

Korekta chemiczna wody zasilającej kotły parowe, generujących parę na potrzeby produkcji w zakładach przemysłu mleczarskiego.

1. Wstęp

Para technologiczna w przemyśle mleczarskim jest stosowana nie tylko jako nośnik ciepła, ale również, a może przede wszystkim jako czynnik dezynfekujący w procesach sterylizacji i pasteryzacji. Niektóre z procesów produkcyjnych wymagają bezpośredniego kontaktu pary technologicznej z produktem (np. proces sterylizacji bezpośredniej przy produkcji mleka UHT). Jeśli w procesie produkcyjnym wykorzystywana jest para, która ma bezpośredni kontakt z produktem spożywczym, parametry wody wykorzystywanej do tworzenia pary powinny odpowiadać wodzie do picia. Ponadto woda kotłowa zasilająca kotły parowe musi odpowiadać wymaganiom, które określają producenci kotłów. Wymagania te zależą od konstrukcji kotła i rosną wraz z ciśnieniem. Wody naturalne nie nadają się do celów energetycznych bez uprzedniego ich oczyszczenia i odpowiedniego przygotowania. Szczególnie eksploatacja kotłów parowych, pracujących pod wyższymi ciśnieniami wymaga ich zasilania wodą o wysokim stopniu demineralizacji. Stężenie substancji chemicznych w wodzie kotłowej powinno być ustalone na takim poziomie, aby zapewnić:

- wytwarzanie w kotle dostatecznie czystej i nieagresywnej chemicznie w stosunku do rur stalowych pary,
- ograniczenie do minimum postępu korozji elementów kotła,
- właściwą czystość wewnętrznych powierzchni wymiany ciepła oraz zmniejszenie do minimum strat wody i ciepła, wynikających z odsalania i odmulania kotła.

2. Wymagania stawiane wodzie zasilającej do kotłów parowych i sposoby jej uzdatniania.

Przygotowanie wody zasilającej kotły parowe winno zmierzać w takim kierunku, aby dotrzymać wymaganiom producenta, odpowiednim wymogom i przepisom w zakresie wody dodatkowej i kotłowej. Czynniki decydującymi o jakości wody zasilającej są:

- parametry pracy kotła,
- warunki eksploatacji,
- obciążenie powierzchni wymiany ciepła,
- konstrukcja kotła.

Tab. 1 Niektóre wymagania dla wody zasilającej kotły parowe o nadciśnieniu powyżej 4 MPa[1].

Wymagania	Jednostki	Kotły z naturalną cyrkulacją o nadciśnieniu:		
		4 – 8 MPa	8 – 12 MPa	ponad 12 MPa
Wygląd		klarowna i bezbarwna		
Zawartość tlenu O ₂	mg/dm ³	do 0,02		do 0,01
Twardość ogólna	mval/dm ³	do 0,01	do 0,002	
Zawartość żelaza (Fe ²⁺ i Fe ³⁺)	mg/dm ³	do 0,05	do 0,02	0,01 – 0,02
Zawartość miedzi (Cu ⁺)	mg/dm ³	do 0,01	do 0,005	
Zawartość CO ₂	mg/dm ³	do 20	do 1,0	
pH w temp. 20 °C		8,5 – 9,5		
Zawartość oleju	mg/dm ³	do 0,5	do 0,3	

W celu odpowiedniego przygotowania wody zasilającej kotły parowe stosowane są różnorodne techniki fizyko – chemicznej obróbki wody surowej. W praktyce najczęściej spotykanymi technologiami uzdatniania wody zasilającej są [2]:

- zmiękczenie jonitowe - jest bardzo często stosowane szczególnie w mniejszych instalacjach. Z wody jest usuwana twardość węglanowa i stała, gdyż usuwane są jony wapnia i magnezu. Usunięcie jonów wapnia i magnezu, a więc kationów „osadotwórczych”, gwarantuje uniknięcie

wytrącania się osadów w wodzie. Niestety powstały po zmiękczaczu wodorowęglan sodowy jest nietrwały i w temperaturach powyżej 130 ° C rozkłada się w kotle na : dwutlenek węgla , który przechodzi do pary i ją zakwasza a następnie zakwasza kondensat (kwas węglowy) oraz na pozostały w wodzie wodorotlenek sodowy silniej niż z reguły potrzeba alkalizujący wodę kotłową. Odsalanie kotła jest bardzo wysokie, zwykle 8 – 10 % jego wydajności.

