



(11) **RO 123340 B1**

(51) **Int.Cl.**

C23F 11/14 (2006.01),

C23F 11/02 (2006.01),

C10M 101/02 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2007 00815**

(22) Data de depozit: **26.11.2007**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2011** BOPI nr. **9/2011**

(41) Data publicării cererii:
29.05.2009 BOPI nr. **5/2009**

(73) Titular:
• **ABS 2000 S.R.L., STR.TRANSILVANIEI
NR.132, BUZĂU, BZ, RO**

(72) Inventatori:
• **BALICA SERGHEI, STR.2 BESTUJEV
NR.1, CHIȘINĂU, MD**

(74) Mandatar:
**CONS INTEL BMA CABINET
CONSULTANȚĂ, CARTIER DOROBANȚI
NR. 2 BL. D2, ET. 1, AP. 5, BUZĂU,
JUDEȚUL BUZĂU**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RU 2132409 C1; RO 109103 B1;
CN 1320720 A**

(54) **PROCEDEU DE CONSERVARE A ECHIPAMENTELOR
ENERGETICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de conservare a echipamentelor energetice, constând în aceea că, în cazul tratării unui singur echipament, se tratează în mod continuu circuitul apă-abur/apă, cu o emulsie apoasă de substanță conservată pe bază de stearat de octadecilamină, ce are un conținut de amine primare de 98% și un conținut de amine secundare și terțiare de 0,05...2%, iar în cazul unui grup energetic, stratul hidrofobic monomolecular se obține în flux continuu,

prin tratarea circuitului apă-abur/apă cu emulsia apoasă de substanță conservată, urmată de tratarea circuitului abur-condensat cu abur, concentrația inițială de stearat de octadecilamină în mediul de lucru variind de la 5 mg/l pentru o durată a conservării de 150...180 h, până la 80...100 mg/l pentru o durată a conservării de 12...36 h, la o temperatură de 220...250°C.

Revendicări: 3

Examinator: ing. BERDE SOFIA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 123340 B1

RO 123340 B1

1 Inventția se referă la un procedeu de conservare a echipamentelor energetice
2 conținând suprafețe de schimb de căldură metalice, feroase și neferoase. Procedeu
3 presupune realizarea unui film hidrofobic, monomolecular, peliculogen, pe suprafețele
4 metalice supuse conservării, în scopul protecției anticorosive a echipamentelor energetice,
5 cum ar fi: cazane, turbine, schimbătoare de căldură, conducte, rezervoare.

6 Procedeu conform invenției se aplică pentru protejarea față de coroziunea
7 atmosferică a circuitelor de apă-abur, în următoarele cazuri:

- 8 - opriri de scurtă durată, planificate sau avarie;
- 9 - opriri pentru reparații curente, medii sau capitale;
- 10 - punerea echipamentului în stare de rezervă;
- 11 - la scoaterea din exploatare a echipamentului pe termen lung (1 an).

12 Se cunosc în prezent mai multe procedee de conservare a grupurilor energetice,
13 fiecare având unele neajunsuri.

14 Procedeu de conservare în stare caldă presupune menținerea echipamentului în
15 stare de rezervă la temperaturi de 110...200°C, fiind astfel considerat drept cel mai scump
16 procedeu, datorită consumului de energie necesar menținerii căldurii în echipament.

17 Procedeu de conservare uscată cu aer uscat necesită instalații speciale de obținere
18 a aerului uscat, precum și echipamente auxiliare de tipul filtre de aer, electroventilatoare,
19 rotoare regenerative. De asemenea, acesta necesită menținerea unei ușoare suprapresiuni
20 în instalație, deci un nou consum de energie și un permanent control al presiunii și umidității
21 relative a aerului din instalație.

22 Procedeu de conservare uscată cu aer cald este deficitar prin faptul că toate
23 componentele instalației trebuie menținute, pe toată durata conservării, la aceeași
24 temperatură, situată deasupra temperaturii punctului de rouă a aerului evacuat, pentru a
25 evita condensarea vaporilor de apă din aerul de conservare.

