

Temadag omkring vandbehandling

Søren Klinggaard, FORCE Technology

Formål med vandbehandling på et fjernvarmesystem



- **Maksimal forsyningssikkerhed**
- **Maksimal levetid af anlægget**
- **Minimering af driftsomkostninger**
- **Miljømæssig optimal drift af anlægget**

Korrosion

- Reduktion af levetid
- Reduktion i forsyningsikkerhed
- Øget driftsomkostninger

Belægningsdannelse

- Forøget energiforbrug
- Kan ikke levere den ønskede varme

For at kunne reducere faren for korrosion og belægningsdannelse er det nødvendigt at vide, hvilke parametre i cirkulationsvandet, der giver anledning til korrosion og belægningsdannelse.

Korrosion

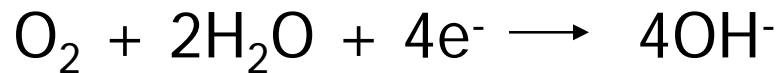
Definition

Korrosion af et materiale kan defineres som en nedbrydning af materialet ved en kemisk reaktion med det omgivne miljø.

Anodereaktion:



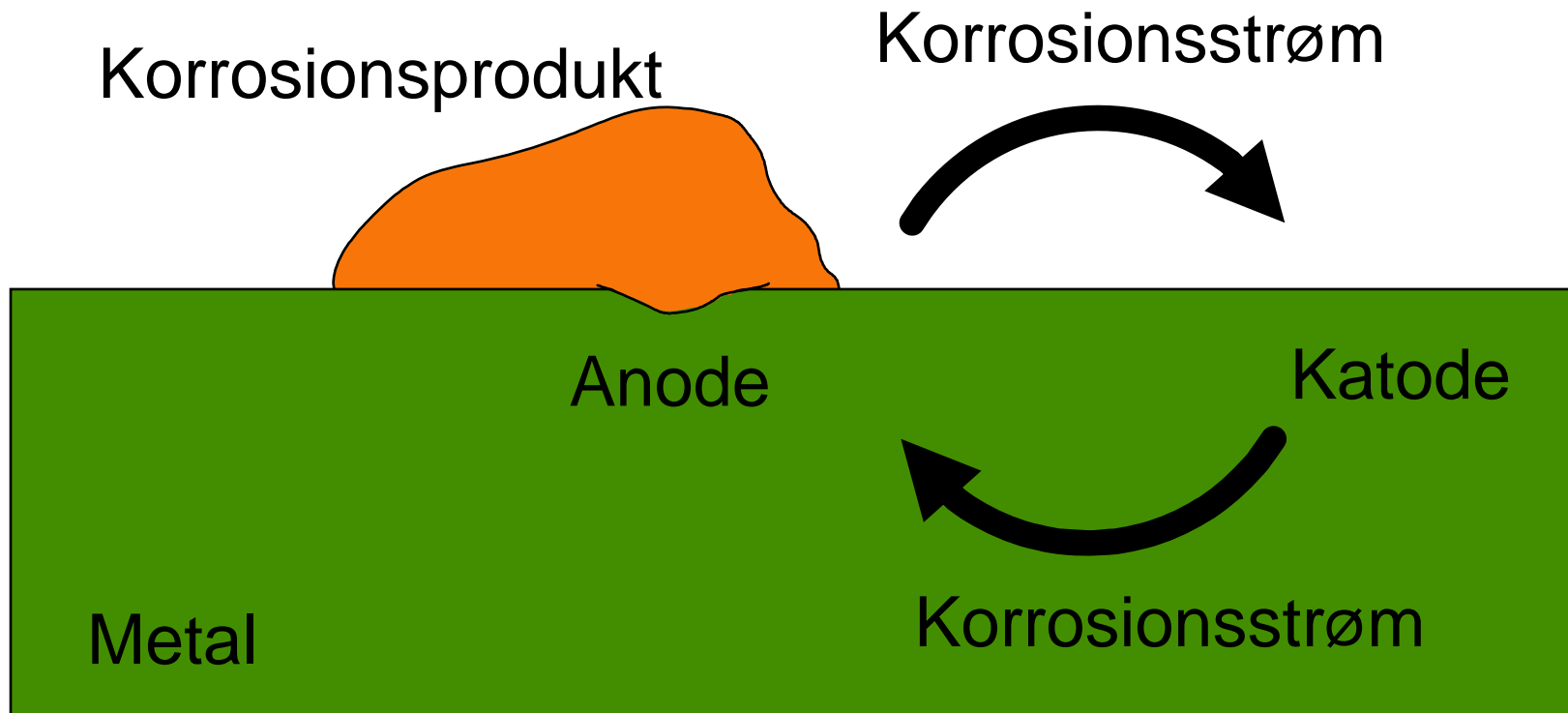
Katodereaktion:



