

## **PRO ET CONTRA PRIMENE ODA POSTUPKA ZA KONZERVACIJU I ČIŠĆENJE RADNIH POVRŠINA TERMOENERGETSKIH POSTROJENJA**

### **PRO ET CONTRA OF ODA METHOD FOR CONSERVATION AND CLEANING OF WORKING SURFACES OF POWER PLANTS**

**Prof. dr Vera Šijački Žeravčić<sup>1</sup>, mr Gordana Bakić<sup>1</sup>,  
mr Miloš Đukić<sup>1</sup>, dr Božidar Rajnović<sup>2</sup>, Miladin Čepić, dipl.ing<sup>2</sup>,  
dr Slobodan Đekić<sup>3</sup>, Bratislav Rajčić, dipl.ing<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Mašinski fakultet, Beograd, Kraljice Marije 16,

<sup>2</sup>TE-TO Zrenjanin, Zrenjanin, <sup>3</sup>EPS, Vojvode Stepe 416, Beograd

#### **REZIME**

*Najčešći oblik korozionog razaranja materijala, koji se javlja tokom dugih remontnih perioda i neplaniranih zastoja i u odsustvu odgovarajuće zaštite cevnog sistema kotla, je lokalna kiseonična korozija. Zbog toga je neophodno tokom takvih perioda, kao i nakon hemijskog čišćenja postrojenja, sprovesti odgovarajući postupak zaštite unutrašnjih površina. Postupci zaštite su brojni, a cilj ovoga rada je da malo više osvetli postupak poznat kao ODA (oktadecilamin), koji može da se koristi i za čišćenje i za konzervaciju termoenergetskih postrojenja.*

#### **1. UVOD**

Jedan od najakutnijih problema savremene termoenergetske opreme je pad njihove pouzdanosti i raspoloživosti usled korozionog propadanja radnih površina metalnih materijala. U izvesnim uslovima, korozioni atak može da prouzrokuje ozbiljne havarije termoenergetske opreme sa dugim zastojima i velikim materijalnim troškovima. Korozioni problemi kod termoenergetskih (TE) postrojenja su odavno poznati, s tim što su kod cevnog sistema kotla, izmenjivača toplote i pumpi uobičajena i vrlo česta pojava, dok se kod turbinskog postrojenja javljaju ređe ali sa težim posledicama. Jedan od čestih korozionih ataka, koji se javlja tokom dugih remontnih perioda i

#### **ABSTRACT**

*One of the most common corrosion attack type which occur, in the absence of metal surface protection, during long time overhauls and outages is local oxygen corrosion. This is the reason why during overhauls, outage conditions and after chemical cleaning is necessary to performed proper lay-up procedures. Lay-up procedures are numerous and the purpose of this paper is to shed some more light on ODA (octadecylamine) application and its affects during lay-up and cleaning procedures of thermal power plants*

zastoja postrojenja i kada nije primenjena nikakva ili adekvatna zaštita metalnih površina, je zaustavna korozija i to na lokalnom nivou. Tako nastala koroziona oštećenja predstavljaju povoljna mesta za inicijaciju naponske korozije i korozionog zamora metala visoko opterećenih elemenata postrojenja, čiji intenzitet može da bude takvog stepena da uzrokuje višemesečni zastoj. Zato svako postrojenje tokom dužih zastoja, remontnih perioda ili posle hemijskog čišćenja treba da bude konzervirano na određeni način. Ne ulazeći detaljnije u klasične metode za konzervaciju, namera ovoga rada je da malo više osvetli toliko hvaljenu, ali i osporavanu, metodu zaštite radnih površina termoenergetskog postrojenja površinski aktivnom materijom oktadecilaminom.