26 Procedeu de conservare uscată cu substanțe de absorbție solide are utilizare limitată,
27 doar la echipamentele cu configurație simplă precum degazoare sau rezervoare.

28 Procedeu de conservare uscată cu gaze inerte are, de asemenea, o utilizare limitată,
29 doar la instalațiile în care se poate menține permanent o etanșeitate perfectă. În plus, agenții
30 de conservare precum azot sau amoniac gazos prezintă pericolul de intoxicare a
31 personalului, având și potențial exploziv. Utilizarea amoniacului este de altfel limitată și de
32 prezența în circuitul de conservare a metalelor neferoase (aliaje de cupru și nichel). Pe
33 întreaga durată a conservării, acest procedeu necesită în instalație o suprapresiune de 0,2
34 Mpa, în consecință necesită supraveghere permanentă. În instalațiile moderne, de mari
35 dimensiuni, cu configurație complicată, succesul operațiilor de conservare uscată nu este
36 întotdeauna cel scontat, pentru că nu întotdeauna se poate controla eficient umiditatea
37 relativă a aerului după uscare, în toate punctele instalației.

38 Procedeu de conservare umedă cu hidrazină și amoniac se utilizează restrictiv,
39 pentru că nu se face în perioade de îngheț și procedura este foarte toxică atât pentru
40 operatori, cât și pentru mediu.

41 Procedeu de conservare umedă cu azotit de sodiu și tetraborat de sodiu este relativ
42 eficient, dar se aplică restrictiv, fiind total contraindicată aplicarea ei în turbină.

43 Din brevetul **RU 2132409 C1** (Zakrytoe Aktsionernoe Obshches), publicat pe
44 27.06.1999, este cunoscută o metodă de protecție împotriva coroziunii a echipamentelor, în
45 special a instalațiilor geotermale. Metoda constă în prepararea mediului protector prin
46 adăugarea de 60...100 mg/l piperidină și apoi de 30...50 mg/l octadecilamină, aducerea în
47 contact a soluției protectoare cu echipamentul timp de cel puțin 2 h și îndepărtarea soluției
48 protectoare, cu o viteză care să nu depășească 0,2 m/min;

RO 123340 B1

Brevetul RO 109103 B1 (ICEMENERG, București), publicat pe 30.11.1994, are ca obiect un procedeu de conservare a echipamentelor din materiale feroase, slab aliate. Procedeu constă în insuflarea unui jet de abur la presiunea de 2...4 at, temperatura de 140...160°C și un pH cuprins între 9 și 9,5, obținut prin dozare de amoniac în care se găsește total antrenat azotit de dicitohexilamină, până la atingerea unei concentrații de 0,1...0,3% NO ₂ în filmul de condensare, urmată de insuflare de aer comprimat, rece sau cald, la temperatura de 80...90°C, sau prin spălare cu apă;	1 3 5 7
Din cererea de brevet CN 1320720 A, (Huadong Res Inst. of Electric P, CN), publicată pe 07.11.2011, este cunoscut un agent anticorosiv pentru protejarea utilajelor termodinamice aflate în repaus. Agent anticorosiv este preparat din octadecilamină (6...9% m), hexadecilamină (1...4% m) și solvent (70...90% m).	9 11
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este micșorarea frecvenței operațiilor de spălare chimică a echipamentelor termoenergetice, mai exact, reducerea intervalului dintre două spălări chimice, concomitent cu creșterea gradului de inhibare a coroziunii atmosferice.	13
Procedeu de conservare a echipamentelor energetice, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că, în cazul tratării unui singur echipament constând în cazan de abur sau cazan de apă fierbinte, se tratează în mod continuu circuitul apă-abur/apă, cu o emulsie apoasă de substanță conservantă pe bază de stearat de octadecilamină, care are un conținut de amine primare de 98% și un conținut de amine secundare și terțiare de 0,05...2%, iar în cazul unui grup energetic, stratul hidrofobic monomolecular se obține în flux continuu, prin tratarea circuitului apă-abur/apă cu emulsia apoasă de substanță conservantă, urmată de tratarea circuitului abur-condensat cu abur, concentrația inițială de stearat de octadecilamină în mediul de lucru variind de la 5 mg/l, pentru o durată a conservării de 150-180 h, până la 80...100 mg/l, pentru o durată a conservării de 12...36 h, la o temperatură de 200...250°C.	15 17 19 21 23 25
Prin efectuarea de purjări periodice stabilite în funcție de încărcarea cu săruri și suspensii a soluției de conservare, se realizează și o îndepărtare a depunerilor care conțin fier, cupru sau silice.	27
Înainte de deversare, soluția de conservare poate fi filtrată prin trecerea acesteia peste antracit, iar apa filtrată rezultată poate fi reintrodusă în circuitul centralei termoelectrice.	29 31
Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje:	
- pe lângă protecția anticorosivă foarte bună, asigură și curățarea (efect detergent), producții superficiale și afânați de coroziune și parțial depunerile de pe interiorul suprafețelor de schimb de căldură ale echipamentelor, acest fapt conducând la reducerea frecvenței spălărilor chimice de la 2...3 ani la 10 ani;	33 35
- procedeul poate fi folosit la conservarea utilajelor ieșite din funcțiune, umplute cu apă, fie parțial sau complet golite în care aerul are acces;	37
- se poate aplica atât pentru conservarea separată a echipamentelor, cât și pentru conservarea într-o singură etapă a întregului grup energetic (cazan + turbină + condensatoare + PJP-uri + PIP-uri + trasee condensat);	39 41
- conferă protecție anticorosivă echipamentelor și pe perioada executării reparațiilor planificate, avantaj pe care nu-l prezintă alte procedee de conservare;	43
- modalitate simplă de aplicare (introducerea în echipament cu pompele din dotare - pompe de dozare, pompe de alimentare etc.), nefiind necesară utilizarea unui utilaj costisitor și a mâinii de lucru calificate;	45
- în urma conservării, echipamentul energetic poate fi considerat ca fiind menținut în rezervă, în caz de necesitate putând fi repomitat imediat, fără lucrări suplimentare de deconservare;	47 49