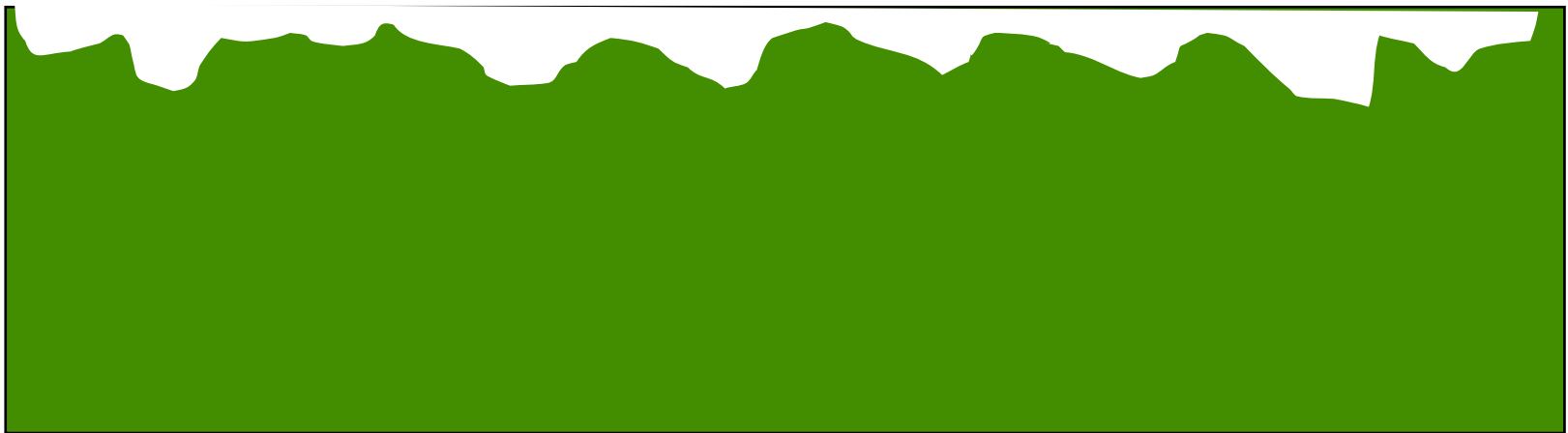
Totalreaktion:



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ kan iltes videre til Fe_3O_4 (magnetit) og $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



- Anode- og katodeområderne skifter plads
- Som regel lav korrosionshastighed



General korrosion



Figure 5.10 Generally corroded steel surface.

