

Alicja SKOCZYLAŚ¹ i Piotr FALEWICZ¹

TECHNICZNE I EKOLOGICZNE PROBLEMY PRZY EKSPLOATACJI PRZEMYSŁOWYCH UKŁADÓW WODY CHŁODZĄCEJ

TECHNICAL AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS IN THE OPERATION OF INDUSTRIAL SYSTEMS COOLING WATER

Abstrakt: Zużycie wody przemysłowej w Polsce jest bardzo duże i wynosi ponad 10 mld m³/rok, co zmusza do wdrażania odpowiednich programów i rozwiązań technologicznych w celu zmniejszenia zapotrzebowania na nią. W zależności od rozwiązań konstrukcyjnych, warunków eksploatacji układów chłodzących zasilanych wodą narażone są one w różnym stopniu na korozję, wytrącanie i odkładanie się osadów oraz rozwój mikroorganizmów w wodzie obiegowej. Dlatego istotne są działania mające na celu podnoszenie poziomu technicznego eksploatacji przemysłowych układów wodnych. Stosowanie ekologicznych wielofunkcyjnych inhibitorów wydaje się być jednym z najbardziej perspektywicznych sposobów chroniących układ przed korozją, odkładaniem się osadów i rozwojem mikroorganizmów w wodzie cyrkulacyjnej, występujących przy eksploatacji układów wody chłodzącej.

Słowa kluczowe: układy wody chłodzącej, korozja, ekologiczne inhibitory korozji

Poważnym problemem pojawiającym się w trakcie eksploatacji układów chłodzenia, w których rolę czynnika chłodzącego spełnia woda, jest występowanie niekorzystnych procesów, prowadzących do pogorszenia efektywności wymiany ciepła, korozyjnego niszczenia elementów konstrukcyjnych instalacji, a nawet w skrajnych przypadkach skażenia mikrobiologicznego. Do najbardziej istotnych, niepożądanych procesów zachodzących w instalacjach chłodzenia zalicza się: korozję, procesy narastania osadów na elementach wymiany ciepła oraz niekontrolowany rozwój mikro- i makroflory. Wszystkie wymienione procesy są związane ze środowiskiem wodnym.

W Polsce w układach wody chłodzącej stosuje się wodę surową, czyli nieuzdatnioną i nieinhibitowaną, wykazującą właściwości korozyjne oraz zdolności do tworzenia osadów. Spowodowane jest to wysoką przepływowością układów, czego konsekwencją jest nadmierne zużycie wody [1-4]. Ważne jest, aby zmniejszyć zużycie wody w Polsce, ponieważ zasoby słodkiej wody są bardzo małe. W Europie średnia ilość świeżej wody na głowę jednego mieszkańca wynosi 4560 m³, podczas gdy w Polsce jest trzy razy mniejsza. Sytuację tę można zmienić poprzez przebudowę układów przepływowych w cyrkulacyjne oraz zastosowanie wielofunkcyjnych preparatów inhibitorowych. Działania te umożliwią zmniejszenie zużycia wody, skuteczną ochronę układu przed korozją, powstawaniem osadów, a także rozwojem mikroorganizmów nawet przy jej dużym zanieczyszczeniu. Przykładowe zapotrzebowanie wody uzupełniającej i zrzuty ścieków w zależności od współczynnika zanieczyszczenia wody obiegowej przedstawiono w tabeli 1. Największe oszczędności wody uzyskuje się, zwiększając zanieczyszczenie wody obiegowej do 3,5÷4,0. Przy dalszym zanieczyszczeniu wody otrzymuje się zarówno mniejsze oszczędności wody, jak i mniejsze ograniczenie zrzutów ścieków [1].

¹ Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wroclawska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 23 10, email: piotr.falewicz@pwr.wroc.pl

Tabela 1
Zapotrzebowanie wody uzupełniającej i wielkość odsalania w zależności od współczynnika zateżenia n (stałe straty na odparowanie wynoszą 100 m³/h) [1]

Table 1
Demand up water desalination and size depending on the concentration ratio n (constant evaporation losses amount to 100 m³/h) [1]

Współczynnik zateżenia n	Zapotrzebowanie wody uzupełniającej [m ³ /h]	Wielkość odmulania [m ³ /h]
1,5	300	200
2,0	200	100
2,5	166	66
3,0	150	50
3,5	140	40
4,0	133	33
5,0	125	25
7,0	117	17

Odpowiednie metody inhibitowania wody umożliwiłyby również wykorzystanie wód o niskiej jakości oraz wód odpadowych z procesów technologicznych. Przyczyniłoby się to do podniesienia poziomu produkcji oraz zmniejszenia zagrożenia dla środowiska związanego z powstałymi odpadami w trakcie produkcji [1-3].