- dekarbonizacja - prowadzi do całkowitej likwidacji twardości węglanowej, a więc związków wapnia i magnezu związanych z wodorowęglanami. Słabo kwaśny kationit jest regenerowany kwasem solnym. Powstały kwas węglowy ulatnia się na wyjściu z kolumny wskutek procesu desorpcji dwutlenku węgla, prowadzonego za pomocą przedmuchu wody powietrzem. W wyniku usunięcia z wody rozpuszczanych w niej wodorowęglanów wapnia i magnezu znacznie spada zasolenie wody. Końcowym etapem jest usunięcie twardości nie węglanowej w procesie jonitowego zmiękczenia. Odsalanie wody spada z reguły do 2,5 – 4 % jego wydajności.
- demineralizacja jonitowa - jest metodą tańszą inwestycyjnie od odwróconej osmozy, jednak zdecydowanie najdroższą eksploatacyjnie ze względu na koszt kwasu i zasady oraz koszty związane z neutralizacją ścieków. Metoda jest zupełnie nieopłacalna przy dużych układach. Przy wydajności powyżej 5 m³/h roczne koszty eksploatacji sięgają wartości całej stacji.
- demineralizacja membranowa - jest metodą wykorzystującą proces odwróconej osmozy (RO) szczególnie do odsalania wód silnie zasolonych. Zapewnia praktycznie całkowite odsolenie wody zasilającej. Koszty eksploatacyjne odsalania wody tą metodą są niskie, choć najczęściej dość wysoki jest koszt samej inwestycji. Wymagane odsalanie kotła jest niższe od 0,1% .

Woda po zmianie składu chemicznego jest odgazowywana w odgazowywaczach termicznych.

Ostatnim etapem przygotowania wody zasilającej kocioł parowy powinna być korekta chemiczna. Korekta taka ma na celu nadać wodzie właściwości antyosadowe i antykorozyjne oraz ustabilizować odczyn pH na wymaganym poziomie. Istnieje wiele różnych sposobów korekty chemicznej dla układów kotłów parowych. Sposoby te różnią się pomiędzy sobą przede wszystkim parametrami chemicznymi wytwarzanego środowiska, typami wykorzystywanych środków chemicznych, zakresem korekty i sposobem dozowania środków korygujących.

3. Specyficzne wymagania stawiane wodzie uzupełniającej zasilającej kotły parowe w przemyśle mleczarskim.

W zakładach przemysłu mleczarskiego kryteria odpowiedniego przygotowania wody zasilającej kotły parowe są postawione szczególnie wysoko. Wynika to przede wszystkim z faktu, iż wyprodukowana para może kontaktować się, bądź to z surowcem, bądź też z gotowym produktem. W konsekwencji para technologiczna nie może zawierać żadnych zanieczyszczeń, które mogłyby przeniknąć do surowca lub produktu i spowodować jego skażenie. Nakłada to poważne ograniczenia na stosowane procesy uzdatniania wody zasilającej, a w szczególności na sam proces korekty chemicznej. Środki chemiczne stosowane do korekty wody zasilającej kotły parowe w zakładzie mleczarskim, powinny charakteryzować się następującymi właściwościami:

- powinny być skomponowane na bazie składników nielotnych, które nie przenikają do pary technologicznej, w warunkach pracy kotła,
- nie mogą posiadać właściwości toksycznych, rakotwórczych, mutagennych lub szkodliwych,
- muszą zachowywać termostabilność w normalnych warunkach pracy kotła,
- ewentualne produkty rozkładu stosowanych chemikaliów powinny spełniać kryteria, jak dla samych chemikaliów.