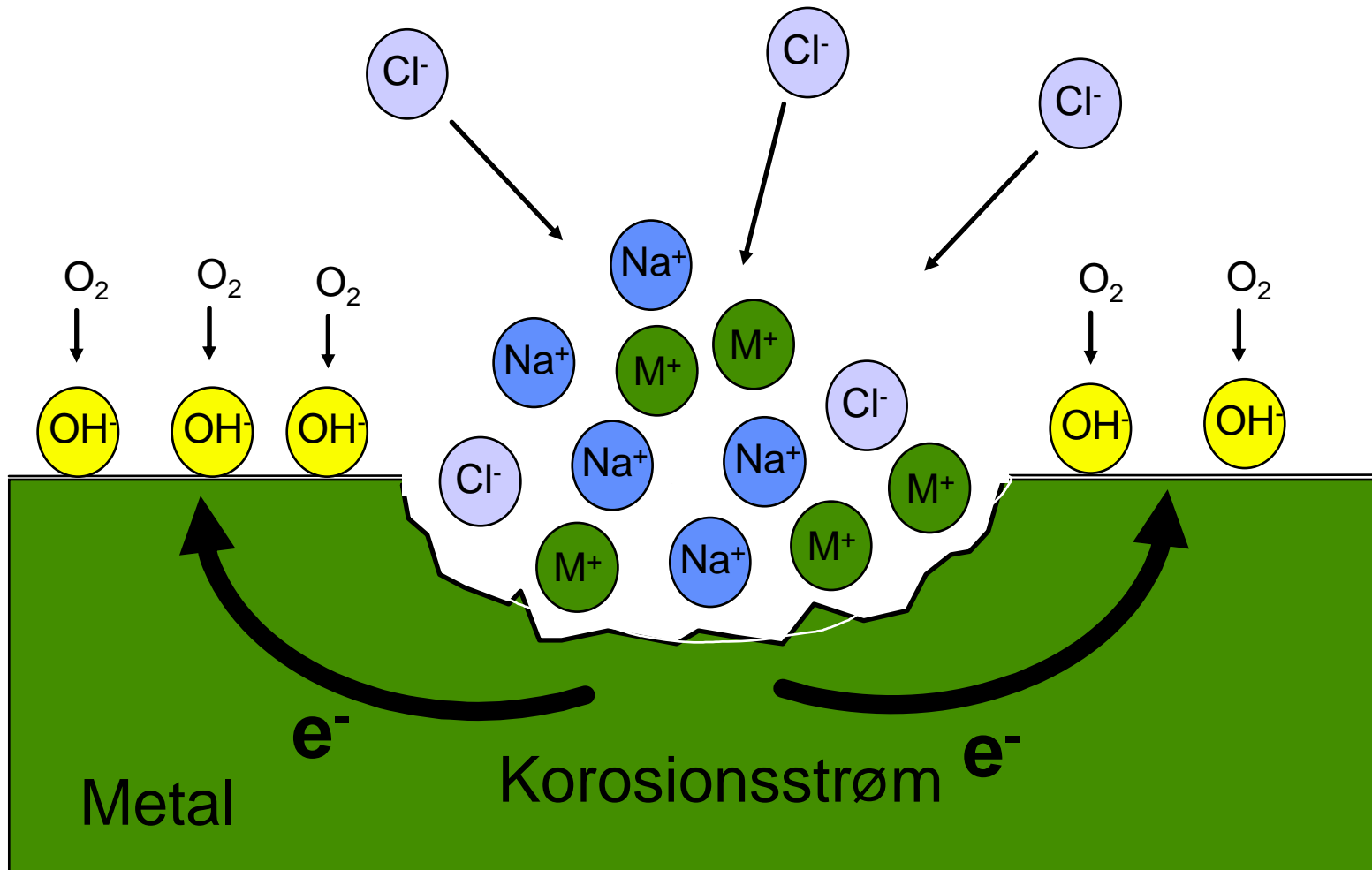




Figure 5.8 Heavily pitted surface of a mild steel cooling water return line. Note the deep localized metal loss surrounded by aureoles of rust. Pitting is common when oxygen concentration varies greatly over time.

