

**Rapport**

# Sodahuskommittén

Allmänna villkor för användande av Sodahuskommitténs rapporter och rekommendationer framgår av rekommendation A 3

Rapport 2021-1  
Jan. 2021

## Matarvatten och korrosion

*Fredrik Bruno 2021-01-22*

### Sammanfattning

Slutsatsen måste bli att med givna förutsättningar så är det i första hand att man bevakar att hålla upp pH på matarvattnet. Kan man undvika att behöva ta hänsyn till värmeöverförande aggregat utförda med detaljer i koppar är det en fördel.

Vid konstruktion av nya anläggningar kan man spela med variabeln projekterat vattenflöde. Kan man inte pruta på flödet så är det diametrar, krökningsradier, formen på ventiler m.m. som man kan beakta. Man bör dels se till att man har marginaler redan från början, men också att man tar hänsyn till eventuellt framtida uppgraderingar.

Valet av material är en annan möjlighet, speciellt som det nya krommolybdenstålet 10CrMo5-5 säljs med lägre kolhalt än den gamla DIN-varianten 13CrMo44.

Möjligheten att påverka skyddsskiktets sammansättning genom att spela med stålsammansättningen (t.ex. hög kisel- eller aluminiumhalt) eller att på annat sätt dopa eller förbehandla skyddsskiktet är inte utredd. Passivskiktet av lepidokrokit anses inte ha lika god beständighet som ett passivskikt med magnetit, men magnetitbildningen kräver högre vattentemperaturer.

## Innehållsförteckning

Inledning och systematisering .....	3
Avgasning av spädvattnet .....	4
pH-reglering av pannvattnet. ....	4
Avgasningen i deaeratoren.....	4
Mekaniska skador i matarvattentanken, vattenslag .....	6
Sprickbildning i matarvattentanken.....	7
Erosionskorrosion i matarvattenledningarna.....	9
Erosionskorrosionens praktiska aspekter.....	10
Korrosion i ekonomiserns inloppsdel .....	14
Syrekorrosion resp. spänningsinducerad korrosion .....	15
Invändiga beläggningar .....	15
Tillsatsmedel .....	17
Litteraturhänvisningar .....	17
Bilaga 1: Syreförbrukande korrosion, restsyrehalt .....	18
Bilaga 2 Fördjupning avseende erosionskorrosionens kemi .....	20
Ansvarsfriskrivning .....	25

## Inledning och systematisering

Pannans matarvatten, dess sammansättning och övriga egenskaper är stor betydelse för integriteten hos de mindre varma delarna av en pannanläggning, dvs matarvattentankar, matarvattenpumpar, matarvattenledningar samt framförallt det första ekonomiserpaketet. Det är många variabler, både kemiska och fysikaliska, som har betydelse för risken för korrosion av olika slag.

Egenskaper som vi behandlar här är bl.a.:

1. matarvattnets kemiska sammansättning, olika föroreningar
2. d:o : förekomsten av hårdhet (Ca, Mg) i systemet
3. förekomsten av kisel
4. förekomsten av olja och andra organiska föroreningar
5. jonbytomassa i matarvattnet
6. mängden löst syre
7. matarvattnets pH
8. matarvattnets temperatur
9. flödes hastigheten i ledningssystemen
10. organiska och andra tillsatsmedel

Råd om matarvattnets sammansättning, pH, hårdhet och syrehalt finns i Rekommendation C4, kapitel 3.

De här uppräknade egenskaperna har betydelse för uppkomsten av korrosion och korrosionsbetingad sprickbildning i matarvattenförsörjningssystemet, i ekonomisern och också i själva pannan. Matarvattnet uppkoncentreras kontinuerligt i pannan och föroreningshalterna i pannvattnet skulle bli orimligt höga om man inte samtidigt tappade pannan på pannvatten genom bottenblåsningssystemet.

Här behandlar vi de risker där matarvattnets egenskaper är direkt med och avgör hur störningsfri driften skall bli. Vi märker här särskilt:

1. Skador (både erosionskorrosion och sprickbildningar) i matarvattentanken.
2. Erosionskorrosion i matarvattenledningarna.
3. Allmätkorrosion i ekonomiserns inloppsdel.
4. Syrekorrosion, gropfrätningsskador, spänningsinducerad korrosion
5. Invändiga beläggningar, framförallt i själva eldstaden

## Avgasning av spädvattnet

I de fall man renar spädvattnet med omvänd osmos/membranteknik så får man räkna med att syret i råvattnet passerar membranet om det är löst som gas. Om man då använder kemikalier för att binda syret, t.ex. sulfit, så har man bundit löst syre i form av sulfatjoner, som inte passerar genom membranet.

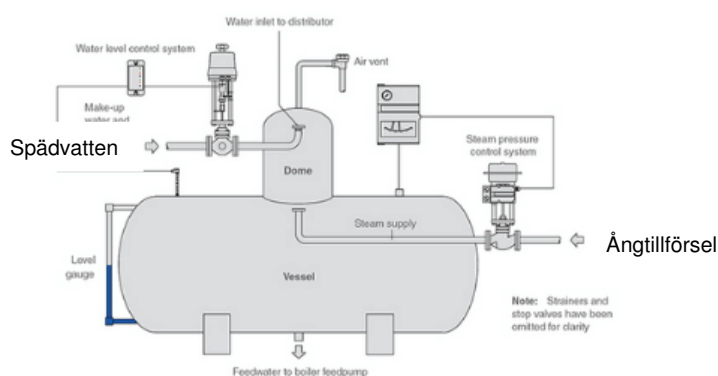
## pH-reglering av pannvattnet.

Här hänvisas till texten ”Reglering av pH-värde i pannvatten för att undvika korrosion” av Folke Persson, ÅF. Se även Rekommendation C5.

## Avgasningen i deaeratoren.

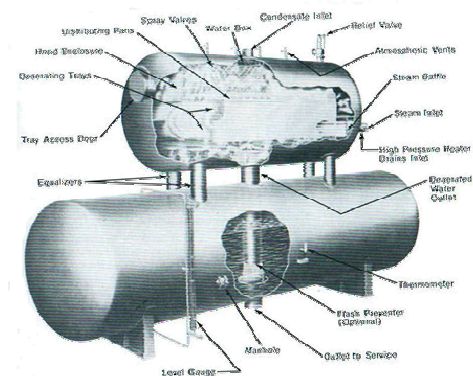
Matarvattentankar med tillhörande avgasning förekommer i tre huvudvarianter;

- 1 Matarvattentankar med domliknande överdel med en sandwichkonstruktion med perforerade tallrikar. (vanligast)

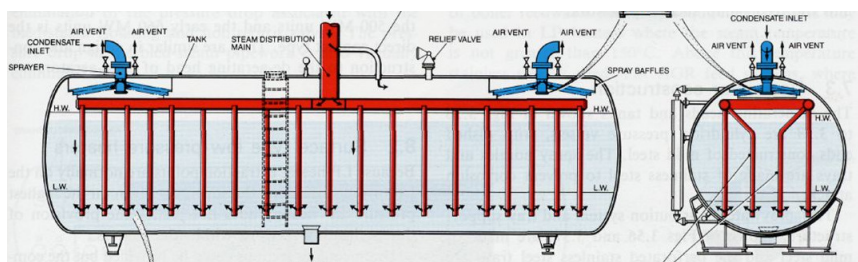


Med denna typ av avgasare är det viktigt att man har kontroll på dominredningen.

- 2 Matarvattentankar med avgasningsdelen som ett separat kärl ovanpå själva tanken. Mindre vanlig i Sverige (?).



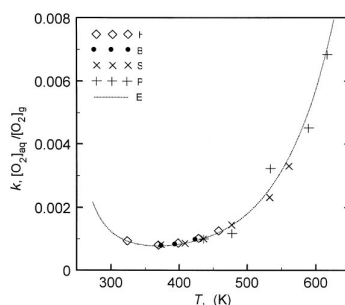
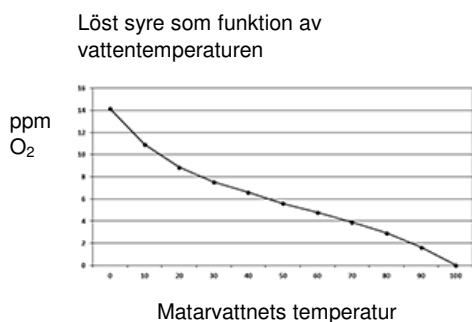
- 3 Matarvattentankar med spraydysor inne i tanken för avgasningen (Schweiziska Stork-systemet).



Typ 1 verkar vanligast i Sverige, typ 2 vet jag inte om de förekommer här, Storkavgasare förekommer, men förefaller inte så vanliga.

Utöver detta förekommer avgasning med öppna kärl, men knappast för större pannor inom industrin. De ger en sämre avgasning (ca 100 ppb O<sub>2</sub>) och därmed större risk för korrosion och författaren till dessa rader ställer sig generellt tveksam till dem.

