

Förebyggande åtgärder och övervakning för att skapa och upprätthålla en beläggings- och korrosionshämmande pannvattenbuffert

En väsentlig egenskap hos ett högkvalitativt pannvatten är dess pH, d.v.s. dess förhållande mellan sura vätejoner och alkaliska hydroxyljoner. För att optimera pannvattnets egenskaper med hänsyn till väsentliga risker, som till exempel korrosion, skumningstendenser och beläggingsbildning behöver man styra pH till ett specifikt pH-område som är optimalt för att upprätthålla dels ett korrosionsskyddande oxidskikt (magnetitskikt) på panntubernas vattensida, dels förhindra oönskade effekter som skumning och beläggningar. För att stabilisera pH använder man lämpligen s.k. koordinerad fosfatkontroll, vilket innebär att man alkaliserar pannvattnet med ett natriumvätefosfat, där man styr förhållande mellan komponenterna natrium och väte, så att alkaliseringsmedlet inte enbart styr pH till önskad nivå, utan att det också stabiliserar pH-värdet på den önskade nivån, d.v.s. att alkaliseringsmedlet utövar en buffertpåverkan på pannvattnet.

Rekommendation är skriven för sodapannor med arbetstryck upp till 100 bar. För högre arbetstryck kan sedan i princip samma metoder tillämpas, även om de behöver modifieras t.ex. för att förebygga det fenomen som kallas hide-out, d.v.s. utfällning av ett skikt av värmeisolerande natriumfosfat på högt värmebelastade delar av pannan.

De i rekommendationen beskrivna metoderna kan behöva kompletteras med någon form av flyktigt alkaliseringsmedel för att förebygga att ångkondensatet i t.ex. turbin och kondensor får en annan och ofördelaktig sammansättning, t.ex. surt kondensat om det skulle förekomma klorider eller bildas sura nedbrytningsprodukter i pannvattnet.

Hänvisningar

Föreskrifter

Standard

SS-EN 12952–12:2003 Vattenrörspannor och hjälpinstallationer - Del 12: Krav på matar- och pannvattenkvalitet

Rekommendationer:

C1, Säker eldning av sodapannan, hantering av risker och kritiska tillstånd.

C4, Kvalitet på spädvatten, kondensat, matarvatten, pannvatten och ånga samt åtgärder vid avvikelser

B15, Förebyggande av inläckage av jonbytesmassa till pannvatten.

Övriga rapporter

Värmeforskrapport 873, Modifierad sur konduktivitet. (Se Energiforsk rapportsök)

Reglering av pH-värde Mava konf. 1993. Föredrag av Folke Persson. Se SHK hemsida under
Rapporter/Övriga dokument.

Energiforsk rapport nr 2015:113: Handbok i vattenkemi för energianläggningar

Innehåll

1	Bakgrund.....	4
2	Övervakningsmetoder och provpunkter.....	4
3	Kontinuerliga mätningar	4
3.1	Direkt konduktivitet	5
3.2	Sur konduktivitet.....	5
3.3	Natrium	5
3.4	Manuell mätning	6
3.4.1	Hårdhet.....	6
3.4.2	Konduktivitet	6
3.4.3	pH-värde.....	6
3.5	Utvärdering av mätresultat.....	6
4	Förhindrande av beläggningar och korrosion på värmeförande ytor	7
4.1	Konditioneringskemikalier.....	7
4.2	Buffertkapacitet och pH-sänkning vid syrainbrott.....	7
4.3	Indunstningseffekter.....	10
4.4	pH-reglering av ånga och condensat.....	11
4.5	Jonbytande condensatfilter	11

