Vandkemi i Studstrupværkets el-kedler

SIAPWS Danmark – Stiftende generalforsamling og workshop

Ørsted

Monika Nielsen
7. marts 2019

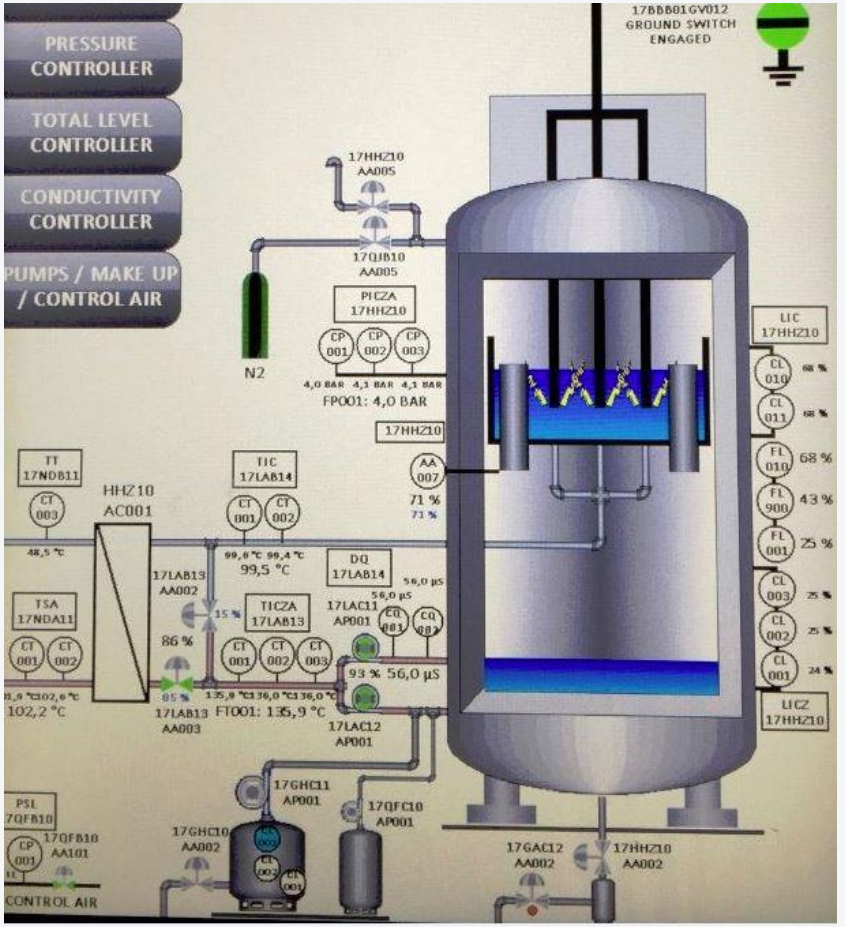
El-kedlerne på Studstrupværket

Kedelspecifikationer:

- Idriftsat i 2015
- 2 x 40 MW kedler
- Minimumslast = 500 kW (oprindelig 400 kW)
- Driftstryk = 5 – 10 bar
- Driftstemperatur = 135 °C
- Kedelvolumen (inkl. pumper, veksler) = 12,6 m^3
- Kedlerne er tryksat med N_2
- Spædevand = deionat
- Konditionering = NaOH

Kedelvandskemi

Retningslinje fra kedelleverandør	Spædevand	Kedelvand
Hårdhed [°dH]	< 0,05	
Ledningsevne [µS/cm]	< 5,00	< 70
pH	8,5 – 9,2	8,5 – 10
O2 [µg/l]	< 20	



Ørsted

Umiddelbart en "piece of cake" installation!

Dog oplevede driften problemer under den første driftsperiode efter idriftsættelsen

- Stigning i ledningsevne som overskred grænseværdierne, hvilket medførte usædvanligt stort behov for nedblæsning
- Eneste (vandkemisk) online instrument er en ledningsevnemåler
- Der blev igangsat grab sample analyser

Gnistdannelse?

