

Övervakning av gasutveckling i elektrodpannor.

Sammanfattning.

Spjälkning av vatten i elektrodpannor är ett fenomen som har observerats så länge denna typ av pannor har använts. Spjälkningen ger upphov till vätgas och syrgas. Om vätgas anrikas finns det risk för knallgasexplosioner medan syrgas ger upphov till korrosion.

Mätningar har utförts med en korrosionsmätsond monterad direkt i panncirkulationskretsen på en elektrodångpanna. Mätningarna har syftat till att avgöra dels om korrosionsmätsonden är användbar i denna applikation, dels om det finns något driftsfall, dvs. kombination av konduktivitet och nivå i innerkärl vid en given effekt, där ingen gasutveckling sker.

Mätningarna har utförts i en 30 MW elektrodångpanna vid Igelstaverket i Södertälje.

Resultaten visar att korrosionsmätsonden fungerar i den aktuella miljön. I den studerade elektrodångpannan sker gasutveckling vid alla driftsfall som kan förekomma ner till 15 MW last. Konstruktionen av den aktuella pannan synes således vara sådan att den inte medger drift utan att gasutveckling sker.

Den använda mättekniken innebär en tämligen enkel metod att mäta omfattningen av gasutveckling i elektrodpannor i syfte att avgöra ev behov av syrereduktionsmedel och andra tillsatsmedel eller för att avgöra om konduktivitet och nivå i innerkärl kan väljas så att ingen gasutveckling sker.

Bakgrund.

Spjälkning av vatten i elektrodpannor är ett fenomen som har observerats så länge denna typ av pannor har använts. Spjälkningen ger upphov till vätgas och syrgas. Om vätgas anrikas finns det risk för knallgasexplosioner medan syrgas ger upphov till korrosion.

För att begränsa problemen orsakade av gasutveckling har man ofta använt syrereduktionsmedel i pannvattnet i syfte att begränsa korrosionen. Hydrazin har tidigare varit det mest använda medlet, men får numera endast användas vid anläggningar som har särskilt tillstånd. Ett antal alternativa syrereduktionsmedel har provats och använts med varierande framgång. Gemensamt för alla syrereduktionsmedel utom hydrazin är att de ger en ökning av konduktiviteten i pannvattnet. Medan syre avlägsnats med reduktionsmedel har vätgas avlägsnats genom evakuering.

Det torde vara allmänt accepterat att omfattningen av spjälkningen beror på strömtätheten på elektroderna. Ju högre strömtäthet desto mer gasutveckling. Erfarenhetsmässigt har gasutvecklingen varit kraftigast i elektrodångpannor av äldre typ, utformade med relativt små dimensioner och med hög strömtäthet på elektroderna vid en given effekt.

Den verkliga strömtätheten på en elektrod beror bl a på elektrodens verkliga yta, som bestäms av ytråheten förutom storleken av den exponerade ytan. Den verkliga elektrodytan kan således förväntas variera från elektrod till elektrod. Vid samma konduktivitet, andel exponerad elektrodyta och effekt kan således den verkliga strömtätheten och därmed benägenheten för gasutveckling ändå variera från panna till panna.

Dessutom torde den verkliga strömtätheten variera över tiden eftersom elektrodernas ytråhet förändras pga av korrosion.

En närmare diskussion av mekanismen för gasutveckling framgår av bilaga.

Syfte med projektet

Projektet avser ett inledande försök med en metod för att säkerställa gasutvecklingsfri drift av elektrodpannor. Metoden innebär att konduktiviteten och andel exponerad elektrodyta regleras till nivåer där gasutvecklingen är försumbar. För att styra denna reglering övervakas omfattningen av gasutveckling kontinuerligt med en korrosionsmätsond monterad på cirkulationsledningen mellan inre och yttre kärl i pannan. Korrosionsmätsonden ger ett relativt mått på syrehalten och indikerar omgående om och när gasutveckling sker i pannan.

Målsättning.

Att utvärdera användbarheten av korrosionsmätsonden för kontinuerlig övervakning av gasutveckling i elektrodpannor och att relatera gasutvecklingen till driftsparametrarna konduktivitet i pannvattnet och vattennivå i innerkärlet i pannan.

Korrosionsmätsonden

De flesta korrosionsmätsonderna sitter i större fjärrvärmesystem med syfte att indikera ev. läckor i varmvattenväxlare i abonnentcentraler. Andra applikationer är matarvatten- och kondensatsystem samt slutna hetvatten- och kylvattensystem. I matarvattensystem är syftet naturligtvis att övervaka avgasarens funktion, i förlängningen finns ofta en önskan att kunna minimera eller eliminera användningen av kemikalier för syrereduktion. För samtliga applikationer gäller att mätsonden används i miljöer, som normalt skall vara "syrefria" och att mätsonden omedelbart indikerar avvikelser från detta idealvärde.