Powyższe wymogi powodują, że tylko nieliczne z substancji i preparatów z powodzeniem stosowane na przykład w energetyce, mogą zostać wykorzystane w zakładach mleczarskich.

Przykładowo, spośród szeroko znanych środków korygujących do wody zasilającej kotły parowe, dopuszczenia w przemyśle mleczarskim nie uzyskały m.in.:

- inhibitory korozji i odtleniacze:
 - hydrazyna, chromiany, molibdeniany – ze względu na właściwości toksyczne i rakotwórcze,
 - długołańcuchowe aminy – toksyczne, lotne - przenikają do pary, posiadają własności rakotwórcze,
- antyskalanty, stabilizatory twardości:

- NTA (kwas nitrylotrójoctowy) – podejrzewany o właściwości rakotwórcze,
- większość kwasów fosfoniowych – nietrwałe w temperaturach powyżej 100 °C, rozkład z wytworzeniem związków toksycznych (fosfiny),
- stabilizatory pH ulegające podziałowi w wodzie i parze:
 - cykloheksyloamina i morfolina – szkodliwe, łatwo lotne, przenikają do pary.

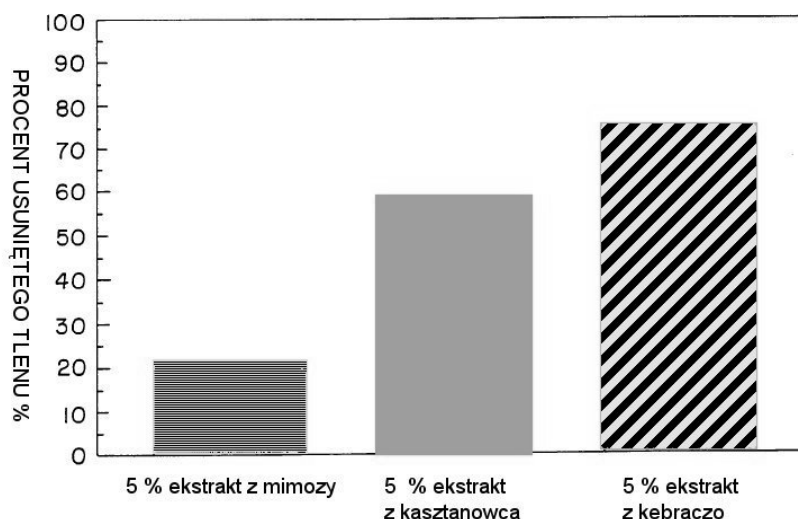
Coraz bardziej restrykcyjne przepisy w zakresie produkcji żywności, tak krajowe, jak i unijne, doprowadziły w konsekwencji do sytuacji, w której, poza nielicznymi wyjątkami, nie ma możliwości zastosowania w mleczarstwie sprawdzonych i skutecznych w energetyce środków korygujących. Stało się to impulsem dla poszukiwania nowych kompozycji chemicznych, które wykazywałyby się wysoką skutecznością, a jednocześnie spełniały kryteria narzucane przez specyfikę przemysłu mleczarskiego.

Ratunek przyszedł w pomysł firmy MARCOR, aby korygenty chemiczne wprowadzane z wodą uzupełniająca do kotła miały status dodatków do żywności [3]. Zyskało to aprobatę Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku Państwowego Zakładu Higieny w W-wie.

Jedne z bardziej obiecujących wyników uzyskano dla preparatów taninowych. Tanina – naturalny garbnik roślinny, od dawna jest znana ze swych doskonałych właściwości inhibicyjnych. Pierwsze metody ochrony kotłów przed korozją i osadami, polegające na wrzuceniu dębowego klocka do walczaka kotła, bazowały właśnie na właściwościach taniny, która obficie występuje w korze dębu.