- $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$
- $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$
- $3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$
- $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$ (pH fald)

- Inspektion af kedlerne viste brandskader på elektroderne
- **Råd: Højere minimumslast for at sikre at elektroderne er tilstrækkeligt nedsænket i vandet**

Kedel 10	Ledningsevne µS/cm	pH	NH_3 mg/L	Klorid mg/L	Nitrat mg/L	Sulfat mg/L	Natrium mg/L
Grænseværdi	< 70	8,5-10					
20-08-2015	63	7,2	2,2	0,1	5,3	0,5	4,6
27-08-2015	60	6,7	1,2	0,1	3	0,4	7,4
31-08-2015	61	7,3	1,2	0,1	3	0,5	7,6

Elektrolyse?

- $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$
- $N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3$
- $NO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 3H_2O$
- $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

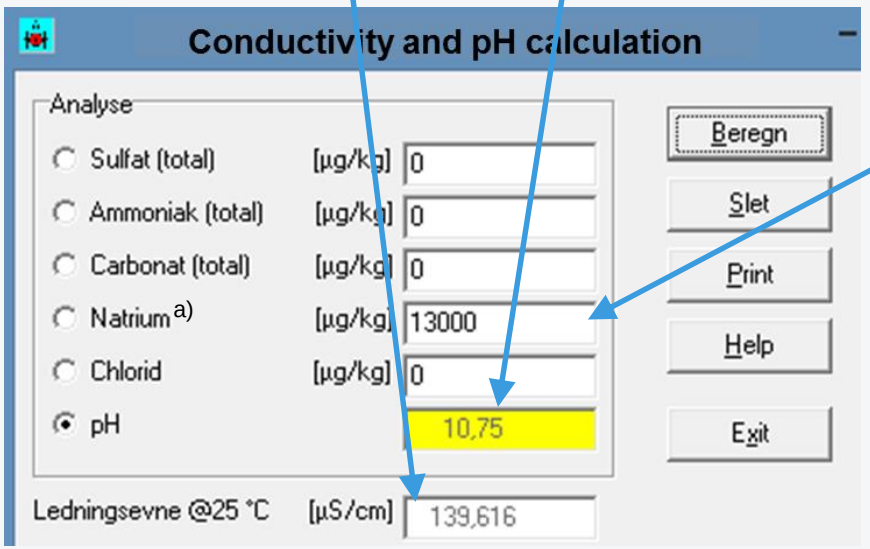
- Hvilke elektrodereaktioner finder sted i kedlen?

Reduktion: $N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3$

Oxidation: $\frac{1}{2}N_2 + 3H_2O \rightarrow NO_3^- + 6H^+ + 5e^-$

Der mangler stadig noget...

Boiler 10	Conductivity µS/cm	pH	NH_3 mg/L	Chloride mg/L	Nitrate mg/L	Sulfate mg/L	Sodium mg/L
Limits	< 70	8,5-10					
06/03-2016	59	7,8	0,15	<0,1	0,1	<0,1	13
08/03-2016	59	7,7	0,15	<0,1	0,1	<0,1	13

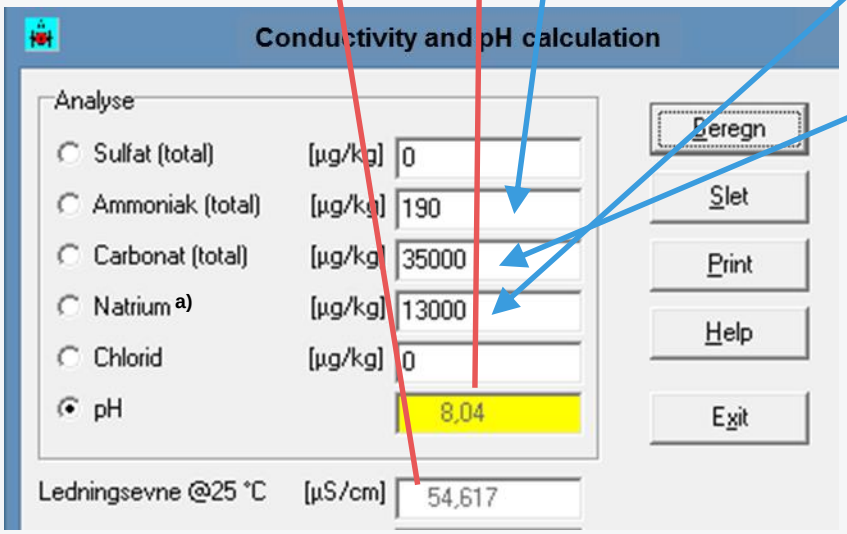


- Uoverensstemmelse mellem analyse og teori...
- Hvad er årsag til fald i både pH og ledningsevne??

a) Beregnet som NaOH

Svaret er karbonat...

