoda uzdatniania wody, której nadano nazwę MagProx. Pierwsze opinie po niecałym roku uzyskano od służb eksploatujących sieć, które informowały o ograniczeniu wytrącania się osadów na powierzchniach wymienników ciepła. Skończyły się też problemy z eksploatacją wymienników ciepłowniczych. Jakość wody w sieci ciepłowniczej jest na tyle dobra, że występujące drobne przebiecia nie mają wpływu na jakość kondensatu turbinowego. W tym samym czasie kierownictwo Elektrociepłowni zleciło wykonanie badań jakości wody w układzie ciepłowniczym oraz wpływu nowej metody na korozyjność instalacji. Badania trwały kilka lat, a wykonała je firma Energopomiar Sp. z o.o.

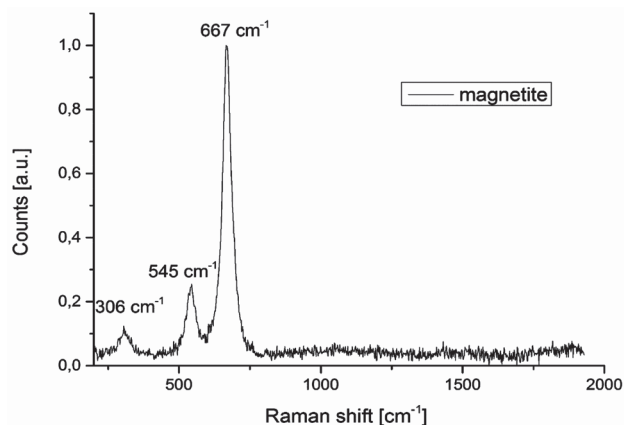
Wyniki badań potwierdziły skuteczność nowej metody: stwierdzono znaczne obniżenie się szybkości procesów korozji oraz wyeliminowanie wytrącania się osadów.

Dzięki utrzymywaniu opisanych parametrów wody sieciowej w układzie ciepłowniczym z roku na rok zmniejszała się częstotliwość występujących awarii, zmniejszyły się ubytki wody oraz zaprzestano czyszczenia wymienników ciepła.

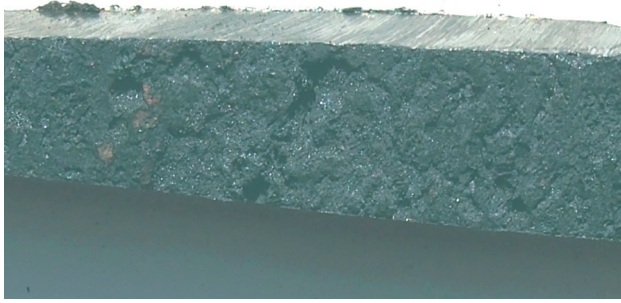
Po 20. latach stosowania tej metody – polegającej na korygowaniu wody w sieci ciepłowniczej za pomocą preparatu Prox-CO i wodorotlenku sodu oraz uzupełnianiem sieci wodą zdemineralizowaną postanowiliśmy dokonać oceny skutków. Uznaniliśmy, że uzyskane bardzo dobre efekty w tak długim okresie eksploatacji pozwalają jednoznacznie stwierdzić przydatność tej metody.

Aby uzyskać pełne potwierdzenie naszych wniosków zlecono Uniwersytetowi Zielonogórskiemu badanie wycinków rur z układu ciepłowniczego. W wyniku badań próbek osadu pobranych z wnętrza rur poddanych analizie za pomocą spektroskopii ramanowskiej jednoznacznie stwierdzono, że osady to magnetyt bez śladów zawartości innych tlenków żelaza (rys. 1).

Raport z badań zostanie opublikowany na stronie producenta preparatu Prox-CO, firmy TMG Sp. z o.o. Dalsze oględziny rur wykazały, że wewnętrzne ścianki rur pokryte są czarnym matowym magnetytem o grubości nieprzekraczającej  $0,5 \text{ mm}$  (fot. 1).



Rys. 1. Widmo ramanowskie materiału z powierzchni próbki



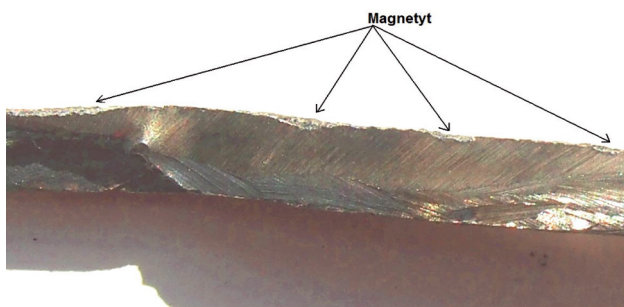
Fot. 1. Wewnętrzna ścianka rury pokryta magnetytem (powiększenie 7x)

Środowisko silnie redukujące, wytworzone przez Prox-CO, spowodowało wytworzenie w procesie pasywacji na powierzchni metalu cienkiej warstwy magnetytu. Warstwa ta silnie przylega do powierzchni metalu i stanowi bardzo dobre zabezpieczenie przed dalszym utlenianiem.