Prethodno saopštenje: Rad izložen na Simpozijumu ELEKTRANE 2004 novembar 2004. god., Vrnjačka Banja, Srbija

## 1. Nešto o metodama

Metode za konzervaciju TE postrojenja su brojne i različite i uslovno se mogu podeliti u dve grupe. U prvu grupu spadaju metode suve i mokre konzervacije, dok drugu grupu čine metode čijom primenom dolazi do obrazovanja zaštitnog filma na metalnoj površini, koje se dalje dele u dve podgrupe: klasične metode sa upotrebom reagenasa – pasivizatora (hidrazina, amonijaka, silikata i nitrita, kompleksona, kiseonika) i metode koje su zasnovane na primeni adsorbujućih inhibitora korozije (leteći inhibitori, površinski aktivne materije).

Prema podacima koji stidljivo mogu da se pronađu u literaturi [1-3] proizilazi, po pitanju učinkovitosti metoda za konzervaciju, sledeći zaključak: bez obzira na pozitivan efekat koji svaka od metoda daje, nijedna od njih stvarno ne zadovoljava u potpunosti, zbog ozbiljnih nedostataka koji ograničavaju njihovu pojedinačnu primenu. Zajednički nedostaci metoda su: neuniverzalnost, pod kojom se podrazumeva da jedna metoda ne može na isti način da se primeni za konzervaciju različitih termoenergetskih postrojenja; toksičnost reagenasa (limitirano normama i standardima); neophodnost preduzimanja određenih ekoloških mera; netehnološki i složenost izvođenja postupka; neophodnost prethodnog čišćenja zaprljanih površina; nemogućnost izvođenja remontnih radova na konzerviranom postrojenju.

## 2. Zašto ODA da?

Jedna od veoma kontraverznih metoda za konzervaciju, kao i čišćenje radnih površina, koja ima dosta pobornika ali i protivnika, je metoda kod koje se koristi površinski aktivna materija – filmobrazujući amin-oktadecilamin (ODA). Filmobrazujući amini imaju formulu

$C_nH_{2n} + 1NH_2$ , gde se  $n$  nalazi u opsegu od 8 – 22. Najpoznatiji amin-oktadecilamin ima strukturnu formulu  $CH_3-(CH_2)_{17}-NH_2 \rightarrow C_{18}H_{37}NH_2$ , a njegova osnovna fizička svojstva su data u tabeli 1.

Tabela 1: ODA - osnovna fizička svojstva [2]

Molekularna masa, kg/kmol	269,5
Gustina, g/cm <sup>3</sup>	0,78 – 0,89
Temperatura topljenja, °C	35 – 40
Temperatura otvrdnjavanja, °C	42 – 50
Temperatura ključanja, °C	280 – 320

Povoljna svojstva ODA materije, koja se ističu kao prednosti za njenu primenu kod TE postrojenja, u odnosu na ostale postupke, su [1-3]:

- smanjenje veličine kapljice vlage u protočnom delu parne turbine za 2,5-3 puta;
- smanjenje intenziteta i brzine impigment erozije elemenata protočnih delova turbine;
- povećanje  $\eta$  turbine i postrojenja u celini;
- intenzifikacija razmene toplote pri faznim prelazima (kondenzaciji i ključanju);
- smanjenje intenziteta i brzine erozije i kavitacionog razaranja lopatica turbine;
- obezbeđivanje laminarnog strujanja;
- sposobnost smanjenja površinskog napona na međufaznoj granici para – tečnost, zbog adsorpcije molekula ODA-e na površini metala, koja je najveća pri koncentraciji od 3-5 mg/l ODA-e;
- pojava hidrofobnosti metalne površine, zbog orijentisane adsorpcije molekula ODA-e, čime se stvara međusloj između metala i radnog fluida;
- sposobnost čišćenja površina od različitih korozivno agresivnih naslaga i sprečavanje njihovog nastanka.

Prema podacima iz ruske literature, s obzirom na rezultate višedecenijskih istraživanja, koji su potvrdili povoljan uticaj ODA-e i promovisali njenu primenu kod TE postrojenja, ODA postupak je sa uspehom široko primenjen za zaštitu metalnih površina turboagregata ne samo u Rusiji, već i u Bugarskoj, Mađarskoj, Nemačkoj i Republikama bivše Jugoslavije (na više od sto postrojenja) [3].