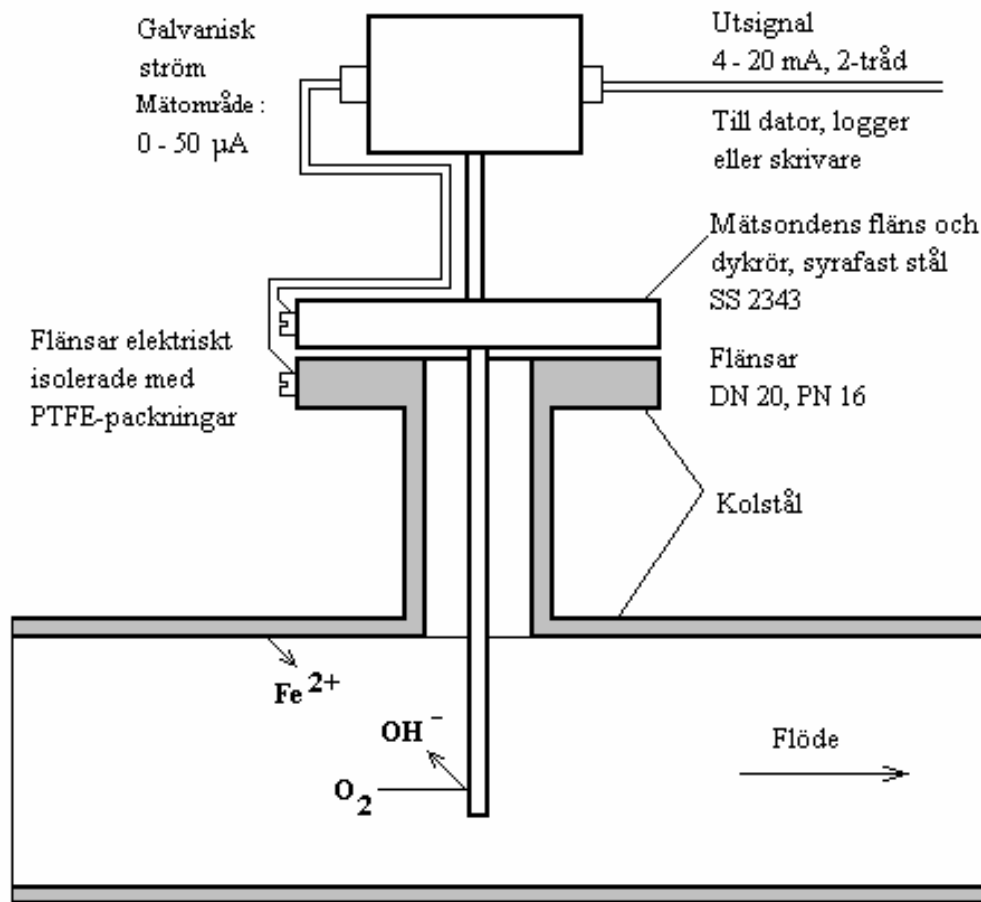
Mätsonden kan ses som en "syreindikator", som kontinuerligt lämnar en mätsignal proportionell mot syrehalten. Eftersom den har en mycket enkel konstruktion är den dels mycket driftsäker och kräver ett minimum av service, dels är den billigare än "riktiga" syremätinstrument. Eftersom mätsonden monteras direkt på rörledningen behövs ingen provtagningsledning eller provtagningskylare.

För ett "riktigt" syremätinstrument krävs kylvatten, regelbunden tillsyn och rengöring av mätgivaren, regelbundet byte av membran i mätgivaren och i vissa fall har man även en förlust av systemvatten om provtagningsflödet inte leds tillbaka till systemet. För mätsonden krävs endast regelbunden (vanligtvis årlig) tillsyn av mätsondens täthet och elektriska funktion.

Eftersom mätsonden mäter en galvanisk ström ger den inget exakt värde på syrehalten. Erfarenhetsmässigt kan man dock översätta mätvärdena till ungefärlig syrehalt enligt den empiriska regeln: syrehalt i ppb ($\mu\text{g/l}$) = (0,5 till 2) * (galvanisk ström i μA). Exempel: 1 μA motsvarar 0,5 till 2 ppb syre; 5 μA motsvarar 2,5 till 10 ppb syre och så vidare. I praktiken har det visat sig att exempelvis i väl fungerande "syrefria" fjärrvärmesystem är den galvaniska strömmen < 0,5 μA , vilket motsvarar < 1 ppb syre.

Beskrivning av mätsonden.

Korrosionsmätsondens utformning och funktion, sådan den oftast används i exempelvis fjärrvärmenät, framgår av nedanstående figur. Den består av ett dykrör av syrafast stål, SS 2343, monterad i ett flänsförband, tryckklass PN 16. Mätsonden kan monteras på rörledningar av kolstål eller koppar.



Figur 1. Principskiss över korrosionsmätsondens utformning och funktion.

Mellan det syrafasta materialet i mätsonden och kolstålet eller kopparmaterialet i rörledningen bildas en galvanisk cell. Den galvaniska ström, som flyter i denna cell beror på hur korrosivt vattnet är, dvs. i praktiken hur hög syrehalten är. Den galvaniska strömmen tas som ett relativt mått på vattnets korrosivitet. I mätsondens elektronikbox omvandlas den galvaniska strömmen till en 4-20 mA-signal.

Genom att mätsonden endast utgörs av en yta av syrafast stål finns inget behov av service eller kalibrering av mätsonden, vilket annars är fallet med de flesta mätinstrument. I många applikationer blir mätsonden med tiden belagd med magnetit, detta har visat sig inte påverka funktionen då magnetit i sig fungerar som en ädel elektrod i förhållande till kolstål.

4-20 mA-signalen kan presenteras på valfritt sätt, t ex på skrivare, PC eller befintlig processdator. Det är lämpligt att presentera den kontinuerliga signalen som trendkurva i ett tidsdiagram. Det är värdefullt att känna till vid vilken tidpunkt en förändring i korrosiviteten inträffar så att detta kan härledas till någon viss händelse, t ex ett tidsbegränsat inläckage.

Mätningar

Mätningar har utförts vid elektrodångpannan vid Igelstaverket i Södertälje under perioden juni till september 2003. Pannan är i kontinuerlig drift sommartid för ångleveranser till en extern kund. Elektrodångpannan är av typen EB Energi HDK med maximal effekt 30 MW, konstruktionstryck 28 bar och tillverkningsår 1990.