RO 123340 B1

- 1 - se poate integra în procesul de oprire al cazanelor sau poate fi independent aplicat
prin umplerea și recircularea soluției de conservare cu pompele de alimentare ale circuitului
3 de joasă presiune;
- schemă tehnologică simplă fără modificări ale circuitului apă-abur-condensat;
5 - asigură o protecție sigură a echipamentelor și conductelor, inclusiv în zone greu
accesibile și de stagnare, pe termen lung;
7 - efectul de protecție se menține și după drenarea și deschiderea echipamentelor,
precum și sub strat de apă;
9 - necesită un consum scăzut de conservant (1...2 g/m²) și asigură protecția
anticorosivă pe o perioadă de 1 an;
11 - protejează suprafețele tuturor materialelor din construcția echipamentelor energetice
(feroase și neferoase) care prezintă diferite grade de încărcare specifică cu oxizi de fier și
13 depuneri;
- scurtează timpul de punere în exploatare a echipamentului și nu necesită măsuri
15 (lucrări) speciale de deconservare a echipamentelor, asigurându-se repunerea rapidă în
exploatare;
17 - consum redus de manoperă, combustibil, apă, energie etc. ;
- produsul conservant utilizat nu este toxic pentru om.

19 Procedul de conservare a echipamentelor termoenergetice, conform invenției,
realizează conservarea circuitelor de apă-abur-condensat a echipamentelor energetice față
21 de coroziunea atmosferică, printr-un procedeu simplu de aplicat și care nu este toxic, cu un
consum redus de conservant, care se poate aplica atât în procesul de oprire al grupurilor,
23 cât și în starea "la rece", cu posibilitate de repornire imediată a grupului, care se poate aplica
pe suprafețe metalice feroase și neferoase, cu diverse grade de încărcare specifică cu oxizi
25 de fier și depuneri, care asigură protecția și în zone greu accesibile, efectul de protecție
menținându-se și după drenarea, deschiderea și efectuarea reparațiilor echipamentului și
27 chiar sub apă.