Techniczne problemy eksploatacyjne układów chłodzenia

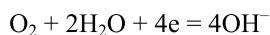
Surowa lub filtrowana woda zawiera rozpuszczone i nierozpuszczalne w wodzie minerały, które stanowią poważne zagrożenie dla wydajnego chłodzenia. Organizmy mikrobiologiczne, rozpuszczone minerały i gazy, jeśli nie zostały usunięte, mogą się gromadzić i spowodować poważne obniżenie wydajności wymiany ciepła, zwiększone problemy z utrzymaniem, a nawet całkowitej awarii systemu. Ze względu na swoją budowę otwarte systemy chłodzenia z recyrkulacją są przede wszystkim narażone na gromadzenie się zanieczyszczeń. W trakcie parowania wody zanieczyszczenia mogą koncentrować się w systemie, co może prowadzić do wielu poważnych problemów, takich jak: korozja, powstawanie osadów i rozwój mikroorganizmów. Również zamknięte systemy chłodzące są objęte tymi samymi problemami. Wszystkie rodzaje systemów chłodzących wymagają uwagi, jednak więcej uwagi należy poświęcić otwartym systemom chłodzącym ze względu na większe problemy związane z ich konstrukcją [2-4].

Właściwe użytkowanie układów wodnych z recyrkulacją wymaga, aby układ taki pozostawał „czysty”, czyli nie powstawały żadne niepożądane procesy ani nie rozwijały się mikroorganizmy w wodzie obiegowej. Wymienione procesy są ze sobą powiązane i zazwyczaj występują jednocześnie [1].

Czynniki wpływające na zwiększenie zużycia wody przez układy chłodzenia można podzielić na dwie kategorie - czynniki fizykochemiczne oraz czynniki biologiczne. Czynniki fizykochemiczne odpowiedzialne są za takie negatywne procesy, jak wytrącanie osadów na powierzchniach wymiany ciepła oraz korozja.

Procesy korozyjne układów chłodzących są uzależnione od rodzaju materiałów konstrukcyjnych, jak i składu wody chłodzącej. Typowe instalacje chłodzenia zazwyczaj wykonane są ze stali węglowej, miedzi i mosiądzu. Tlen obecny w wodzie chłodzącej jest

najagresywniejszym czynnikiem korozyjnym. Elementy metalowe korodują w wodzie bogatej w tlen, gdy potencjał utleniania metalu jest bardziej ujemny niż potencjał katody równowagi depolaryzacyjnej [1, 4, 5]:



Ditlenek węgla sprawia, że inne czynniki przyspieszą korozję w systemach chłodzenia. Wpływ różnych soli rozpuszczonych w wodzie na korozję zależy od rodzaju soli. Chlorki i siarczany znacznie przyspieszają procesy korozyjne, podczas gdy fosforany, krzemiany i węglany przyczyniają się do pasywacji stali węglowej. Ponadto niewielkie zmiany w poziomie pH wody chłodzącej mogą być przyczyną wzrostu korozji [4].

Wszystkie rozwiązania technologiczne związane z użyciem dużej ilości wody, mogą powodować powstawanie osadów w rurociągach, wymiennikach cieplnych i innych częściach instalacji. Usunięcie kationów tworzących osad z układu nie jest możliwe, jeśli są stosowane jej duże ilości. Powstające w układach chłodzenia osady są zbudowane najczęściej z nierozpuszczalnych soli wapnia i magnezu, wytrącających się z wody twardej (niezmiękczonej). Wytrącone osady oddziałują negatywnie na pracę układu chłodzenia przede wszystkim poprzez obniżenie wydajności wymiany ciepła, działając jak izolator. Do najważniejszych parametrów fizykochemicznych wody obiegowej odpowiedzialnych za wytrącanie osadów należą: twardość ogólna, zasadowość, odczyn pH (równowaga węglanowa), obecność krzemianów i siarczanów. Dlatego stosuje się odpowiednie substancje do uzdatniania wody w celu zapobiegania powstawaniu depozytów [4-7].

