

# Kvaliteta i analiza vode brodskih generatora pare

---

**Gospić, Filip**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2016**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zadar / Sveučilište u Zadru**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:162:979578>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-09-23**



**Sveučilište u Zadru**  
Universitas Studiorum  
Jadertina | 1396 | 2002 |

*Repository / Repozitorij:*

[University of Zadar Institutional Repository](#)



Sveučilište u Zadru

Pomorski odjel - Brodostrojarški odsjek

Preddiplomski sveučilišni studij brodostrojarstva i tehnologije pomorskog prometa  
(jednopedmetni – izvanredni)



Zadar, 2016.

Sveučilište u Zadru

Pomorski odjel - Brodostrojarški odsjek

Preddiplomski sveučilišni studij brodostrojarstva i tehnologije pomorskog prometa  
(jednopedmetni – izvanredni)

Kvaliteta i analiza vode brodskih generatora pare

Završni rad

Student:

Filip Gospić

Mentor:

Doc. dr. sc. Josip Orović

Zadar, 2016.



## Izjava o akademskoj čestitosti

Ja, **Filip Gospić**, ovime izjavljujem da je moj **završni** rad pod naslovom **Kvaliteta i analiza vode brodskih generatora pare** rezultat mojega vlastitog rada, da se temelji na mojim istraživanjima te da se oslanja na izvore i radove navedene u bilješkama i popisu literature. Ni jedan dio mojega rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan iz necitiranih radova i ne krši bilo čija autorska prava.

Izjavljujem da ni jedan dio ovoga rada nije iskorišten u kojem drugom radu pri bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj, obrazovnoj ili inoj ustanovi.

Sadržaj mojega rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane uređenoga rada.

Zadar, 21. listopada 2016.

# SADRŽAJ

Uvod.....	6
1. Voda brodskih generatora pare.....	7
1.1. Vrste vode brodskih generatora pare.....	7
1.2. Granične vrijednosti vode brodskih generatora pare.....	8
1.3. Svrha tretmana vode.....	9
1.3.1. <i>Svrha kontroliranja pH vode brodskih generatora pare.....</i>	10
1.3.2. <i>Svrha kontroliranja tvrdoće vode brodskih generatora pare.....</i>	10
1.3.3. <i>Svrha kontroliranja slobodnog kisika vode brodskih generatora pare.....</i>	11
1.3.4. <i>Svrha kontroliranja silicija u vodi brodskih generatora pare.....</i>	12
1.3.5. <i>Svrha kontroliranja fosfatnih iona u vodi brodskih generatora pare.....</i>	13
1.3.6. <i>Svrha kontroliranja kloridnih iona u vodi brodskih generatora pare.....</i>	13
2. Pogonski problemi brodskih generatora pare.....	15
2.1. Kamenac.....	15
2.1.1. <i>Formiranje kamenca.....</i>	15
2.1.2. <i>Vrste kamenca.....</i>	16
2.2. Korozija.....	18
2.2.1. <i>Formiranje korozije.....</i>	18
2.2.2. <i>Vrste korozije.....</i>	21
2.3. Odnosenje.....	23
3. Metode analiziranja i poboljšavanja kvalitete vode brodskih generatora pare.....	24
3.1. Metode suzbijanja kamenca.....	24
3.1.1. <i>Metode kontroliranja karbonata.....</i>	24
3.1.2. <i>Metode kontroliranja fosfata.....</i>	25
3.1.3. <i>Metode kontroliranja polimera.....</i>	25
3.2. Metode suzbijanja korozije.....	26
3.2.1. <i>Metode fizičkog otklanjanja kisika.....</i>	26
3.2.2. <i>Metode otplinjavanja.....</i>	27
3.2.3. <i>Metode kemijskog suzbijanja kisika.....</i>	28
3.2.4. <i>Metoda kontroliranja pH vrijednosti.....</i>	29
3.2.5. <i>Metode suzbijanja korozije korištenjem neutralizirajućih amina.....</i>	30
3.2.6. <i>Metode otkrivanja korozije uporabom svjetlovodne tehnologije.....</i>	31

<b>4. Zaključak.....</b>	<b>33</b>
<b>5. Popis literature.....</b>	<b>34</b>
<b>6. Popis tablica.....</b>	<b>36</b>
<b>7. Popis slika.....</b>	<b>36</b>
<b>8. Sažetak.....</b>	<b>37</b>
<b>9. Summary.....</b>	<b>38</b>

## Uvod

Brodski generatori pare su toplinski uređaji u kojima se kemijska energije goriva pretvara u toplinsku energiju pare kako bi se omogućila propulzija, odnosno pogon glavnog stroja. Osim toga, oni omogućuju pogon pomoćnih strojeva, grijanje tereta i goriva, pranje tankova, razne hotelske i domaćinske službe i sl.

Jedan od ključnih faktora koji osigurava kontinuiran i siguran rad brodskih generatora pare jest priprema i obrada vode. Svaka voda pa tako i destilirana koja se dobiva isparavanjem morske vode u generatorima slatke vode tj. evaporatorima, sadrži i štetne sastojke u sebi kao što je otopljeni ugljikov dioksid. Zbog toga voda postaje kisela pa ju je potrebno kemijski obraditi kako bi se korozija svela na najmanju moguću mjeru. Osim korozije, ostali pogonski problemi koji mogu nastati u generatoru pare s vodene strane su kamenac i odnošenje ili na engleskom jeziku „carry over“. Budući da posljedice spomenutih pogonskih problema mogu biti uistinu velike, nužno je stalno obraćati pozornost na njih i nalaziti načine rješavanja ovih problema, odnosno načine poboljšanja kvalitete vode generatora pare.

Važno je napomenuti da se kvaliteta voda treba kontrolirati u određenim vremenskim intervalima najmanje jednom dnevno u toku rada broskog generatora pare. Ukoliko se pak utvrdi da je voda u nekim dijelovima onečišćena ili slabije kvalitete, uzorke te vode nužno je uzimati i analizirati znatno češće i to do dva puta na sat.

U ovom radu detaljnije su opisani čimbenici koji utječu na kvalitetu napojne vode i vode unutar brodskih generatora pare kao i pogonski problemi koji mogu nastati u generatoru pare s vodene strane te su prikazane i analizirane metode sprečavanja tih problema. Posebna pozornost posvećena je upravo načinima i metodama analiziranja i kontroliranja kvalitete vode brodskih generatora pare.

U ovom radu će biti prikazana analiza i kontrola kvalitete vode brodskih generatora pare što podrazumijeva održavanje pH vrijednosti, tvrdoće vode, količine slobodnog kisika, koncentraciju silicija, fosfatnih i kloridnih iona te otopina soli unutar određenih granica. Metode suzbijanja taloženja kamenca u brodskim generatorima pare podrazumijevaju kombinaciju vanjskih i unutarnjih (kemijskih) tretmana, dok se metode suzbijanja korozije kod brodskih generatora pare mogu podijeliti na metode: fizičkog otklanjanja kisika, otplinjavanja, kemijskog suzbijanja kisika, kontroliranja pH vrijednosti vode, suzbijanja korozije kondenzata korištenjem neutralizirajućih amina. Osim toga, za otkrivanje korozije moguće je koristiti neke izvore svjetlovodne tehnologije, kao što su primjerice optički senzori.

# 1. VODA BRODSKIH GENERATORA PARE

U ovom poglavlju naglasak će biti na karakteristikama kvalitete vode brodskih generatora pare. Za početak će se obraditi vrste vode, a zatim granične vrijednosti i svrha kontroliranja čimbenika koji utječu na kvalitetu vode brodskih generatora pare. U nastavku rada bit će prikazana svrha tretmana vode brodskih generatora pare te će se napomenuti sljedeći čimbenici kvalitete: pH vrijednost, tvrdoća vode, količina slobodnog kisika, koncentracija silicija, fosfatnih i kloridnih iona. K tome, opisat će se testovi uzimanja uzorka vode brodskih generatora pare pomoću kojih je moguće dobiti trenutnu koncentraciju navedenih čimbenika kvalitete u toj vodi.

## 1.1. Vrste vode brodskih generatora pare

Prema kvaliteti, postoje tri osnovne vrste vode koje se koriste na brodovima:

- a) sirova ili prirodna voda (kišnica);
- b) morska voda;
- c) destilirana voda.

Najčišći oblik prirodne vode jest kišnica koja padajući kroz atmosferu otapa plinove iz okoline. Sirova ili prirodna voda otapa kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), magnezijev hidrogenkarbonat ( $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ), kalcijev sulfat ( $\text{CaSO}_4$ ), kalcijev klorid ( $\text{CaCl}_2$ ), kalcijev nitrat ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), magnezijev sulfat ( $\text{MgSO}_4$ ), magnezijev klorid ( $\text{MgCl}_2$ ), magnezijev nitrat ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ), natrijev sulfat ( $\text{NaSO}_4$ ), natrijev klorid ( $\text{NaCl}$ ), natrijev nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ), silicijev dioksid ( $\text{SiO}_2$ ), ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ), kisik ( $\text{O}_2$ ) te željezove spojeve najčešće u vrlo malim količinama [2]. Ugljikov dioksid čini vodu kiselom te povećava svojstvo otapanja različitih minerala s kojima voda dolazi u kontakt. Tako primjerice, kad kišnica otopi kalcijev karbonat posljedično nastane kalcijev hidrogenkarbonat i za takvu se vodu onda kaže da je alkalna. Voda je također alkalna ako sadrži hidrogenkarbonate magnezija ili natrija. U ovom kontekstu, najmanje poželjni sastojci vode brodskih generatora pare su kalcijeve i magnezijeve soli iz razloga što uzrokuju stvaranje kamenca. K tome, štetni sastojci te vode su i ugljikov dioksid, kisik i kloridi jer imaju korozivna svojstva [1].

Morska voda sadrži velike količine mineralnih sastojaka pa je nepoželjna za brodske generatore pare. Sadržaj mineralnih sastojaka u prirodnoj sirovoj vodi je od 0,05 do 1,0  $\text{kg/m}^3$ . Sastav karakterističnog uzorka morske vode bio bi sljedeći:

- kalcijev hidrogenkarbonat  $\{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2\}$  180  $\text{g/m}^3$ ;
- kalcijev sulfat ( $\text{CaSO}_4$ ) 1220  $\text{g/m}^3$ ;



- magnezijev sulfat ( $\text{MgSO}_4$ ) 1960 g/ m<sup>3</sup>;
- magnezijev klorid ( $\text{MgCl}_2$ ) 330 g/ m<sup>3</sup>;
- natrijev klorid ( $\text{NaCl}$ ) 25600 g/ m<sup>3</sup>;
- manje količine ostalih mineralnih soli [1].

Osim toga, nerijetko je morska voda zagađena kanalizacijskim ispuštima, industrijskim otpadnim vodama i organskim tvarima te se stoga ne preporuča za korištenje u brodskim generatorima pare [2].