Kedel 10	Ledningsevne µS/cm	pH	NH_3 mg/L	Klorid mg/L	Nitrat mg/L	Sulfat mg/L	Natrium mg/L	Jern µg/L	p-værdi $[OH^- + CO_3^{2-}]$ mmol/L	b-værdi $[HCO_3^-]$ mmol/L	HCO_3^- mg/L
Grænseværdi	< 70	8,5-10									
14-03-16 14:50	60	8,4	0,19	< 0,1	0,12	< 0,1	13	570	0,07	0,65	35,4
14-03-16 15:20	57	7,9	0,15	< 0,1	0,1	< 0,1	12	310	0	0,66	40,3
14-03-16 16:20	57	8,3	0,18	< 0,1	0,12	< 0,1	12	190	0,08	0,65	34,8
14-03-16 19:25	59	9,1	0,3	< 0,1	0,1	< 0,1	12	150	0,13	0,54	25,0
15-03-16 03:25	58	8,4	0,53	< 0,1	0,15	< 0,1	12	440	0,07	0,61	32,9
15-03-16 03:40	57	8,5	0,43	< 0,1	0,14	< 0,1	11	470	0	0,66	40,3



Karbonat kilder??

- Spædevand der absorberer CO_2 fra luften? Nej!
- CO_2 i N_2 puden? Nej!
- NaOH absorberer CO_2 fra luften? Nej!
- Luft in-lækage i kedlerne? Nej!
- Organiske stoffer? Måske?

[a] Calculated as NaOH

Udviddet vandanalyse

Kedel 10	Ledningsevne µS/cm	pH	NH_3 mg/L	Nitrat mg/L	Natrium mg/L	Jern µg/l	HCO_3^- mg/L	**TOC µg/L**	**Acetat µg/L**	**Formiat µg/L**	**Silicium mg/L**
07-09-2016	63	8,5	1,3	2,9	10	100	34,8	**2400**	**122**	**40**	**17**

Spædevand	Ledningsevne µS/cm	**TOC µg/L**	**Acetat µg/L**	**Formiat µg/L**
07-09-2016	< 1	**54**	**< 3**	**< 3**

Kommentarer til analyseresultatet:

- TOC, acetat og formiat er meget høj i kedelvandet!
- Silicium er meget højt i kedelvandet!

Nyt spørgsmål melder sig:

- Hvor kommer det organiske og silicium??

Inspektion af kedlen

Niveaurør til kontrol af vandniveau og derved last på kedlen

Fund ved inspektionen:

- Niveaurørene til regulering af kedellast er lavet af glasfiber.
- Isolatorerne på toppen af elektroderne er lavet af aluminiumsilikat.

Elektroder og toppen af niveaurør

Yderligere undersøgelser var nødvendig:

- Glasfiber kan være årsag til de høje niveauer af TOC og SiO_2!
- Isolatorerne kan være årsag til de høje niveauer af SiO_2.
  - ❖ Analyse af aluminium i kedelvandet for at bekræfte/udelukke isolatorerne som kilde til SiO_2.

Kedel 20	Conductivity µS/cm	pH	**Al mg/L**	Si mg/L
27-09-2016	61,3	8,3	**1,5**	11,0

Konklusioner og anbefalinger

Konklusion

- Organisk (u-reageret hærder) fra glasfiber rørene er kilden til TOC i kedelvandet. Karbonat dannes ved termisk nedbrydning af de organiske stoffer.
- pH falder på grund af dannelsen af og reaktioner med karbonat.
- Silicium-niveauerne er høje på grund glasfiberrørene (primær kilde) og isolatorerne af aluminiumsilikat (sekundær kilde)
- Dannelsen af NH_3 og NO_3^- skyldes elektrolyse og er uundgåelig.