1 Bakgrund

Ångpannors tillgänglighet och livslängd är till stor del beroende av kvaliteten på det matarvatten som tillförs. Pannvattnets sammansättning bestäms av en mängd faktorer. I det fall spädvattnet avsaltas får kondensatkvaliteten oftast en avgörande betydelse på grund av inläckage av salter via kondensatsystemet. Utblåsning av pannvatten medverkar till att rekommenderade riktvärden kan innehållas, men utgör inte någon garanti för att pannvattnets sammansättning är tillräckligt bra. Lokal korrosion, som inte kan förutses med ledning av normalt analysprogram och tillämplig riktvärdestabell, kan uppstå. Med avvägd dosering av lämpliga kemikalier kan dock denna risk minimeras. Mekanismerna för utfällning av hårdhet gör att i första hand de mest värmebelastade ytor drabbas när föroreningshalterna blir för höga. Att upprätthålla den kvalitet på pannvattnet, som vore nödvändig för att helt eliminera beläggningar, är i praktiken inte möjligt och det kan därför vara nödvändigt att tillföra en kemikalie som binder eventuellt förekommande hårdhet. Föroreningar i form av partiklar utgörs till största delen av magnetitslam. Dessa partiklar kan inte enkelt avlägsnas på kemisk väg utan måste frånskiljas i härför avsedda filter. Filtrens effektivitet och driftsekonomi är starkt beroende av partikelmängden och det är därför viktigt att så långt som möjligt motverka uppkomsten av partiklar.

Vid höga panntryck och höga värmebelastningar tillkommer problemet med natriumfosfatets omvända löslighet, vilket kan komma att innebära att värmeisolerande natriumfosfat faller ut på de mest värmebelastade ytorna.

Om spädvattnet endast avhärddas kan man lätt få en ogynnsam pannvattensammansättning eftersom endast delar av råvattnets föroreningar avlägsnas.

2 Övervakningsmetoder och provpunkter

Vid övervakning av pannvattnets kvalitet måste stor omsorg ägnas åt provtagningsuttagens utformning och placering. Grundregeln är att provtagningsledningen bör vara ansluten på en vertikal del av huvudledningen med uppåtgående strömningsriktning. Materialet i provtagningsutrustningen, som står i direkt kontakt med provvattnet, skall vara utfört av stål EN 1.4436 eller bättre. Provtagningsledningar skall ha en inre diameter på maximalt 4 millimeter, förutsatt att trycket i systemet klarar ett provflöde på minimum 0,2 liter per minut med denna dimensionering. För en fullgod övervakning av kondensat- och matarvattenkvaliteten kan en kombination av både kontinuerlig och manuell mätning enligt nedanstående förslag användas. I SS-EN 12952-12:2003 och i rekommendation C 4 ges riktvärden och åtgärdsnivåer för kondensat- och matarvattenkvalitet.

3 Kontinuerliga mätningar

Övervakningen sker i första hand genom kontinuerlig mätning med registrerande instrument med larmfunktion och eventuellt automatisk styrning av kondensatet direkt till avloppet.

Direkt konduktivitet och sur konduktivitet mäts parallellt på delkondensat, samlat kondensat och matarvatten.

Natrium mäts t.ex. med jonselektiv elektrod på samlat kondensat och/eller matarvatten.

3.1 Direkt konduktivitet

Direkt konduktivitet mäter mediets verkliga konduktivitet justerad till 25°C. Av den totala konduktiviteten utgör alkaliseringsmedlets konduktivitet en mycket stor andel. På grund av variationer hos pH och i doseringen av alkaliseringsmedel, så varierar därför också konduktiviteten, vilket blir bestämmande för hur snävt man kan sätta larmgränsen. Av denna orsak kan ej små men ändå betydelsefulla inläckage detekteras. Den här analysmetoden är alltså lämplig för att upptäcka stora momentana inläckage och den vanliga konduktivitetensmätaren kan därför lämpligen vara kopplad till en dumpventil.

3.2 Sur konduktivitet

Sur konduktivitet mäter konduktiviteten i provflödet efter neutralisation av alkaliseringsmedlet med hjälp av en katjonbytare installerad mellan provtagningskylaren och mätcellen. Den konduktivitet som härrör från inläckage av lösta salter, t ex hårdhet, görs synlig med hjälp av jonbytare eftersom konduktivitetsbidraget från alkaliseringsmedlet nu inte längre maskerar bidraget till konduktiviteten från de lösta föroreningarna. Resultatet blir att konduktivitetens grundnivå är låg och jämn så att även små inläckage kan upptäckas. Larmgränsen kan därmed sättas med liten marginal till konduktivitetens grundnivå.

Natrium från alkaliseringsmedlen och från liknande föreningar (d.v.s. egentligen alla katjoner, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...), fastnar i jonbytare och ger således inget utslag vid den efterföljande konduktivitetensmätningen efter det att provet har passerat katjonbytare. Mätmetoden är lämplig för att detektera små inläckage av lösta salter, men alltså inte för att detektera hydroxider, som NaOH.