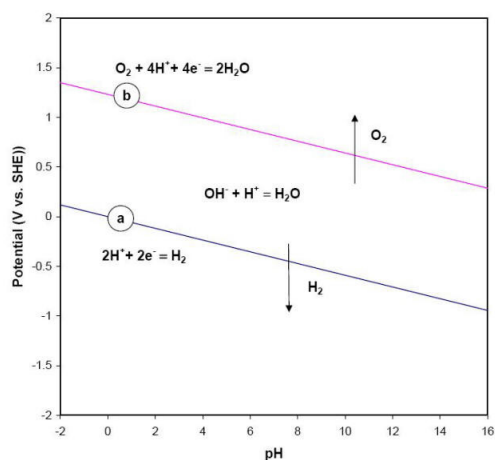
Den gemensamma principen är att man drar av ånga från vattnet i avgasaren. Dels värms vattnet i tanken med ånga, dels tillförs ytterligare ånga för avgasningen i domen med tallrikarna. Tallrikskonstruktionen, där vattnet från tanken pumpas upp och får strila ner genom tallrikarna beror på att man vill få så stor reaktionsyta mellan vattnet och ångan som möjligt. Syret i vattnet måste diffundera från droppens inre till ytan för att förångas och då bör droppen (eller vattenfilmen) vara så liten och så turbulent som möjligt.



(ref: Zhang & Tromans 1998)

Lösligheten för syre i vattnet avtar med ökande temperatur och man brukar rita en kurva som går ner till "noll" vid 100°C (vänster bild). Diagrammet gäller normalt för syre av atmosfärstryck och är inte riktigt tillämpligt i det här fallet där dels trycket är högre dels syrehalten man vill åstadkomma är nere på ppb-nivå. Som framgår av den högra bilden, så uppnår man de lägsta syrehaltarna vid något över ca 100°C och de ökar sedan kraftigt över ca 200°C. Man brukar räkna med att en normalt fungerande avgasare ger en restsyrehalt på 5-10 ppb, (miljarddelar) vilket ligger inom de gränsvärden för syrehalten som brukar rekommenderas.

På samma sätt som jämviktshalten minskar med ökande temperatur för temperaturer under 100°C, så minskar den alltså ytterligare när temperaturen ökar när matarvattnet värms till ett par bars tryck, vanligen till runt 130°C. Det finns ett pH-beroende också, och på så sätt att ett högre pH hos matarvattnet kan ge en högre halt av restsyre än om man som jämförelse värmt ett avjoniserat vatten med pH = 7,0. Det förenklade Pourbaix-diagrammet nedan illustrerar sambandet:



Pourbaix-diagrammet visar på sambanden mellan matarvattnet och aktiviteten för de i matarvattnet lösta gaserna. För man sig rakt horisontellt till höger i diagrammet ökar aktiviteten för syret, vilket innebär att det vid i övrigt oförändrade förhållanden blir mer syre kvar i vattnet, dvs avgasningen blir mindre effektiv.

Som visas under rubriken erosionskorrosion så måste syrehalten i matarvattnet ner till mycket låga nivåer för att ett erosionskorrosionsangrepp skall kunna inträffa. I Pourbaix-diagrammet i bilagan har vi lagt in linjen för 2 ppb  $O_2(aq)$ , dvs rekommenderat lägsta tillåtna värde för syrehalten i matarvattnet. Som framgår av diagrammet så är det stor skillnad mellan de syrehalter/syrepotentialer som representeras i matarvattnet efter avgasaren och de syrepotentialer som är representativa för de förhållanden som ger upphov till erosionskorrosionsskador.

## Mekaniska skador i matarvattentanken, vattenslag

Matarvattentanken kan vara känslig för mekaniska skador orsakade av vattenslag eller hastiga förändringar i ång- och spädvattenflödet.

Vattenslag kan uppkomma om man råkar blanda vatten med ångblåsor och vatten som har lägre temperatur än mättnadstemperaturen. Det måste ske en kontinuerlig omblandning av innehållet så att alla temperaturskillnader utjämnas. Matarvattentanken är därför mycket känslig för sättet att tillföra spädvatten till tanken för att vattenslag skall kunna undvikas. Också störningar i ånguttaget kan orsaka mekaniska skador, t.ex. om ångflödet plötsligt upphör därför att turbinen oväntat trippar. Upphör ånguttaget så stryps omblandningen, varvid risken för vattenslag finns där.

Skador eller oreda bland tallrikssilarna leder till störd funktion och betydligt högre halter av restsyre i vattnet från tanken. Vattenslag har också setts som bidragande orsak till de sprickbildningar i tryckkärlsmanteln, som om de fått fortgå ostört i enstaka fall medfört att tanken fläkts upp.

Eftersom det är mycket vatten i tanken är en uppfläkning av tanken katastrofal, då mycket mer energi frigörs momentant i jämförelse med en tubfläkning i en eldstadstub, även om trycket i den senare är högre.

## Sprickbildning i matarvattentanken

Ett problem med matarvattentankar har varit att man i en del av dem (ganska många, i USA uppemot hälften av undersökta objekt) kunnat hitta ibland ganska ymnigt med sprickbildningar i mantelplåten. Ofta har de då haft formen av tvärsprickor till svetsarna, men de har även kunnat förekomma längs svetsarna och har i enstaka fall (i USA) lett till söndersprängning av tryckkärlet med dödsoffer som följd. Dessa sprickbildningar har tillskrivits någon form av spänningskorrosion och har varit ett svårfångat problem när det gällt att beskriva vad som händer och vad som har varit den bakomliggande orsaken till att de har uppkommit. I USA är det NACE (National Association of Corrosion Engineers, arbetsgrupp T-7H-7) som har behandlat problemet, vilket tycks ha varit större där än här. De säger sig ha haft problem med bortåt hälften av alla undersökta anläggningar.

Matarvattentankarna och avgasningen förekommer i olika utföranden, men baseras på avdragsånga i kombination med intim omrörning/omblandning av matarvattnet som en förutsättning för att förekommande syre och övriga lösta gaser skall avgå tillsammans med avdragsångan. Resultatet står i proportion till ångkonsumtionen, men också till temperaturen i tanken. Det är också viktigt att man håller ned temperaturdifferenserna inom tanken till minsta möjliga.

Olika faktorer bedöms inverka på risken, bl.a. vilket stål som använts, hur det svetsats och eventuellt värmebehandlats, men också kemiska variabler som vattnets pH och syrehalten lokalt.

Passivskiktets sammansättning och kemi har också stor inverkan, eftersom det är först vid ca 200-225°C som det utbildas ett väl tätande passivskikt bestående av det s.k. epitaktiska (det inre) magnetitskiktet. Vid lägre temperaturer, som i matarvattensystemet, bildas såvitt vi kan förstå ett passivskikt huvudsakligen bestående av lepidokrokit,  $\gamma$ -FeOOH. Lepidokrokit är termodynamiskt någonting mittemellan magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  och tvåvärd järnhydroxid,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Sprickor förekommer för alla studerade driftstryck, men det verkar finnas en större risk runt eller upp till 3 bars drifttryck (övertryck, 50 psia), men trycksambandet är med stor spridning.

Svetsspänningarna i svetsens längsled kan närma sig sträckgränsen, så att man får sprickbildning tvärs svetsen. Men också svetsarnas värmepåverkade zon är en svaghetszon, vilken i så fall utgör ett mer allvarligt problem, eftersom längsgående sprickbildning i längssvetsarna kan leda till instabil spricktillväxt i svetsens/korrosionssprickans längsriktning. Att längssvetsarna blir utsatta beror då nog också på om tankens tvärsnitt avviker från den ideala cirkelformen än på att omkretsspänningen är den högsta membranspänningen.

Eftersom det kan uppträda sprickor, som löper längs med längssvetsarna, är brottmekaniken, dvs. värdet på  $K_{IC}$  i den värmepåverkade zonen, av stor betydelse för att ett sådant sprickdike skall leda till brottinitiering och fortlöpande brotttillväxt. Eftersom tryckkärlexplosioner med instabil spricktillväxt har inträffat efter sådan sprickbildning och utan att det har lett till ”leak before break”, så är den här spricktypen allvarlig och risken för sådan sprickbildning måste bevakas regelbundet.

Längsgående sprickbildning är även rapporterad i tangentialsvetsarna, så membranspänningen behöver inte vara den enda tänkbara orsaken till skadorna. Även här kan då föreligga en risk för oförutsedd instabil spricktillväxt.

Amerikansk statistik över funna sprickor antyder att ungefär hälften av dem varit så djupa att de inkräktat på minsta tillåtna godstjockleken ( $S_{\min}$  eller  $e_{cs}$ ). Sannolikheten för sprickor ökar något med stigande ålder hos anläggningen, men i stort sett är ändå risken att man finner allvarliga sprickbildningar i tryckkärlsmanteln påtaglig redan efter några års drift.

Fluorescerande magnetpulver rekommenderas för att kontrollera inte bara själva svetsarna. Kontroll av tryckkärlsmantelns rundhet rekommenderas. Föreligger tendens till ellipticitet hos manteln eller andra böjpåkänningar bör mantelplåten också kontrolleras där invändiga böjspänningar kan misstänkas, t.ex. även vid anslutningen till kupade gavlar.

Problemen var till en början okända. Användningen med tiden av mer kvalificerade stål medförde emellertid både högre restspänningar och tunnare mantlar. De var mer känsliga för böjspänningar vid orundhet, men också en metallurgiskt större känslighet för spänningsprickning, möjligen beroende på väte, som kan bildas vid den kemiska korrosionsreaktionen i de fall korrosionen sker genom sönderdelning av vatten istället för genom reaktion med syre.

Matarvattentankarna arbetar också i det temperaturområde runt 120°C à 150°C, som är känt för att vara känsligt för gropfrätning och liknande korrosionsreaktioner. Största känsligheten är i båda fallen runt 150°C, d.v.s. 3-4 bar(e). Det hänger samman med skillnaden i passivskiktets sammansättning så som nämndes ovan.