W większości przypadków przez wpływ czynników biologicznych na układ chłodzenia rozumie się działalność mikroorganizmów obecnych w wodzie obiegowej. Działalność ta może powodować różnorakie efekty - od tworzenia izolującej i hamującej przepływ warstwy biofilmu na powierzchniach wymiany ciepła, poprzez korozję mikrobiologiczną materiałów konstrukcyjnych układu, aż po zakażenia personelu, obsługującego układ chłodzenia. Szczególnie groźne są egzystujące w dolnej warstwie biofilmu bakterie beztlenowe, które mogą przyspieszać nawet kilkudziesięciokrotnie procesy korozyjne. Dużym zagrożeniem są również bakterie z rodzaju *Legionella*, przenoszące się we mgłę wodno-powietrznej, które mogą wywoływać u ludzi objawy podobne do zapalenia płuc (legionelloza).

Ekologiczne problemy eksploatacyjne układów chłodzenia

Ochrona metali przemysłowych układów wodnych ma na celu zredukowanie ilości powstałego osadu mineralnego i odkładanie się go na powierzchni materiału konstrukcyjnego, a także niedopuszczenie do rozwoju mikroorganizmów. Wśród wielu metod ochrony przed korozją na szczególną uwagę zasługuje ochrona inhibitorowa dzięki swej prostocie, skuteczności i uniwersalności [2]. Przeprowadzone badania w ostatnich 30 latach dotyczące stosowania inhibitorów korozji do ochrony układów chłodzących wykazały, że najbardziej skuteczne są związki organiczne zawierające fosfor, które wykazują wielokierunkowe działanie. Związki fosforoorganiczne wprowadzone do układu zapewniają jednocześnie hamowanie korozji, zmniejszenie ilości odkładanych osadów oraz ich zdyspergowanie [8]. Obok tak licznych zalet inhibitujących tych związków mają one także i wady. Związki te charakteryzują się zbyt dużą ilością fosforu w swojej budowie. Fosfor znajdujący się w wodzie przyczynia się do rozwoju fitoplanktonu, powodując

powstawanie tzw. zakwitów na jej powierzchni. Z dniem 1 stycznia 2000 r. obowiązuje rozporządzenie wprowadzone w roku 1991 przez ministra ochrony środowiska, zasobów naturalnych i leśnictwa, które nakazuje zmniejszenie ilości fosforu ogólnego w ściekach, wprowadzanego do wód płynących i morskich z ilości 5 do 1,5 mg/dm³ [9]. W związku z tym rozpoczęto badania nad otrzymywaniem nowych związków fosforoorganicznych, o mniejszej ilości grup fosfonowych, ale o równie dobrych właściwościach inhibitujących. Do tego celu wykorzystano produkty uboczne i odpady przemysłu chemicznego. Przeprowadzone badania wykazały, że obiecującą drogą poszukiwania skutecznych inhibitorów korozji o niskiej zawartości fosforu są modyfikacje aminokwasów. Modyfikacja polega na wprowadzeniu grupy –CH₂COOH lub –CH₂PO₃H₂ do badanego związku, przez co zwiększa się jego aktywność antykorozyjną. Powstałe związki charakteryzują się następującymi właściwościami:

- zawierają tylko po jednej grupie fosfonowej na każdą grupę aminową,
- grupy aminofosfonowe oddzielone są od siebie łącznikami o różnej długości,
- związki te posiadają po dwa centra stereogenne.

Przykładem takich związków są kwasy aminoalkilofosfonowe, które wykazywały dobrą skuteczność ochrony przed korozją (S_k) i odkładaniem przed osadem (S_o) (tab. 2) stali St3 w wodzie modelowej IVB przy stężeniu 30 mg/dm³.