Vid mätning av modifierad sur konduktivitet så ingår ytterligare ett moment där man värmer provet och driver av löst koldioxid. Det neutraliserar den koldioxid som tas upp ifrån luften i samband med jonbytesprocessen, men gör också att man inte kan detektera förorenande salter som föreligger som karbonater. Karbonatets katjon absorberas i jonbytare, karbonatjonen bildar H_2CO_3 som drivs av som CO_2 vid avgasningsmomentet. Kvar blir bara vatten. (Värmeforskrappport 873).

Om man misstänker överbäring och vill studera ångkondensatet, så kan metoden med sur konduktivitet inte detektera sådan natriumhydroxid som går över i ångform, eftersom natriumet absorberas i katjonbytare och man får vatten som restprodukt. Överbäring i form av små pannvattendroppar kommer dock fortfarande att detekteras, eftersom natriumfosfatet i dropparna visserligen modifieras till fosforsyra, men den fosforsyran avgår inte vid koldioxidavdrivningen.

3.3 Natrium

Natriumhalten mäts med en kontinuerligt arbetande analysator, som har en detektionsgräns vid 1 µg/kg eller bättre. Mätmetoden kan spåra flertalet typer av inläckage av hårdhet, då natrium oftast förekommer gemensamt med hårdheten. Detektionsgränsen påverkas inte av alkaliseringsmedlet, vilket innebär att små inläckage av de allra flesta föroreningar i löst form kan indikeras.

3.4 Manuell mätning

Den kontinuerliga mätningen behöver kompletteras med manuella analyser i den omfattning som är nödvändig för kontroll av instrumenten. Förutom de ovan angivna parametrarna, som mäts kontinuerligt, skall åtminstone pH-värdet och hårdheten bestämmas. Matarvatten och samlat kondensat skall alltid analyseras. Vilka delkondensat, som skall analyseras, får avgöras efter en riskbedömning.

3.4.1 Hårdhet

Hårdheten bör bestämmas med metod, som har detektionsgränsen 0,005 °dH (~1 µM/liter, ~40 µg Ca/liter) eller lägre, t.ex. med Eriochromesvart-indikator.

En enkel våtkemisk metod med Eriochromesvartindikator bygger på jämförelse mellan en delmängd av det prov man vill undersöka och en mängd av samma grundprov, i vilket man fällt ut all hårdhet med ett överskott av titrerlösningen. Om man inte kan upptäcka någon färgskillnad mellan de bägge delmängderna, så är hårdhetshalten lägre än metodens detektionsgräns, vilken utgör kravnivå för det undersökta provet.

Kvantitativ bestämning kan ske till ex. med emissionsspektrofotometri eller atomabsorption, om man har tillgång till sådan utrustning.

3.4.2 Konduktivitet

Bestämningen utförs enligt metodbeskrivning. Luftens koldioxid påverkar konduktiviteten genom att lösa sig i provet under bildning av karbonatjoner. Konduktivitmätningen skall därför utföras så snart som provburkarna har öppnats. Om samma prov användes för både konduktivitets- och pH-bestämning, skall konduktiviteten bestämmas först, i annat fall kan ett för högt värde erhållas.

3.4.3 pH-värde

Luftens innehåll av koldioxid påverkar provet. Mätningen skall därför utföras utan dröjsmål efter det att provburkarna har öppnats. En pH-elektrod, som är avsedd för mätning i saltfattiga vatten, bör användas. pH-elektroden får inte användas till andra prover med organiskt innehåll.

3.5 Utvärdering av mätresultat

Varje enskilt mätvärde ger en indikation på om en akut åtgärd behöver vidtas. Jämförelse av flera kontinuerliga och manuella mätningar ger dock en mycket säkrare bedömning av lämpliga åtgärder.

En riskbedömning över anläggningen bör göras, innefattande ett åtgärdsprogram avseende såväl nödvändiga åtgärder på längre sikt som utarbetandet av handlingsprogram för att kunna hantera eventuella i framtiden akut uppkomna situationer.