I de fall som beskrivits så har korrosionssprickorna växt till ganska långsamt över flera år. Man kan där se en likhet med de sprickor som bildas vid spänningsinducerad korrosion i eldstaden/domarna (för en beskrivning, se rapport till Sodahuskommittén nr 2007:2, bilaga 1, pkt. 4.2). De senare växer ju också till främst i samband med uppeldning efter ett stillestånd, dvs i samma temperaturområde. Skillnaden är att i eldstadstubererna med sin högre temperatur utbildas det istället ett passivskikt av magnetit, vilket har bättre beständighet.

Den spänningsinducerade korrosionen antas bero på det syre som har löst sig i pannvattnet under stilleståndet, alternativt finns i det spädvatten man startar pannan med. Ett motsvarande samband beträffande matarvattentankssprickbildningen är dock inte fastslaget och olika korrosionsreaktioner kan tänkas.

Mikrostrukturfotografier antyder dock att det är ungefär samma sprickbildningsmekanism i de här bägge fallen, även om spänningsinducerad korrosion i eldstaden eller domen sker i kombination med passivering över 225°C, en passivering som vi inte får vid lägre temperaturer. Runt 150°C är ju det område där risken för gropfrätning vid höga syrehalter också är störst, vilket visar/antyder att skyddsskiktetsbildningen med lepidokrokit inte är lika pålitlig.

Parallellen med spänningsinducerad korrosion ger en antydning om att den mesta sprickbildningen sker i ett påeldningsskede, där det fortfarande finns kvar mycket syre i det tillförda spädvattnet innan avgasningsprocessen kommit igång som den ska vid kontinuerlig drift.

Utöver att sprickorna tillväxer ganska långsamt över tid anser man sig ha fastslagit att de tillväxer med högst hastighet i början av förloppet, när matartanken är relativt ny, och att spricktillväxthastigheten avtar med tiden. Detta kan vara en ledtråd när man skall försöka tolka orsakssammanhanget.

Tankarna behöver således sprickundersökas invändigt regelbundet med lämplig oförstörande



provningsmetod, t.ex. fluorescerande magnetpulver. I USA används/rekommenderas röntgenundersökning, men röntgenundersökning är samtidigt beroende av att man har strålningsriktningen parallell med sprickriktningen. Funna skador slipas och svetsas, men det utgör ingen garanti för att de inte återkommer, då man introducerar nya restspänningar vid svetsreparationen.

Provningsupplägget bör vara att man redan tidigt efter att man tagit en ny tank i drift bör göra en genomplanerad undersökningsomgång med fluorescerande magnetpulver, säg efter det första driftsåret. Beroende på vad man då ser så får man anpassa undersökningsintervallet uppåt eller nedåt ad libitum.

Det kan tänkas föroreningar som kan påverka korrosionsprocessen, som:

- natriumhydroxid (onormalt högt pH), ger bildning av alkalikomplexjoner
- koldioxid – karbonater
- nitrater
- klorider
- väteproducerande korrosionsprocesser.

Avvikelser avseende dessa åtgärdas och behandlas enligt rekommendationer i C4.

## Erosionskorrosion i matarvattenledningarna

### Erosionskorrosion, definition

Erosionskorrosion är ett traditionellt använt, men egentligen missvisande begrepp. Begreppet erosionskorrosion kan dels innebära en egentlig erosionskorrosion, där slitage från nötande partiklar eroderar stålets skyddsskikt och möjliggör korrosion i form av kemisk upplösning av den underliggande stålytan.

Traditionellt har också begreppet erosionskorrosion kommit att omfatta en korrosionsform, där stålets skyddsskikt genomgår en kemisk upplösning som en följd av förstärkta massöverföringsförhållanden i samband med höga flödes hastigheter och turbulens orsakad av strömningsstörningar. Ett konkurrerande begrepp för det senare är FAC, Flow Accelerated (eller Flow Assisted) Corrosion eller på svenska ”flödesinducerad korrosion”. Den korrosion som orsakar avfrätning i ångpannornas matarvattenledningar är såvitt känt av den senare typen med enbart kemisk upplösning av skyddsskiktet (det vattensidiga magnetitskiktet).

### Allmänt

Till och från förekommer rapporter om kraftiga angrepp i form av erosionskorrosion i matarvattenledningar från svenska bruk. Motsvarande skador förekommer också vid pannor i utlandet. Skador av den här typen är inte begränsade till sodapannor, utan kan inträffa även i de andra ångpannor som förekommer på en massaindustri eller vid kraftproduktion eller annan processindustri.

Det finns även rapporter om att själva matarvattentankarna har drabbats av erosionskorrosionsskador.

Skador har noterats på alla delar av rörledningssystemet från matarvattentanken och in till inloppsstutsen och fördelningsröret i pannan. Skadorna uppträder i rörledningarna, där strömningshastigheten kan vara högre, och inte i själva ekonomiserpaketen, eftersom strömningshastigheten i de senare i allmänhet är mycket liten. Även rörledningarna mellan de enskilda ekonomiserpaketen eller mellan ekonomisern och spridarröret i ångdomen har kunnat drabbas.

Skadorna har formen av ofta djupa gropformiga angrepp, som ibland kan breda ut sig över en större yta, så att den berörda rördelen riskerar att slitas upp utan förvarning med en större öppning som följd. Minskar tjockleken hos magnetitskiktet till det obefintliga friläggs det underliggande stålet lokalt och då får man en snabbare korrosion av stålet på de frilagda fläckarna.

Gränsen mellan korrosionsutsatt område och nästan immunt område är mycket skarp. Vi ser då utbredda gropar med skarpa kanter, där passivskiktet fortfarande är kvar på ena sidan och där korrosionen fått gräva sig ner på andra sidan.

*Eftersom rörledningssystemen är förlagda utanför pannkroppen i lokaler där personal kan förväntas uppehålla sig medan pannan är i drift utgör dessa erosionskorrosionsangrepp en fara för att det skall inträffa allvarliga personskador om ett sådant här skadefall olyckligtvis skulle inträffa samtidigt som det uppehåller sig personer i närheten.*

## **Erosionskorrosionens praktiska aspekter.**

De faktorer som påverkar risken för att rörledningarna skall skadas av erosionskorrosion är framförallt nedanstående:

### **Erosionskorrosionens kemi som funktion av matarvattnets pH**

Erosionskorrosionen grundar sig på att man som en följd av för hög rörelsehastighet hos matarvattnet löser upp passivskiktet på stålytan och att det frilagda stålytan sedan korroderar snabbare för att den är oskyddad.

Studium av de kemiska förutsättningarna ger vid handen att man gör klokt i att sträva efter att så noga som möjligt hålla sig mitt i det rekommenderade pH-området 9,2 - 9,6 och att man bör undvika att pH varierar så att det kommer utanför dessa gränser.

Marginalen nedåt för det rekommenderade pH-intervallet 9,2 - 9,6 känns inte väl tilltagen och att vid förekomst av koppar i systemet och ett rekommenderat pH på matarvattnet om 9,0 - 9,2, så rekommenderas extra försiktighet, dvs. att man dimensionerar med lägre rekommenderade flödes hastigheter än man annars skulle göra. Eftersom rekommenderat pH-område för anläggningar med kopparsystem är 9,0 - 9,2 kan man tolka det som att sådana anläggningar är extra riskutsatta och att de har anledning att ytterligare begränsa de maximala flödes hastigheterna i rörsystemen.

För en närmare diskussion om de kemiska förutsättningarna hänvisas till fördjupningsbilagan.

Slutsats: Efter att har räknat i detalj på elektrokemin för förutsättningarna för att det skall initieras resp. fortgå erosionskorrosion i matarvattenledningarna har vi dragit slutsatsen att det sannolikaste är att erosionskorrosionen initieras vid någon, sannolikt kortvarig, pH-sänkning av matarvattnet och att även fortsatt korrosion underlättas av ett lågt pH. Även ett motsvarande förhållande finns vid höga pH, varför även den övre pH-gränsen bör respekteras,

För en befintlig anläggning kan det då istället innebära att man bör intensifiera kontrollen av rörledningens kondition, eftersom man med en befintlig anläggning knappast kan ”spela” med flödes hastigheten.

### **Restsyrehaltens inverkan.**

Rekommendation C4 och Energiforsks handbok i vattenkemi rekommenderar som högsta halt av restsyre max. 5 ppb, medan en internationell jämförelse antyder att max. 10 ppb eller t.o.m. max 20 ppb (SS-EN 12952-12, tabell 5.1) känns mer förekommande.

Matarvattnet blir emellertid snabbt mer eller mindre helt syrefritt när det väl är ute i matarvattenledningen och restsyrevärdet blir endast en indikation på hur mycket det korroderar i ledningarna för att eliminera det återstående restsyre, som återstår efter att vattnet passerat avgasardelen till matarvattentanken. Alltför små mängder restsyre påverkar därför knappast risken för erosionskorrosion. Halten restsyre i ledningarna reduceras successivt till att bli så gott som obefintlig ändå.

I praktiken når man genom avgasningsprocessen med avdragsånga som bäst ner till en syrehalt om 6-7 ppb, vilket redovisas i fördjupningsdelen i Bilaga 1.

### **Beräknad strömningshastighet.**

Rörledningarna dimensioneras i allmänhet för en beräknad strömningshastighet vid nominell last och en vid högsta kontinuerliga last. Man bör då samtidigt räkna med att pannan (efter en framtida uppgradering) kan komma att drivas vid en viss överlast i förhållande till ursprunglig beräknad nominell last. Marginalerna kan också variera beroende på dimensioneringsfilosofin hos den enskilda pannstillverkaren.