Spaltekorrosion

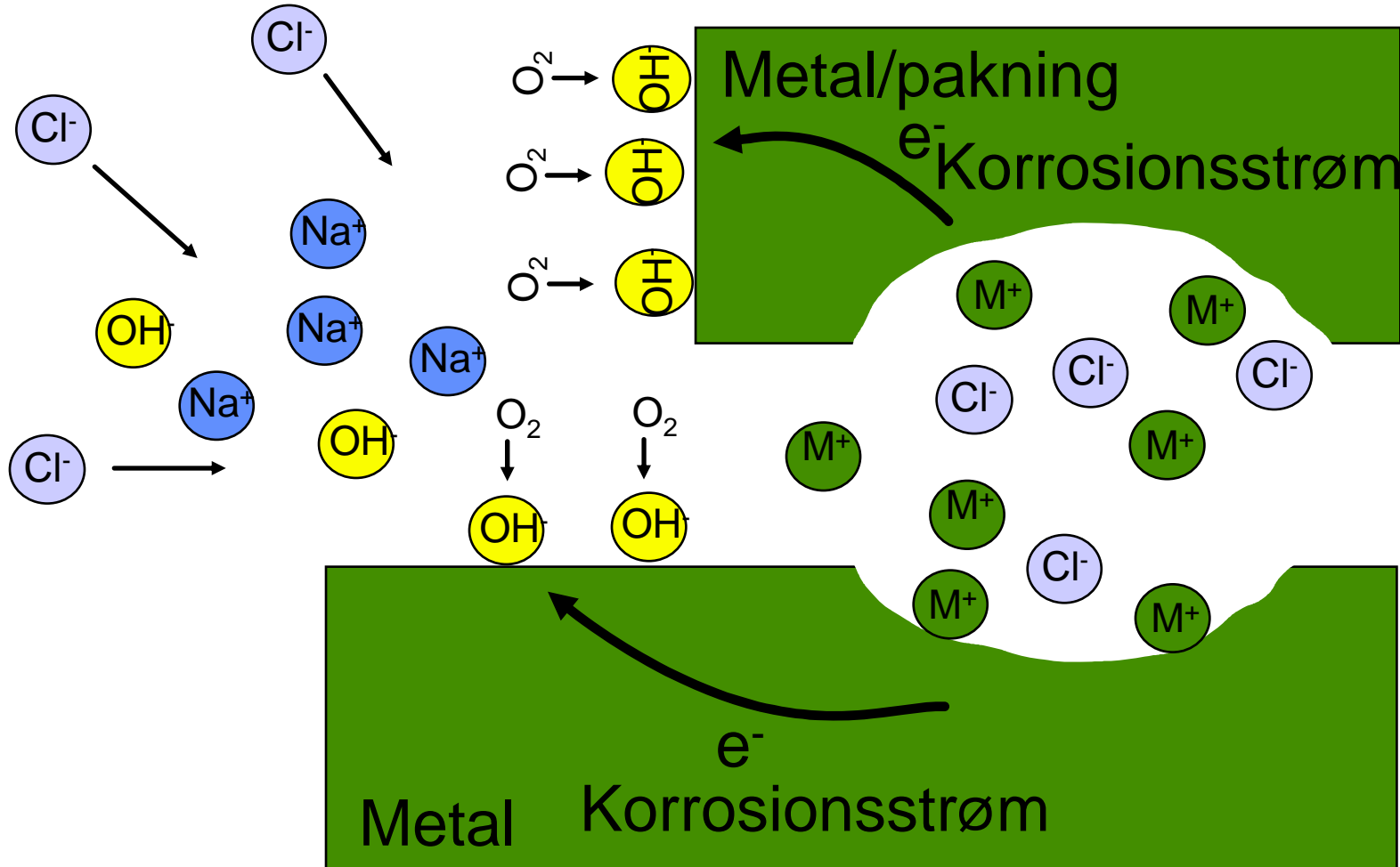




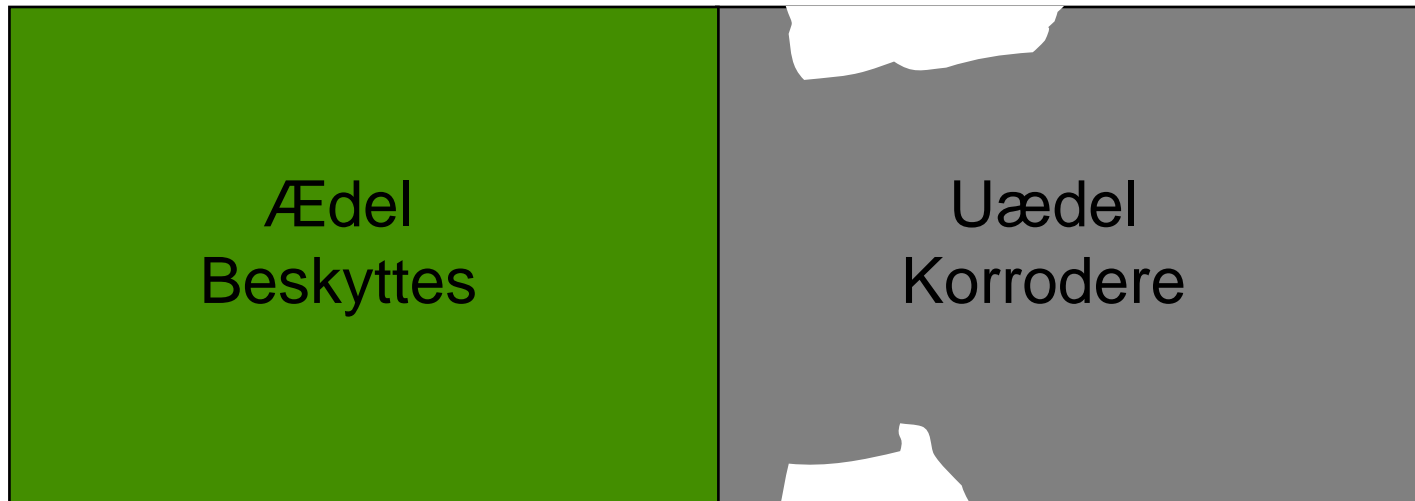
Figure 2.14 Close-up of annular regions below rubber O-rings on a cast iron valve block. Note how damage varies from hole to hole, probably due to variation in the crevice geometry.