Procedul de conservare a echipamentelor, conform invenției, într-o primă etapă,
29 presupune o analiză preliminară a situației echipamentului, în scopul selectării parametrilor
procesului de conservare, vizând stabilirea gradului de încărcare cu oxizi de fier și depuneri,
31 a compoziției chimice a depunerilor, a tipurilor de metale componente, a concentrației
conservantului (implicit a cantității acestuia), a frecvenței și debitului purjării, a duratei
33 conservării, după care se elaborează schema tehnologică de aplicare a procedurii
împreună cu măsurile pregătitoare pentru aplicarea propriu-zisă.

35 Urmează, în cazul unui singur echipament (cazan de abur/cazan de apă fierbinte),
tratarea în mod continuu, prin umplerea și recircularea sub control chimic a circuitului apă-
37 abur/apă cu o emulsie apoasă de substanță conservantă pe bază de stearat de
octadecilamină, cu conținut de amine primare de minimum 98%, din care fracțiunea
39 C16 + C18 reprezintă 95,3% și un conținut de amine secundare și terțiale de maximum 2%.

În cazul unui grup energetic, stratul hidrofobic monomolecular se obține în flux
41 continuu prin tratarea circuitului apă-abur/apă, urmată de tratarea circuitului abur-condensat
cu abur, conținând stearatul de octadecilamină.

43 Concentrația inițială de stearat de octadecilamină, în mediul de lucru, variază de la
5 mg/l până la 80...100 mg/l, la o durată a conservării de 150...180 h, respectiv 12...36 h și
45 o temperatură de 200...250°C.

În aceste condiții, are loc realizarea unui strat (film) hidrofobic protector
47 monomolecular de amină pe suprafețele metalice, strat care asigură o valoare minimă a
adsorbției de 0,3 μg/cm², după care urmează evacuarea soluției la încheierea operației (cu
49 respectarea normelor ecologice).

RO 123340 B1

În final, au loc etapele de evaluare a eficacității conservării.	1
Procedeul de conservare a echipamentelor energetice, conform invenției, utilizează un conservant pe bază de stearat de octadecilamină, cu următoarele caracteristici tehnice principale: produs albicios - vâscos, având o capacitate sporită de curățire, conținut de amine primare de minimum 98%, din care fracțiunea C16 + C18, reprezintă 95,3%, conținut de amine secundare și terțiare de maximum 2%, densitate la 20°C de 810 kg/m ³ , conținut de iod (g/100 g produs) de maximum 4,0, conținut de apă de maximum 0,5%, punct de aprindere >150°C, domeniu de topire de 50...60°C, viscozitate de 7 mPa.s la 60°C, miros ușor amoniacal. Acesta are următoarele proprietăți: micșorează tensiunea superficială de suprafață; inhibă dezvoltarea proceselor de coroziune prin crearea unui film de chemosorbție monomolecular protector; pe lângă efectul inhibitor are și o acțiune detergentă, de curățare parțială a suprafețelor metalice de depuneri de oxizi de fier și săruri; asigură reacție alcalină, ceea ce conduce la un efect detergent maxim; stabilitate termică și grad scăzut de distrugere; grad mare de volatilitate în abur; toxicitate minimă.	3 5 7 9 11 13
Prin aplicarea procedurii de conservare, conform invenției, se efectuează concomitent cu protecția anticorrosivă, o spălare (curățare) a circuitelor apă-abur-condensat ale echipamentului de depuneri ce conțin fier, cupru, silice, acestea transformându-se în nămol ce poate fi eliminat prin purjare. Înainte de începerea conservării și deci a deconectării echipamentului, respectiv cazan sau grup, este necesară eliminarea prin purjare a depunerilor afânate, de exemplu, nămol, prin colectorii inferiori ai ecranelor cazanului. De asemenea, se efectuează o spălare umedă a turbinei pentru eliminarea eventualelor săruri existente pe paletele acesteia, operație care conduce la micșorarea duratei procesului și a consumului de conservant.	15 17 19 21 23
Pe parcursul procesului de conservare, în funcție de rezultatele analizelor chimice, parametri de bază ai procedurii, respectiv concentrația, durata, frecvența și debitul purjării, pot fi modificați.	25
În cazul în care echipamentul prezintă oxizi de fier și depuneri pe suprafețele de schimb de căldură și pe paletele turbinei, pe toată perioada conservării se procedează la purjări periodice, funcție de încărcarea cu săruri și suspensii a soluției de conservare (determinată prin control chimic).	27 29
Cantitatea de conservant adsorbită pe suprafața metalică depinde de: concentrația apoasă a octadecilaminei; durata procesului; tipul de metal; temperatura mediului și variația acestuia; mediul în care are loc procesul de adsorbție (apă sau abur); gradul de încărcare specifică cu oxizi de fier și depuneri a suprafețelor metalice.	31 33
Dozarea conservantului în procedeu conform invenției este continuă pe toată perioada conservării, perioadă în care se execută dozări de octadecilamină, fier, cupru, silice, pH. Procesul este de asemenea controlat prin monitorizarea următorilor parametri: putere electrică/termică, temperatura și consumul apei de alimentare, temperatura apei de cazan, temperatura aburului și temperatura condensatului, consumul de conservant.	35 37 39
Operația de conservare, conform convenției, se consideră terminată atunci când valoarea concentrației de octadecilamină determinată în proba de pe returul traseului s-a stabilizat la valoarea de minimum 10 mg/l, în cazul suprafeței încărcate cu depuneri și oxizi de fier, respectiv de minimum 5 mg/l, pentru suprafețele metalice relativ curate și când valorile concentrației ionilor analizați în soluție se stabilizează.	41 43
Eficacitatea conservării, conform invenției, se apreciază, cantitativ, prin determinarea adsorbției specifice a conservantului pe suprafața metalică, care nu trebuie să fie mai mică de 0,3 μg/cm ² și după caz (opțional), prin teste de coroziune efectuate asupra epruvetelor	45 47