En tumregel som används är 2-3 meter per sekund, och då skall det värdet ge utrymme för en överlast på ca 20%. Skador har rapporterats vid beräknade strömningshastigheter i området mellan 3,5 och 4 meter per sekund. Man kan utgå ifrån att det finns ett omvänt beroende mellan matarvattnets kemi m.m. och vilken strömningshastighet, som en viss ledning klarar av.

Vi ser det som svårt att beräkna ett värde för högsta tillåtna flödes hastighet i en rörledning. Det är istället så att man får utgå från erfarenhetsvärden. En rekommendation om högsta tillåtna strömningshastighet är alltså inte någon idiotsäker garanti. Man måste innehålla också övriga krav på matarvattnets sammansättning och övriga egenskaper.

### **Strömningsstörningar.**

I en given ledning inträffar nästan alltid skadorna på sådana ställen där man har någon geometrisk störning, som stör det jämna vattenflödet. Den verkliga strömningshastigheten allra närmast den korroderande rörytan kan därför vara lokalt mycket högre än den beräknade strömningshastigheten.

Exempel på sådana ställen där den här typen av skador brukar uppträda är vid T-stycken, böjar, dimensionsövergångar, inloppssträckor, ventiler och liknande samt efter dåligt utförda rörskarvar med invändigt svetskägg. Skadorna inträffar strax bortom det ställe som ger upphov till strömningsstörningen, eftersom man har den kraftigaste virvelbildningen bakom dem.

För att motverka erosionskorrosionen kan det därför vara lika klokt att koncentrera sig på att eliminera strömningsstörningarna, t.ex. som att minska flödes hastigheten genom att gå upp i rördimension. Detta gäller speciellt när man har att åtgärda en redan befintlig rörledning. Att helt enkelt från början välja en större rördimension är annars ett okontroversiellt sätt att minska risken.

### **Matarvattnets temperatur.**

Det mest utsatta temperaturområdet ligger kring 150°C, men i stort sett hela temperaturområdet upp till runt 200°C kan vara utsatt. Det är samma temperaturområde som anses medföra risk för gropfrätning i stillastående vatten med för hög syrehalt, t.ex. i inloppsändan till ekonomisern, där strömningshastigheten är lägre. Det beror på att magnetitskiktet (skyddsskiktet) inte utbildas ordentligt förrän över 200°C och inte är riktigt robust förrän vid temperaturer över 225°C.

Det förklarar också att man hittat skador på så många olika ställen i ledningssystemet mellan mavatanken och inloppet i ångdomen. Det är knappast realistiskt att konstruera pannorna så att man kringgår det utsatta temperaturområdet, eftersom man genom att ge akt på andra faktorer ändå kan undgå att sådana här skador uppträder.

### **Tillsatsmedel.**

De erfarenheter som beskrivs här är gjorda med en "normal" pannvattenkemi. Vid tidigare kända skadefall har såvitt vi vet natriumfosfat använts som tillsatsmedel.

Om man använder filmbildande aminer eller någon annan liknande märkesprodukt bör leverantören konsulteras beträffande vilken inverkan det använda tillsatsmedlet kan ha på den här korrosionsformen. Vid för låga halter av filmbildande aminer blir täckningen av de vattenberörda ytorna sämre. Det kan uppstå blottor i skyddet, vilket bäddar för angrepp på de frilagda ytorna.

Tidigare användes hydrazin som syreborttagande medel. Hydrazinet var i och för sig väldigt effektivt, men samtidigt starkt cancerogent, varför det numera i praktiken är mer eller mindre förbjudet.

Man bör undvika att höja pH genom okontrollerade tillsatser av natronlut. Om man använder natriumtrifosfat och natronlut bör man kontrollera att man inte bygger upp överskottsalkali i pannvattnet. Fri (obuffrad) lut i pannvattnet har i andra sammanhang i samband med uppkoncentration eller indunstning kunnat leda till allvarliga skador på pannan. Se Rekommendation C4.

### **Materialval.**

Det är visat att kromlegerade stål, t.ex. 10CrMo5-5 (Material Nr. 1.7338) enligt SS-EN 10216-2 (närmast jämförbara äldre benämning Stål 2216 eller DIN 13CrMo44) har en betydligt bättre beständighet mot erosionskorrosion. Materialförlusten är bara en tiondel mot kolstål i de situationer där man har erosionskorrosion, dessutom synes det krävas mer aggressiva förhållanden för att erosionskorrosionsangrepp överhuvudtaget skall uppkomma.

Bakgrunden är att det korrosionsskyddande oxidskiktet i det kromlegerade stålet består av en järn-kromoxidspinell (kromit,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), medan kolstålets skyddsskikt består av magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , också en spinell, men inte lika beständig)

Vi anser att man i de fall man behöver byta ut rördelar, eftersom man har eller befärrar erosionskorrosionsangrepp, så skall man välja detta material. I allmänhet behövs då emellertid, till skillnad mot rörskarvar i kolstål, någon form av värmebehandling av svetsar lagda i de kromlegerade varmhållfasta stålen.

I extrema situationer kan ytterligare förbättring erhållas med stål 10CrMo9-10 (tidigare Stål 2218/DIN 10CrMo9 10), men vi ser det inte som sannolikt att detta skall behövas för vanliga ångpannor. 10CrMo9-10 är dessutom mer svårsvetsat och torde kräva glödning av lagda svetsskarvar i alla dimensioner.

Eftersom det är kromhalten i stålet som orsakar den förbättrade passiviteten finns det ingenting att hämta genom att använda stålet 16Mo3 (tidigare Stål 2912/DIN 15Mo3).

Om man jämför de tämligen lika stålen 10CrMo5-5 och 13CrMo4-5 (Nr 1.7335), så skiljer de sig på så sätt att kolhalten i 10CrMo5-5 är max 0,15%, medan den i 13CrMo4-5 skall ligga mellan 0,10 och 0,17%. Kiselhalten är också förhöjd, vilket är fördelaktigt med tanke på passivskiktets bildning. Kromhalten kunde vara lägre, en så hög kromhalt behövs sannolikt inte,

I det här fallet föredrages stålet 10CrMo5-5 framför 13CrMo4-5, eftersom den lägre kolhalten gör stålet lättare att svetsa, medan stålet med högre kolhalt däremot är bättre vad avser hållfastheten vid överhettartemperaturer.

Kan man beställa stålet med lägre kolhalter så underlättar det svetsningen. Hållfastheten i form av sträckgräns och/eller brottgräns är i den här situationen inte den viktigaste parametern, även om byråkratin kräver att man innehåller normkraven.

Vi anser inte att man behöver öka dimensionen och på så sätt sänka hastigheten i de delar som man byter ut till legerat material. Sådana dimensionsändringar kan istället vara riskabla för anslutande delar, t.ex. om dessa förblir i kolstål i en ledning, där man gör partiella utbyten.

### **Slutsatser och rekommendationer beträffande erosionskorrosion.**

Vi anser att man bör ha god kontroll på de strömningshastigheter och den vattenkemi som är aktuella i det system man har.

Som riktvärden kan anges att strömningshastigheter under 3 meter per sekund och att matarvattnets pH regelbundet hålls runt 9,3 à 9,6 bör innebära att man inte behöver befara erosionskorrosion i ett normalt kolstålssystem. pH, syrehalt, legeringssammansättning och vattenhastighet påverkar alla varandra, så ovanstående riktvärden kan ändå inte anses representera några absoluta gränsvärden.

Om man befärrar att man haft höga vattenhastigheter eller avvikande pH-värden rekommenderar vi att man undersöker ledningen stickprovsvis på sådana ställen där erosionskorrosion kan befaras.

Lämplig provmetod där så är möjligt att utföra är röntgen, då tydliga bilder av nedfrätningarna rimligtvis borde gå att få även vid T-stycken och andra mer komplicerade delar. Har man redan haft skador bör alla utsatta ställen på samma ledning också undersökas (företrädesvis med röntgen). Moderna röntgenmetoder, som digitalröntgen, har allteftersom ökat kvalitén på röntgenupptagningarna och underlättat feldiagnosticeringen.

Det finns företag som utför röntgenundersökningar utan att avisolera. Vi föreställer oss att med de karakteristiska och tydliga märken man kan förvänta när man har ett erosionskorrosionsangrepp borde man kunna få fullt tillräcklig kontrast på röntgenradiogrammen för att till och med kunna utföra undersökningen på icke avisolerade ledningar under full drift.

Ultraljudmetoden kan användas, men har lite karaktär av att leta efter en nål i en höstack. Metoden kan kanske inte fungera på driftsatta ledningar.

Sodahuskommittén rekommenderar i och för sig att alla bruk tillämpar den metod för läckagesökning, som finns beskriven i rekommendation C4. Emellertid måste vi här påpeka att denna metod inte är tillämplig för att upptäcka begynnande skador i matarvattenledningarna, eftersom man inte har någon uppkoncentrationseffekt i dessa.

Risken för personskador är också störst när det bildas utbredda tunna partier utan att dessa under sin tillväxt leder till något synligt läckage. Brister ledningen på det sättet kan följdverkningarna bli riktigt obehagliga.