Galvanisk korrosion

	Metal	Metal – Metal ion ligevægt	Elektrode potentiale V vs SHE
Ædel ↑ ↓ Uædel	Guld	Au - Au³⁺	+ 1.498
	Sølv	Ag - Ag⁺	+ 0.799
	Kobber	Cu - Cu²⁺	+ 0.337
	Nikkel	Ni - Ni²⁺	- 0.250
	Jern	Fe - Fe²⁺	- 0.440
	Krom	Cr - Cr³⁺	- 0.744
	Zink	Zn - Zn²⁺	- 0.763
	Aluminium	Al - Al³⁺	- 1.662
	Magnesium	Mg - Mg²⁺	- 2.363

Galvanisk korrosion

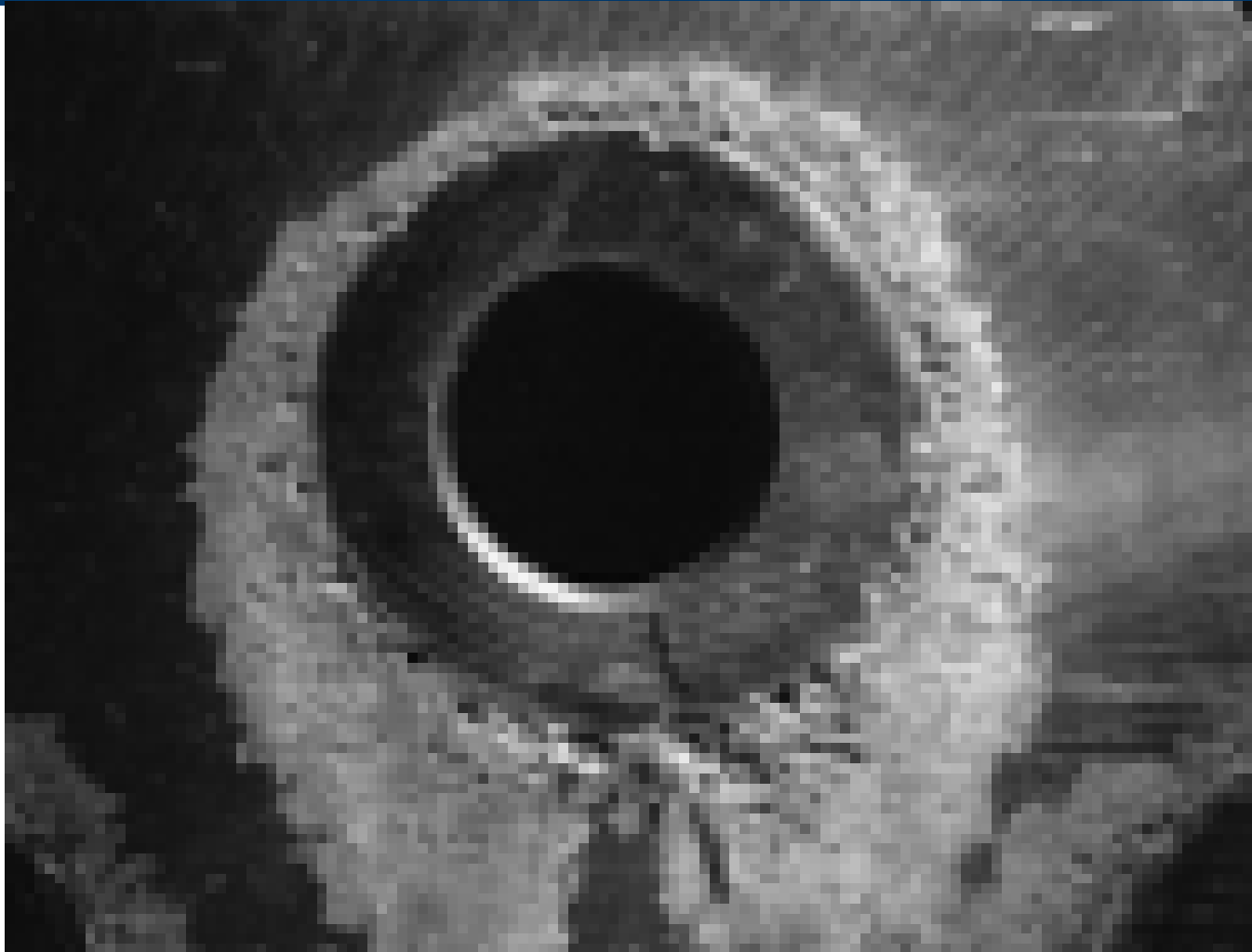
Kan give meget høje korrosionshastigheder