Metoda ta była wykorzystywana w kotłach parowych okrętów wojennych Niemiec i Anglii już w I wojnie światowej. W mleczarstwie, tę metodę udało się odtworzyć z sukcesem w czasach nam współczesnych, kiedy to w latach 90 – tych, inż. Ryszard Dąbrowski, wówczas prezes OSM Pszczyna, stwierdził doświadczalnie, że w płomienicowym kotle parowym, w którym umieszczono klocki z drewna dębowego, nie obserwuje się zjawiska zarastania kotła kamieniem kotłowym, ani procesów korozyjnych.

Bardzo skuteczne inhibitory aminowe oraz nowoczesne antyskalanty, zepchnęły taninę w cień, jednak w krajach skandynawskich, takich jak Dania czy Szwecja, gdzie od pokoleń kładzie się nacisk na ekologię, substancja ta nadal pozostawała bardzo popularnym i szeroko stosowanym środkiem korekcyjnym do wody kotłowej [4]. Obecnie, przy wzrastającym zapotrzebowaniu przemysłu spożywczego na ekologicznie czyste i nietoksyczne środki korygujące, tanina wydaje się być dobrą alternatywą wobec syntetycznych chemikaliów. Doskonałe własności antykorozyjne tanina zawdzięcza swojej zdolności do redukcji tlenu zawartego w wodzie (rys. 1). Drugą interesującą właściwością tego związku, jest wytwarzanie w reakcji z żelazem soli – taninianów żelaza, które odkładają się szczelną warstewką na powierzchniach stalowych, izolując materiał konstrukcyjny od korozyjnego środowiska. W ekstraktach naturalnych tanina prawie zawsze występuje z lignosulfonianami, które posiadają dobre właściwości antyosadowe.



Rys. 1 Właściwości odtleniające różnych ekstraktów taninowych.

Bazując na w/w przesłankach, od roku 1997 importowano z Danii preparat taninowy o nazwie Additiv AT-1, który był stosowany w od tego roku w kilku zakładach mleczarskich między innymi w Górze, Lubawie, Wysokim Mazowieckim, jednocześnie prowadzono badania nad własnym

preparatem na bazie taniny. W Przedsiębiorstwie MARCOR w latach 2002 - 2003 opracowany został krajowy preparat taninowy o nazwie TANIMAR. Preparat bazuje na najbardziej wydajnej pod względem redukcji tlenu odmianie ekstraktu taninowego – z drzewa kebraczo rosnącym w Brazylii i Argentynie. Od samego początku z dużym zainteresowaniem preparat spotkał się ze strony firm z branży energetyki cieplnej, pomimo tego, iż w branży tej nie występują tak surowe ograniczenia stosowanych do wody kotłowej środków korygujących, jak w branży mleczarskiej. Największym obecnie odbiorcą preparatu jest duża elektrownia węglowa z terenu środkowej Polski. Doświadczenia przeprowadzone w układach kotłów i obiegów ciepłowniczych wskazują, że preparat nie odbiega wydajnością i skutecznością działania od znanych i szeroko stosowanych w ciepłownictwie preparatów najbardziej znanych firm europejskich na bazie syntetycznych chemikaliów (tab. 2). Zarówno TANIMAR jak i CELNOX B724 posiadają własności dobrych koregentów chemicznych. Dotychczasowe doświadczenia eksploatacyjne potwierdzają, że preparat TANIMAR pełni w obiegach kotłowych następujące funkcje:

- jest dobrym odtleniaczem,
- usuwa stare złoże osadów ,
- powoduje tworzenie się cienkiej, izolującej warstewki taninianów żelaza na powierzchni kotła,
- zapobiega osadzaniu się kamienia w kotle przy przekroczeniu zaleceń twardości wody ,
- alkalizuje wodę.

Tab. 2 Efektywność korekty wody kotłowej przy użyciu preparatu TANIMAR na tle popularnych preparatów do chemicznej korekty wody, stosowanych w ciepłownictwie [5].