Vi rekommenderar att man utöver återkommande provning av misstänkta partier också är uppmärksam på ångläckage och fuktningar i isoleringen kring dessa ledningar. De mest riskabla uppfläkningarna lär dock inte visa sig i förväg genom något smygläckage. Stickprovsvis bör man därför ändå där det är möjligt undersöka ledningarna med röntgen eller möjligen med ultraljud på sådana ställen där ett angrepp skulle kunna tänkas bli utspritt över en större yta, som i rörkrökar eller bakom ventiler, pumpar och andra strömningsstörningar.

## **Korrosion i ekonomiserns inloppsdel**

Ekonomiserns inloppsdel med tubstubbar alldeles ovanför den kalla ekonomiserns inloppslåda kan besväras av korrosion på både vattensidan och på rökgassidan.

Korrosionen på rökgassidan är beroende framförallt av rökgasförhållandena i pannans/ekonomiserns utloppsände, men beror också på matarvattentemperaturen, eftersom den också styr korrosionsförhållandena på rökgassidan. Se t.ex. Sodahuskommittén rapport 2005-1.

Det är både möjligheten till svavelsyrakondensation och till natriumvätesulfatbildning på tubernas utsida som utgör en risk. För att motverka risken för svavelsyrakondensation brukar man anse att matarvattentemperaturen bör hålla sig över 130°C. En faktor är då SO<sub>3</sub>-halten i rökgaserna. SO<sub>3</sub>-halten i rökgaserna är numera i och med högre luttorrhalt och därmed högre eldstadstemperaturer inte lika höga som de har kunnat ligga tidigare, men vill man börja jämka på inloppstemperaturen för att spara energi, så bör det följas upp med lämpliga mätningar.

I de fall där man haft korrosion på tubhalsarna strax ovanför vattendomen så har man samtidigt kunnat se en tydlig koppling till sotblåsningen. Dit sotångstrålen inte nått är korrosionen mindre eller obefintlig, medan exponerade partier kan tappa godtjocklek ända tills det börjar läcka.

Temperaturen på vattensidan i nedre delen av den ”kalla” delen av ekonomisern ligger i det område som anses känsligt för gropfrätning eller motsvarande. För att undvika angrepp bör därför syrehalten inte vara för hög, men frågan är om det är något problem längre med nu-

varande avgasningsmetoder. I ekonomisern är strömningshastigheten så låg att erosionskorrosion inte kommer ifråga.

Området intill svetsen till lådan kan också bli säte för sprickbildning, det är fortfarande mycket vanligt förekommande såväl intill fördelningslådan som intill samlingslådan. Eventuellt kan man se ett samband med syreangrepp på vattensidan i uppeldningsskedet.

## **Syrekorrosion resp. spänningsinducerad korrosion**

Rena gropfrätningar är ovanliga, men kunde förekomma förr, när man inte hade lika effektiv avgasning av matarvattnet. Låter man pannan bli stående vattenfylld någon längre tid kan vattensidan antagligen angripas. Om det uppstår sprickor i magnetitskiktet redan vid nedeldningen, så kan man få korrosion framförallt vid uppeldningen efter stoppet. Man får en galvanisk cell med syrereduktion på magnetitskiktet som katod och den frilagda metallen i skadorna i magnetitskiktet som anod. Det är antagligen sådana skador som man kan notera i äldre pannor, skadorna har ackumulerat sig genom åren. Det gäller såväl eldstaden som ekonomisern.

Oftast ser man det här i form av det man kallar spänningsinducerad korrosion. Den är beroende av två faktorer. Den första är förutsättningarna för att magnetitskiktet skall spricka upp, t.ex. vid nedeldning. Den andra nödvändiga förutsättningen är att man har vatten med syre i pannan vid uppeldningen.

Spänningsinducerad korrosion är mest känd från eldstaden, men fenomenet kan uppträda i hela systemet. Det är samma sak som man ser med ekonomisersprickorna, de som kommer från vattensidan när spänningarna i godset blir för höga.

När man får en böjpåkänning i en tub med cirkulärt tvärsnitt så tenderar tvärsnittet att bli elliptiskt med lillaxeln i den riktning som tuben utsätts för. Största spänningstoppen blir där storaxeln hos det elliptiska tvärsnittet träffar tubväggen. Största böjspänningen får man också en bit ifrån tubinfästningen. Det senare beror på att tuben behåller sitt cirkulära tvärsnitt där den är insvetsad i lådan. Största böjmomentet i tuben har man i och för sig i infästningen/svetsen, men svetsens geometri är låst av den starkare lådan. Alltså blir största spänningstoppen kanske en halv till en hel tubdiameter utanför insvetsningen. Ibland kan sprickorna komma närmare.

I själva eldstaden och i domarna kan sprickorna komma på olika ställen, det beror på den lokala spänningsbilden. De tar i allmänhet lång tid på sig, de växer kanske någon tiondels millimeter för varje nedeldning, det beror på.

## **Invändiga beläggningar**

Problemet med invändiga beläggningar är att de blockerar kylningen av tubväggarnas insida, vilket innebär att tubväggarna kan närma sig den lokala rökgastemperaturen.

En skillnad mellan matarvattensystemet och eldstaden är härvid, att matarvattensystemet, både ledningarna och matarvattentanken, inte är värmda från utsidan, dvs. det finns ingen temperaturgradient i väggarna. Framförallt hårdheten (kalcium, magnesium) uppvisar omvänd löslighet, d.v.s. lösligheten minskar när man ökar temperaturen och ökar om vattnet är kallare.

Framförallt värmeytor där man samtidigt har kokning riskerar att drabbas av invändiga beläggningar.

De invändiga beläggningarna orsakar ju sedan överhettning och sänkt hållfasthet hos de eldberörda ytorna om de får växa sig för tjocka.

Det är mycket som kan sätta sig på väggarna. Är vattnet avgasat så fälls det inte ut karbonater utan hydroxylapatit (kalciumfosfat), som är ännu mindre lösligt. Natriumvätefosfat används ju som pH-buffert i pannvattnet. Främst har det varit kalcium-magnesiumfosfat-beläggningar, dvs "hårdhet" eller mera prosaiskt hydroxylapatit.

De utfällda beläggningarna blir porösa och sammansatta av ett konglomerat av enskilda kristaller. Effekten blir att hålrummen fylls med ånga, vilket förstör värmeledningsförmågan hos skiktet. De bägge kalcium och magnesium har omvänd löslighet, vilket innebär att om de förekommer, så får man problemen genom utfällning på de ytor som är varmare.

Hårdhetsämnen kalcium och magnesium måste därför hållas i schack, så att man inte får tjocka värmeisolerande beläggningar, lokal överhettning och därmed följande bekymmer.

Utöver fosfaterna/karbonaterna kan man få magnetitslam, som också kan sätta sig som ett poröst skikt utanpå metallytan eller utanpå ett underliggande tätt magnetitskikt. Magnetitskiktet utbildades ju inte ordentligt förrän vid högre temperatur, man brukar räkna med 225°C.

Magnetitslammet består av överflödigt järn, som fällts ut när skyddsskiktet av magnetit bildas. Magnetitskiktet består normalt av två delar, dels ett inre tätt, tunt magnetitskikt (det epitaktiska skiktet) som bildas spänningslöst vid oxidbildningsprocessen genom omvandling av den befintliga metallen. Syret tränger in (diffunderar) i metallytan. Det järn, som blir över för att kompensera för volymskillnaden mellan magnetiten och järnet, fälls ut utanför den ursprungliga metallytan. Vi får dels ett poröst, icke skyddande, skikt av sammanklumpade magnetitkristaller (det topotaktiska skiktet) och dels ett slam av det som inte fastnar i det yttre skiktet.

Det epitaktiska magnetitskiktet är så tunt att det har föga inverkan på värmeöverföringen. Det topotaktiska skiktet däremot blir mättat med ånga och får på så sätt en starkt isolerande inverkan, vilket kan ge upphov till överhettning. Det är därför det är angeläget att regelbundet ta ut tubprover från de mest värmebelastade delarna av eldstaden för att mäta beläggningstjockleken.

Magnetitskiktet bildas ju genom en elektrokemisk process och utbildas därför spänningsfritt, men eftersom sedan stålet och magnetiten har olika värmeutvidgningskoefficient, så uppstår det ändå spänningar mellan oxiden och stålet. Det är en bidragande orsak till att man efter en kemisk rengöring (betning) bör göra uppeldningen efter ca 200°C långsam, så att magnetitskiktet kan utbildas ostört. Man kan gärna ligga kvar något tag vid runt 225°C, så att man får ett magnetitskikt som sammantaget utsätts för så lite spänningar som möjligt, dvs. så att det blir mer robust när pannan nedeldas.

Det finns alltså skäl till att undvika snabba upp- resp. nedeldningar. Då utbildas också annars temperaturskillnader i godset, som också de ger upphov till värmespänningar, vilket kan ge sprickor i det mekaniskt sett mindre hållfasta magnetitskiktet.



## Övriga föroreningar

Till invändiga beläggningar får man också räkna de fall där det kommit in olja eller jonbytar-massa med matarvattnet. I bägge fallen cementeras det besvärliga och svårlösta beläggningar på tubernas vattensida. För motåtgärder vid intrång av dessa eller av svartlut i matarvattnet, se Rekommendation C4 för åtgärder.

Också förekomsten av kisel i matarvatten/pannvatten ger liknande problem, se även här Rekommendation C4.

## Tillsatsmedel

Normalt buffras matarvattnet genom tillsats av natriumfosfat/natriumvätefosfat i väl avvägda proportioner, se rekommendation C4. Det har inte framskymtats att fosfatjonerna i sig skulle ha någon ofördelaktig inverkan, som skulle påverka de sprickbildningar som förekommer.