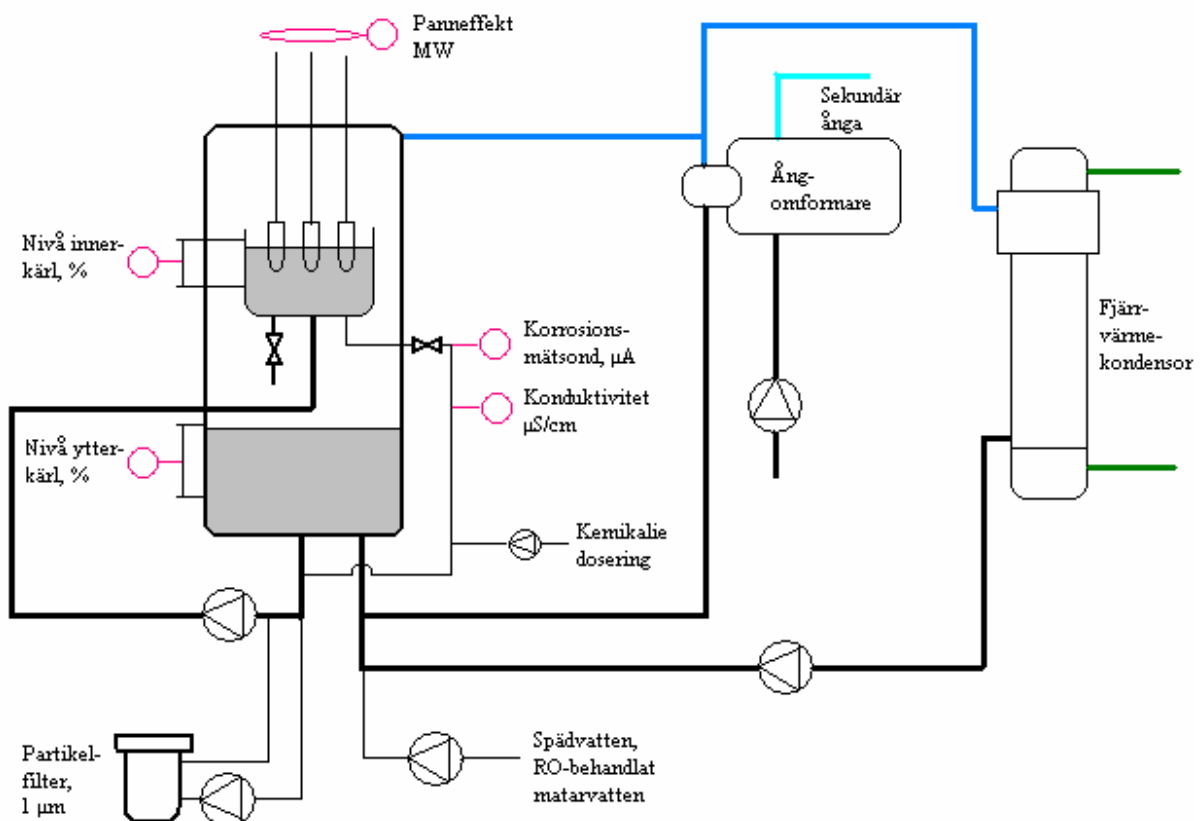


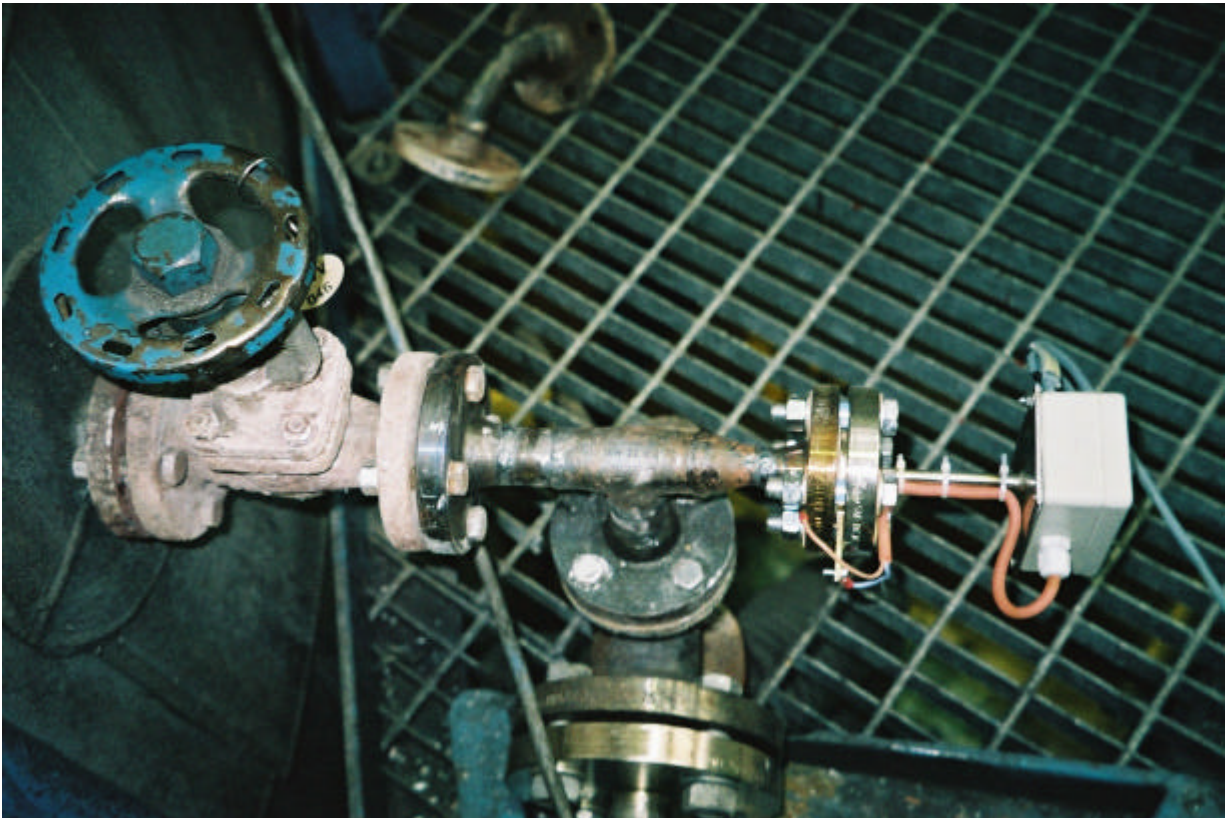
Fig 2. Principskiss över elektrodångpanna vid Igelstaverket. Givare för parametrar som använts i undersökningen är markerade i rött.