4 Förhindrande av beläggningar och korrosion på värmeförande ytor

4.1 Konditioneringskemikalier

Konditioneringskemikalier skall användas restriktivt. Endast kemikalier som direkt enkelt kan spåras, eller vars effekt kan mätas, bör användas. Kemikalierna har tre huvuduppgifter:

1. Skapa en buffert mot en för kraftig ändring av pH-värdet i pannvattnet.
2. Binda hårdhet.
3. Justera pH-värdet i ånga och kondensat till rekommenderat intervall. För att justera pH i ångan behöver man komplettera natriumfosfatbuffertsystemet med ett flyktigt alkaliseringsmedel.

4.2 Buffertkapacitet och pH-sänkning vid syrainbrott.

Buffertsystemet skall ha en god kapacitet och förhindra att korrosion uppstår på grund av okontrollerad förändring av pannvattnets sammansättning. Ett buffertsystem, som bygger på ett bestämt förhållande mellan fosfat, natrium och pH-värde, uppfyller dessa kriterier. Buffertsystemet kallas "Koordinerad pH-fosfatkontroll", se diagram fig. 1. Injustering av de tre parametrarna kan ske med natriumhydroxid, natriumdivätefosfat och utblåsning av pannvatten.

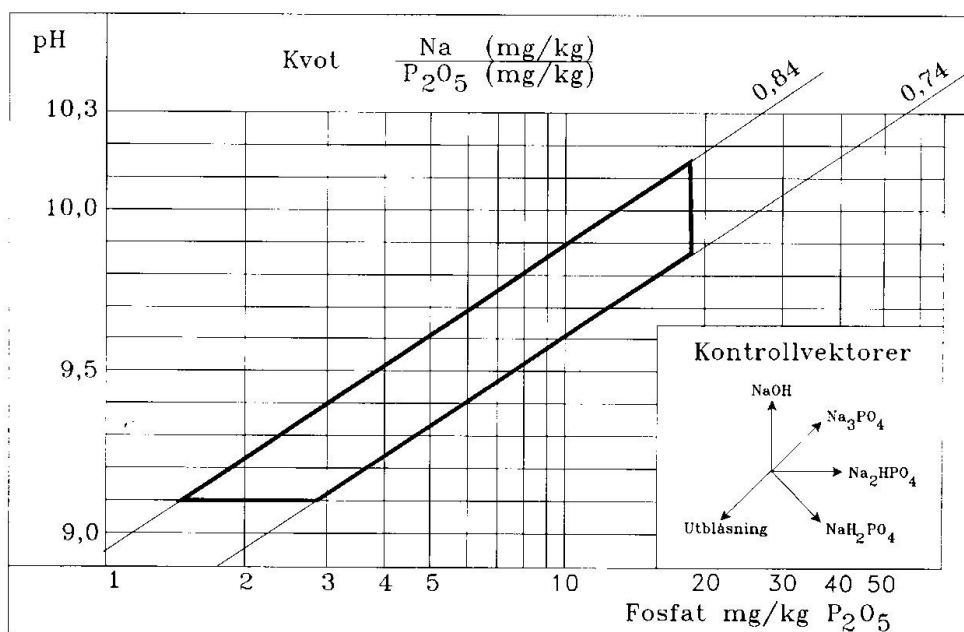


Fig. 1. Koordinerad pH-fosfat-kontroll (<14 MPa)

Trinatriumfosfat kan användas som alternativ till natriumhydroxid. Bufferten fungerar genom att pH-värdet stabiliseras och ej når de höga eller låga områden som ger korrosion på magnetitskikt och stålgoos. Metoden med koordinerad pH-fosfat-kontroll förutsätter att mängden inläckande salter är lågt för att inte utblåsningsgraden skall bli för stor.