Beträffande filmbildande aminer finns inga närmare undersökningar tillgängliga. Möjligen kan en sådan tillsats till spädvattnet inför en uppeldning och under uppeldningsskedet ha en positiv inverkan på risken för sprickbildning, men det kräver i så fall tillgång till bekräftande undersökningar. Är de organiska tillsatserna flyktiga försvinner värdet av dem i avgasnings-utrustningen och mavatanken så fort ångflödet har kommit igång.

Polyakrylat kan användas som depositionsinhibitor (dispergeringsmedel) bl.a. för det topotaktiska magnetitskiktet (Värmeforsk rapporter SVF-14 och SVF-82, Avfall Sverige rapport F2012:07)).

## Litteraturhänvisningar

- Marcel Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria of aqueous solutions, NACE 1974.  
 B. Beverskog et. al. (1996): Revised Pourbaix diagrams for iron.. Corrosion Science Vol. 38, nr 12.  
 Mats Hellman: Riktvärden för vatten och ånga anpassade till svenska energianläggningar, Värmeforsk, 2006, rapport 958  
 Mats Hellman: Handbok i Vattenkemi för energianläggningar. Energiforsk 2015  
 S.W. Zhang & Desmond Tromans (1998): Temperature and pressure dependent solubility of oxygen in water. Hydrometallurgy 48(3)  
 J.Tillmans et. al.: Gas und Wasserfach. 70(1927)877  
 H.E. Hömig: Die Erosionskorrosion des Eisens in neutralen und schwach-alkalischen Wässern. Mitteilungen der VGB 76(1962),12  
 Folke Persson, ÅF (1982 ?): Reglering av pH-värde i pannvatten för att undvika korrosion. Sodahuskommitténs hemsida: Övriga rapporter. Rekommendationerna C4 och C5.  
 Fredrik Bruno (1999): Om korrosion och sprickbildning i sodapannor. Sodahuskommitténs hemsida: Övriga rapporter.

## Bilaga 1: Syreförbrukande korrosion, restsyrehalt

Man pratar om syrefritt vatten, men redan halter under 2 ppb  $O_2$  påstås riskabla ur erosionskorrosionssynpunkt (rek. C4, tabell 3.4). Med hänsyn till gängse gränsvärden på max. 5-10 ppb  $O_2$  förefaller det svårt att påverka korrosionsförloppet genom att manipulera med syrehalten. Syrehalten i området blir i praktiken så låg att den är både svår att mäta och att styra.

Vi måste också räkna med att det syre som finns i matarvattnet efter avgasningen förbrukas allteftersom. Det sker genom korrosion. Det finns data för korrosion vid högre syrehalter vid rumstemperatur som kan ge en viss ledning om vad som sker. Vid högre syrehalter sker korrosionen vid olika elektrodpotentialer i området mellan linjen för 1 atm syre och 1 atm vätgas, men redan vid syrehalter kring 2 ppm (alltså mer än hundra gånger mer än i matarvattnet efter avgasaren) är elektrodpotentialen nere och pendlar runt vätelinjen.

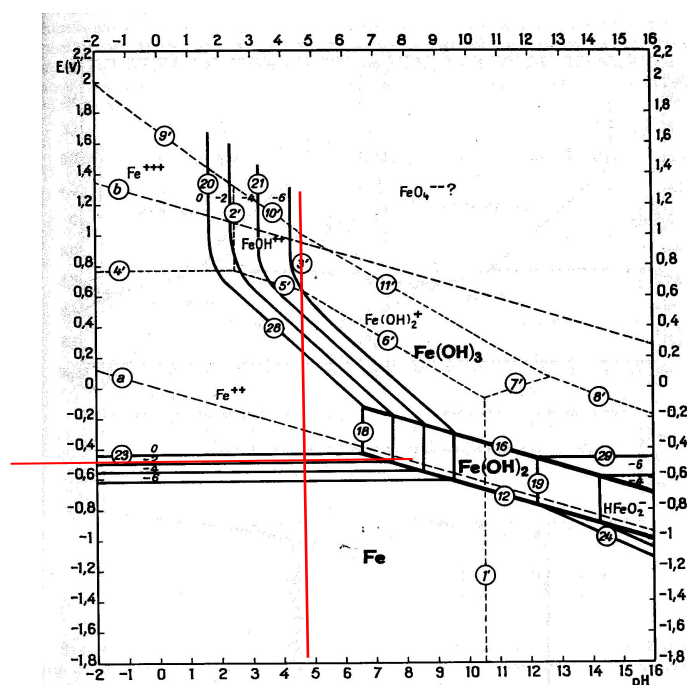


FIG. 5. Potential-pH equilibrium diagram for the system iron-water, at 25°C [considering as solid substances only Fe, Fe(OH)<sub>2</sub>, and Fe(OH)<sub>3</sub>].

— J. Tillmans, diagrammet M. Pourbaix

Den intressanta informationen är att korrosionsprocessen antyder syrehalter som inte existerar. Räknar man ut syrehalten hamnar man runt  $10^{-83}$  M. Det är andra processer som styr korrosionspotentialen, här reaktionen  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$  med halten  $[Fe^{2+}]_{aq} = 0,01$  M (= 0,56 g/liter). Korrosionsprocessen antyder ingen passivskiktetsbildning. Att göra motsvarande försök med matarvatten vid 130°C är svårare, men man får anta att man rör sig med samma process. Det är mindre tendens till passivskiktetsbildning med en ringa tillgång på syre för att bilda någon oxid/hydroxid/förening. I en kall- eller varmvattenledning räknar man på om det bildas ett passiverande skikt av utfälld kalcium-magnesiumkarbonat, (med Langlier-index) men här har vi avjoniserat spädvatten. Slutsatsen blir att matarvattnet kommer att redan efter en kort passage kommer att bli i stort sett syrefritt. Korrosionspotentialen sammanfaller med undre gränsen för Fe(OH)<sub>2</sub>, men det bildas inte i någon märkbar utsträckning. Korrosionen som förbrukar det

syre som finns blir samtidigt så obetydlig eftersom så lite syre är tillgängligt, så man märker egentligen inte av den på ytorna.

Den korrosionsprodukt som man har identifierat på ytorna vid matarvattenförhållanden är istället mineralet lepidokrokit,  $\text{FeOOH}$ . Järnet i lepidokrokit är trevärt, tyvärr har vi inga termodynamiska data för lepidokrokiten, men man kan förutsätta att stabiliteten ligger någonstans mitt emellan den för hematit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  och den för järn(III)hydroxid,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Så länge det finns syre kvar i vattnet att tuberna där korroderar så bygger det på oxidskiktets tjocklek. Vi måste alltså emellertid utgå från att restsyrehalten i matarvattnet kan vara mycket låg åtminstone i de senare belägna delarna (och alltså varmare, t.ex. förbindelseledningarna mellan de olika ekonomiserbankarna). Hur låga syrehalter som man behöver räkna med är ointressant, eftersom resultatet av de kemiska jämvikter vi räknar på hamnar utanför vad som är trovärdigt. För att inte passivskiktet ska gå i lösning som järn(II)-joner, så är det väsentligt att man låter pH sjunka under lägsta rekommenderade värde.

För hög syrehalt medför risk för gropfrätning, spänningsinducerad korrosion och liknande korrosionsformer. Det har (Värmeforsk rapport 958, Energiforsk handbok 2015) rekommenderats max 5 ppb  $\text{O}_2$ ., och så står det i gällande version av Rekommendation C4. De flesta rekommendationerna från senare tid rekommenderar max 10 ppb  $\text{O}_2$  (t.ex. ÅF:s Matravattenhandbok), eller i ett fall max 20 ppb  $\text{O}_2$  (Europastandarden EN 12952-12, tabell 5.1). Rekommendation C4 ger åtgärdsnivåer för förekommande avvikelser.

Man har visat att restsyrehalten står i relation till den kritiska pH-gränsen. Vid låga restsyrehalter ligger den kritiska strömningshastighet under vilken man har skydd mot erosionskorrosion lägre än vid mer normala restsyrehalter (enligt råden i Rekommendation C4 bör matarvattnet till sodapannor hålla högst 5 ppb och samtidigt lägst minst 2 ppb syre för att gardera mot i ena fallet erosionskorrosion, i andra fallet syrekorrosion). Rekommendationen om max. 5 ppb syre verkar för snävt tilltagen, eftersom Tromans redovisar att man uppnår som lägst mellan 5 och 10 ppb restsyre med de avgasningsmetoder man idag använder. Andra källor uppger normalt att man bör eftersträva att hålla sig under 10 ppb.

Samtidigt och något motsägelsefullt så - när man ändå har pågående erosionskorrosion med bortkorroderat magnetiskt skikt - blir då korrosionshastigheten på det frilagda stålet mindre, eftersom syrehalten då är låg.

Om syrehalten bör hålla sig under max 5 ppb (Rekommendation C4, Värmeforskrapport 958) eller max 10 ppb (ÅF:s riktvärden, DENÅ, VGB) beror på vilken källa man rådfrågar. Skillnaden torde vara obetydlig, första åtgärdsnivå enligt Rekommendation C4 ligger vid 20 ppb. Det verkar som om en syrehalt om max 10 ppb är relativt okontroversiell för matarvattnet även till kvalificerade pannanläggningar och frågan har returnerats för utredning till Rekommendationsgruppen. Marginalen mot syrefritt vatten blir då också mer hanterbar.