Naposlijetku, destilirana voda dobiva se isparavanjem morske vode pomoću uređaja koji se naziva generator slatke vode. Ovaj uređaj znatno pridonosi smanjenju potrebnog volumena tankova za vodu. Morska voda grije se u isparivaču toplom vodom hlađenja košuljice glavnog motora. Zatim preko filtera (demister) dolazi u kondenzator u obliku pare gdje se kondenzira. Filter služi da bi prikupio rasolinu koja poslije pada na dno generatora slatke vode. Pumpa morske vode osigurava more za dva ejektora. Jedan je ejektor zraka koji služi za održavanje potrebnog vakuuma od 93% u generatoru slatke vode jer pri tom vakuumu voda ključa već na 40°C. Drugi je ejektor rasoline koji služi za usisavanje rasoline iz generatora slatke vode [3].

Destilirana voda sadrži vrlo malo otopljenih tvari (minerala), točnije manje od 4 g/m<sup>3</sup> pri ispravnom djelovanju uređaja. Naime, ako ne dođe do takozvane pojave „carry-over“, odnosno do pojave odnošenja vode iz isparivača, ova vrsta vode ima uistinu visok stupanj čistoće. S druge strane, unutar isparivača izlazna voda dolazi u doticaj s otopljenim ugljikovim dioksidom koji vodu čini kiselom i korozivnom pa je nužna kemijska obrada. To je moguće riješiti prolaskom kroz ionske izmjenjivače koji smanjuju otopljene soli ispod 1 mg/l te odstranjuju ugljikov dioksid [1].

## **1.2. Granične vrijednosti vode brodskih generatora pare**

Kako bi brodski generator pare nesmetano obavljao rad, njegova se voda mora sakupljati i analizirati najmanje dva puta dnevno te se mora podvrgavati nužnim mjerenjima. Nakon nekog vremena kontinuiranog kontroliranja vode, uzorak vode se može uzimati jednom dnevno. Pri kontroliranju i održavanju kvalitete vode unutar brodskih generatora pare, koja se još naziva i kotlovska voda, vrlo je važno da pogonsko osoblje koje se time bavi uzima reprezentativni uzorak. K tome, od velike je važnosti da to isto osoblje pravilno procijeni i interpretira dobivene vrijednosti kako bi se mogle što brže poduzeti sve potrebne mjere. Analiza napojne vode i vode unutar brodskih generatora pare mora se pažljivo

napraviti u skladu s instrukcijama odgovarajućih instrumenata i priručnika kako bi se ispravno iskoristile naznačene kemikalije [4]. Analiza i kontrola kvalitete vode brodskih generatora pare podrazumijeva održavanje pH vrijednosti, tvrdoće, fosfatnih i kloridnih iona, slobodnog kisika, otopljenih krutina, molarnog omjera  $\text{Na}/\text{PO}_4^{3-}$ , silicijeva oksida, ulja i preostalog hidrazina unutar određenih granica. Granične vrijednosti, odnosno preporučene karakteristike za napojnu i vodu unutar brodskih generatora pare s radnim tlakom od 60 bara, prikazane su u nastavku.

**Tablica 1.** Granične vrijednosti napojne vode i vode unutar brodskih generatora pare [5].

<i>Karakteristika</i>	<i>Napojna voda</i>	<i>Voda unutar brodskih generatora pare</i>
pH vrijednost	8,0~9,0	9,6~10,3
Otopljene krutine, ppm		≤ 200
Kloridi, ppm		≤ 20
Molarni omjer $\text{Na}^+/\text{PO}_4^{3-}$		2,6~3,0
Slobodni kisik, ppm	≤ 0,028	
Fosfati, ppm		10~20
Silicijev oksid, ppm		≤ 3
Sadržaj ulja, ppm	≈ 0	≈ 0
Tvrdoća, ppm	≈ 0	
Preostali hidrazin	≥ 0,01	

### 1.3. Svrha tretmana vode

Kamenac, korozija i odnošenje ili tzv. "carry over" ističu se kao tri osnovna problema koja mogu uzrokovati nekvalitetnu vodu brodskih generatora pare. Ovi problemi će biti detaljnije obrađeni u idućem poglavlju ovog rada. Ako se pravovremeno ne rješavaju, sva tri problema mogu dovesti do oštećenja i brzog propadanja cijevi te zastoja u radu [6].

Kako bi se ovi problemi spriječili, nužno je voditi računa o prethodno spomenutim graničnim vrijednostima napojne vode i vode unutar brodskih generatora pare. Specifičnije, potrebno je kontinuirano kontrolirati i analizirati sljedeće karakteristike vode brodskih generatora pare: pH vrijednost, tvrdoću vode, slobodni kisik, silicij i fosfatne i kloridne ione.

U tu svrhu, provode se odgovarajući testovi uzimanja uzorka vode brodskih generatora pare ovisno o karakteristikama čija se koncentracija želi znati i kontrolirati.

Postoje neke razlike u uzimanju uzorka napojne vode i vode unutar brodskih generatora pare. Kad je riječ o uzimanju uzorka napojne vode, vrlo je bitno uzeti vodu koja se nalazi što bliže generatoru. Kad je pak riječ o uzimanju uzorka vode unutar brodskih generatora pare, važno je tu vodu ohladiti na temperaturu od 21 do 26°C [8].

U slučajevima kad je voda brodskih generatora pare čiji se uzorak želi uzeti na analizu mutna, potrebno je podvrgnuti tu vodu procesu filtriranja prije same analize. Taj proces provodi se pomoću posebnog filter papira. Ako je voda i nakon filtriranja još uvijek mutna, treba uzeti novi uzorak [8].

### **1.3.1. Svrha kontroliranja pH vode brodskih generatora pare**

Svrha podešavanja pH vrijednosti napojne vode je sprječavanje nastanka korozije kod brodskih generatora pare. Ako pH vode nije u graničnim vrijednostima, sustav napojne vode bit će korodiran i produkti korozije ući će u brodski generator pare te formirati kamenac i mulj u kotlu. Kontrola pH vrijednosti napojne vode jedna je od najvažnijih stavki u održavanju brodskih generatora pare. Što je pH vrijednost vode veća, to je voda otpornija na koroziju, dok legure bakra postaju manje otporne na koroziju. Zbog toga se pH vrijednost vode mora održavati između 8 i 9 [6].

U vodi visoke temperature poput kotlovske vode, odnosno vode unutar broskog generatora pare, korozija čelika svedena je na minimum kad pH vrijednost te vode iznosi 12. Međutim, ako se prosjek pH vrijednosti vode unutar brodskih generatora pare konstantno održava na 12, lokalna koncentracija u graničnim tankim prevlakama vrućih dijelova postaje prekomjerna, a rezultat toga je povećanje korozije čelika. Što je veći stupanj evaporacije i tlaka vode, to gornja granica pH vrijednosti vode unutar brodskih generatora pare treba biti manja (<12) [6].

### **1.3.2. Svrha kontroliranja tvrdoće vode brodskih generatora pare**

Kako bi brodski generator pare neometano obavljao svoj rad, nužno je kontrolirati tvrdoću napojne vode, odnosno održavati tvrdoću te vode što manjom. Postoje različiti sastojci ili komponente napojne vode koje formiraju kamenac u cijevima koji pak zbog loše toplinske protočnosti izaziva pad toplinske učinkovitosti broskog generatora pare i pucanje cijevi zbog lokalnog pregrijavanja [2].

Glavna komponenta koja uzrokuje nastajanje kamenca je željezov oksid. Međutim, mogu ga uzrokovati i druge krutine. Stoga bi se njihova koncentracija u vodi brodskih generatora pare trebala svesti na minimum. Komponente koje tvore kamenac mogu se pretvoriti u bezopasni lagani mulj pomoću odgovarajućeg unutarnjeg tretmana vode. Međutim, ako je riječ o vodi uistinu visoke tvrdoće koja ulazi u brodski generator pare, ona će bez obzira na podvrgnutost određenom tretmanu uzrokovati nastanak kamenca na ogrjevnoj površini. Samim time takva će voda iziskivati i znatno veću količinu kemikalija potrebnih za adekvatan tretman vode kojim bi se smanjila tvrdoća vode broskog generatora pare ispod granične vrijednosti [6].

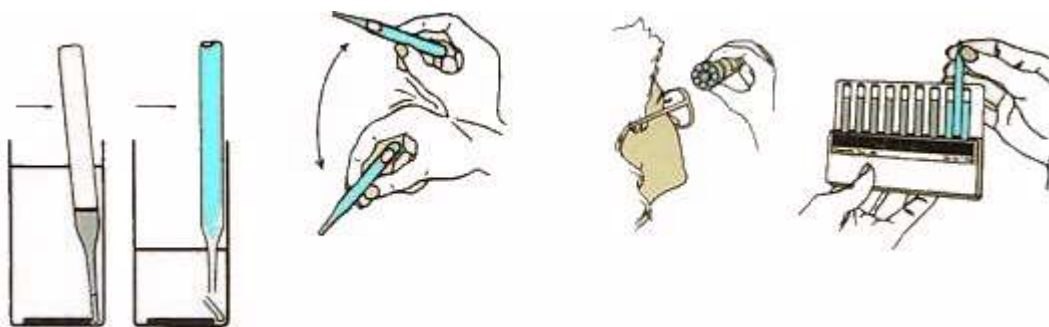
Uvid u trenutnu tvrdoću vode brodskih generatora pare moguće je dobiti pomoću testa koji se sastoji od nekoliko koraka. Za početak, potrebno je pipetirati 20 ml uzorka vode s kojim se pomiješa 2 ml amonijakovog pufera. Zatim se toj mješavini dodaje dvije kapi indikatora eriokrom crno T nakon čega novonastala mješavina poprima crvenu boju. Nakon toga, bireta se napuni s etilendiamintetraoctenom kiselinom (EDTA) i titrira u uzorak do pojave plave boje. Pritom je bitno očitati koliko je etilendiamintetraoctene kiseline izašlo iz birete. Za izračun tvrdoće vode broskog generatora pare potrebno je pomnožiti očitano količinu s normalitetom etilendiamintetraoctene kiseline i ekvivalentnom težinom  $\text{CaCO}_3$  te dobiveni produkt podijeliti s volumenom uzetog uzorka vode broskog generatora pare [7].

### **1.3.3. Svrha kontroliranja slobodnog kisika u vodi za brodske generatore pare**

Slobodni kisik je glavni uzrok nastajanja korozije u sustavima vode. Najčešća reakcija stvaranja korozije glasi:  $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ . Vodik koji se izluči, apsorbira se na željeznoj površini i time sprječava daljnju reakciju. Kada je pak prisutan kisik, on oksidira ili troši vodik i nastavlja topiti željezo. Željezov hidroksid  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oksidira pomoću kisika i nastaje  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  koji formira hrđu, kao što je prikazano u sljedećoj reakciji:  $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$  [6].