Właściwości inhibitujące kwasów aminoalkilofosfonowych [2]

Tabela 2

Characteristics of inhibitive aminoalkylphosphonic acids [2]

Table 2

Wzór związku	S_k [%]	S_o [%]
N(CH ₂ PO ₃ H ₂) ₃	70,1	95,3
N ₂ (CH ₂) ₆ (CH ₂ PO ₃ H ₂) ₄	66,0	91,9
N ₂ (CH ₂) ₂ (CH ₂ PO ₃ H ₂) ₄	46,7	60,6

Najlepsze działanie ochronne, zarówno antykorozyjne, jak i antyosadowe, ma dodatek kwasu N-trimetylenofosfonowego.

Podsumowanie

Długotrwała, bezawaryjna praca układu chłodzenia, przy utrzymaniu jego pełnej wydajności, związana jest z zapewnieniem odpowiedniej jakości wody. Projektując najskuteczniejsze rozwiązania służące temu celowi, należy określić wymagane procesy obróbki dla wody uzupełniającej i obiegowej. Zasadnicze znaczenie będą tu miały jakość i pochodzenie wody, którą układ chłodzenia jest zasilany [10]. W przeciwnym razie zagrożenia powstałe na skutek korozji mogą osłabić działanie instalacji chłodzenia wody, powodując: naprawy trudne i często kosztowne, remonty i przestoje związane z systemem, wykorzystanie aparatury ponadgabarytowej, zwiększone zużycie wody, straty energii wynikające z dodatkowych oporów dla przepływu wody z powodu utworzonej warstwy osadu.

Skutecznym, a zarazem ekonomicznym i ekologicznym rozwiązaniem, jest zastosowanie wielofunkcyjnych inhibitorów fosforoorganicznych, powstałych z surowców odpadowych. Przyczynia się to do zmniejszenia skutków korozji układów chłodzących

poprzez zwiększenie ich zdolności do adsorpcji i kompleksowania jonów metali znajdujących się w obiegu wodnym. Zastosowanie inhibitorów o zmniejszonej ilości fosforu wpływa korzystnie na poprawę stanu środowiska naturalnego.

Literatura

- [1] Falewicz P. i Drela I.: *Aktualne problemy techniczno-ekonomiczne wynikające z korozji w eksploatacji przemysłowych systemów wodnych*. Ochrona przed Korozją, 2005, **4**, 101-104.
- [2] Falewicz P.: Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, 2002, **17**(50).
- [3] Kozioł J. i Stechman A.: Przemysłowa woda chłodząca. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 2006.
- [4] Szymura T.: *Deposits in water-based cooling system*. Fyzykochem. Probl. Mineralurgii, 2008, **42**, 131-140.
- [5] Svintradze D. i Pidaparti R.: *A theoretical model for metal corrosion degradation*. Int. J. Corros., 2009, **2010**, 1-7.
- [6] Amjad Z.: Proc. ACS Symp. - Advanced in Crystal Growth Inhibition Technologies. New Orlean 1999, **22-26**, 122-137.
- [7] Schweinsberg M., Hater W. i Verdes J.: New Stable Biodegradable Scale Inhibitor Formulations for Cooling Water: Development and Field Tests. Henkel KGaA DÜSSELDORF, Niemcy 2006.
- [8] Cotton I.J.: Mater. Performance, 2001, **40**, 25-28.
- [9] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi. DzU 1991, Nr 116, poz. 503.
- [10] Hoffmann A., Jankowski J., Rozwadowski J., Sokólski W. i Szukalski J.: *Ochrona przed korozją instalacji wodnych zasilająco-zrzutowych w dużych zakładach przemysłowych z zastosowaniem technologii ochrony katodowej*. Ochrona przed Korozją, 2008, **8**, 296-300.

TECHNICAL AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS IN THE OPERATION OF INDUSTRIAL SYSTEMS COOLING WATER

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Wrocław University of Technology

Abstract: Industrial water consumption in Poland is very high and amounts to over 10 billion m³, which meansthal the implementation of relevant programs and technological solutions to reduce demand for water is needed. Depending on the design system, operating conditions of refrigeration systems powered by water, they are exposed to varying degrees of corrosion, precipitation and deposition of sediments and the development of microorganisms in the water circulation. So important are measures aimed at improving the technical operation of industrial water systems. One of the most promising way to prevent negative phenomena in the operation of the cooling water systems is the use of organic inhibitors of complex multi-functional system to protect against corrosion, deposition of sediments and the development of microorganisms in the water circulation.

Keywords: cooling water system, corrosion, ecological corrosion inhibitors