Sam postupak se zasniva na jednom od osnovnih svojstava filmobrazujućih amina, koje se odnosi na dobru sposobnost adsorbovanja na različite metalne površine iz vode ili pare. Efikasnost konzervacije primarno zavisi od specifične adsorpcije konzervanta na površinama koje treba da se zaštite, i ona kod čelika, prema rezultatima opsežnih istraživanja [1]:

- raste sa povećanjem početne koncentracije pri istoj temperaturi
- smanjuje se sa porastom temperature.

Takođe, kod perlitnih čelika, pri istim uslovima sprovođenja postupka, maksimalna specifična adsorpcija ODA-e je veća nego kod austenitnih čelika. Kvalitativna ocena adsorpcione efikasnosti amina, koja je istovremeno i sinonim za uspešno izvedenu konzervaciju, je sloj konzervanta na površini koji predstavlja prepreku za prodor kiseonika i ugljenika do metala.

Kao i sve organske materije i oksidecilamin je podložan termolizi. ODA u vodenoj emulziji termolizuje već na 85 °C, pri čemu se izdvaja neznatna ko-

ličina amonijaka i molekularnog vodonika. Brzina odvijanja ovog procesa raste sa porastom temperature sve dok se ODA potpuno ne razloži. Tokom razlaganja dolazi do obrazovanja sekundarnih i tercijernih amina, kao i  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  i  $\text{CH}_4$  u koncentraciji koja je manja od 1 % od polazne koncentracije ODA-e. Intenzitet razlaganja ODA-e u statičkim uslovima se razlikuje od onog u dinamičkim, što se objašnjava razlikom u graničnim temperaturama njenog potpunog razlaganja: npr. dok se na temperaturi od  $540^\circ\text{C}$  razloži 30 – 50 % ODA-e koja se nalazi u radnom fluidu, na standardnoj temperaturi, tokom zastoja i remonata, procenat razlaganja je zanemarljiv. Takođe, nađeno je i da:

ODA ne dovodi do promene strukture i mehaničkih osobina materijala ugrađenih u TE postrojenja,

ODA pogoduje obrazovanju veoma tankih, po debljini ravnomernih, oksidnih slojeva,

ODA pogoduje čišćenju zaprljanih metalnih površina pri adsorpciji njenih molekula, jer tokom tog procesa naslage i korozioni produkti na unutrašnjoj površini cevi, koji postaju rastresiti, mogu relativno lako da se odvajaju. Značajniji deo rastresitih naslaga se već tokom konzervacije postrojenja uklanja, dok se čvrste naslage uklanjaju u procesu dekonzervacije postrojenja. Efikasnost čišćenja površina, koje se odvija tokom konzervacije i dekonzervacije postrojenja, zavisi od sastava i količine naslaga i produkata korozije, kao i same tehnološke šeme pri izvođenju konzervacije.

Pored uticaja na naslage, ODA molekuli zbog svojih površinski-aktivnih svojstava prodiru u prsline i korozione kraterne i istiskuju korozivno aktivne materije (sulfate, hloride) koje se u njima nalaze.

Na osnovu rezultata koji su dobijeni ispitivanjem uzoraka u koncentrovanom rastvoru ODA-e, proizašlo je da je [1-2]:

za održavanje zaštitnog efekta na nivou od 80% dovoljna koncentracija ODA-e od 0,5 – 1 mg/l,

vreme neophodno za obrazovanje zaštitnog filma, u zavisnosti od uslova ispitivanja, od 10 – 80 časova,

uticajna veličina na kvalitet zaštitnog filma i brzina strujanja, čija se optimalna vrednost nalazi u intervalu od 0,5 – 3 m/s

Nepovoljni momenti koji mogu da se jave pri primeni ODA-e, prema podacima iz literature, nastaju

zbog: grubog narušavanja tehnologije procesa i neuzimanja u obzir količinskog udela i sastava naslaga, nepoznavanja karakteristika vodeno-hemijskog režima, odsustva provere sredstva za konzervaciju, kao i odsustva usaglašavanja svih ostalih uslova koji mogu da pokažu bitan uticaj na kvalitet izvršene konzervacije.