Ovakav slobodni kisik izaziva pitting ili točkastu koroziju. Ova vrsta korozije može imati vrlo štetne posljedice od brzog lokalnog stanjivanja materijala do propuštanja radnog dijela generatora pare i potpunog oštećenja cijevi. Stoga je vrlo bitno dobro poznavati metode za uklanjanje slobodnog kisika kao što su metoda korištenja otplinjača i kemijska metoda pomoću hidrazina. Prije primjene tih metoda, potrebno je znati trenutnu koncentraciju slobodnog kisika u vodi brodskih generatora pare pomoću odgovarajućeg testa uzimanja uzorka iste vode.

Mjerenje koncentracije slobodnog kisika u vodi brodskih generatora pare započinje pročišćavanjem sustava za prikupljanje uzorka u trajanju od nekoliko minuta pomoću napojne vode koja protječe što većom brzinom na temperaturi od 80 °C do 100 °C. Tim postupkom se uklanjaju mjehurići koji mogu poremetiti nivo kisika u uzorku i tako uzrokovati pogreške u analizi. Stoga je potrebno smanjiti protočnost na 500 do 1000 ml po minuti. Kada se sustav u potpunosti pročisti, stavimo CHEMet ampulu za prikupljanje uzorka na dno izlaska tog uzorka. Zatim puknemo vrh CHEMet ampule, koja sadrži reagens rodazin D i pomoću vakuuma usisa vodu. Potom je potrebno izvući ampulu u roku od 5 sekundi i zatvoriti vrhom prsta šiljasti dio ampule koji je puknuo te promiješati sadržaj ampule prevrćući je. Nakon što se sadržaj promiješa, ampula se stavlja u sredinu CHEMet indikatora te se okrene prema svjetlosti kako bi se što lakše utvrdila boja uzorka preko koje će se utvrditi razina slobodnog kisika u ppm [6, 7]. Postupak upotrebe CHEMet ampule za mjerenje koncentracije slobodnog kisika u vodi brodskih generatora pare prikazan je na slici 1.



**Slika 1.** Prikaz upotrebe CHEMet ampule za mjerenje koncentracije slobodnog kisika u vodi brodskih generatora pare [11].

#### **1.3.4. Svrha kontroliranja silicija u vodi brodskih generatora pare**

U kotlovima koji rade do 60 bara jedva je primjetno taloženje silicija koji stvara tvrdi kamenac na unutarnjoj površini cijevi generatora slatke vode. Silicij se u vodi brodskih generatora pare kontrolira na način da se njegova koncentracija ograničava. Specifičnije, sprječava se njegovo topljenje u pari i odnošenje u turbinu kako ne bi došlo do problema.

Važno je naglasiti da je topljivost silicija u pari veća što je veći tlak. Kada koncentracija silicija dostigne 0,02 ppm, on se taloži u obliku tvrdog kamenca na lopaticama turbine i sapnicama. Iz tog razloga vrlo je važno strogo ograničiti koncentraciju silicija u brodskim generatorima pare. Naime, ona ne bi smjela iznositi preko 0,02 ppm u pari i preko 0,03 ppm u brodskom generatoru pare [6].

Koncentracija silicija u vodi brodskih generatora pare određuje se pomoću kolometrijske metode kojom se utvrđuje je li došlo do reakcije molibdena i silicija. Naime, postoji sklonost reagiranja silicija s amonijevim molibdenom u kiselim uvjetima nakon čega uzorak poprima plavu boju. Intenzitet nastale plave boja proporcionalno je koncentraciji silicija u uzorku vode brodskih generatora pare izraženoj u ppm [10].

#### **1.3.5. Svrha kontroliranja fosfatnih iona u vodi brodskih generatora pare**

Ubrizgavanje fosfatnih iona u generatorima pare ima namjenu da spriječi stvaranje korozije. To se postiže tako da se stvaraju fosfati koji se vezuju s komponentama tvrdoće u vodi unutar brodskog generatora pare i tako sprječavaju da se prijanjaju na unutrašnjost generatora pare. Osim toga, fosfatni ioni služe formiranju zaštitnog sloja na površini čelika i održavanju potrebnog pH u vodi. Što je veća koncentracija ovih iona, to se postižu bolji učinci po tom pitanju. Ipak, s obzirom da je fosfatni ion svojevrsan amortizer za pH vrijednost vode, njegova prevelika koncentracija može uzrokovati povećanje sveukupnih krutih tvari te potaknuti pojavu odnošenja ili tzv. "carry over". U niskom pH tretmanu vode, koncentracija fosfatnih iona u vodi unutar brodskih generatora pare direktno je proporcionalna pH vrijednosti te vode. Koncentracija fosfatnih iona od 10 do 20 ppm odgovara pH vrijednosti vode od 9,6 do 10,3 [6].

Mjerenje koncentracije fosfatnih iona vrši se tako da se u epruvetu filtrira 10 ml vode iz brodskog generatora pare i u nju doda 4 ml molibdenova reagensa nakon čega se epruveta začepi i promiješa. Zatim se uzorku doda žlica suhog kositrenog klorida pa se ponovno epruveta začepi i promiješa te pusti da odstoji do 5 minuta. Ukoliko uzorak sadrži fosfat, poprimat će svijetlo plavu boju. Potom se uzorak stavlja u fosfatni indikator koji bi na temelju usporedbe boja trebao pokazati kolika je koncentracija fosfatnih iona [8].

#### **1.3.6. Svrha kontroliranja kloridnih iona u vodi brodskih generatora pare**

Kada postoji previše kloridnih iona u vodi unutar brodskih generatora pare, uništava se zaštitni sloj na metalnoj površini što uzrokuje koroziju. Iz tog je razloga potrebno smanjiti koncentraciju kloridnih iona na što nižu razinu. Budući da u vodi unutar brodskog generatora pare ne postoji ništa s čime bi se kloridni ion mogao povezati, njegova koncentracija se smatra indeksom koji pokazuje koncentraciju vode unutar generatora pare. Ako se veza između otopljenih krutina i klorida unaprijed ustanovi, količina otopljene krutine može se procijeniti iz koncentracije kloridnih iona. Osim toga, mjerenja koncentracije kloridnih iona mogu poslužiti kao vodič za odmuljavanje vode unutar generatora pare. K tome, količina

kloridnih iona kao i električna provodljivost važni su faktori u kontroli propuštanja kondenzatora. Najveća dopuštena granica kloridnih iona je 20 ppm u idealnim uvjetima rada [6].

Koncentraciju kloridnih iona moguće je izmjeriti na način da se uzme uzorak od 50 ml vode iz brodskog generatora pare u koji se doda 4 kapi fenolftaleina. U slučaju pojave roze boje uzorka, dodaje se sumporne kiseline dok ne nestane roze boje. Zatim se u uzorak dodaje puna kapaljka indikatora kalijeva kromata koja će dovesti do žute boje uzorka. Nakon toga se bireta napuni sa srebrovim nitratom. Pomoću birete uzorku se dodaje kap po kap srebravog nitrata uz miješanje do pojave crvenkasto smeđe boje. Iz birete se očitava količina isteklog srebravog nitrata koja se pomnoži s 71 kako bi se dobila koncentracija kloridnih iona izraženih u ppm [8]. Primjer pribora za mjerenje koncentracije kloridnih iona u vodi brodskih generatora pare s odgovarajućim uputama za korištenje prikazan je na slici 2.



Slika 2. Pribor za mjerenje koncentracije kloridnih iona u vodi brodskih generatora pare [9].

## **2. POGONSKI PROBLEMI VODE BRODSKIH GENERATORA PARE**

Voda u prirodi sadrži raznovrsne nečistoće i stoga ju je nužno pročišćavati prije korištenja u brodskim generatorima pare. Napojna voda brodskih generatora pare podliježe pripremi i obradi kako bi se izbjegle nepoželjne pojave koje nerijetko dovode do pogonskih problema, oštećenja i zastoja u radu. Najčešće nepoželjne pojave su taloženje kamenca na ogrjevnim površinama generatora pare, nastanak korozije i odnošenje kapljica vode s parom ili na engleskom jeziku „carry over“ [2]. Cjelokupno postrojenje za pripremu napojne vode podrazumijeva termičku (toplinsku) i kemijsku pripremu vode. U kemijskoj pripremi vode odstranjuju se štetne materije kao što su soli, mehanička nečistoća itd. Uvjeti kojima napojna voda mora odgovarati određeni su u generatoru pare temperaturom pregrijavanja, radnim tlakom, toplinskim opterećenjem ogrjevnih površina i dr. [12].

### **2.1. Kamenac**

Naslage kamenca kod brodskih generatora pare mogu rezultirati deformacijom i pregaranjem cijevi. Naime, ova pojava smanjuje prijelaz topline sa strane dimnih plinova na vodu i paru te tako povećava osjetnu toplinu dimnih plinova što dovodi do manje iskoristivosti i većeg toplinskog opterećenja na tom dijelu brodskih generatora pare. K tome, ovakva pojava kamenca može smanjiti ili sasvim prekinuti cirkulaciju te uzrokovati pregrijavanje materijala i promjenu njegove unutarnje strukture te u konačnici dovesti do puknuća cijevi [1].

Kamenac zapravo predstavlja naslagu minerala koja se prije svega sastoji od kalcijevih i magnezijevih karbonata. Nastaje grijanjem vode koja sadrži topive bikarbonatne soli. Te soli su toplinski nestabilne pa se razlažu na karbonate. Primjerice kalcijev karbonat se taloži na 65° C do 70° C [13].

#### **2.1.1. Formiranje kamenca**

Postoji nekoliko čimbenika koji utječu na stvaranje kamenca. To su: velika privremena tvrdoća vode, povišena pH vrijednost (alkalnost) vode i povišena temperatura. Moderni brodski generatori pare prenose više topline preko manje ogrjevne površine i imaju tendenciju održavati tok. Prema tome, može se očekivati da će generatori pare s većim toplinskim tokom biti skloniji taloženju kamenca. Novije preporuke za tretman vode ističu toplinski tok i tlak kao dodatne čimbenike koji utječu na stvaranje kamenca [13].

Problem nastanka kamenca najčešće karakterizira sustave u kojima se koristi tvrda voda i u sustavima u kojima se voda stalno nadopunjuje. Kamenac se prije svega uočava na



površinama za prijenos topline, odnosno izmjenjivačima topline, ali se uočava i u zatvorenim sistemima grijanja. Taloženje kamenca na parnom ventilu prikazano je na slici 3. Njegovo taloženje na navedenim površinama uzrokuje slabiji prijenos topline i gubitak učinkovitosti. Osim toga, s obzirom da njegovo taloženje nije ravnomjerno, ono uzrokuje stvaranje vrućih točki, uzburkanost vode i stvaranje buke u sistemu. K tome, naslage kamenca smanjuju protok vode i mogu uzrokovati oštećenje važnih dijelova generatora pare poput pumpe [13]

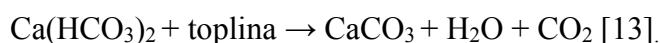


Slika 3. Kamenac na parnom ventilu [14].