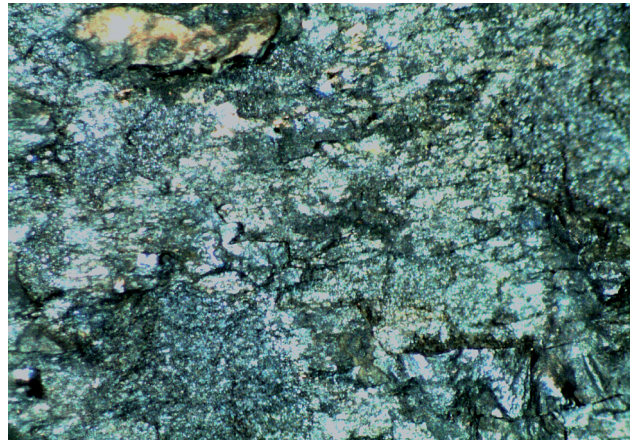
Próby usunięcia tego osadu wykazały, że przylega on mocno do ścianek rur, jednak za pomocą ostrych narzędzi udawało się usunąć jego górną warstwę o zwiększonej porowatości. Pod warstwą porowatą znajdowała się warstwa o znacznie mniejszej porowatości, ściśle przylegająca do ścianki rury, której nie można było usunąć bez użycia narzędzi mechanicznych. W przekroju ścianki rury nie stwierdzono ubytków korozyjnych, a niewielkie ubytki występujące głównie na kolanach rurociągów powstałych prawdopodobnie na skutek korozji przed zamontowaniem rur do systemu zostały wypełnione magnetytem.

Mamy tu wyraźny przykład procesu naprawy uszkodzeń powierzchni wewnętrznej rur. Ubytki metalu wypełnione magnetytem pokazano na fot. 2.

Przeprowadzone badania mikroskopowe dowodzą, że powłoka magnetytowa na powierzchni wewnętrznej rur ciepłowniczych składa się z dwóch warstw: warstwy magnetytu bezpośrednio przylegającego do metalu nazywanej warstwą topotaktyczną, zaś warstwa górna magnetytu nazywana jest warstwą epitaktyczną. W artykule warstwę przylegającą bezpośrednio do metalu nazywać będziemy warstwą pierwotną, zaś powłokę górną warstwą wtórną. Warstwa pierwotna tworzy się bowiem na powierzchni rur nowych w procesie pasywacji i jest w największym stopniu związana z podłożem. Natomiast warstwa wtórna tworzy się już w czasie dalszej eksploatacji, jest bardziej porowata i słabiej związana z warstwą pierwotną. Tworzy ona jednak pierwszą barierę ochronną ścianek rur przed korozją. W tej warstwie gromadzą się cząsteczki hematytu pochodzące głównie z remontowanych lub budowanych odcinków rurociągów, ale i one z czasem są przekształcane w magnetyt.



Fot. 2. Ubytki materialu ścianki rury wypełnione magnetytem (powiększenie 7 x)



Fot. 3. Nie przekształcone zbiorowiska hematytu na powierzchni warstwy wtórnej (powiększenie 10 x)

Ślady takich nie przekształconych jeszcze zbiorowisk hematytu dają się zauważyć pod dużym powiększeniem na powierzchni warstwy wtórnej (fot. 3).

### 3. Podsumowanie

Opisana powyżej metoda MagProx, polegająca na uzupełnianiu ubytków wody ciepłowniczej wodą zdemineralizowaną, przy zastosowaniu jako korektora wskaźnika pH wodorotlenku sodu oraz silnego reduktora tlenu Prox-CO, spełniła nasze oczekiwania. Układ ciepłowniczy w Zielonej Górze o pojemności około 20 tys. m<sup>3</sup> pracuje stabilnie. Zmniejszyła się liczba awarii oraz prac związanych z serwisowaniem wymienników ciepła.

Wydatnie zmniejszyły się też ubytki wody. Dzięki temu uzyskano wymierne obniżenie kosztów eksploatacji sieci.

Srednioroczne ubytki wody w sieci ciepłowniczej Zielonej Góry wynosiły:

- 1991 ÷ 1993 r.: 187 000 m<sup>3</sup> (przed wprowadzeniem metody MagProx),
- 1994 ÷ 1997 r.: 114 000 m<sup>3</sup>,
- 2009 ÷ 2011 r.: 105 000 m<sup>3</sup>.

Zastosowany silny reduktor tlenu wytworzył na wewnętrznej powierzchni rur warstwę magnetytu, która zabezpiecza je przed korozją na wiele lat. Producenci rur preizolowanych określają ich trwałość na 30 lat. Wykonane badania wycinków rur, które mają około 20 lat, nie wykazały istotnych oznak zużycia. W tej sytuacji, gdy rury w nowoczesnych systemach ciepłowniczych mają zabezpieczone powierzchnie zewnętrzne izolacją, a dzięki opisanej powyżej metodzie również powierzchnie wewnętrzne warstwą magnetytu, można przyjąć, że tak zabezpieczony system rur będzie eksploatowany wydajnie i bezawaryjnie przez dziesięciolecia.

### LITERATURA

- [1] Gao M., Li W., Dong J., Zhang Z., Yang B.: *Synthesis and Characterization of Superparamagnetic*, Word Journal of Condensed Matter Physics, 2011
- [2] Śliwa A., Gawron P.: *Czystość kotłów parowych jako istotny warunek wydłużenia czasu ich bezawaryjnej eksploatacji*, Pro Novum Sp. z o.o, grudzień 2009

**PRENUMERATA**

**kolportaz@sigma-not.pl**