Syrehalten i matarvattnet riskerar egentligen snarare att bli för hög än för låg, åtminstone för såvitt inte inredningen i matarvattentankens avgasningsdel är i bästa skick. Vilken syrehalt man kan komma ner till bestäms av flera faktorer, men i första hand av den enskilda matarvattentankens konstruktion, temperaturen på vattnet i tanken och mängden avdragsånga.

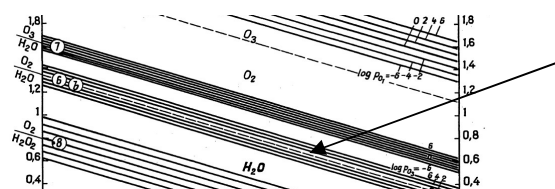
## Bilaga 2 Fördjupning avseende erosionskorrosionens kemi

Den gängse bilden är att man får erosionskorrosion om syrehalten i matarvattnet blir för lågt. Det skulle få passivskiktet att gå i lösning och att de bildade  $\text{Fe}^{2+}$ -jonerna sveps bort med vattenströmmen, så att processen kan fortsätta.

Det vanliga passivskiktet man har i en ångpannas eldstad består av magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Tysk forskning för mer än 50 år sen har visat att ett passivskikt av magnetit bildas först när temperaturen överstiger ca 200-225°C. Temperaturen i matarvattentanken, i matarvattenledningarna och i inloppsändan av ekonomisern är lägre, från 120°C till lite drygt 145°C för ett ångtryck om 1-3 bar(e).

Det passivskikt som istället bildas i matarvattensystemet består av ett annat mineral, lepidokrokit,  $\text{FeOOH}$ . Det finns ett  $\text{FeOOH}$ -mineral till, goethit, brun rost. Det senare bildas vid korrosion i luft, lepidokrokiten bildas i vattenlösningar. I bägge dessa mineral är järnet trevärt, till skillnad från magnetiten,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , som består av en tvåvärd och två trevärda järnatomer. Sen finns både trevärd järnoxid,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  och järn(II)hydroxid,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  och järn(III)hydroxid,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Termodynamiska data finns inte tillgängliga för  $\text{FeOOH}$ , så man får interpolera mellan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  och  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Eftersom det inte går att driva syrehalten så långt ner med enbart avgasning genom att dra av ånga, så hamnar man så pass högt upp i Pourbaix-diagrammet, att något annat passivskikt än antingen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eller  $\text{FeOOH}$  känns sannolikt. Jämviktslinjerna för syre är mycket sammanpressade i Pourbaix-diagrammet för syre/oxygen.



En skillnad till är att ångpannas eldstad fungerar som en kontinuerlig avgasare när pannan producerar ånga, så syrehalten blir mycket låg. Det passivskikt av magnetit som bildas i eldstaden bildas också vid mycket låga halter, snarare i det område nära linjen för 1 atm, vätgas,  $\text{H}_2$ , och som karaktäriseras av vätgasutveckling. Man har också spårat vätgas i ångan, som bildats under vätgasutvecklande korrosion.

Pourbaix-diagrammet nedan för hematit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , och magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , redogör för bildningsförhållandena för de olika oxiderna och lösta jonerna. Man ser också två sneda nedåtriktade linjer, där "b" står för syrgasutveckling och "a" står för vätgasutveckling. I praktiken kommer man inte utanför det område som begränsas av dessa bägge linjer, eftersom de representerar spjälkning av vattenfasen. Man ser att magnetitområdet ligger runt linjen "a" för vätgasutveckling, vilket i praktiken innebär att det bildas under i stort sett syrefria förhållanden.

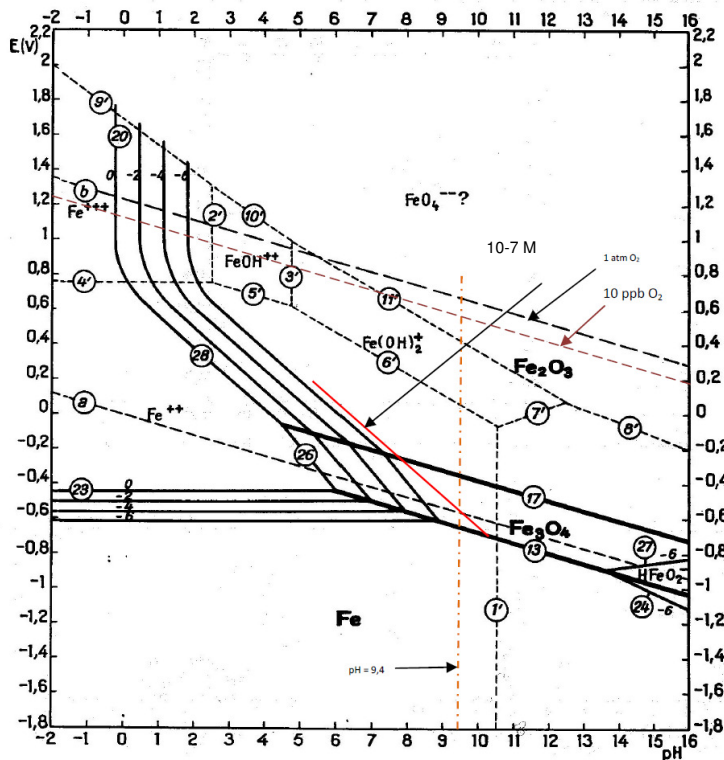
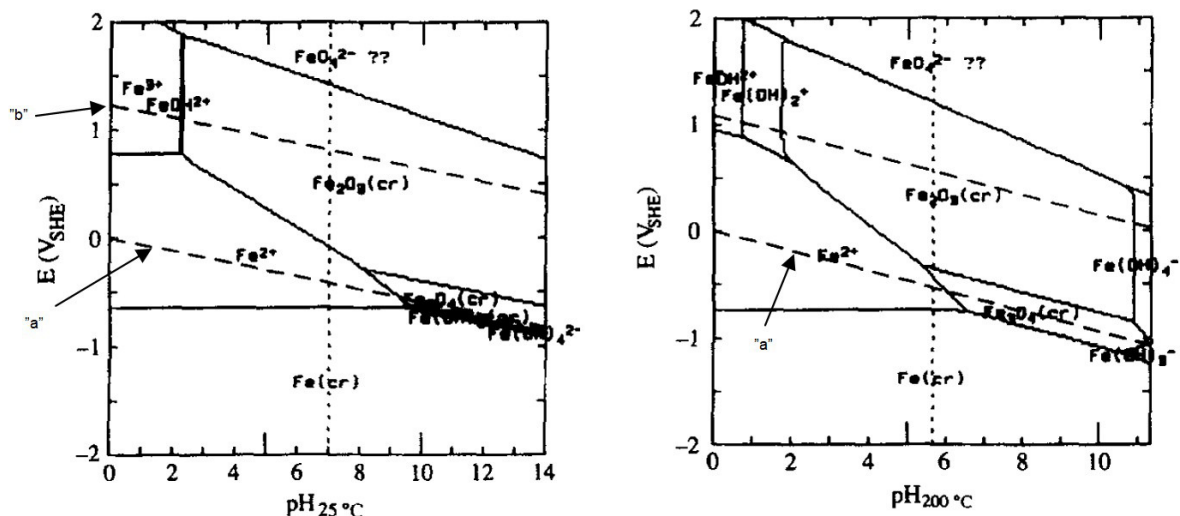


FIG. 4. Potential-pH equilibrium diagram for the system iron-water, at 25°C (considering as solid substances only Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Parametern på y-axeln är elektropotentialen. Man kan antingen låta metallen vara anod i en galvanisk cell eller styra potentialen med någon annan parameter, t.ex. syrehalten. När syrehalten minskar sjunker reduktionspotentialen. Vid linjen "b" är syrgaspotentialen motsvarande 1 atm. löst syrgas O<sub>2(aq)</sub>, vid linjen "a" (för vätgasutveckling" är syrepotentialen (motsvarar halten löst syrgas) nära obefintlig. Vid linjen "b" är mängden löst syrgas ca 8 ppm.

I matarvattnet brukar vi tillåta max 10 eller 20 ppm O<sub>2(aq)</sub>, och då befinner vi oss en liten bit nedanför "b"-linjen, vid den bruna streckade linjen.

En svaghet med de konventionella Pourbaix-diagrammen är att de är uträknade för 25°C och det är svårt att finna termodynamiska tabellvärden, som illustrerar hur jämvikterna förskjuts när temperaturen ökar till de temperaturer som råder i matarvattnet. Ett känt fall är pH, där vätejonhalten för neutralt vatten ökar med ökande temperatur, dvs man noterar lägre pH-värden för neutralt vatten. Vi kan se skillnaderna i det Pourbaixdiagram för magnetit/hematitbildning vid 200°C som vi fått tag på.