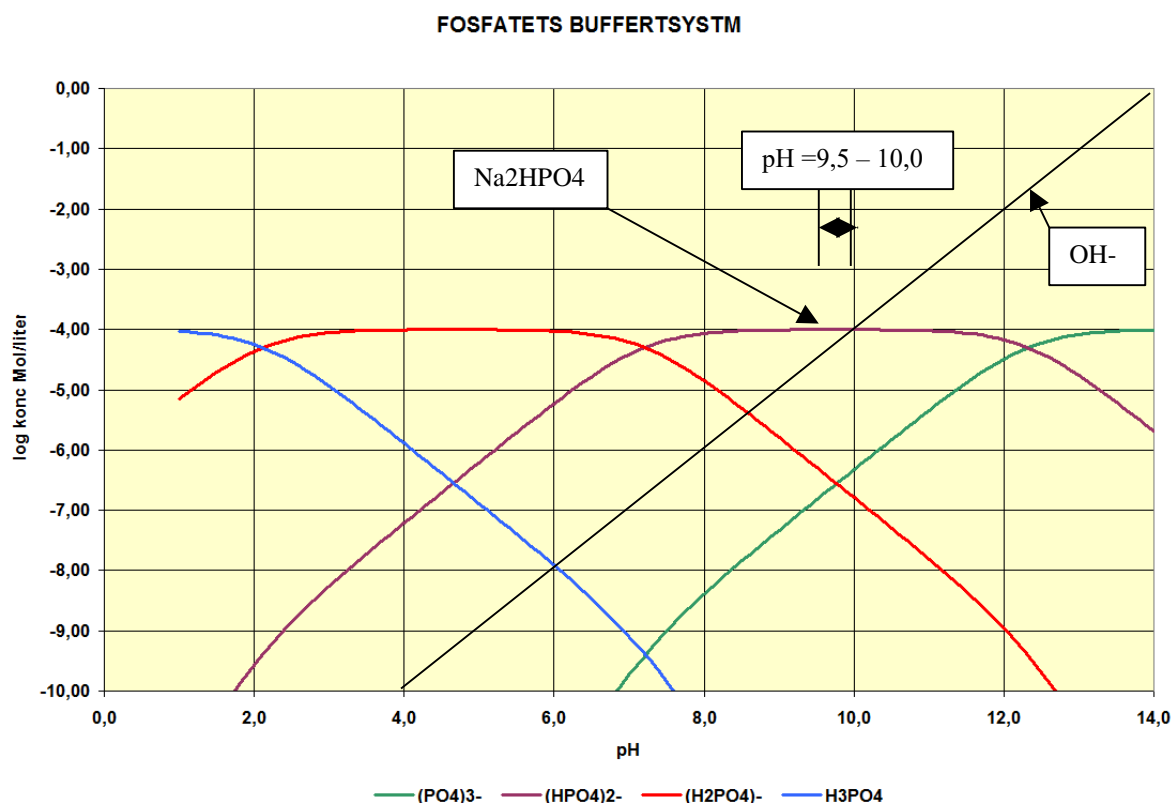


Fig. 2: Jämviktsdiagram för natriumfosfatets olika jonslag (vid 0,1 mM/liter).

Påpekas bör att diagrammets buffertsystem avser ideala förhållanden. I praktiken kan förhållandet natrium/fosfat förskjutas något beroende på den aktuella vattenkemin.

Pannvattnets känslighet för förorening med syra är alltså beroende av dess buffertkapacitet. Buffertkapaciteten i sin tur bestäms av vilket alkaliseringsmedel som används för att stabilisera pannvattnets pH i det intervall mellan 9,5 och 10,0 som man eftersträvar (för pannor upp till 100 bar, se Rekommendation C4). Pannvattnets pH styr faktorer som korrosion och ytspänning. För korrosionens skull försöker man hålla pH inom ett snävt område, framförallt därför att pH styr bildningen av ett skyddande magnetiskt skikt (det svarta oxidskiktet av Fe₃O₄) på stålytan.

Vid mycket höga pH kan man riskera att det bildade oxidskiktet angrips genom bildning av alkalikomplexjoner, som löser sig i pannvattnet så att oxidskiktet går i lösning och förlorar sin skyddande verkan. De höga pH som behövs för alkalisk upplösning av magnetiskt skiktet är emellertid knappast aktuella att de uppkommer i en panna, men kan ge problem i t.ex. vissa sulfatkokare.

Får man in fabrikslutur i pannvattnet via kondensatsystemet, så ger det i första hand beläggningar som en följd av det höga innehållet av salter och organisk substans i lutarna. Eftersom pH ökar och halten organisk substans är hög riskerar man dessutom att pannan jäser över, så att man får upp förorenat pannvatten i överhettarna. En synnerligen besvärlig rengöring av överhettarslingorna kan då bli nödvändig.

Också vid för lågt pH går magnetitskiktet i lösning. Det kan inträffa om det t.ex. sker hanteringsfel vid regenerering av de jonbytande spädvattenfiltren. När magnetitskiktet då går i lösning och stålet i panntuberna friläggs kan korrosionen bli intensiv. Det är skillnad på förutsättningarna i jämförelse med en vanlig kemisk rengöring av pannan, man tillsätter då en korrosionsskyddande inhibitor och tuberna är inte uppe i samma höga temperatur som om det skulle komma in syra i pannan medan pannan fortfarande är i drift.