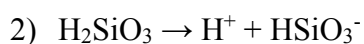
### 2.1.2. Vrste kamenca

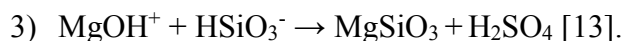
Najčešće se spominju sljedeće vrste kamenca koje nastaju u brodskim generatorima pare: kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), magnezijev silikat ( $\text{MgSiO}_3$ ), amorfni silicijev dioksid ( $\text{SiO}_2$ ), kalcijev hidroksiapatit  $\{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\}$  te željezov i bakrov oksid.

Kamenac kalcijevog karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ) pojavljuje se kao blijedi kremasti žuti talog i formira se termičkim raspadom kalcijeva bikarbonata  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  na ogrjevnoj prijenosnoj površini. To se može prikazati u obliku sljedeće kemijske reakcije:



Kamenac magnezijevog silikata ( $\text{MgSiO}_3$ ) je teksturno hrapav, žutomrki do nečisto bijeli talog. Nastaje na sljedeći način:





Kamenac amorfno silicijev dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) pojavljuje se kao glatko staklo poput taloga koji se snažno prijanja i izolira. Može se jedino maknuti pomoću pranja s fluorovodičnom kiselinom. Iz visokotlačnih generatora pare može se destilirati kao silicijeva kiselina i uzrokovati taloženje na lopaticama turbine [13].

Kamenac kalcijeva hidroksiapatita  $\{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\}$  je žutomrki kremasti talog. Prisutan je ondje gdje su visoke razine tvrde soli ušle u brodski generator pare pa se događa da je prevelika doza fosfata ili da nema dovoljno sredstva za raspršivanje pa alkalnost održava taloženje kalcijevog fosfata [13].

Talozi željezovog oksida su hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Hematit je talog crveno-smeđe boje. Nastaje zbog aktivne korozije do koje dolazi unutar sistema brodskih generatora pare. On može proizlaziti iz sustava vode brodskih generatora pare ili sustava kondenzata. Magnetit je tip taloga crno-sivog željezovog oksida. Formiran je na površini čelika u odsustvu stehiometrijskih nivoa kisika. Općenito se smatra da je pojava magnetita pokazatelj dobre zaštite od korozije. Naime, magnetit stvara zaštitni sloj na čeličnim površinama i na taj način štiti od daljnjih napadaja korozije. Međutim, njegova prisutnost može biti problematična u visokotlačnim kotlovima ako se pojavi kao tanki talog uslijed redukcije hematita formiranog od aktivne korozije u drugim dijelovima sustava osim broskog generatora pare [13].

Prisutnost bakrovog taloga u brodskim generatorima pare predstavlja veoma ozbiljnu opasnost od korozije zbog iniciranja galvanske korozije. S obzirom da je obojeni metal, bakar se može pojaviti u različitim formama taloga u brodskim generatorima pare. Najčešće se pojavljuje kao svijetlo crveno–narančasta kvržica na površini generatora pare ili u obliku smeđe suze na čeličnoj površini uslijed nastanka rupičaste korozije. Bakar u broskom generatoru pare najčešće proizlazi iz korozije zagrijača. Također, može proizaći uslijed korozije i erozije rotora napojnih pumpa. Valja napomenuti da hidrazin pospješuje koroziju bakra i njegovih legura. Do toga nastaje iz razloga što se višak količine hidrazina raspada u amonijak koji je isparljiv u pari i uzrokuje koroziju.

Naposljetku, važno je istaknuti da kamenac često sadrži mješavine gore navedenih spojeva. Fizikalne osobine kamenca najviše ovise o sastavu i uvjetima u kojima nastaje te su one vrlo promjenjive. Poznavanje relativne količine navedenih spojeva može pomoći pri utvrđivanju najvjerojatnijeg stvaranja kamenca [13].

## 2.2. Korozija

Opće je poznato da korozija štetno djeluje na različite komponente eksploatacije u brodstrojarstvu poput smanjenja brzine, povećanja utroška goriva i sl. Korozija može uzrokovati razne neželjene posljedice kao što su: zastoj postrojenja, gubitak proizvoda njegovim istjecanjem iz oštećenih spremnika, smanjenje iskoristivosti procesa. Osim materijalne štete, korozijska oštećenja mogu izazvati i ekološke probleme, ali i ljudske žrtve [15, 16].

Iako ove pojave ne utječu jednako na različite vrste brodova, potrebno je poduzeti iste zaštitne mjere neovisno o kojem je brodu riječ. Neke od njih su sljedeće: zaštita strojarskih konstrukcija od korozije, zaštita podvodne oplata od obrastanja, održavanje glatkoće podvodnog dijela trupa i dr. [17].

Korozija se definira kao spontani proces razaranja konstrukcijskih metala podvrgnutih djelovanju određenih fizikalno-kemijskih procesa (komponenata okoline) pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje. Takav proces dovodi do pretvaranja velikog broja korisnih metala u nekorisne spojeve pa i štetne korozijske produkte [18].

### 2.2.1. Formiranje korozije

Postoji nekoliko faktora koji se mogu smatrati uzročnicima korozije.

Glavni uzročnici tog procesa su:

- atmosferski uzročnici poput vlage, snijega, magle, morske atmosfere, kemijskih plinova te ostali sastojci zraka;
- ispušni plinovi i čestice iz motora koje sadrže kemijski aktivne tvari poput bromovodične kiseline, olovnih halogenida, ugljične kiseline, sulfidne kiseline i sl.;
- nepropisna termička obrada aluminijskih legura;
- nedovoljna i nepropisna zaštita premazima;
- nedovoljno i nepropisno čišćenje metalnih dijelova;
- primjena vode za pranje koja sadrži nedozvoljenu količinu klorida;
- nepravilno spajanje različitih metala zbog čega se uspostavljaju galvanski elementi;
- otpaci hrane, razni voćni sokovi i druge tekućine koje potječu od posade i putnika.

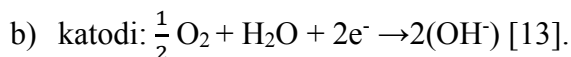
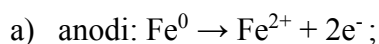
S obzirom na mehanizam djelovanja, uzročnici korozije mogu biti:

- *fizikalni* poput temperature, svjetlosti te mehaničkog djelovanja;
- *kemijski* kao što su primjerice kisik iz zraka, vlaga, kiselina, soli i drugi kemijski agensi koji mogu doći u kontakt s materijalom;

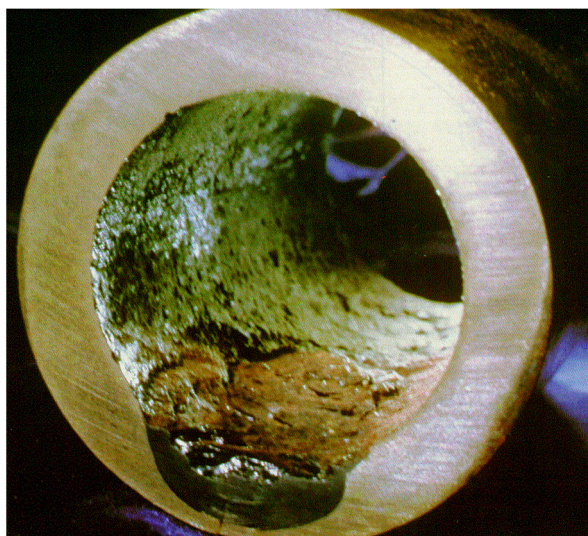
- *elektrokemijski*, odnosno svi kemijski uzročnici kod kojih dolaze do nastajanja galvanskih mikroelemenata u prisutnosti vodenih otopina elektrolita;
- *biološki* poput mikroorganizama, gljivica, plijesni, algi, insekata, glodavaca i dr.;
- *kompleksni* koji su uzrokovani promjenom klime, tla, vode, radnih uvjeta i ostalih faktora koji nisu od velike važnosti [19].

Najčešći uzročnici korozije u brodskim generatorima pare su kisik, prevelika alkalnost (uzrokuje kaustičnu koroziju), prisutnost ugljikovog dioksida i karbonatne kiseline (uzrokuje koroziju kondenzata) i amonijak (uzrokuje amonijakovu koroziju) [13].

Kisik kao jedan od značajnijih uzročnika korozije, djeluje mehanizmom smanjenja vlastite koncentracije u otvorenom ciklusu s povećanjem temperature. Koncentracija kisika u hladnoj vodi iznosi do 9 ppm. Njegovo smanjenje s povećanjem temperature dovoljno je da uzrokuje koroziju u sistemu brodskih generatora pare koja dovodi do katastrofalnog propadanja postrojenja. Proces korozije prouzročene djelovanjem kisika može se prikazati u obliku sljedeće elektrokemijske reakcije na:



Na stupnju ove vrste korozije prouzročene kisikom utječu sljedeće varijable: pH, temperatura i koncentracija kisika. Kako razina temperature i/ili kisika raste, ubrzava se stupanj korozije. Kisikova korozija i pH su recipročno povezani sa stupnjem korozije. Zbog toga se alkalno stanje održava u sustavu kotla. Kisik reagira s željezom i daje hrđu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) koja neće štititi metal od daljnjih napada i metal će se naposljetku raspasti:  $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  [13].



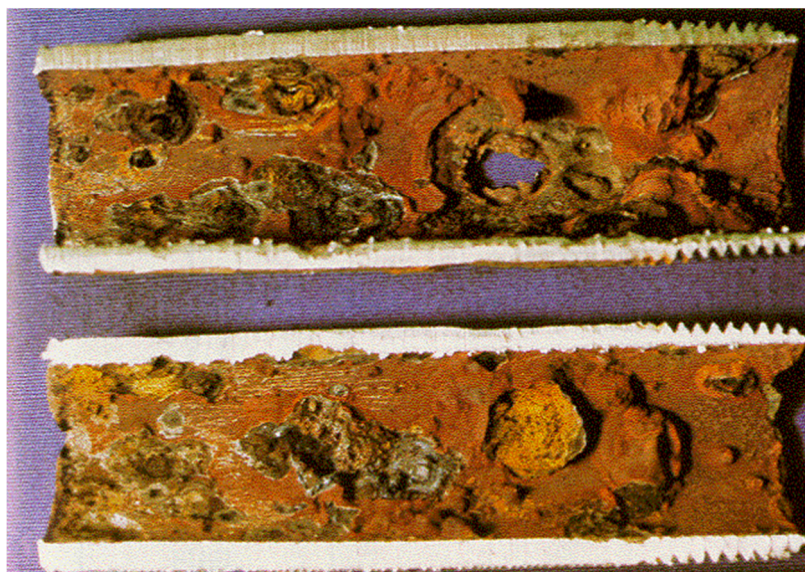
Slika 4. Primjer kaustične korozije [13].

Kaustična korozija zapaža se u brodskim generatorima pare koji se pune slabo lužnatom vodom. Isparavanjem vode može se tada u mrtvim kutovima nagomilati koncentrirana lužina (NaOH), što izaziva kaustičnu krhkost, pojavu pukotina te u konačnici može rezultirati eksplozijom s katastrofalnim posljedicama. Primjer kaustične korozije prikazan je na slici 4. Pojava ovakvog tipa korozije uglavnom je ograničena na visokotlačne kotlove s visokim toplinskim prijenosom. Prisutnost taloga poput kamenca i željezovog oksida mogu još više pogoršati posljedice kaustične korozije [13].