### 3. Zašto ODA ne?

ODA postupak nije nepoznat našoj stručnoj javnosti u oblasti energetike, posebno onima na čijim postrojenjima je primenjena bilo kao postupak čišćenja zaprljanih metalnih površina, ili kao postupak konzervacije. Nesporno je da se ovim postupkom mogu da postignu dobri rezultati, bar kada je reč o turbinskom postrojenju, ne samo na osnovu podataka koji mogu da se nađu u ruskoj literaturi, već i na osnovu primera jednog TE postrojenja u našem okruženju, koje je u periodu 1988 -1991. godine, usled veoma intenzivnog korozionog razaranja turbinskog sistema, podvrgnuto čišćenju i konzervaciji ODA postupkom po tehnologiji Moskovskog instituta za energetiku (МЭИ) i pod njihovim nadzorom. Šest godina kasnije, 1997. godine, tokom planiranog remonta turbinskog postrojenja, između ostalog, je konstatovano: "da korozija površina protočnog dela turbine praktično odsustvuje, da na površini postoji kontinualni hidrofobni film konzervanta (ODA) koji je obezbedio efektivnu zaštitu od atmosfere korozije u periodima dugih zastoja, da nije došlo do povećanja korozionih kratera koji su otkriveni 1988. godine, da je neophodna primena ODE dva puta godišnje i da je potrebno, u cilju povećanja efektivnosti konzervacije, posedovati aparaturu za operativno određivanje koncentracije konzervanta (ODA), železa i hlorida".

Međutim, mnogo nepovoljnija slika, sa aspekta korozije i njenog intenziviranja, je uočena kod pojedinih naših postrojenja, kod kojih je ODA postupak primenjen za konzervaciju ili kombinovano za čišćenje i konzervaciju cevnog sistema kotla. Nesporno je da može da se postavi pitanje da li uočeni pojačani korozioni atak može i treba da se koreliše sa efektima primenjenog ODA postupka. Nažalost, odgovor je pozitivan, a biće obrazložen kroz određene "specifičnosti" koje se stidljivo spominju u literaturi više kao uzgredna napomena i to obično nedorečena, a ne kao konkretan zaključak ili preporuka. Pitanja kao što su:

da li ODA postupak može da se koristi za čišćenje grejnih površina u bilo kom slučaju?

da li postoji određena obaveza u periodičnosti primene ODA postupka u slučaju konzervacije?

da li postoje stroga ograničenja u koncentraciji oktadecilamina za konzervaciju, odnosno čišćenje npr. grejnih površina?

pod kojim uslovima ODA postupak može da da najbolje efekte pri čišćenju grejnih površina?

da li i pod kojim uslovima mogu da se javle negativni efekti pri primeni ODA postupka?

i odgovori na njih mogu umnogome da rasvetle sporna pitanja oko ovog postupka.

ODA postupak ne može da se koristi za čišćenje grejnih površina koje spadaju u kategoriju jako zaprljanih, sa kompaktnim čvrstim naslagama. Takođe, pošto su filmoobrazujući amini po dejstvu najefikasniji kada se nanose na površine koje uopšte nisu zahvaćene korozijom (u slučaju konzervacije), onda je i njihova primena najpoželjnija kod novih postrojenja.