Vid normal drift av pannan har man därför i allmänhet en pannvattenbuffert i form av natrium(väte)-fosfat. Buffertsystemet stabiliserar pH, men eftersom halterna är låga, så kan bufferten inte motverka annat än mycket beskedliga föroreningssituationer.

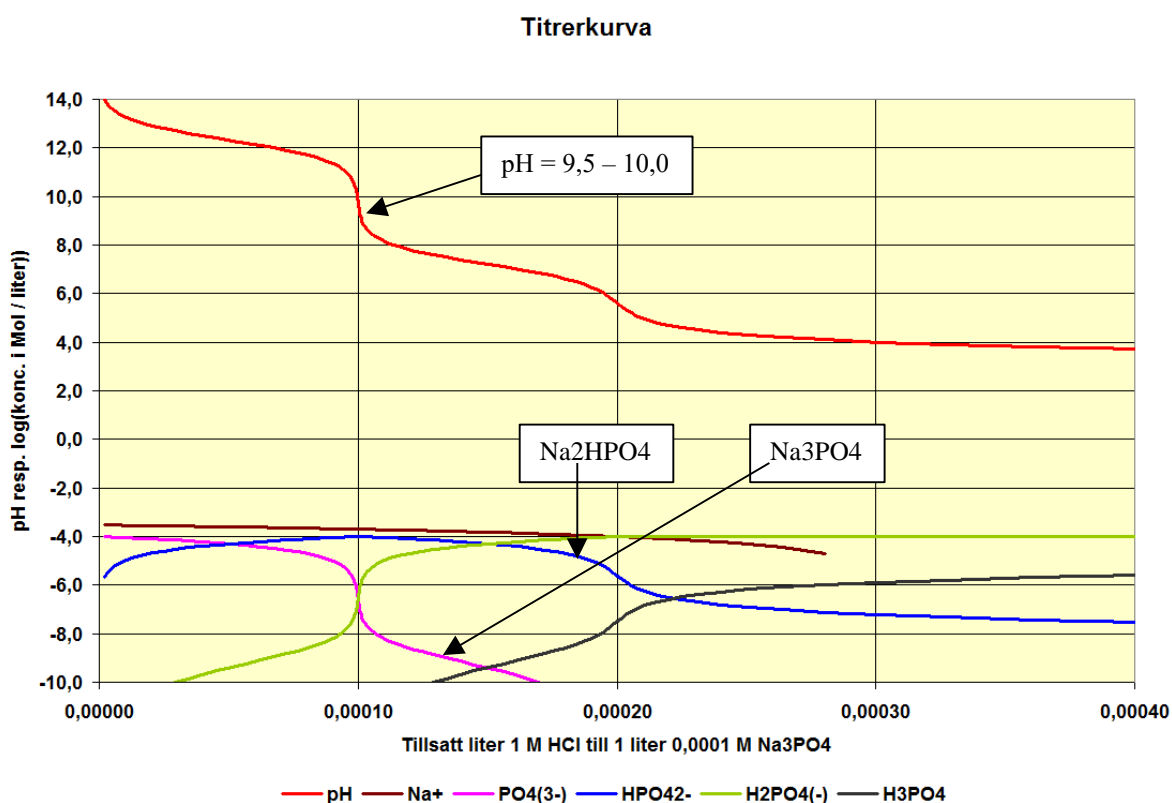


Fig. 3: Förändringar av fosfatjonhalter och pH vid syratillsats till en natriumfosfatlösning.

När man följer titrekurvorna från vänster till höger, kan man se hur pH och de olika jonslagen förändras allteftersom man tillsätter mer HCl till sin vattenlösning. Antingen utgår man från vänstra hörnet, som ungefär svarar mot upplösningen av rent trinatriumfosfat Na₃PO₄, eller så kan man till exempel utgå från pannvattnets normala pH ~ 9,8, som blir resultatet om man gör en lösning med dinatriumvätefosfatsammansättning.