Kobber
Messing

Jern
Zink
Magnesium

Galvanisk korrosion



Galvanisk korrosion under bolt

- Ved uheldige kombinationer mellem materiale og miljø kan der udvikles spændingskorrosion.
- Materialet skal være udsat for trækspændinger (i nærheden af flydespændingen).
- Korrosionen viser sig som en revnevækst i materialet.
- Korrosionen er en hurtigt forløbende korrosionsform.
- Reducerer/eliminere materialets styrke.

Eksempler på uheldige materiale miljøkombinationer:

- Rustfrit stål i kloridholdigt miljøer
- Rustfrit stål i nitratholdige miljøer
- Messing i ammoniakholdige miljøer

Spændingskorrosion i messingomløber

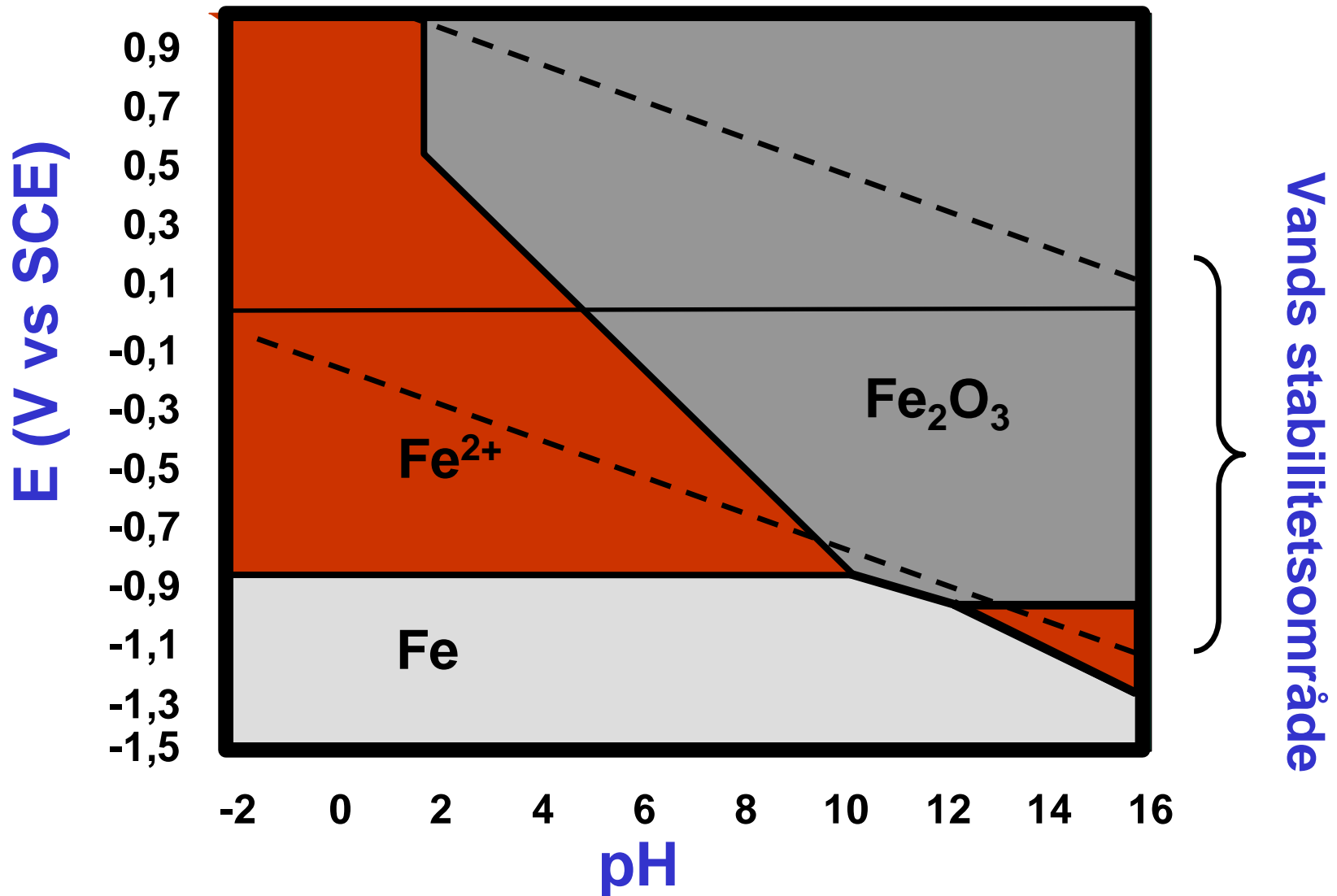


- Bakterierne eller deres affaldsprodukter kan virke korrosive overfor stål, og andre metaller i cirkulationssystemet.
- På nuværende tidspunkt tyder alle undersøgelser på, at den bedste metode til bekæmpelse af bakterier i fjernvarmesystemer er "udsultning".
- Det vil sige lavest mulig saltindhold og lavest mulig føde til bakterierne (sulfat, olie/fedt etc.).

Forlængelse af levetid

- Fjernelse af aggressive ioner
 - Omvendt osmose
 - Afsaltningsanlæg
- Afiltning
 - Termisk afilter
 - Vakuum afilter