Pannan arbetar i ett slutet ång/ kondensatsystem där ånga tas dels till en ångomformare för produktion av sekundär ånga till extern kund, dels till en fjärrvärmekondensator. Spädmätning sker normalt med RO-behandlat matarvatten, under inledningen av försöket skedde dock spädmätning direkt med oavgasat RO-vatten. Ingen vattenmätare finns på spädvattenledningen. För justering av pannvattnets konduktivitet doseras trinitriumfosfat, som också ger alkalisering åt pannvattnet. Ammoniak doseras för alkalisering av ångan vid behov. Eliminox doseras som syrereduktionsmedel vid behov.

Under större delen av mätperioden har inget syrereduktionsmedel doserats. I en delströmskrets på panncirkulationskretsen finns ett mekaniskt filter för avlägsnande av magnetitslam från pannvattnet. Bottenblåsning av elektroddpannan görs manuellt. Via ventiler i toppen av elektroddpanna, ångomformare och fjärrvärmekondensator blåses ånga regelbundet för avlägsnande av vätgas.

Korrosionsmätsonden monterades på den befintliga kretsen för konduktivitetmätaren, provtagningsflöde och kemikaliedosering. Denna krets tar sitt flöde från innerkärlet och leder det till sugsidan av panncirkulationspumpen.

Mätsonden är flänsansluten i ett T-stycke omedelbart efter avstängningsventilen på utgående ledning från innerkärlet.



Figur 3. Montage av korrosionsmätsond på ledning för panvatten från elektroddångpannans innerkärl. Mätsonden till höger är flänsansluten i ett T-stycke. Mätsondens dykrör når in till drygt halva längden av T-stycket så att det exponeras för det strömmande pannvattnet. Den större flänsen i bildens underkant är anslutningen för givaren till konduktivitetmätaren.

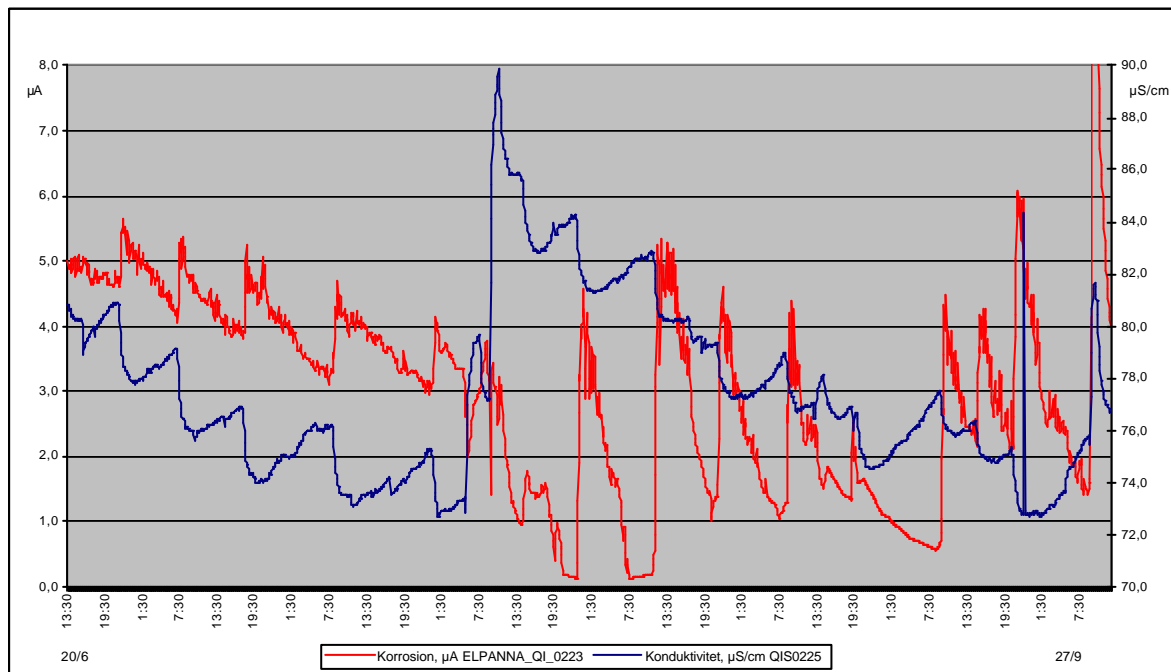
Mätningen från korrosionsmätsonden har tagits till processdatorn tillsammans med signalerna från övriga givare som konduktivitetmätare, nivågivare i inner- och ytterkärl samt effekt.

Resultat och diskussion

De inledande mätningarna utfördes med en korrosionsmätsond av titan. I nedanstående figur visas signalerna från korrosionsmätsonden och konduktivitetmätaren under en veckas tid. Konduktiviteten uppvisar regelbundna variationer med ca två toppar per dygn. Mätsonden reagerar i takt med dessa variationer, men på ett inverterat sätt. När konduktiviteten sjunker så ökar korrosionssignalen.