När man får in en förorening i pannvattnet (i exemplet här HCl) kan pH följaktligen förändras drastiskt även för små tillskott för att sedan stabiliseras vid en ny nivå (i vårt exempel pH ~4), allt beroende på föroreningens omfattning. Det hänger samman med pH-systemens jämvikter och logaritmiska uppbyggnad. Man kan jämföra vad som händer om man tillsätter syra till ett pannvatten med eller utan natriumfosfatbuffert. Natriumfosfatbufferten omvandlas successivt

till fosforsyra, men håller under tiden tillbaka pH-sänkningen, så att den särskilt vid mindre föroreningsinflöden inte blir lika brutal.

Fosfatets pH-stabiliserande verkan är dock inte obegränsad. Av diagrammet kan man räkna sig till att inläckage av en liter koncentrerad saltsyra (koncentration ca 12 Molar) är tillräckligt för att sänka pH på 100 kubikmeter pannvatten ner till pH ~ 4. Normal mängd natriumfosfatbuffert ligger i storleksordningen motsvarande ungefär 0,1 mM Na₃PO₄ (~14 mg P₂O₅ per liter, vanligen alltså i form av en blandning av natriumdivätefosfat och dinatriumvätefosfat, (se föredrag av Folke Persson: ”Reglering av pH-värde i pannvatten för att undvika korrosion”) och eftersom koncentrationen är så låg behövs det därför inte mycket syra in i pannan för att få surt pannvatten.

Samtidigt skulle det inte behövas mer än femtedelen så mycket syra för att sänka pH till samma låga värde om pannvattnet enbart varit alkaliserat med natriumhydroxid och man inte haft någon pH-buffert i pannvattnet. Använder man rent natriumfosfat i stället för natriumvätefosfatblandning hamnar man någonstans mittemellan.

4.3 Indunstningseffekter

En av avsikterna med den balanserade fosfatkemin, där man alkaliserar pannvattnet med en blandning av natriumtrifosfat och natriumvätedifosfat är att förhindra att pH i pannvatten stiger okontrollerat i indunstningssituationer. Indunstning får man om pannvatten får stänka på heta ytor, så att vattnet avdunstar varvid koncentrationen av de i pannvattnet lösta salterna (i normalfallet natrium(väte)fosfat, men också natriumhydroxid om man inte har fosfatbuffert) stiger okontrollerat. Det motsvarar en situation där sammansättningen rör sig åt vänster i diagrammet från pH-området ~ 9,8 som rekommenderas i Rekommendation C4. Den största korrosionsrisken är om man har spalter eller sprickor i den värmda delen om rökgaserna stryker förbi undersidan av ångdomen i pannan.

Genom att ha en balanserad blandning av natriumvätefosfatsalter stabiliserar man alltså pH, så att det inte sticker i väg uppåt okontrollerat i sådana här situationer. Med enbart trinatriumfosfat i lösningen så har man ingen buffertkapacitet i pannvattnet om man på motsvarande sätt får en förorening med alkali. Om man alkaliserar pannvattnet med enbart natriumhydroxid och inte har något buffertsystem med i bilden kan pH öka än mer och risken för alkalisk spänningskorrosion blir då överhängande om koncentrationen ökar därför att vattnet hydroxiden är löst i ångar bort.

Också risken för invändiga frätskador på tuberna vid hög värmebelastning och porösa invändiga beläggningar motverkas med en balanserad fosfatkemi, här måste man dock ta hänsyn till natriumfosfatets omvända löslighet, vilket innebär att det vid hög värmebelastning och för mycket fosfat i pannvattnet kan fällas ut fast natriumfosfatsalt på väggarna, vilket hindrar värmeöverföringen och orsakar överhettning (s.k. hide-out-effekt). Sådan natriumfosfatutfällning anses inte utgöra något problem vid panntryck upp till 100 bar, men med de höga panntryck som man idag börjar tillämpa, så bör fenomenet hållas under kontroll genom noggrann övervakning av pannvattnet och hålla alkaliseringen med fosfat inom snäva gränser.

”Hide-out” effekten beskrivs närmare i Energiforsk rapport nr 2015:113 Handbok i vattenkemi för energianläggningar. I rapporten finns även rekommendation om nivån på fosfatdosering vid högre domtryck.

Vid användning av spädvatten eller matarvatten för temperaturreglering genom insprutning i ångledningarna och mellan överhettarpaket, så föreligger också risk för att det bildas en vätskefilm på ledningens insida, där pH kan stiga okontrollerat, om det är ett överskott av natrium i insprutningsvattnet. Lösta ämnen i insprutningsvattnet kan också bilda inkruster vid insprutningsstället.