Da bi uspešnost zaštite bila zagarantovana, bar kada je reč o lopaticama turboagregata, periodičnost primene oktadecilamina mora da bude dva puta godišnje [4]. Naime, pošto velika brzina proticanja radnog medijuma rezultuje u potencijalnoj eroziji filma oktadecilamina, neophodno je njegovo stalno obnavljanje na površinama gde je on uklonjen. Isto tako, naslage razaraju zaštitni sloj filmoobrazujućih amina, zbog čega on ne može više da štiti oblasti u kojima je piting već započeo. Takođe, rastvorene čvrste čestice u značajnoj meri utiču na degradaciju, kao i taloženje ovih amina. Upotrebu oktadecilamina treba izbegavati u slučajevima kontaminacije pare organskim materijama, zbog hemijskog uklanjanja filma amina rastvorenim organskim materijama.

Koncentracija ODA-e tokom čišćenja zavisi od vrste naslaga i njihovog sastava, dok je njena koncentracija za konzervaciju relativno niska i skoro ista za sva postrojenja. Jedan od osnovnih preduslova

koji treba da bude ispunjen da bi ODA imala zaštitna svojstva je da se obrazuje neprekidan monomolekularni sloj. Ako je obrazovani sloj sa prekidima i promenljive debljine (višeslojan), prouzrokuje pojavu korozije na lokalnom nivou. Stoga se preporučuje ekstremna pažnja i monitoring pri primeni ODA postupka [5].

Istaknuto je već da ODA prisutna u cevnom sistemu kotla ima povoljan uticaj na razmenu toplote između radnog fluida i metalnih površina. Stvarni karakter zavisnosti promene koeficijenta prenosa toplote od koncentracije ODA-e u kotlovskoj vodi je određen na opitnom postrojenju [1], pri čemu je konstatovano da mogu da se izdvoje tri oblasti:

- oblast u intervalu 0,2 – 0,8 mg/l ODA-e u kojoj se vrednost koeficijenta prenosa toplote praktično ne razlikuje od njegove vrednosti za čistu vodu (referentna vrednost),

- oblast u intervalu 1 – 10 mg/l ODA-e u kojoj se vrednost koeficijenta prenosa toplote povećava, max za 15 – 20 % u odnosu na referentnu, i

- oblast za koncentraciju veću od 10 mg/l ODA-e u kojoj vrednost koeficijenta prenosa toplote naglo opada. Nađeno je da je ova pojava posledica povećanja viskoznosti rastvora i obrazovanja višeslojnog molekulskog filma ODA-e na površinama za razmenu toplote, čime su indukovani dopunski termički otpori.

Bitan uticaj na proces razmene toplote pri ključanju imaju različite čvrste naslage korozionog porekla na površinama za razmenu toplote. Stoga je interesantno prikazati rezultate koji su dobijeni čišćenjem površina cevi sa različitim stepenom zaprljanosti ODA postupkom, tabela 2[1]. Efekat čišćenja postupkom ODA je bio značajniji kod cevi sa visokim stepenom zaprljanosti ali i veoma poroznim naslagama. Takođe, stepen čišćenja je značajno povećan kada su ispitivani uzorci cevi toplotno opterećeni.

Tabela 2: Uticaj dodatka ODA-e na smanjenje specifične zaprljanosti površina za razmenu toplote

Polazna	98,75	47	24,1	49,6	49,6
Posle 500 h u kotlovskoj vodi, $c_{ODA}=0,5$ mg/l, $t = 250$ °C, $q = 0$ kW/m <sup>2</sup>	11,4	26,6	20,4	23,1	22,8
Posle 500 h u kotlovskoj vodi, $c_{ODA}=0,5$ mg/l, $t = 250$ °C, $q=150$ kW/m <sup>2</sup>	-	-	-	13,8	13,6

U literaturi [4,5] je istaknuto da pod određenim uslovima oktadecilamin deluje kao korozioni katalizator što se objašnjava na sledeći način. Hematit, prisutan na unutrašnjim površinama cevi, izaziva polimerizaciju amina. Polimerizovani amini u kombi-

naciji sa degradiranim amino produktima iz kondenzata prouzrokuju ubrzano odvijanje korozionih procesa. Zato je najefikasnija primena filmoobrazujućih amina kod čistih površina, bez korozije metala i kod sistema kod kojih povratni kondenzat nije veliki. Generalno, ne preporučuje se primena filmoobrazu-

jućih amina kod sistema sa velikim povratnim kondenzatom, jer degradirani i polimerizovani amini koji se ponovo vraćaju u sistem dovode do obrazovanja naslaga.