RO 123340 B1

1 conservate prelevate din subsambele cazanului după finalizarea procesului de conservare
și calitativ prin testul hidrofobic care implică formarea de picături de apă prin pulverizarea
3 acesteia pe suprafețele conservate.

5 Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției la un grup energetic de
100 MW.

7 Prin urmare, procedeul de conservare conform invenției cuprinde următoarele etape:
analiza preliminară a situației echipamentului; elaborarea schemei tehnologice de aplicare
a procedului de conservare; elaborarea măsurilor pregătitoare pentru aplicarea procedului;
9 efectuarea conservării; evaluarea eficacității conservării.

11 Analiza preliminară a situației echipamentelor, executată în scopul selectării
parametrilor procesului de conservare și efectuată prin prelevarea de mostre de pe țeava din
subsambele cazanului înainte de începerea conservării, a furnizat următoarele date:
13 încărcarea specifică cu oxizi de fier și depuneri a variat între 50 și 100 g/m²; analiza chimică
a depunerilor a relevat prezența ionilor Fe²⁺, Cu²⁺, SiO₂, Ca²⁺, Mg²⁺, PO₄²⁺; concentrația de
15 conservant necesară a fost apreciată la 80 mg/l ODA; frecvența ciclurilor conservare-purjare
a fost apreciată ca fiind mică.

17 Schema tehnologică de aplicare a procedului de conservare a cuprins trei trasee
de conservare prin care s-a conservat consecutiv cazanul (traseul I), turbina - corpul de
19 înaltă presiune (traseul II) și turbina - corpul de medie și joasă presiune (traseul III).
Prelevarea probelor pentru analizele chimice au vizat apa de cazan, aburul supraîncălzit și
21 condensatul. Dozarea soluției de conservare s-a făcut continuu, pe parcursul întregii
perioade de conservare.

23 S-au elaborat măsurile pregătitoare pentru aplicarea conservării, amenajarea unui
punct chimic de control în apropierea cazanului, efectuarea lucrărilor de racordare pentru
25 dozarea conservantului.