Under denna period användes oavgasat RO-vatten för spädmatning och syrereduktionsmedel doserades. Vid varje spädmatning ökar korrosionssignalen snabbt till följd av att syrehaltigt vatten tillförs. Samtidigt sjunker konduktiviteten pga att spädvattnet har lägre konduktivitet, vilket ger en utspädningseffekt. Sänkningen är ca $3 \mu\text{S/cm}$ (t ex från 76 till 73 $\mu\text{S/cm}$) vid varje spädmatning och en ungefärlig spädvattenvolym kan beräknas ur detta. Om vattenvolymen i pannan är 10 m^3 och konduktiviteten på RO-vattnet är $4 \mu\text{S/cm}$, motsvarar den observerade konduktivitetssänkningen en spädmatning med ca $0,4 \text{ m}^3$ vid varje tillfälle. Oavgasat vatten innehåller ca 10 ppm (10 000 ppb) syre och tillförsel av $0,4 \text{ m}^3$ spädvatten till 10 m^3 pannvatten innebär en höjning av syrehalten med ca 400 ppb.

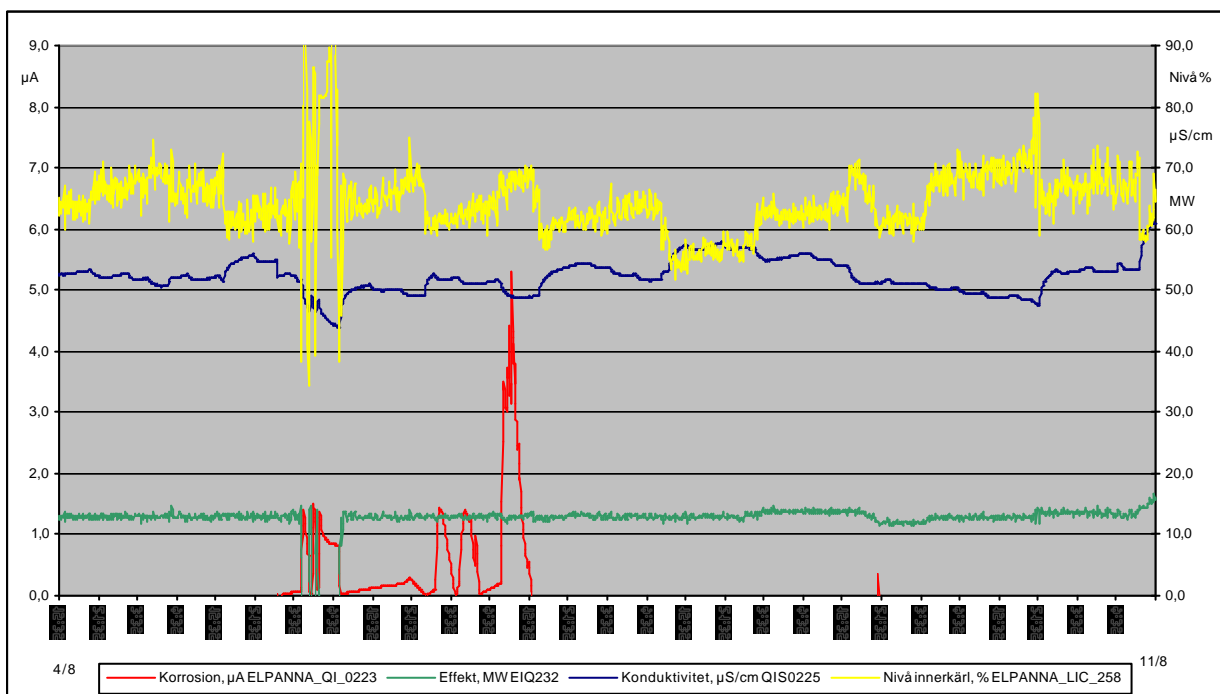
Huvuddelen av detta tillförda syre drivs av vid kokningen i innerkärlet och följer med ångan och syrehalten i det vatten som når mätsonden är endast en bråkdel av det beräknade värdet. Observera att korrosionssignalen är tämligen hög trots att syrereduktionsmedel finns närvarande.



Figur 4. Mätningar 20 – 27 juni. Korrosionssignal (röd) och konduktivitet (blå) vid spädmatning med oavgasat RO-vatten. Spädmatning ca 2 gånger per dygn ger ökning av korrosionssignalen pga syretillförsel och sänkning av konduktiviteten pga utspädning med RO-vatten.

Nedanstående figur visar korrosionssignalen efter att byte till RO-behandlat matarvatten hade gjorts. Ingen dosering av syrereduktionsmedel gjordes. I figuren finns även signalerna för nivå i innekärl, konduktivitet och effekt. Under större delen av perioden, en vecka, är korrosionssignalen under noll, vilket innebär att den galvaniska strömmen i mätsonden är omkastad. (Kompletterande mätningar visade att mätsignalen verkligen var negativ och inte noll). Korrosionssignalen uppvisar några toppar som inte kan korreleras till konduktivitet eller de övriga signalerna.