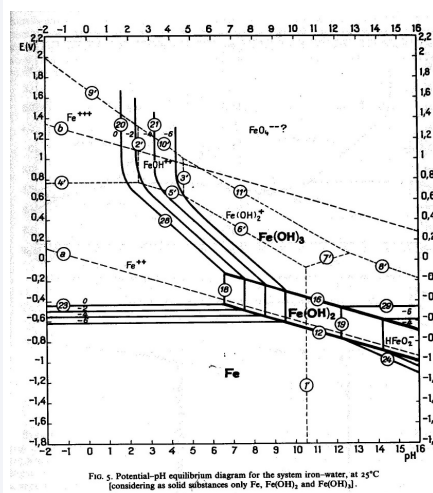
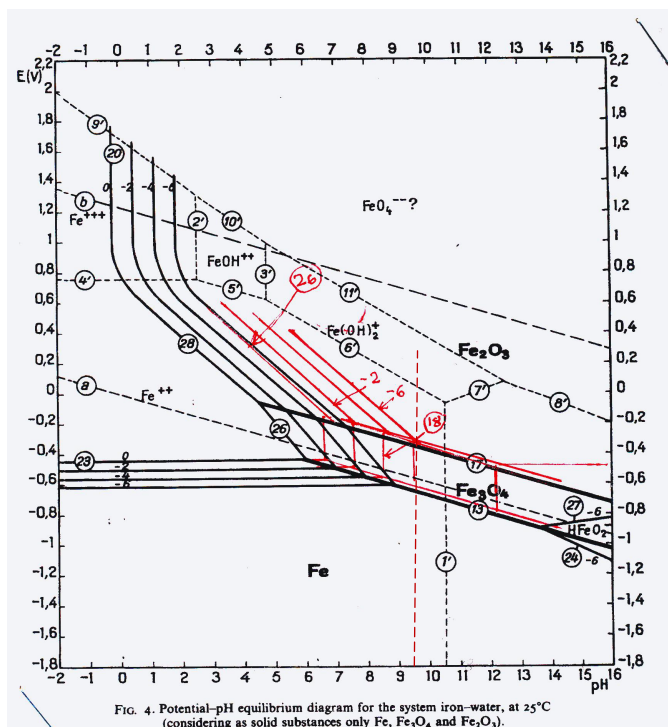


(B. Beverskog och I Puigdomenech.)

Här ser vi att neutralt pH ligger vid ca 5,6 vid 200°C och att magnetitområdet samtidigt också är förskjutet mot lägre pH-värden. Båda är förskjutna åt samma håll, men olika mycket. Det som styr pH i matarvattnet är emellertid fosfatjämvikten, och dess temperaturberoende känner vi inte.

Det passivskikt som bildas i vattenlösningar i temperaturområdet ovanför 100°C är emellertid inte magnetit, utan ett mineral som heter lepidokrokit, FeOOH. Till skillnad mot magnetiten, som har en två-värd och två tre-värda järnatomer, så är järnatomen i lepidokrokiten tre-värd.

Vi befinner oss alltså högre upp i Pourbaix-diagrammet. Vi har inget Pourbaix-diagram för lepidokrokit, men kan anta att den termodynamiska stabiliteten befinner sig någonstans mellan den för Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> och för Fe(OH)<sub>3</sub>. Pourbaix-diagrammet blir då en kompromiss mellan de bägge systemen:



Här har vi i diagrammet för Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lagt in motsvarande linjer (röda) för olika halter av Fe(OH)<sub>3</sub> och Fe(OH)<sub>2</sub>, som vi kopierat från det högra diagrammet. Vi bedömer att värdena för lepidokrokiten ligger någonstans mellan dessa bägge kurvsystem.

De parallella linjerna står för olika koncentrationer av Fe<sup>2+</sup>-joner, från 1 Molar till 10<sup>-6</sup> M. Man brukar konventionellt anse att vid jämviktskoncentrationer över 10<sup>-6</sup> M så utsätts ytan för korrosion och skulle jämvikts halten vara lägre än 10<sup>-6</sup> M så är metallutlösningen så liten att den inte märks.

Nu gör erosionskorrosion och borttransport av utlösta metalljoner från ytan antagligen att den gränskoncentrationen är ännu lägre, säg 10<sup>-7</sup> M.

Så med kännedom om jämviktsdiagrammet kan man börja spekulera kring vad som händer och vilka korrosionsreaktioner som orsakar ett erosionskorrosionsangrepp. Ett erosionskorrosionsangrepp består av två steg. Först måste passivskiktet avlägsnas. Har man inget mekaniskt nötande i vattnet så måste det ske genom kemisk upplösning, dvs koordinaten för kombinationen syrekonzentration och pH måste röra sig förbi någon av linjerna mellan löst Fe<sup>2+</sup> och lepidokrokiten. pH är fixt, den röda streckade linjen står för pH = 9,4.

Om vi antar att reaktionen  $\text{FeOOH} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(\text{aq})} + 4 e^-$  sker före att FeOOH reduceras till magnetit, (eller att eventuellt bildad magnetiten blir porös eller föreligger som slam) så blir sedan den underliggande stålet oskyddat. När väl passivskiktet avlägsnas, så befinner vi oss långt in i stabilitetsområdet för Fe<sup>2+</sup>-joner, och det innebär att då går korrosionen snabbt.

Reaktionen  $\text{Fe} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2 \uparrow$  ( ) kan då börja ske obehindrat.

Det som skulle driva dessa reaktioner åt höger är i så fall att man så intensivt bortför korrosionsprodukterna att reaktionerna drivs åt höger av den anledningen, vilket skulle vara den troligaste anledningen till att man kunnat driva ner oxidationspotentialen (syrepotentialen) till tillräckligt låga värden.

Det utbildas sedan djupa gropar som ligger mellan de områden som har sitt tunna passivskikt kvar, och som ytligt sett är oberörda av erosionskorrosionen. Det beror på att det initialt är svårt att få bort korrosionsprodukterna så reaktionen för korrosionen av passivskiktet kan drivas tillräckligt långt åt höger för att passivskiktet skall reduceras. När sedan passivskiktet är avlägsnat befinner man sig långt inne i korrosionsområdet för  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  och då går det fort.

Vi har alltså två farliga vägar vi kan röra oss i diagrammet, dels nedåt, men också dels till vänster.

Sänker vi istället pH av någon orsak kommer vi snabbt i kontakt med stabilitetslinjerna för lepidokrokiten och börjar lepidokrokiten angripas genom ett sänkt pH går det fort, eftersom passivskiktet är så tunt. Har vi väl brutit igenom passivskiktet så återbildas det inte så lätt, utan det har dragit igång en process som är dömd att sluta illa.

Med sänkt pH istället för sänkt oxidationspotential kommer vi också djupare in i korrosionsområdet för  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , så då bör korrosionen gå betydligt fortare och kräva inte fullt så höga vattenhastigheter, som om vi ligger kvar vid  $\text{pH} = 9,4$  och sänker oxidationspotentialen genom att driva upp vattenhastigheten.

Man kan alltså hålla den här risken i schack genom att dra sig mot den övre gränsen av det rekommenderade pH-intervallet. Då minskar ju risken att pH-variationerna blir för stora åt det sura hållet.

Rör vi oss nedåt i diagrammet, och ligger kvar på  $\text{pH} 9,4$ , eller kanske några tiondelar lägre, så kom vi alltså i kontakt med jämviktlinjen mellan lepidokrokit och  $\text{Fe}^{2+}$ -joner. Eftersom vi är så långt ner svarar det emellertid samtidigt mot helt realistiska jämviktshalter för  $\text{pO}_{2(\text{aq})}$ . En jämförelse med Avogadros tal ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ) säger oss att så låga koncentrationer finns inte.

Den möjliga reaktionsvägen måste därför vara  $\text{FeOOH} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(\text{aq})} + 4 \text{e}^-$ .

Reaktionen får en ökad tendens att gå till höger om t.ex.  $\text{Fe}^{2+}$  eller  $\text{O}_{2(\text{aq})}$  sänks eller att oxidationspotentialen hos ytan sänks. Sänka  $\text{Fe}^{2+}$  sker genom ett ökat flöde förbi ytan som för bort reaktionsprodukterna. Sänkt oxidationspotential genom att sänka syrehalten enbart genom avgasning såg vi, att det inte var möjligt att på det sättet komma ner i så låga värden, att passivskiktet lepidokrokitens stabilitet skulle vara hotad. Reaktionen med eventuell upplösning av passivskiktet måste därför drivas av en intensifierad borttransport av  $\text{Fe}^{2+}$  från ytan.

Sänkt oxidationspotential/elektrodpotential skulle också kunna orsakas av t.ex. hydrazin. En annan möjlighet/risk är att man har pågående korrosion med bildning av  $\text{Fe}^{2+}$  någon annanstans i systemet.

Ökat pH ( $\text{OH}^-$  på vänstra sidan) gör att trycket på upplösning av  $\text{FeOOH}$  minskar.

Sammantaget borde det därför finnas goda möjligheter att konstruera bort risken för erosionskorrosion vid nya anläggningar, som ännu är på ritbordet. För befintliga anläggningar förefaller det viktigaste vara att inte låta pH sjunka för lågt, utan att man försöker ligga i den övre änden av intervallet.



## Ansvarsfriskrivning

Detta dokument utgör reflektioner baserade på de tillhandahållet material, offentliga publikationer och egen erfarenhet. Det är upp till den som tar del av innehållet att på egen risk och på eget ansvar följa eventuella rekommendationer och riktlinjer som i förekommande fall kan anses följa av dokumentets innehåll. Författaren frånskriver sig allt ansvar för fel och skada oavsett orsak som kan följa av att rekommendationer eller riktlinjer i dokumentet följs. Det är upp till läsaren att själv, i sin riskbedömning, avgöra om man vill följa eventuella rekommendationer och riktlinjer. Det åligger också läsaren att vid tillämpningen stämma av med tillämpliga myndigheter att rekommendationerna och riktlinjerna är i överensstämmelse med gällande rätt och andra föreskrifter.