Takođe, pošto filmoobrazujući amini imaju težnju da se "podvlače" ispod naslaga, oni mogu da prekinu naslage oksida železa dovodeći do njihovog naglog odslojavanja, pa je i to jedan od osnovnih razloga što nikako ne smeju da se koriste kod starih postrojenja. Odslojene naslage oksida železa sa njima adsorbovanim aminima mogu da dovedu do začepjenja u kondenzacionom sistemu i raspršivačima aeratora.

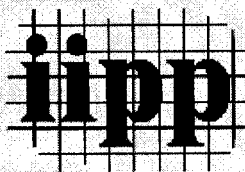
Problemi koji se javljaju zbog primene filmoobrazujućih amina na površinama koje su zahvaćene korozijom mogu da se prevaziđu, ako se koriste u kombinaciji sa specijalnim supstancama koje pasiviziraju površinu metala i na taj način je pripremaju za filmoobrazujuće amine, jer se oni za pasiviziranu magnetitnu površinu vezuju mnogo stabilnije i efikasnije nego za hematit.

## LITERATURA

- [1] Filippov G.A., Saltanov G.A., Martinova O.I., Povarov O.A., Kukuškin A.N., Čempik E., *Fiziko-tehničke probleme povišenija nadežnosti i efektivnosti teploenergetičeskogo oborudovanija na osnovu ispolzovanija mikroobavok poverhnostno-aktivnih veščestv*, Teploenergetika, N°2 (1990) 52-60
- [2] Filippov G.A., Martinova O.I., Kukuškin A.N., Saltanov G.A., et al, *K voprosu o konservacii oborudovanija TƏS i AƏS s ispolzovobrazujuščih aminov*, Teploenergetika, N°4 (1999) 48-52
- [3] Leyzerovich A., *Advanced Russian Technologies for Raising the Operating Performances of Large Power Steam Turbines*, Proc. Int. Joint Power Generat. Conf., Miami Beach, Florida, July 23-26, 2000, IJPGC2000-15016
- [4] *Octadecylamin*, NOSB TAP Materials Database, OMRI, 2001, pp1-7
- [5] Technical topics, *Amines*, TT-015-0981, Lakeville Minnesota, pp1-2

## *Institut za istraživanja i projektovanja u privredi*

okuplja eksperte iz raznih oblasti, koji u proseku imaju preko 15 godina iskustva u pružanju naprednih konsultantskih usluga tehničke prirode i primeni inženjerskih znanja na razvoju i osvajanju proizvoda i tehnologija. Široka kompetencija, bogato iskustvo i saradnja sa preko 30 vodećih kompanija u zemlji i inostranstvu, kvalifikuju nas kao pouzdane partnere u sledećim oblastima inženjeringa:



*Projektovanje informacionih sistema*  
*Implementacija standarda serije ISO 9000*  
*Projektovanje i izrada baza podataka i softvera*  
*CAD/CAM/CAE projektovanje (CATIA, AutoCAD)*  
*Projektovanje sistema održavanja*

Imperativ permanentnog obrazovanja i želja da se podigne opšti nivo funkcionalnih znanja i sposobnosti poslovanja pojedinaca i preduzeća, opredelila je Institut da u delokrug svog rada uključi:

*Izdavaštvo, Obuka kroz seminare, Organizacija i tehnička podrška naučno-stručnim skupovima*

[www.iipp.co.yu](http://www.iipp.co.yu)