 - Mikroboble aflufter
- pH-hævning af vandet
 - Lud dosering
 - Tilsætning af ammoniak
- Materialevalg
 - Tillegering af krom og nikkel

Pourbaixdiagram



- Bakterierne eller deres affaldsprodukter kan virke korrosive overfor stål, og andre metaller i cirkulationssystemet.
- På nuværende tidspunkt tyder alle undersøgelser på, at den bedste metode til bekæmpelse af bakterier i fjernvarmesystemer er "udsultning".
- Det vil sige lavest mulig saltindhold og lavest mulig føde til bakterierne (sulfat, olie/fedt etc.).

- Ved brud på kappen/dårlige samlinger kan der trænge vand fra den omgivende jord ind i isoleringsmaterialet og give anledning til korrosion.
- Visse jordbundstyper er mere aggressive end andre, og her er bakteriel induceret korrosion aktuel.
- Ved parallel føring med højspændingsledninger kan der induceres vekselspænding, der kan give anledning til forøget korrosion af rørføringen.

Belægninger

Belægninger i fjernvarmesystemer

- Magnetit (ønsket belægning)
- Kalkbelægninger
- Kiselsyrebelægninger
- Bakteriebelægninger
- Silt (jord, sand etc.)

Magnetitbelægning

- Ønsket belægning i kedlen
- Beskytter mod videre korrosion af rørsystemet

Magnetit (Fe_3O_4)