Primjer korozije kondenzata prikazan je na slici 5. Plin koji se najčešće povezuje s korozijom kondenzata je ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ). U nešto manjim količinama može ga se pronaći u otopinama u slobodnom obliku. S druge strane, u znatno većim količinama može ga se pronaći nakon toplinskog raspada bikarbonata i u prisutnosti karbonatne alkalnosti u napojnoj vodi brodskih generatora pare. Pod određenom temperaturom i tlakom u brodskom generatoru pare doći će do sljedećih reakcija:

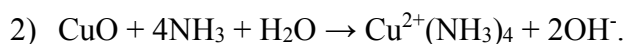
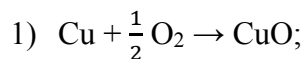
- 1)  $\text{Ca/Mg}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{Ca/MgCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 2)  $\text{Ca/MgCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{CO}_2$ .

Oslobodeni  $\text{CO}_2$  iz obje reakcije prenosi se parom i otapa s kondenzatom formirajući karbonatnu kiselinu  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Pošto je kondenzirana voda veoma čista i najmanja količina karbonatne kiseline može značajno smanjiti pH kondenzata te uvelike povećati korozivnost. Tek mala koncentracija od 1 ppm ugljikovog dioksida ( $\text{CO}_2$ ) u pari može smanjiti pH kondenzata od vrijednosti 7,0 na vrijednost 5,5 kada dolazi do brze korozije čelika [13].



**Slika 5.** Primjer korozije kondenzata[13].

Amonijakova korozija najčešće se pojavljuje u sustavima s komponentama izrađenim od bakra i njegovih legura kao što su: kondenzatori i cjevovodi kondenzata. Ova vrsta korozije najagresivnija je kad je pH vrijednost vode brodskih generatora pare ispod 8,5 ili viša od 9,2. Amonijak najviše nagriza bakar i njegove legure u prisutnosti kisika, kao što je prikazano sljedećim kemijskim formulama:



Naime, kisik reagira s bakrom i tvori bakrov oksid na metalu koju pak može brzo otopiti amonijak. Ova reakcija će proizvesti otopinu bakrovog tetra amina i uzrokovati brzo propadanje metala [13].

### **2.2.2. Vrste korozije**

Korozijske procese moguće je podijeliti prema mehanizmu procesa korozije i s obzirom na pojavni oblik korozije. Kako se korozija javlja i kod metalnih i kod nemetalnih konstrukcijskih materijala, koristi se i podjela na koroziju metala i koroziju nemetala. Poseban fokus treba biti na korozijskom ponašanju metala budući da se oni danas najviše koriste u industriji strojarskih konstrukcija. Može se reći da je korozija nemetala u svim medijima često slična koroziji metala u neelektrolitima jer nemetali, uglavnom, nisu električni vodiči pa ne mogu izravnom elektrokemijskom reakcijom prijeći u ione [18].

S obzirom na mehanizam djelovanja, korozija se dijeli na kemijsku (u neelektrolitima) i elektrokemijsku (u elektrolitima) koroziju. Nadalje, korozijski procesi mogu se razlikovati prema pojavnom obliku korozije pa tako ona može biti opća, površinska, lokalna, točkasta i interkristalna. K tome, korozija u ovisnosti o agresivnom mediju može biti atmosferska (uzrokovana atmosferilijama i aerezagađenjima), u tlu (uzrokovana vodom, tlom i mineralnim tvarima iz tla) te u vodi i vodenim otopinama. Osim navedenih podjela, korozija se razlikuje i s obzirom na eksploatacijske uvjete. Tako se primjerice korozija zbog mehaničkog naprezanja, vibracija i korozijskog zamora razlikuje od one nastale pod utjecajem lutajućih struja [20].

Važno je istaknuti da se u brodskim generatorima pare može pojaviti više oblika korozije, ali se najčešće javlja točkasta ili tzv. pitting korozija. Osim toga, ova vrsta korozije je najintenzivnija zbog djelovanja slobodnog kisika u vodi. Do pittinga ili točkaste korozije općenito dolazi u jednoj točki na mjestima gdje je zaštitna oksidna kora probušena zbog djelovanja elektrokemijskog procesa izazvanog djelovanjem galvanskih elemenata.



Vodovodne i plinske cijevi, limovi i sve konstrukcije s tankim stjenkama su mjesta na kojima se najčešće javlja točkasta korozija. Jedna od značajnijih posljedica ove vrste korozije je vrlo brzo lokalno stanjivanje materijala što u konačnici može dovesti do propuštanja vode u prostor ložišta. K tome, stvaraju se talozi tvrdih oksidnih naslaga koje povećavaju otpor prijenosu topline. Sve to naposljetku može uzrokovati pregrijavanje i oštećenje cijevi. Pitting korozija, koja je prikazana na slici 6, naziva se još i rupičasta ili kisikova korozija [1].



**Slika 6.** Točkasta ili pitting korozija [21].

### 2.3. Odošenje

Dodatni pogonski problem do kojeg može doći u generatoru pare s vodne strane naziva se odošenje ili tzv. "carry out". To je zapravo pojava koncentriranja nečistoća u napojnoj vodi u obliku otopljenih soli i čvrstih čestica zbog isparavanja unutar generatora pare. Ako separacija nije dobra, odošenje kapljica vode s parom iz parnog bubnja može prouzročiti taloženje soli na cijevima pregrijača i lopaticama turbina [1].

Valja naglasiti da pojava odošenja uvijek postoji u radu brodskih generatora pare, ali se razlikuje po intenzitetu. Ako je riječ o pojavi odošenja većeg intenziteta, može doći do variranja temperature pregrijanja što uzrokuje štetu na lopaticama turbine i stvara taloge na pregrijaču. Postoje dva načina na koji se ova pojava može spriječiti. Jedan je mehanički, a drugi kemijski način.

Mehanička konstrukcija brodskih generatora pare utječe na odošenje kao i razina vode u bubnju te pogonski uvjeti rada (radni tlak, kapacitet, dimenzije, izvedba spojeva silaznih i uzlaznih cijevi, cirkulacijski broj te efikasnost uređaja za separaciju pare). Razina vode u bubnju ima posebno veliki utjecaj na opasnost od povlačenja kapljica vode s izlaznom parom. K tome, ova pojava ovisi i o položaju vode u bubnju, promjeni opterećenja te kvaliteti regulacije razine. Veća razina vode podrazumijeva veću opasnost od taloženja soli na cijevima pregrijača i lopaticama turbine. Što se tiče opterećenja, u proporcionalnom je odnosu s opasnosti od pojave odošenja. Naime, pri radu s višim opterećenjima, ta opasnost je veća. K tome, opasnost je veća i pri naglim promjenama opterećenja kao što je naglo povećanje potrošnje pare [22].

Kemijski faktori koji utječu na pojavu odošenja su sljedeći: koncentracija soli, alkalnost i kemijska obrada vode. Navedeni faktori predstavljaju uzročnike pjenjenja (zbog ulja, morske vode ili drugih organskih materija) i selektivnog odošenja soli s parom (samo kod tlakova  $>100$  bar). Pjenjenje se definira kao pojava stvaranja mjehurića na površini vode iz kojih se prilikom pucanja stvaraju sitne čestice koje para odnosi sa sobom. Ova pojava može biti uzrokovana sadržajem ulja, morske vode ili drugih organskih materija. Stoga se pojava pjenjenja u toku pogona brodskog generatora pare rješava otklanjanjem navedenih uzročnika. Nadalje, selektivno odošenje soli s parom može uzrokovati svojstvo pare da otapa određene sastojke u vodi kao što su: natrijev sulfat, natrijev klorid, natrijev fosfat i natrijev hidroksid. Međutim, kako se ova pojava događa samo kod viših radnih tlakova, ona nije uobičajena za današnje brodske generatore pare [1].



### **3. METODE ANALIZIRANJA I POBOLJŠAVANJA KVALITETE VODE BRODSKIH GENERATORA PARE**

Razlika između proizvedene pare i vraćenog kondenzata u brodskom se generatoru pare može nadomjestiti pomoću napojne vode. To se radi na način da se pripremi kvalitetna napojna voda koja ne bi smjela uzrokovati nastajanje kamenca ili korozije u brodskom generatoru pare. Način pripreme napojne vode ovisi o sljedećim faktorima: vrsti generatora pare, radnom tlaku, količini i kvaliteti povratnog kondenzata i sl.

#### **3.1. Metode suzbijanja kamenca**

Suzbijanje taloženja kamenca u brodskim generatorima pare podrazumijeva kombinaciju vanjskih i unutarnjih (kemijskih) tretmana. Vanjski tretman koristi se za uklanjanje većih količina problematičnih soli. Odabir vrste vanjskog tretmana vode ovisi o sljedećim faktorima:

- a) kvaliteti sirove vode;
- b) postotku nadopune nove vode;
- c) uvjetima rada brodskog generatora pare;
- d) ekonomičnosti [13].

Unutarnji tretman vode uključuje kemijska suzbijanja različitih komponenti koje mogu uzrokovati nastanak kamenca u brodskim generatorima pare. Kemijska suzbijanja provode se u vodi unutar brodskih generatora pare kako bi se spriječio svaki mogući trag taloga formiran od komponenti kao što su kalcij, željezo, silicij, bakar ili magnezij. Neke od metoda kemijskog suzbijanja kamenca u vodi brodskih generatora pare su sljedeće: metode kontroliranja karbonata, metode kontroliranja fosfata i metode kontroliranja polimera [13].

##### **3.1.1. Metode kontroliranja karbonata**

Cilj kemijskog procesa suzbijanja kamenca kontroliranjem karbonata je održavanje karbonatne alkalnosti u vodi unutar brodskih generatora pare na minimalno 250 ppm pomoću dodatka natrijevog karbonata. Ovo uzrokuje taloženje u vodi iz generatora pare umjesto na površinama za prijenos topline. Zatim se fini talog uklanja pomoću odmuljavanja generatora pare. Višak karbonata će se raspasti i formirati hidroksidne ione i ugljikov dioksid. Magnezijevi talozi se pojavljuju kao magnezijev hidroksid ili pak magnezijev silikat ako je silicij prisutan u vodi. Kod ovog procesa je vrlo bitno uključiti odgovarajuće sredstvo za raspršivanje kako bi se taložne komponente lakše otklonile pomoću odmuljavanja [13].