4.4 pH-reglering av ånga och kondensat.

När man alkaliserar pannvattnet med salter som innehåller natrium, så föreligger vid det önskade pH-området ~ 9,8 en jämviktshalt av natriumhydroxid, eftersom pH-värdet är ett mått på mängden hydroxidjoner. Då föreligger också en jämviktshalt av flyktig natriumhydroxid i ångan. Andra alternativa pannvattenkemikalier är i stället med avsikt flyktiga, som hydroxylamin m.fl.

Ibland föreligger också sura nedbrytnings- och restprodukter i pannvattnet, varför ångan också kan innehålla ett överskott av sura komponenter, som HCl eller organiska syror.

Beroende på omständigheterna (spädvattenrening, kondensatrening etcetera) kan därför natriumfosfatbufferten behöva kompletteras med ett flyktigt alkaliseringsmedel. Dessa används huvudsakligen för att alkalisera ångkondensatet, men också som enda alkaliseringsmedel vid högre panntryck, eftersom natriumfosfatet kan ställa till med problem och orsaka överhettning p.g.a. "hide-out" om den lokala värmebelastningen blir för hög.

4.5 Jonbytande kondensatfilter

Flera typer av jonbytande kondensatfilter finns. Den vanligaste typen är avhärdningsfilter. Denna typ av filter har nackdelen att kondensatet tillförs stor andel natrium, vilket påverkar ångkvaliteten negativt om matarvattnet används för temperering av ångan i överhettaren. Den ökade natriumhalten medför också svårigheter att innehålla buffertsystemets ramar. I praktiken bör avhärdningsfiltren användas mycket restriktivt, till exempel vid tillfällen då ett stort inläckage av hårdhet inte omedelbart kan åtgärdas, samt kompletteras med hög utblåsnings-grad. Ovanstående gäller alltid då spädvattnet avsaltas.

Blandbäddfiltrering sänker kondensatets totala salthalt och ger den bästa vattenkvaliteten. Kondensatets temperatur är dock oftast för hög för filtrets ena typ av jonbytare och kondensatet måste därför kylas. Detta kan anordnas utan nämnvärd energiförlust, se flödesschema fig. 4 på omstående sida.

Om spädvattnet enbart avhärddas är användning av avhärdningsfilter för kondensatet mindre kritisk, men det kan i stället samtidigt leda till en mindre gynnsam allmän pannvattenkvalitet.

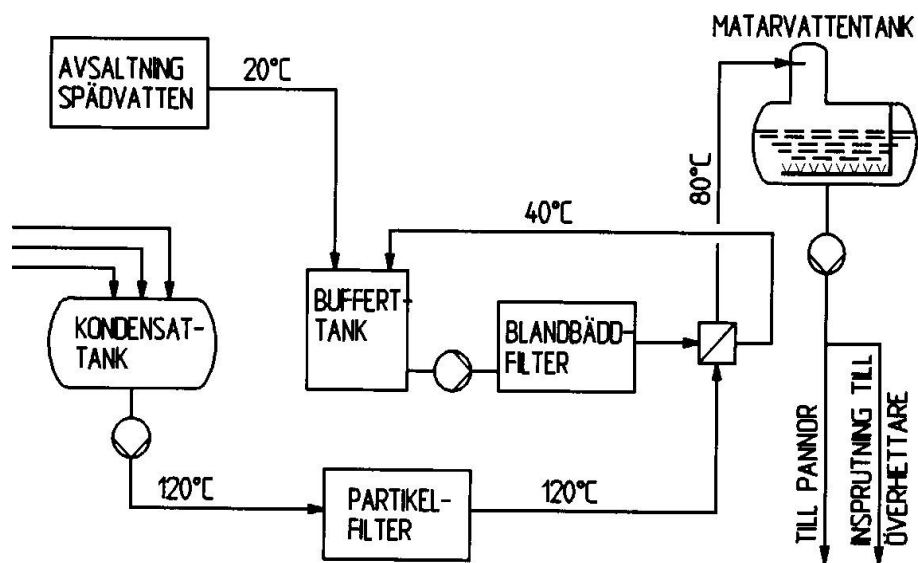


Fig. 4: Exempel på blandbäddfiltrering av matarvatten