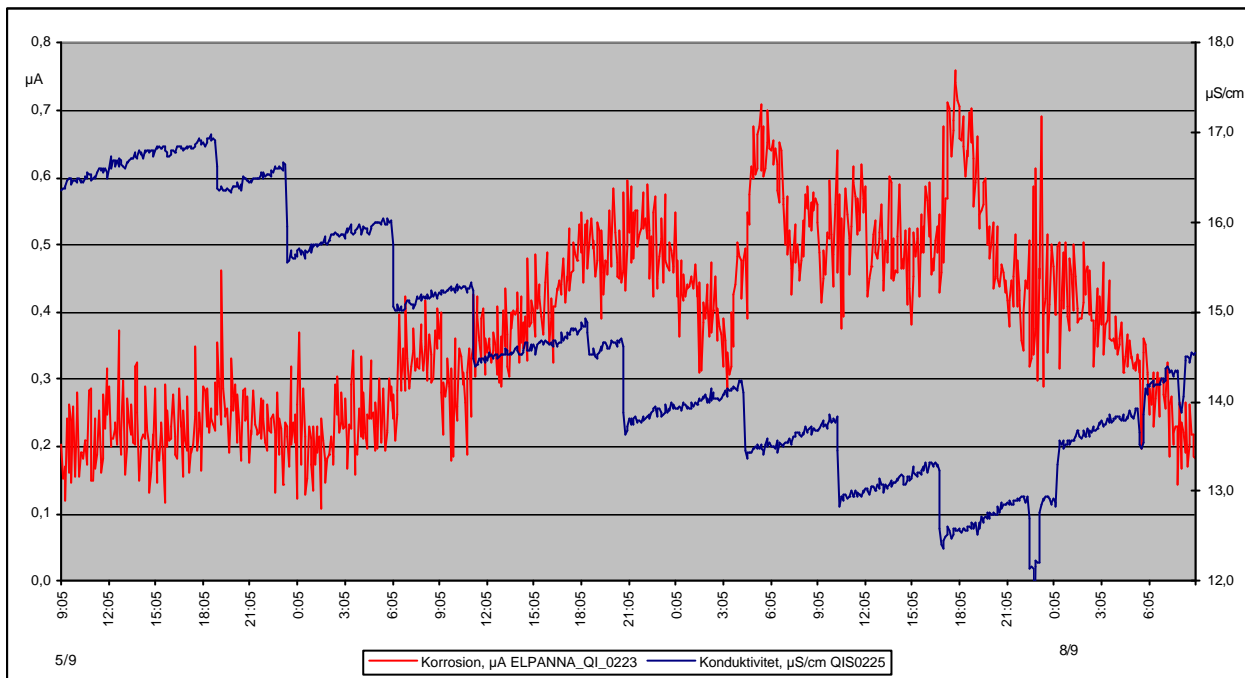
Tolkningen av den mestadels negativa korrosionssignalen är att titanet rimligen har blivit anod i förhållande till kolstålet, dvs. magnetitfilmen på kolstålet är i den aktuella miljön vid drygt 200 °C och med avgasat spädvatten tätare än oxidfilmen på titanmaterialet. Titan bedömdes därför vara olämpligt i den aktuella applikationen.



Figur 5. Mätningar 4 – 11 augusti. Mätsond i titan.

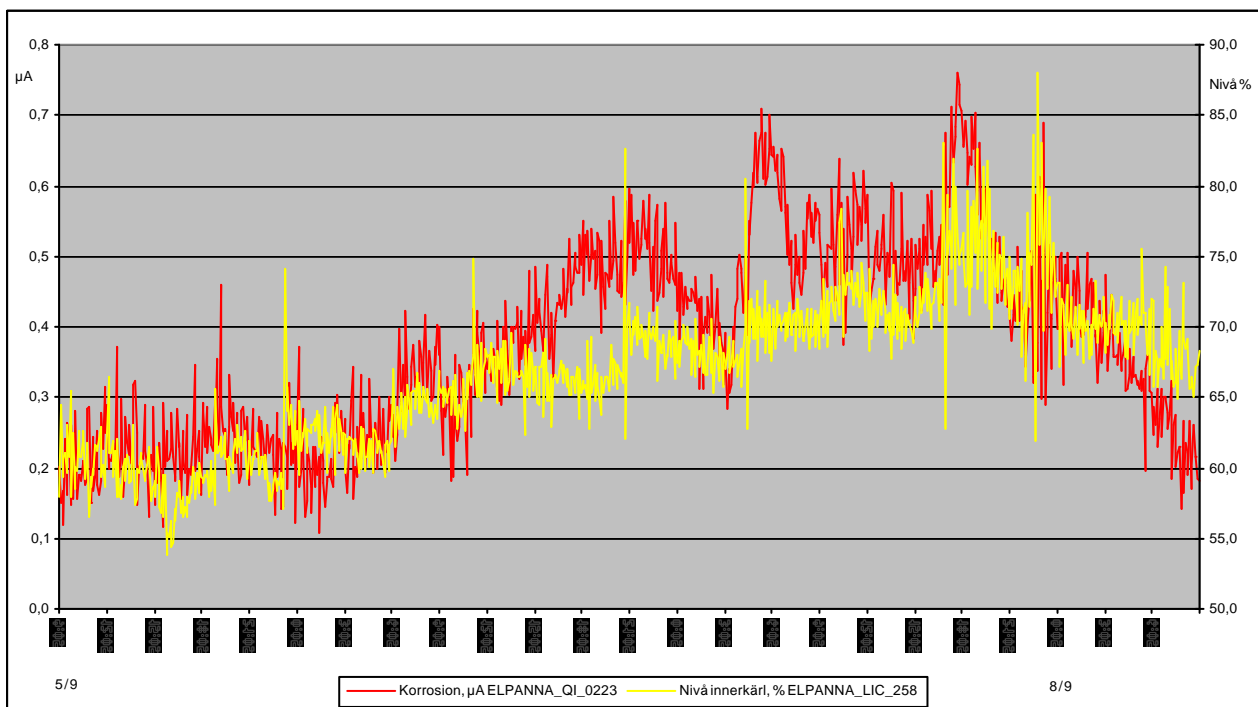
Titansonden byttes mot en sond i syrafast stål. Nedanstående figur visar korrosionssignalen med den nya sonden och signalen från konduktivitetsmätaren. Inget syrereduktionsmedel användes i detta fall. Korrosionssignalen har här en avsevärt lägre nivå än då titansonden användes, vilket åtminstone delvis beror på att den nya sonden har en mindre yta. Konduktivitetssignalen visar också avsevärt lägre värden än i ovanstående figurer. Detta beror på kalibreringsproblem, sannolikt beroende på att beläggningar av korrosionsprodukter minskar känsligheten. Den verkliga konduktiviteten uppmättes med manuell analys till ca dubbla värdet, 15 µS/cm i diagrammet motsvarar således ca 30 µS/cm i verkligheten.