27 Conservarea s-a efectuat în flux continuu cazan-turbină, cu deschiderea periodică
a purjelor cazanului, cu următorul regim de funcționare: 200...250°C, 20...30 bari (abur viu),
2...10 bari (abur supraîncălzit intermediar), temperatură condensat de bază 60...70°C,
29 temperatură degazor >100°C, turație rotor turbină 500 rot/min. Pe toată perioada conservării,
debitul de purjă a variat între 3 și 5%, iar în situația în care soluția de octadecilamină a avut
31 o încărcare ionică foarte mare, s-a procedat la mărirea debitului de purjă la 75%, în scopul
eliminării sărurilor din circuit (în special a depunerilor de siliciu de pe paletele turbinei).
33 Încărcarea cu depuneri a turbinei, constatată în timpul conservării, a necesitat mărirea
consumului de conservant și a prelungit durata de conservare. Durata totală a conservării
35 a fost de 36 h, din care: 6 h pentru traseul I, 12 h pentru traseul II și 18 h pentru traseul III.

37 După terminarea conservării (stabilită conform analizelor chimice: stabilizarea
concentrației ionilor analizați și a concentrației de stearat de octadecilamină în soluția de
conservant) s-au oprit arzătoarele, iar când temperatura a ajuns la 60°C, s-a procedat la
39 golirea cazanului în sistemul de deversare a nămolului. Concentrația reziduală de
octadecilamină în soluție, la evacuarea din circuit a fost de ~20 μg/l, valoare care este
41 conformă cu "normativul privind stabilirea limitelor de încărcare, cu poluanți ai apelor uzate
industriale și orășenești, la evacuarea în receptori naturali" (<30 mg/l pentru detergenți
43 sintetici activi biodegradabili).

45 Evaluarea eficacității conservării s-a efectuat pe lângă testul hidrofobic care a ieșit
pozitiv prin testele cantitative de determinare a adsorbției specifice a octadecilaminei, care
s-a situat peste nivelul minim necesar de protecție $q > 0,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ și anume s-a situat între
47 valorile 35 și 65 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, funcție de subsamblurile cazanului și de corpurile de presiune
ale turbinei. De asemenea, evaluarea conservării s-a efectuat și prin determinarea adsorbției

RO 123340 B1

specifice după imersarea totală a epruvetelor conservate (prelevate din subansamblele cazanului) în apă distilată, timp de 10 zile. Rezultatele au indicat stabilitatea peliculei formate în urma aplicării procesului de conservare, adsorbția specifică scăzând cu valori cuprinse în intervalul 2,77...3%, valori apreciate ca fiind foarte mici, având în vedere agresivitatea testului efectuat (apă distilată reînnoită zilnic în paharele de imersie). Valoarea protecției anticorozive (S), determinată prin testele de coroziune, după imersare în apă distilată a epruvetelor conservate și a epruvetelor martor, timp de 10 zile, a fost de $S = 99,9\%$.

1

Revendicări

3

1. Procedeu de conservare a unui echipament sau grup energetic conținând suprafețe de schimb de căldură metalice feroase și neferoase, folosind o substanță conservantă pe bază de octadecilamină **caracterizat prin aceea că**, în cazul tratării unui singur echipament constând în cazan de abur sau cazan de apă fierbinte, se tratează în mod continuu circuitul apă-abur/apă, cu o emulsie apoasă de substanță conservantă pe bază de stearat de octadecilamină care are un conținut de amine primare de 98% și un conținut de amine secundare și terțiare de 0,05...2%, iar în cazul unui grup energetic, stratul hidrofobic monomolecular se obține în flux continuu, prin tratarea circuitului apă-abur/apă cu emulsia apoasă de substanță conservantă, urmată de tratarea circuitului abur-condensat cu abur, concentrația inițială de stearat de octadecilamină în mediul de lucru variind de la 5 mg/l pentru o durată a conservării de 150...180 h, până la 80...100 mg/l pentru o durată a conservării de 12...36 h, la o temperatură de 200...250°C.

15

2. Procedeu de conservare a echipamentelor energetice, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, prin efectuarea de purjări periodice, stabilite în funcție de încărcarea cu săruri și suspensii a soluției de conservare, se realizează și o îndepărtare a depunerilor care conțin fier, cupru sau silice.

17

19

3. Procedeu de conservare a echipamentelor energetice, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că**, înainte de deversare, soluția de conservare poate fi filtrată prin trecerea acesteia peste antracit, iar apa filtrată rezultată poate fi reintrodusă în circuitul centralei termoelectrice.

21