### **3.1.2. Metode kontroliranja fosfata**

Sljedeća bitna metoda unutarnjeg suzbijanja kamenca podrazumijeva ciklus kontroliranja fosfata. On se oslanja na kvalitetan prethodni tretman koji najčešće uključuje evaporaciju i kombinaciju topljivog fosfata i hidroksidnih iona održavane u vodi unutar brodskih generatora pare. Pod tim uvjetima, doći će do reakcija s kalcijem, magnezijem i silicijem i formiranja finih taloga kao što su: kalcijev hidroksid apatit  $\{3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}(\text{OH})_2\}$ , serpentini  $\{2\text{MgSiO}_3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \text{H}_2\text{O}\}$  i magnezijev hidroksid  $\{\text{Mg}(\text{OH})_2\}$ . S obzirom da ovi produkti imaju ekstremno nisku topljivost, oni će se taložiti te će se naknadno odstranjivati odmuljavanjem. Kao kod prethodno spomenutog procesa kontroliranja karbonata i kod ovog procesa je bitno uključiti odgovarajuće sredstvo za raspršivanje kako bi se taložne komponente lakše otklonile pomoću odmuljavanja. S druge strane, važno je naglasiti da je potrebno izbjegavati prevelike doze fosfata koje mogu uzrokovati formiranje silikatnog kamenca. U skladu s tim, bitno je održavati adekvatni nivo OH alkalnosti kako se ne bi stvarali magnezijevi talozi. Da bi se postigli ovi uvjeti, potrebno je težiti omjeru  $\text{Si}:\text{OH}^- = 4:1$  i omjeru  $\text{PO}_4^{3-}:\text{OH}^- = 1:10$  [13].

Primjer lužnatog tekućeg fosfata koji se koristi u tretmanu vode unutar brodskih generatora pare je Nalco 7208. Bitno ga je kontinuirano dobavljati kako bi vodu unutar brodskih generatora pare opskrbio potrebnom razinom fosfata i na taj način zaštitio brodski generator pare. Nalco 7208 može se koristiti u čistom obliku ili se pak može koristiti razrijeđen s mekom vodom ili ohlađenim kondenzatom. Doziranje ovog sredstva ovisi o brojnim faktorima rada kao što su: kvaliteta napojne vode, dizajn broskog generatora pare i kvaliteta pare. Doza Nalco 7208 od 0,25 litara na tonu vode povećava koncentraciju fosfata za 10 ppm. Ovaj fosfat podrazumijeva omjer natrija i fosfata 2,6 : 1 te služi za sprečavanje nastanka kamenca u nisko i visokotlačnim brodskim generatorima pare. Međutim, korištenje samog tretmana Nalco 7208 ne daje potpunu učinkovitost, već se u tu svrhu mora koristiti sa suzbijačima kisika ili u kombinaciji s tretmanima koji uključuju alkalnost i programe suzbijanja korozije kondenzata. Preporučani tlak rada za Nalco 7208 je od 40 do 170 bara [10].

### **3.1.3. Metode kontroliranja polimera**

Osim prethodno navedenih, postoji još jedna bitna metoda unutarnjeg suzbijanja kamenca koja podrazumijeva kontroliranje svih polimera. Ona se temelji na formuliranju dugih lanaca negativno nabijenih polimera i kopolimera s dobrom stabilnošću na visokim temperaturama u

brodskim generatorima pare. Ti polimeri sprječavaju kamenac pomoću sljedećih mehanizama: kristalne modifikacije, raspršivanja i kompleksacije. Kako bi se u što većoj mjeri suzbila pojava kamenca, važno je konstantno adekvatno održavati rezerve slobodnih polimera u vodi unutar brodskih generatora pare [13].

Omekšivač za tretman vode unutar brodskog generatora pare je sintetički organski polimer s visokom molekularnom težinom koji se razrjeđuje s vodom do željene jačine. On topi tvrde soli i raspršuje čestice željeza kako bi se mogle otkloniti tijekom odmuljavanja. Može se koristiti kao samostalan kemijski tretman ili u kombinaciji s tretmanom fosfata i alkalnim tretmanom. Doziranje ovog omekšivača povezano je s kapacitetom vode brodskog generatora pare. Preporuča se 0,02 l po toni vode na dan. Važno je povećati dozu ako dođe do porasta tvrdoće vode. Trebalo bi ga dodavati vodi izravno u brodski generator pare pod tlakom do 17,2 bara ili na čistoj strani filtera u napojnom tanku [10].

### **3.2. Metode suzbijanja korozije**

Kako bi se izbjegla pojava korozije u brodskim generatorima pare, potrebno je ukloniti uzroke koji pogoduju njenom nastajanju. Tako se primjerice kisikova ili pitting korozija, koja se najčešće javlja u brodskim generatorima pare, može suzbiti na sljedeća tri načina:

- smanjivanjem razine kisika u što većoj mjeri koristeći mehanička sredstva koja podrazumijevaju otplinjavanje i/ili razumno grijanje zajedno s dobrim napojnim sustavom;
- konstantnim osiguravanjem adekvatne i kontrolirane alkalne rezerve u vodi unutar brodskih generatora pare;
- primjenom i održavanjem adekvatne rezerve kemijskih sredstava za uklanjanje kisika.

Općenito se metode suzbijanja korozije kod brodskih generatora pare mogu podijeliti na: metode fizičkog otklanjanja kisika, metode otplinjavanja, metode kemijskog suzbijanja kisika, metode kontroliranja pH vrijednosti vode i metode suzbijanja korozije korištenjem neutralizirajućih amina [13]. Nešto suvremenija metoda otkrivanja korozije koja se može kombinirati s navedenim metodama suzbijanja korozije uključuje uporabu svjetlovodne tehnologije.

#### **3.2.1. Metode fizičkog otklanjanja kisika**

Grijanje kao metoda fizičkog otklanjanja kisika podrazumijeva zagrijavanje napojne vode do temperature na kojoj voda ima najmanju sposobnost da sadrži slobodni kisik. Ta se temperatura naziva temperatura zasićenja koja na brodovima iznosi od 100 do 130°C. Metoda

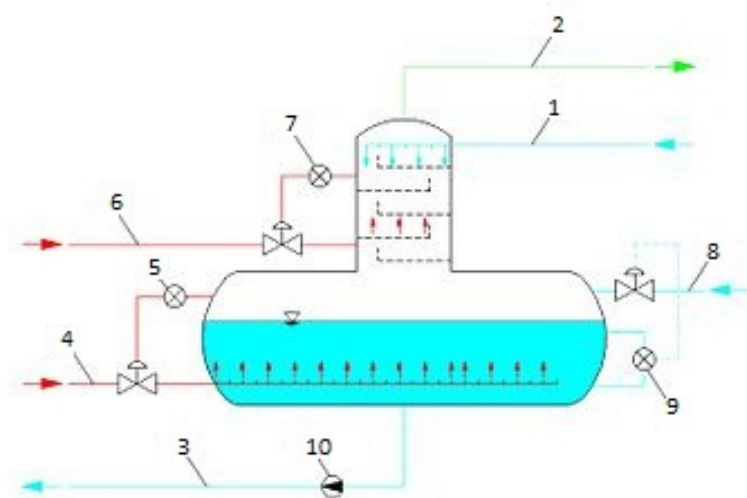
fizičkog otklanjanja kisika također se može primijeniti i pomoću vruće kondenzirane vode te postavljanjem odgovarajuće opreme za uštrcavanje pare u napojnom tanku.

Međutim, treba biti oprezan kada se napojna voda grije na temperaturama većim od 90°C jer bi moglo doći do pojave kavitacije na rotoru napojne pumpe. Do ove pojave dolazi zbog smanjenja tlaka na usisnoj strani rotora što uzrokuje ključanje vode i formiranje parnih mjehurića. Svako sljedeće stvaranje ovih parnih mjehurića može biti tako energično da može uništiti metalnu površinu. Oni pucaju u području većeg tlaka na rotoru. Ovaj problem može vrlo brzo postati sve ozbiljniji te dovesti do propadanja rotora u samo nekoliko sati rada [13].

### 3.2.2. Metode otplinjavanja

Metode otplinjavanja uključuju proces suzbijanja otopljenih plinova do vrlo niskih nivoa u svrhu povećanja zaštite od korozije, posebice u sustavu visokotlačnog brodskog generatora pare [1]. Ove metode zaštite od korozije zasnovane su na činjenici prema kojoj svi slobodni otopljeni plinovi postaju netopljivi kad temperatura voda poraste to točke zasićenja. U praksi se ovaj efekt postiže miješanjem i raspršivanjem vode na male kapljice te izbacivanjem otopljenih plinova u atmosferu.

Tragove otopljenog kisika koji su ostali nakon otplinjavanja nužno je odstraniti kemijskim tretmanom. Potreba za postavljanjem mehaničkog otplinjača ovisi o opterećenju postrojenja i postotku vraćenog kondenzata [13]. Otplinjač sa spremnikom napojne vode prikazan je na slici 7.



Slika 7. Prikaz otplinjača sa spremnikom napojne vode [23].

Dijelovi otplinjača koji su istaknuti na gornjoj slici su sljedeći: 1) voda iz kondenzatora; 2) odušnik - odvod kisika; 3) izlaz napojne vode; 4) para za grijanje; 5) termostat (regulator temperature); 6) para za otplinjavanje; 7) presostat (regulator tlaka); 8) nadopuna vode; 9) nivokazno staklo; 10) napojna pumpa [23].

Loše otplinjavanje je rezultat mehaničkog kvara ili problema s kontrolom protoka kao što su:

- 1- neodgovarajuće ili ograničeno otplinjavanje;
- 2- neodgovarajući protok pare ili oscilirajući tlak pare;
- 3- slabija protočnost napojne vode;
- 4- odstupanje protočnosti napojne vode od specifikacija;
- 5- začepljenost, lom ili nedostatak mlaznica i sl. [13].

### **3.2.3. Metode kemijskog suzbijanja kisika**

Kako bi postigli adekvatan udio slobodnog kisika u napojnoj vodi za normalan i trajan pogon brodskih generatora pare, potrebno je kemijski suzbiti ostatke kisika preostalih nakon procesa termičkog otplinjavanja. Postoje različite vrste kemijskih odstranjivača kisika. Odabir odgovarajućeg odstranjivača ovisi o sljedećim čimbenicima: prisustvu količine kisika, riziku, izvedbi napojnog sustava, ekonomičnosti i svim posebnim ograničenjima koja zahtijevaju brodski generatori pare. Najčešće se upotrebljavaju natrijev sulfit, hidrazin i karbohidrazid (eliminoks).

Natrijev sulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) se naširoko upotrebljava kao odstranjivač kisika, a obično se koristi kod radnih tlakova do 62 bara. Kod viših tlakova natrijev sulfit može prouzročiti štetu. Naime, produkti raspada kao što su  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{SO}_2$  mogu ugroziti čistoću pare. Natrijev sulfit reagira s kisikom i daje natrijev sulfat, kao što je prikazano u obliku sljedeće kemijske reakcije:  $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Natrijev sulfit ima ulogu katalizatora, on djeluje na način da ubrzava reakciju kisika i sulfita i time daje bolji stupanj zaštite napojnim cijevima. Razlog tome je što se takvo djelovanje natrijeva sulfita događa prije nego što voda uđe u brodski generator pare. Brzina reakcije povezana je s pH vrijednošću napojne vode koja bi trebala biti između 8,0 i 9,5 [13].