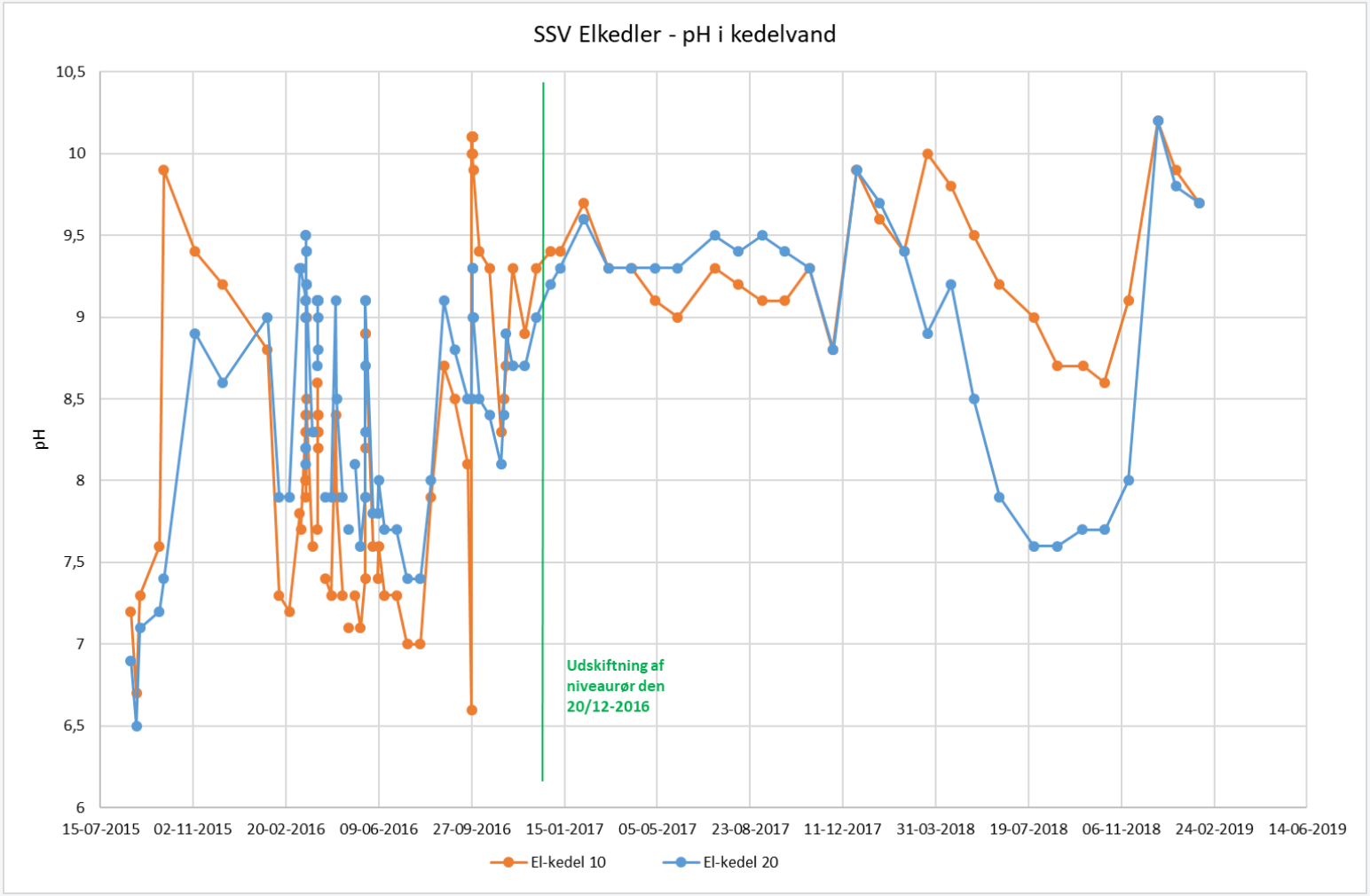
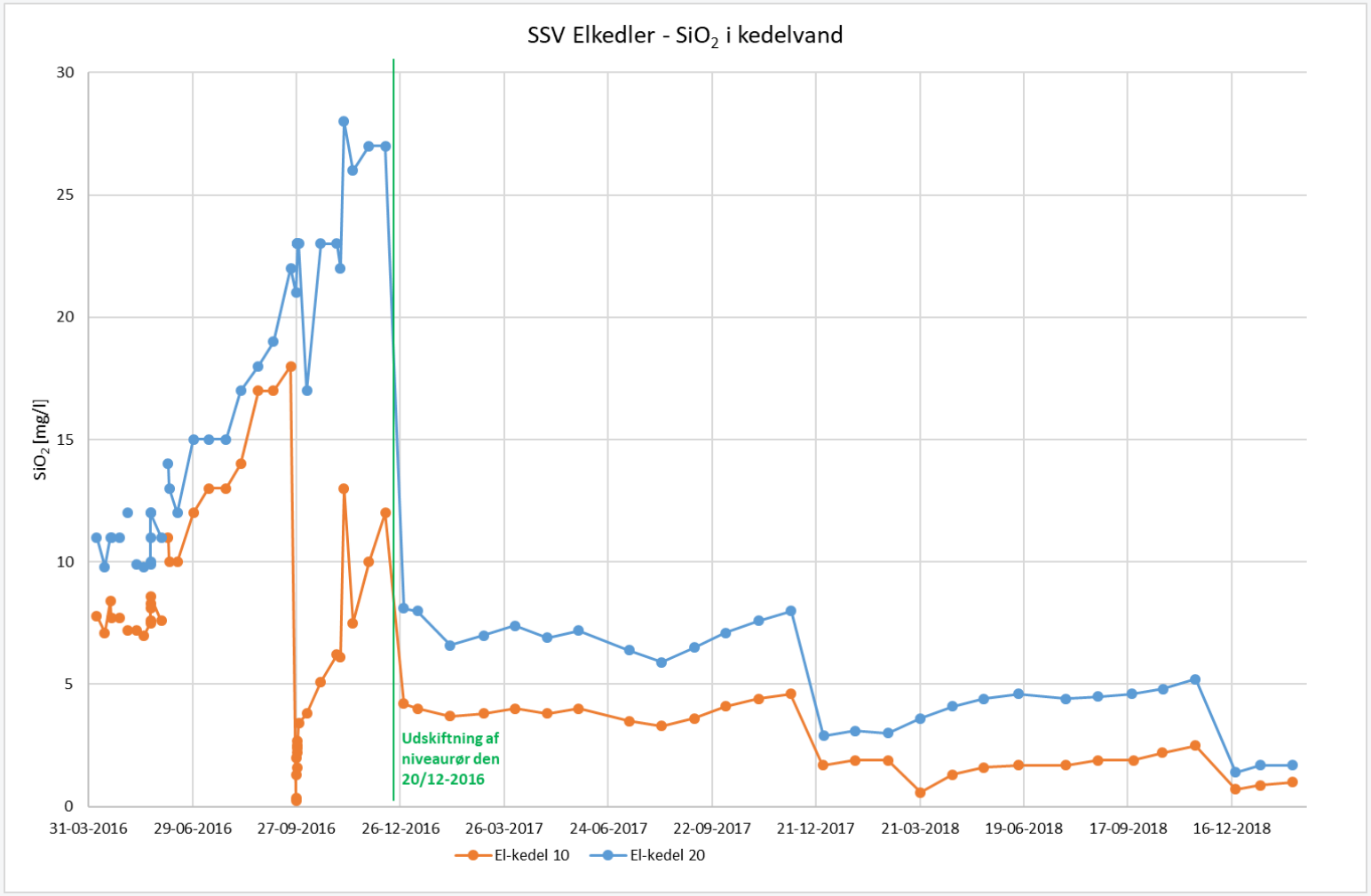
Anbefalinger

- Udskiftning af niveaurørene til rustfrit stålrør for at undgå organiske stoffer.
- Udarbejde en VH-plan for udskiftning af isolatorerne

Aktioner siden projektet

- Niveaurørene er blevet udskiftet til rustfrit stål
- pH kan nu holdes på acceptabelt niveau
- Der dannes stadig NH_3 og NO_3^-
- SiO_2 niveauet er faldet i begge kedler

pH i kedelvand siden idriftsættelsen i 2015



SiO_2 i kedelvand siden idriftsættelsen i 2015