Spädmatningarna framgår tydligt av konduktivitetssignalens sågtandform, men då avgasat matarvatten används ger spädmatningarna inget utslag på korrosionssignalen. Däremot framgår tydligt att korrosionssignalen uppträder inverterat mot konduktiviteten, dvs. korrosionssignalen ökar vid minskande konduktivitet.



Figur 6. Mätningar 5-8 september. Mätsond i SS 2343.

Om vi istället jämför korrosionssignalen med signalen för nivån i innerkärlet i figuren nedan framgår en hyfsad överensstämmelse. Dels finns en överensstämmelse i en långsam trend där båda kurvorna når ett maximum under det näst sista dygnet, dels sker mindre variationer i cykler över ca ett dygn där kurvorna följs åt i kvalitativa om än inte i kvantitativa termer.



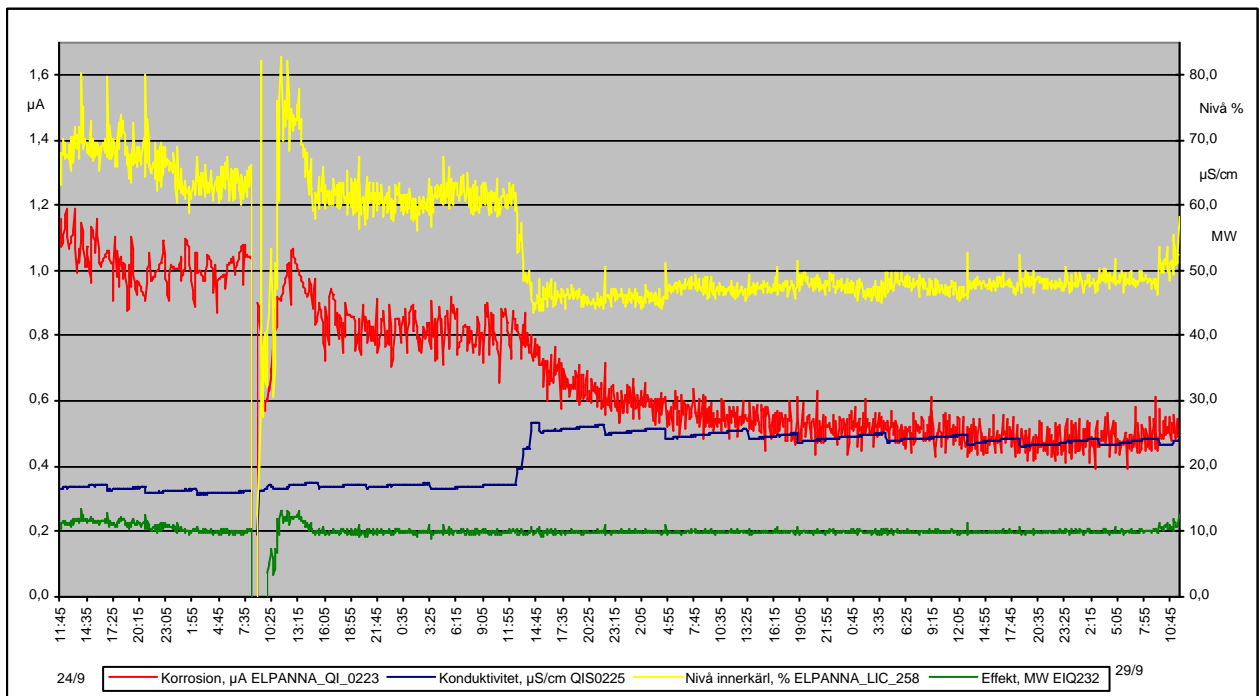
Figur 7. Mätningar 5-8 september.

Av konduktivitet och nivå i innerkärl följer uppenbarligen korrosionssignalen nivån, medan den reagerar omvänt mot konduktiviteten. Detta innebär att syrehalten är som högst då konduktiviteten är som lägst och då maximal elektrodyta är exponerad.

Detta leder till slutsatsen att omfattningen av gasutveckling i pannan är proportionell mot andel exponerad elektrodyta. Ju mer exponerad elektrodyta, desto mer gasutveckling och desto högre syrehalt i vattnet. Resultaten visar att det i den aktuella pannan inte finns något driftfall, dvs. kombination av konduktivitet och nivå vid given effekt, där gasutveckling kan undvikas.

Då SS 2343 i likhet med titan vid vissa driftsfall uppvisade en omkastad galvanisk ström gjordes även försök med platina som elektrodmaterial i korrosionsmätsonden. I nedanstående figur visas korrosionssignalen med platinaelektrod under ca 5 dygn. Inget syrereduktionsmedel doserades i detta fall. I figuren har också angivits konduktivitet, nivå i innerkärl och effekt. Liksom i ovanstående figurer framgår att korrosionssignalen någorlunda följer nivån i innerkärlet medan den är inverterad mot konduktiviteten. Under det andra dygnet har pannan trippat, vilket framgår av effektkurvan. Nivån i innerkärlet sjunker samtidigt, vilket rimligen beror på att panncirkulationspumpen har stoppat. Både korrosionssignalen och konduktiviteten sjunker kortvarigt till noll, vilket beror på att ledningen där dessa båda givare sitter har tömts.

Korrosionssignalen är högre i absoluta tal än då SS 2343 användes. Då exponerade ytor av de båda materialen var relativt lika kan skillnaden tolkas så att en viss andel av det syre som träffar det syrafasta materialet förbrukas i egenkorrosion, medan allt syre som träffar platinaelektroden deltar i den galvaniska reaktionen. Känsligheten är således högre då platina används.



Figur 8. Mätningar 24 – 29 september. Mätsond i platina.