Zadatak hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) je suzbijanje slobodnog kisika iz vode, deoksidiranje metalnih oksida i povećanje pH vrijednosti vode. Hidrazin ne povećava sadržaj otopljenih krutina u vodi unutar brodskih generatora pare kao natrijev sulfit. Do reakcije u kojoj hidrazin reducira slobodni kisik u napojnoj vodi ne može doći ako temperatura vode nije visoka ( $130^\circ\text{C}$  i više).

Naime, hidrazin je veoma promjenjiv i mora se ubrizgati što ranije u napojni sustav. U nastavku je prikazana reakcija hidrazina s otopljenim kisikom:  $N_2H_4 + O_2 \rightarrow 2H_2O + N_2$ .

Višak hidrazina raspada se u amonijak i dušik. Amonijak nije štetan jer može pružiti pogodno alkalno stanje u pari i u sustavu kondenzata. Također, ni dušik nije štetan jer je inertan plin. Reakcija raspada hidrazina može se prikazati u obliku sljedeće kemijske reakcije:  $3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$  [2]. Važno je istaknuti da je hidrazin vrlo riskantna kemikalija te zahtjeva određene mjere opreza pri rukovanju s njime. Vrijednosti hidrazina trebale bi se kretati u granicama od 0,03 do 0,10 ppm.

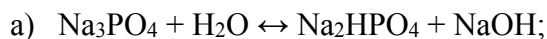
Karbohidrazid (eliminoks) je kombinirani oblik hidrazina, odnosno tekući suzbijač kisika koji se koristi u napojnoj vodi i sustavu kondenzata. Prednost karbohidrazida u odnosu na hidrazin jest bolja učinkovitost i stabilnost na sobnoj temperaturi. Karbohidrazid se može koristiti kao čistač kisika pri niskim (65°) i visokim (230°) temperaturama. Može se primijeniti kod brodskih generatora pare do 170 bara. Reakcija karbohidrazida s kisikom može se prikazati u obliku sljedeće kemijske formule:  $(N_2H_3)_2CO + 2O_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O + CO_2$  [13].

Valja istaknuti da karbohidrazid nije koristan u pretretmanima na novim postrojenjima i u periodima kad je brodski generator pare prazan. S druge strane, najkorisniji je tamo gdje dolazi do brze kisikove korozije i tamo gdje produkti korozije mogu dovesti do brzog pregrijavanja i propadanja cijevi. Doziranje eliminoksa, odnosno karbohidrazida, ovisi o količini slobodnog kisika u napojnoj vodi. Može se koristiti u čistom obliku ili se može razrijediti na odgovarajući način. Kao kod većine spomenutih kemijskih metoda suzbijanja kamenca i korozije, i kod ove metode potrebno je oprezno rukovanje, odnosno treba izbjegavati udisanje pare karbohidrazida te kontakt s očima i kožom [10].

### **3.2.4. Metoda kontroliranja pH vrijednosti**

U nisko i srednjetačnim generatorima pare važno je održavati određen nivo slobodnih OH iona kako bi se spriječila korozija čelika. Preporučani nivo slobodnih OH iona ovisi o tlaku broskog generatora pare i toplinskom toku.

U visokotlačnim generatorima pare gdje postoji rizik od kaustične korozije često se koristi koordinirani ili podudarni program kontrole fosfata. Ova kontrolna metoda temelji se na hidrolizi trinatrijevog fosfata i dinatrijevog hidrogenfosfata u vodi unutar brodskih generatora pare, kao što je prikazano u obliku sljedećih kemijskih formula:





Cilj metode kontroliranja fosfata je održavanje željene pH vrijednosti vode brodskih generatora pare bez prisutnosti slobodnih OH iona. To se može postići ako se omjer pH vrijednosti i koncentracije fosfata u vodi unutar brodskih generatora pare održava u omjeru manjem od 3:1 koji je karakterističan za ekvivalentnu stehiometrijsku otopinu  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Poželjno je koristiti mješavinu trinatrijevog i dinatrijevog fosfata kako bi se osiguralo odsustvo slobodnih OH iona.

AVT metoda (eng. all volatile treatment) uključuje korištenje potpuno promjenjivih kemikalija bez krutina kao što su hidrazin, eliminoks i neutralizirani amini kako bi se održala pH vrijednost broskog generatora pare na nivou dovoljno visokom da suzbija koroziju. Smatra se da su svi čelični sustavi pod kontrolom ako im je pH vrijednost od 9,2 do 9,6, dok su bakrovi sustavi pod kontrolom ako im je pH vrijednost od 8,8 do 9,2. Ukoliko dođe do zagađenosti, postoji mogućnost da se dramatično smanji pH vrijednost vode broskog generatora pare. K tome, visoka količina silicija može biti opasna pri korištenju ove metode jer nema slobodnih OH iona koji bi se povezali sa silicijem [13].

### **3.2.5. Metode suzbijanja korozije korištenjem neutralizirajućih amina**

Kako bi se spriječila korozija kondenzata prouzrokovana prisutnošću ugljikovog dioksida i karbonatne kiseline, potrebno je mehanički i kemijski ukloniti kisik iz napojne vode te provesti predtretman vode. Osim toga, nužno je provesti djelotvoran program kemijskog tretmana da bi se posebno zaštitio sustav kondenzata. Kemikalije inhibitora korozije bazirane su na aminima.

Dakle, tretman kondenzata podrazumijeva korištenje tekućine koja sadrži neutralizirajuće amine. Ovaj tretman se koristi u sustavima pare i parnog kondenzata do 165 bara, a maksimalna dopuštena koncentracija amina u pari iznosi 25 ppm [10]. Neutralizirajući amini su alkalni spojevi koji isparavaju s parom. Općenito se mogu prikazati u obliku osnovne formule  $\text{RNH}_2$ , gdje R označava organske molekule. Kada se primjene u napojnoj vodi ili kad uđu direktno u bubanj generatora pare, neutralizirajući amini isparavaju i prelaze u sustav pare te se kondenziraju s kondenziranom vodom. Reagiraju s karbonatnom kiselinom u kondenziranoj vodi i formiraju alkalni amin karbonat [13].

Ispravan odabir inhibitora korozije ovisi o sustavu kotla, uvjetima rada i sastavu napojne vode. Neutralizirajući amini generalno bolje djeluju ako je prisutna niska alkalnost vode unutar brodskih generatora pare i napojne vode te dobra kontrola kisika. Inhibitori koji

osiguravaju zaštitni sloj često pružaju bolju zaštitu napojnoj i vodi unutar generatora pare i s visokom alkalnošću ili sustavima koji rade naizmjenično. Kako god, u nekim slučajevima traži se kombinacija istaknutih metoda [13].

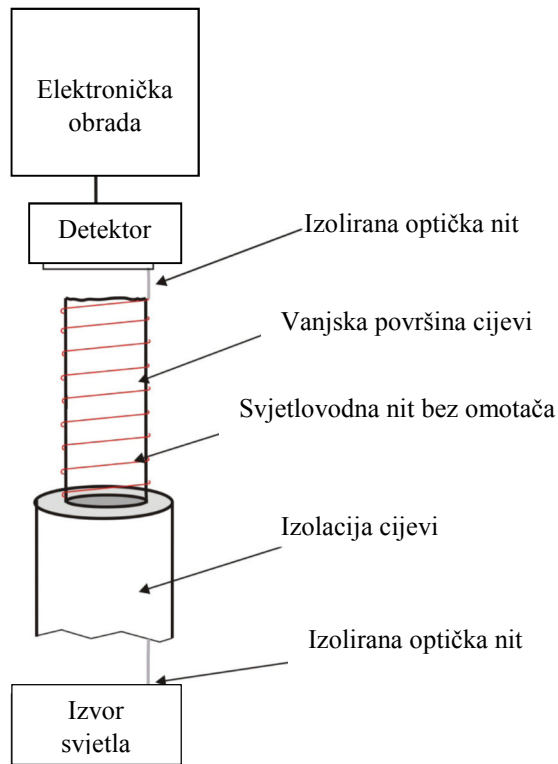
Doziranje neutralizirajućih amina ovisi o ugljičnom dioksidu u kondenzatu te se mora učestalo ubrizgavati kada je potrebno održavati pH kondenzata između 8,5 i 9,5. Tretman kondenzata može se koristiti naizmjenično ili neprekidno u napojnoj vodi. K tome, ovaj tretman se ne smije provoditi na površini vruće vode u tanku napojne vode, već se koristi ispod površine vode [10].

### ***3.2.6. Metode otkrivanja korozije uporabom svjetlovodne tehnologije***

Jedna od novijih metoda otkrivanja korozije uključuje uporabu svjetlovodne tehnologije za otkrivanje korozijskog procesa na nepristupačnim mjestima koja ne mogu bit nadzirana na uobičajen način. Autori jednog recentnijeg istraživanja predložili su sustav nadziranja i ranog otkrivanja korozije na površini izoliranih cijevi pomoću optičkih senzora kako bi se pravovremeno reagiralo [24]. Optički senzori otporni su na elektromagnetske smetnje pa mogu biti korišteni u brodskoj strojarnici, u blizini pumpi, motora i generatora. Izrađeni su bez metalnih dijelova te su u potpunosti sigurni. Dodatne prednosti optičkih senzora su: mogućnost nadzora u realnom vremenu, njihova mala veličina, stabilnost, daljinski pristup i velik dinamički raspon [25].

Najjednostavniji oblik svjetlovodnog senzora sastoji se od izvora svjetlosti, optičkih niti, osjetilnog elementa i detektora. Optički senzor za praćenje korozije prikazan je na slici 8. Što se tiče izvora svjetla, on se razlikuje ovisno o prirodi senzora. Naime, izvor može biti širokopojasna svjetleća dioda ili laser. Intrinzični senzor je vrsta senzora kod kojega je svjetlovodna nit osjetilni element. Upravo korištenje ovakvog senzora može poslužiti za nadziranje procesa korozije u cjevovodu.





**Slika 8.** Optički senzor za praćenje korozije [24].

Na dijelu optičke niti koji se koristi kao osjetni element za otkrivanje korozije skinut je plašt oko njene jezgre. Gubitak potpune unutrašnje refleksije predstavlja osnovu rasprostiranja svjetla kroz optičke niti. Promjena protoka svjetlosti prema detektoru svojevrsan je detektor za porast stupnja korozije.

Iz navedenog se može zaključiti da se ovom metodom može poboljšati ekonomičnost broda te smanjiti ili izbjeći značajni troškovi uzrokovani korozijom. Naime, podaci dobiveni od optičkog senzora omogućuju poboljšano održavanje i podizanje razine sigurnosti broda [24].