Preparat	Dawka ml/dm ³	Tlen rozpuszczony [mg/dm ³]		PH		Zasadowość m [mval/dm ³]	
		Woda kotłowa zasilająca	Woda po dodaniu preparatu	Woda kotłowa zasilająca	Woda po dodaniu preparatu	Woda kotłowa zasilająca	Woda po dodaniu preparatu
Tanimar	1,00	3,25	0,32	9,18	9,40	1,10	0,90
	3,50	2,70	0,00	8,78	9,88	1,60	1,40
Celnox B724	0,15	3,25	0,98	9,18	8,76	1,10	1,30
	0,25	2,32	0,00	9,31	8,80	1,90	1,40
Hydro-X	1,25	3,25	3,82	9,18	11,63	1,10	8,10
	14,00	2,11	1,04	9,54	12,97	1,90	70,60
Pre-tect 5500	0,60	3,25	0,27	9,18	9,10	1,10	1,20
	3,80	2,70	0,00	8,78	8,40	1,60	1,40

4. Podsumowanie.

W Polsce w przypadku, kiedy następuje kontakt wygenerowanej pary wodnej, z surowcami lub produktami żywnościowymi, badania środków korekcyjnych przeprowadza i ostateczną opinię odnośnie możliwości stosowania wydaje wydzielona komórka PZH – Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku. W lutym b.r. PZH zaopiniowało pozytywnie preparat TANIMAR, wydając producentowi Świadectwo Jakości Zdrowotnej nr HŻ/D/0642/2006.

Reasumując należy stwierdzić, iż preparat TANIMAR charakteryzuje się wszystkimi właściwościami, wymaganymi dla środków korekcyjnych do wody kotłowej w przemyśle spożywczym, tzn.:

- składniki preparatu są nietłotne i nie przechodzą do pary technologicznej,
- preparat jest nietoksyczny i nie posiada żadnych właściwości powodujących zagrożenia dla ludzkiego zdrowia,
- składniki preparatu zachowują stabilność i nie ulegają rozkładowi w warunkach normalnej pracy kotła parowego.

Jednocześnie preparat nie odbiega skutecznością działania od najlepszych dostępnych na rynku preparatów konkurencyjnych renomowanych firm europejskich, z których tylko nieliczne uzyskały stosowne dopuszczenia PZH. Wydaje się więc, że może on stanowić dobre rozwiązanie, wszędzie tam, gdzie czystość produktu w mleczarstwie jest kwestią priorytetową. Zarówno podstawowy składnik preparatu tanina jak i dodatki uzupełniająco-stabilizujące stanowią kategorię chemikaliów

wymienionych w dodatkach do żywności. Takie podejście wytwórcy stwarza komfort bezpieczeństwa u stosującego zapewniając bezpieczeństwo dla konstrukcji kotła jak i dla jakości pary.

5. Literatura.

1. E. Sierakowski, J. Mrozek, „Kontrola wody i pary w energetyce”, ZPBE „Energopomiar”, Gliwice 1992.
2. J. Ostrowski, J. Marjanowski, „Podstawowe kryteria doboru stacji uzdatniania wody do kotłów w zakładach mleczarskich.”
3. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 23 kwietnia 2004 r., w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych i substancji pomagających w przetwarzaniu (Dz.U. nr 94/2004 poz. 933).
4. I. Larsen, „Zastosowanie taniny jako odtleniacza w wodzie ciepłowniczej”, Międzynarodowe Sympozjum pt. „Roztwory wodne w systemach grzewczych”, 10 ÷ 11, kwiecień, 1991, Kopenhaga.
5. K. Konieczny, S. Tanżyna, J. Marjanowski, M. Koszorz, „Badanie skuteczności chemicznej korekty wody stosowanej do uzupełniania obiegu ciepłowniczego.”, Materiały na „VI Konferencję Naukową Membrany i Procesy Membranowe w Ochronie Środowiska”, Wisła, czerwiec 2006,