Sammanfattningsvis har mätningarna visat att korrosionsmätsonden kan användas direkt exponerad i pannvattnet i en elektrodångpanna. I den aktuella miljön med temperaturer över 200 °C är titan direkt olämpligt och SS 2343 tveksamt pga av viss egenkorrosion och risk för omkastad galvanisk ström. Försök med platina visar att då ett tillräckligt ädelt material används i mätsonden så erhålles också den högsta känsligheten.

I försöken har konduktiviteten kunnat varieras inom hela det område som är tillgängligt vid given effekt. I samtliga fall har korrosionssignalen indikerat syre pga av gasutveckling och tolkningen är således att gasutveckling sker vid alla tillgängliga driftsfall. Dessutom är gasutvecklingen proportionell mot exponerad elektrodyta, dvs. ju mer elektrodyta som exponeras desto mer gasutveckling sker. Den hypotes som framgår av bilagan att gasutvecklingen minskar med sjunkande konduktivitet och ökande exponerad elektrodyta har således inte bekräftats genom mätningarna i den aktuella elektrodpannan. Istället gäller här motsatsen, gasutvecklingen ökar med med sjunkande konduktivitet och ökande exponerad elektrodyta.

Den använda tekniken innebär en tämligen enkel metod att mäta omfattningen av gasutveckling i elektrodpannor i syfte att avgöra ev behov av syrereduktionsmedel och andra tillsatsmedel eller för att avgöra om konduktivitet och nivå i innerkärl kan väljas så att ingen gasutveckling sker.

Slutsatser

1. Korrosionsmätsonden kan användas monterad direkt i cirkulationskretsen för elektrodpannan.
2. Korrosionsmätsonden indikerar syre i pannvattnet oavsett om det tillförs via spädvatten eller via gasutveckling i pannnan.
3. Korrosionsmätsonden bör utformas i ett ädlare material än SS 2343 vid mätning vid höga temperaturer (>200 °C) direkt i pannvatten.
4. I den studerade elektrodångpannan sker gasutveckling vid alla studerade driftsfall. Även vid lägsta möjliga konduktivitet, ca 25 µS/cm, och vid ungefär 50 % av max effekt sker gasutveckling.

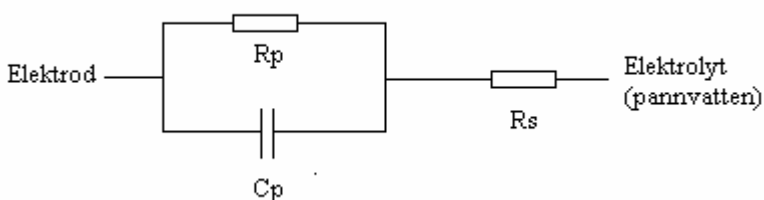
Avlutningsvis vill författaren framföra ett tack till de medarbetare vid Igelstaverket som hjälpt till både vid installation av mätutrustningen och vid mätningarna.

Denna studie har delfinansierats av Matarvattensektionen 1987.

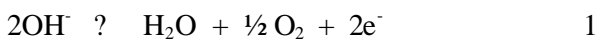
Bilaga.

Mekanism för gasutveckling i elektrodpannor.

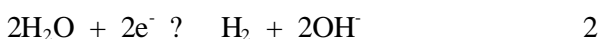
Gränssnittet mellan elektrod och elektrolyt i en elektrodpanna, det sk. elektrokemiska dubbelskiktet, kan beskrivas med nedanstående ekvivalenta krets. R_s representerar elektrolytresistansen, dvs resistansen i pannvattnet som bestäms av konduktiviteten. C_p representerar kapacitansen i det elektrokemiska dubbelskiktet. R_p representerar den sk polarisationsresistansen.



Då växelström flyter genom denna krets kommer en andel av strömmen att passera genom C_p . Den ström som flyter genom C_p ger inte upphov till några elektrodreaktioner (anod- och katodreaktion) utan endast förskjutning av laddningar, joner på elektrolytsidan och elektroner på elektrodsidan. Den ström som flyter genom R_p ger upphov till elektrodreaktioner:



och



Syrgasutveckling (1) sker således under den ena halvperioden och vätgasutveckling (2) under den andra halvperioden av växelströmmen vid 50 Hz. Därutöver sker de reversibla reaktionerna vid den andra halvperioden: då vätgasutveckling sker så reduceras samtidigt syrgas, dvs. när reaktion 2 går åt höger så går samtidigt reaktion 1 åt vänster och när reaktion 1 går åt höger så går reaktion 2 åt vänster.

Teoretiskt sett skulle således ingen nettoproduktion av syrgas och vätgas ske med växelström eftersom gaserna borde sönderdelas i samma takt som de bildas. En förutsättning för detta är dock att gasmolekylerna finns kvar på elektrodytan. De gasmolekyler som hinner lämna elektrodytan kommer däremot inte att delta i fler elektrodreaktioner. Om kokning sker på elektrodytan kommer gasmolekylerna att diffundera in i ångblåsorna där lösligheten är mycket större än i vattnet. (Jämför med mekanismen för termisk avgasning).

Således, när effektfördelningen i elektrospannan är sådan att kraftig kokning sker på elektrodytan finns dels möjligheter för gasmolekylerna att "komma undan", dels blockerar ångblåsorna en stor del av elektrodytan och den elektrolytberörda elektrodarean minskar, medförande en ökande verklig strömtäthet.

Av ovanstående framgår hur man kan minimera gasutvecklingen:

- Effekttutvecklingen skall huvudsakligen ske ute i vattnet, dvs R_s skall vara stort, vilket är detsamma som att pannvattnet skall ha så låg konduktivitet som möjligt.
- Elektrodarean skall vara så stor som möjligt för att ge så låg effekttutveckling som möjligt per ytenhet elektrodyta. Detta innebär minimal kokning och ångbildning på elektrodytan.