#### 4. ZAKLJUČAK

U ovom radu naglašena je važnost pripreme i obrade vode brodskih generatora pare kako bi se izbjegli pogonski problemi, oštećenja i zastoji u radu. Prije primjene metoda za poboljšanje kvalitete vode brodskih generatora pare, provode se određeni testovi uzorka vode kako bi se saznala trenutna koncentracija određene karakteristike u vodi brodskih generatora pare. Za radni tlak od 60 bara, granični interval pH vrijednosti za napojnu vodu trebao bi biti između 8,0 i 9,0, dok bi za vodu unutar brodskih generatora pare trebao bi biti između 9,6 i 10,3. Osim toga, gornja granica pH vrijednosti vode unutar brodskih generatora pare treba biti manja što je veća stupanj evaporacije i tlaka vode. Što se pak tiče tvrdoće, slobodnog kisika, kloridnih iona i silicija, nužno je paziti da njihova koncentracija bude što manja u vodi brodskih generatora pare kako ne bi došlo do pojave kamenca ili korozije. S druge strane, veća koncentracija fosfatnih iona u vodi brodskih generatora pare osigurava bolju zaštitu od korozije. Ipak, ni njegova prevelika koncentracija nije bezopasna jer može potaknuti pojavu odnošenja (eng. "carry out").

Glavni uzročnik nastajanja najčešćeg oblika korozije u brodskim generatorima pare je slobodni kisik. Riječ je o točkastoj ili pitting koroziji čiji je uzrok moguće ukloniti metodom korištenja otplinjača i kemijskom metodom pomoću hidrazina ili karbohidrazida. Pri korištenju hidrazina i karbohidrazida, kao i kod korištenja svih ostalih kemijskih metoda suzbijanja kisika, nužne su određene mjere opreza poput izbjegavanja udisanja kemijskog sredstva te kontakta s očima i kožom. Ostale metode suzbijanja korozije uključuju fizičko otklanjanje kisika, kontroliranje pH vrijednosti vode, korištenje neutralizirajućih amina. S druge strane, metode suzbijanja kamenca u brodskim generatorima pare uključuju kombinaciju vanjskih i unutarnjih (kemijskih) tretmana, od kojih se ističu metode kontroliranja karbonata, fosfata i svih polimera.

Naposljetku, važno je napomenuti da je za što bolju zaštitu brodskih generatora pare od spomenutih pogonskih problema, nužna kombinacija navedenih metoda analiziranja i kontroliranja kvalitete vode brodskih generatora pare. Osim toga, bilo bi dobro kombinirati te metode s nekim suvremenim metodama kao što je primjerice metoda otkrivanja korozije uporabom svjetlovodne tehnologije. Konačno, praktična implikacija ovog rada leži u tome da se cjelokupnom pogonskom osoblju osvijesti i naglasi važnost kontinuiranog učenja i stručnog usavršavanja u pogledu stjecanja znanja o kombiniranom korištenju različitih metoda analiziranja vode brodskih generatora pare kako bi ona u što većoj mjeri dobila na kvaliteti.

## 5. POPIS LITERATURE

- [1] Z. PRELEC: "Brodski generatori pare", Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [2] J. D. SKELLY: "Water Treatment", Marine Engineering Practice Vol 2.(Part 14), 1976., p.1-67.
- [3] Ž. KURTELA: "Osnove brodstrojarstva", Veleučilište u Dubrovniku, 2000.
- [4] S. ŠNELLER: "Pogon broda I: generatori pare", Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje, 1996.
- [5] ...: "Main boiler: Water treatment procedure manual", Mitsubishi heavy industries, Nagasaki shipyard&Machienry works, 2004.
- [6] ...: "Boiler instruction and maintenance manual for Samsung heavy industries co., ltd.", Mitsubishi heavy industries, Nagasaki, 2004.
- [7] [http://nitttrc.ac.in/Four%20quadrant/eel/Quadrant%20-%201/exp5\\_pdf.pdf](http://nitttrc.ac.in/Four%20quadrant/eel/Quadrant%20-%201/exp5_pdf.pdf)
- [8] ...: "Water treatment: Testing methods", Vecom Group&Unimarine Group, Version 2, Chapter 10, 11-35.
- [9] <http://www.asiamarine.cc/upload/201412/11/201412110947258750.jpg>
- [10] ...:"Instructional manual for Pronav ship management inc.", Nalco, Tokyo, 2004.
- [11] [http://www.karmina.de/karmina\\_eng/applic/chemets.html](http://www.karmina.de/karmina_eng/applic/chemets.html)
- [12] Z. UNGVARI: "Primjena tehnologije zavarivanja u izradi kotlovskih postrojenja", Diplomski rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, 2005.
- [13] ...:"Technical support manual: Scaling and Corrosion", Nalfleet.
- [14] <http://www.forensic.cc/newsletter/steam-carryover>
- [15] I. ESIH: "Osnove površinske zaštite", Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2003.
- [16] I. JURAGA, I. STOJANOVIĆ, T. NORŠIĆ: "Zaštita brodskoga trupa od korozije i obraštanja", Brodogradnja, 58(3), 2007, 278-283.

- [17] Z. FURLAN, N. LUČIN, A. PAVELIĆ: "Tehnologija gradnje brodskog trupa", Školska knjiga, Zagreb, 1986.
- [18] T. LEVANIĆ: "Metode zaštite od korozije", Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [19] A. ŠESTAN: "Tehnologija materijala i obrade", Pomorski fakultet Rijeka, Rijeka, 1998.
- [20] P. ČOVO: "Održavanje broda (nastavni materijal)", Sveučilište u Zadru, Pomorski odjel, Zadar, 2007.
- [21] <https://co2corrosionchem409.wikispaces.com/Background+of+CO2+Corrosion>
- [22] [http://www.pfri.uniri.hr/~bernecic/literatura/PPO\\_BS\\_BGP/BGP\\_literatura\\_PPO.pdf](http://www.pfri.uniri.hr/~bernecic/literatura/PPO_BS_BGP/BGP_literatura_PPO.pdf)
- [23] <https://hr.wikipedia.org/wiki/Otplinja%C4%8D>
- [24] R. IVČE, I. JURDANA, Đ. ŠABALJA: "Mogućnost nadzora korozijskog procesa na brodskom cjevovodu pare uporabom svjetlovodne tehnologije", Scientific Journal of Maritime Research, 27(1), 2013, 201-212.
- [25] J. M. LOPEZ-HIGUERA: "The Handbook of Optical Fibre Sensing Technology", John Wiley & Sons, 2002.

## 6. POPIS TABLICA

Tablica 1 - Granične vrijednosti napojne vode i vode unutar brodskih generatora pare [Izvor: ...: "Main boiler: Water treatment procedure manual", Mitsubishi heavy industries, Nagasaki shipyard&Machienry works, 2004.]

## 7. POPIS SLIKA

Slika 1 - Prikaz upotrebe CHEMet ampule za mjerenje koncentracije slobodnog kisika u vodi brodskih generatora pare [Izvor: [http://www.karmina.de/karmina\\_eng/applic/chemets.html](http://www.karmina.de/karmina_eng/applic/chemets.html)]

Slika 2 - Pribor za mjerenje koncentracije kloridnih iona u vodi brodskih generatora pare [<http://www.asiamarine.cc/upload/201412/11/201412110947258750.jpg>]

Slika 3 - Kamenac na parnom ventilu [Izvor: <http://www.forensic.cc/newsletter/steam-carryover>]

Slika 4 - Primjer kaustične korozije [Izvor: ...:"Technical support manual: Scaling and Corrosion", Nalfleet]

Slika 5 - Primjer korozije kondenzata [Izvor: ...:"Technical support manual: Scaling and Corrosion", Nalfleet]

Slika 6 - Pitting korozija [Izvor: <https://co2corrosionchem409.wikispaces.com/Background+of+CO2+Corrosion>]

Slika 7 - Prikaz otplinjača sa spremnikom napojne vode [Izvor: <https://hr.wikipedia.org/wiki/Otplinja%C4%8D>]

Slika 8 - Optički senzor za praćenje korozije [Izvor: R. IVČE, I. JURDANA, Đ. ŠABALJA: "Mogućnost nadzora korozijskog procesa na brodskom cjevovodu pare uporabom svjetlovodne tehnologije", Scientific Journal of Maritime Research, 27(1), 2013, 201-212]

## 8. SAŽETAK

### **Kvaliteta i analiza vode brodskih generatora pare**

U radu su prikazani čimbenici kvalitete vode brodskih generatora pare te su opisane metode analize i obrade vode brodskih generatora pare koje se koriste kako bi se izbjegli pogonski problemi, poput taloženja kamenca, korozije i odnošenja kapljica vode s parom. Istaknuta je svrha kontroliranja te su navedene granične vrijednosti sljedećih čimbenika kvalitete: tvrdoće, slobodnog kisika, silicija, fosfatnih i kloridnih iona te pH vrijednosti, za napojnu vodu i vodu unutar brodskih generatora pare. Posebna pozornost posvećena je testovima uzimanja uzorka vode koji se koriste kako bi se saznala trenutna koncentracija određene karakteristike u vodi brodskih generatora pare kao i metodama suzbijanja taloženja kamenca i korozije kod brodskih generatora pare. Metode suzbijanja taloženja kamenca u brodskim generatorima pare podrazumijevaju kombinaciju vanjskih i unutarnjih (kemijskih) tretmana, od kojih su posebno istaknute metode kontroliranja karbonata, fosfata i svih polimera. S druge strane, od metoda suzbijanja korozije kod brodskih generatora pare posebno su obrađene sljedeće metode: fizičko otklanjanje kisika, otplinjavanje, kemijsko suzbijanje kisika, kontroliranje pH vrijednosti vode i suzbijanje korozije kondenzata korištenjem neutralizirajućih amina. Zaključno, ukazuje se na mogućnost kombiniranja navedenih metoda s nekim suvremenijim metodama poput metode otkrivanja korozije uporabom svjetlovodne tehnologije te na nužnost kontinuiranog djelovanja svih subjekata pomorskog prometa u pogledu poboljšanja kvalitete vode brodskih generatora pare.

***Ključne riječi:*** kvaliteta vode brodskih generatora pare, čimbenici kvalitete, testovi uzimanja uzorka vode, metode suzbijanja kamenca i korozije

## 9. SUMMARY

### Steam generator water quality and analysis

This paper shows factors of water quality in steam generators and describes its methods of analysis and treatment of water which is used to avoid operating failure, like a deposit of scale, corrosion and carry-over. The emphasis is on purpose of controlling and limiting values of water quality factors like: hardness, dissolved oxygen, silica, phosphate and chloride ions and pH value of boiler and feedwater of steam generators. Special attention is dedicated to testing methods which are used to find out actual concentration of specific features in water of steam generators and its control methods for scale deposition and corrosion. Scale control in steam generators imply combination of external and internal (chemical) treatment of which are specifically stated: carbonate cycle control, phosphate control and all polymer control cycle. On the other hand, corrosion control in steam generators specially focuses on: physical oxygen removal, deaeration, chemical oxygen removal, pH control and control of condensate line corrosion with neutralising amines. In the end, it points to the possibility to combine listed methods with some contemporary methods like finding corrosion using optical fiber technology and necessity of continuous actions of all subjects in maritime transport in view to improve quality of water in steam generators.

**Keywords:** quality of steam generators water, quality factors, testing methods, control of scale and corrosion