Jern

Opbyggelsen af magnetit kræver en nøje indregulering/kontrol med vandkvaliteten

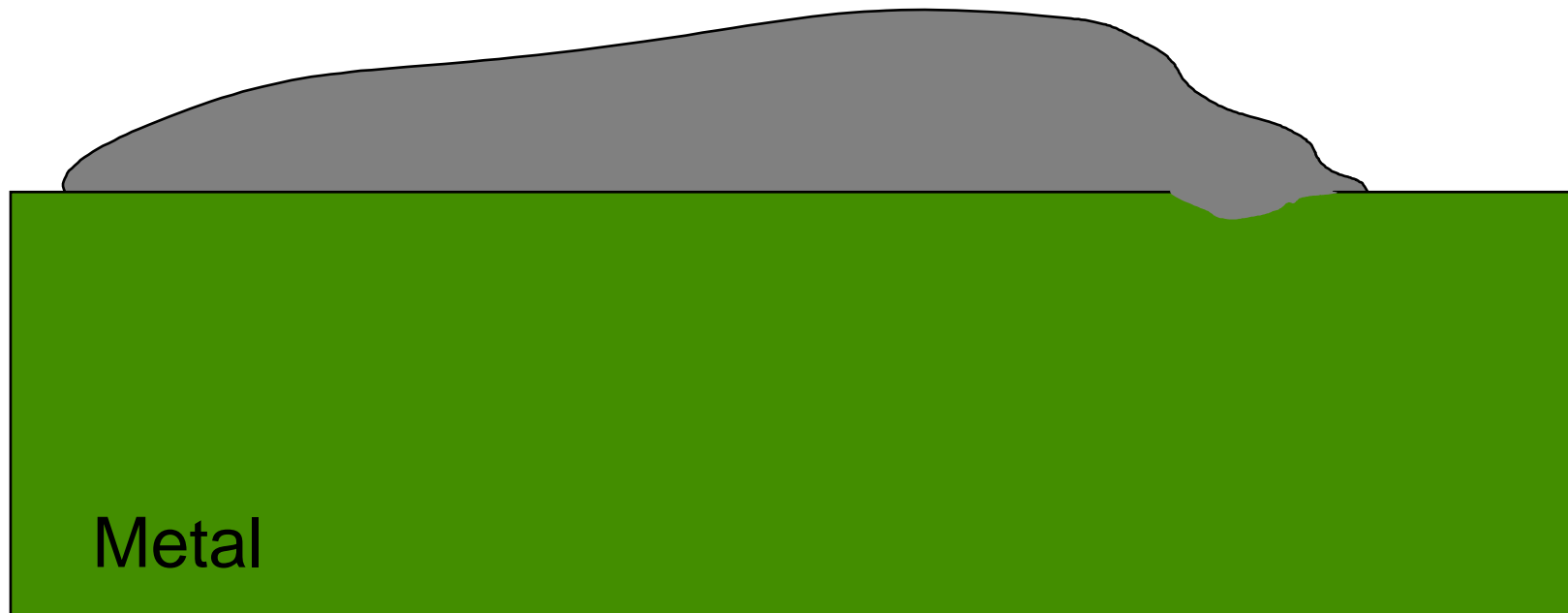
- pH = 9 – 10
- Iltindhold lavest mulig
- Stabil vandkvalitet

Kalkbelægninger udfældes i vandsystemer, når opløslighedsproduktet for kalk (calcium og magnesiumkarbonat) overskrides

- Udfældningen er afhængig af temperaturen
- Udfældningen sker på de mest varmpåvirkede områder (varmevekslere, kedler etc.)
- Kalkbelægninger er termisk isolerende og kan medføre et forøget energiforbrug til pumper

- Uønsket belægning
- Risiko for korrosion
- Isolering

Kalk ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$)



Tab af kedeleffektivitet som funktion af kalkbelægninger

Tykkelse af belægning	Forøgelse af energiforbrug
0.5 mm	2 %
1 mm	4 %
2 mm	6 %
4 mm	10 %
8 mm	20 %
16 mm	40 %
30 mm	80 %

Faren for kalkbelægninger formindskes/fjernes ved at sikre, at cirkulationsvandet er uden hårdhed

- Ingen hårdhed i spædevand
- Hurtig lokalisering og udbedring af evt. lækager, hvor råvand trænger ind i systemet
- Kemikalieoverskud i cirkulationsvand således, at indtrængende hårdhed fældes som slam
- Slam dannet af indtrængende hårdhed skal fjernes i delstrømsfilter.

Kiselsyre (siliciumdioxid) udfældes fra vandet, når opløslighedsproduktet overskrides

- Belægningen er meget termisk isolerende
- Belægningen er meget vanskelig at fjerne (kræver HF)
- Tommelfingerregel:
 - » $\text{SiO}_2 < 70 \text{ mg/l} + \text{P-tal}$
- Kiselsyre kan stamme fra råvand eller ved fejl på vandbehandlingsanlæg

Bakterier eksisterer som regel i vandsystemer i et tyndt lag på metaloverfladen (biofilm)

- Belægningen er mere termisk isolerende end kalkbelægninger
- Under belægningen kan der opstå et miljø, der er meget forskelligt fra det øvrige miljø
- Miljøet og bakteriernes affaldsprodukter kan give anledning til korrosion
- Medrivning af bakteriefilm kan give problemer med tilstopning af filtre etc.

Reduktion/minimering af faren for bakteriell vækst i fjernvarmesystemer sikres ved at sørge for, at muligheden for vækst af bakterier i systemet mindskes mest muligt

- Vand med lavt fødegrundlag for bakterier
- Renholdelse af systemet (filtrering etc.)
- Undgå materialer der kan være fødegrundlag for bakterier (plast, gummi etc.)

Silt er en fællesbetegnelse for en lang række forskellige belægnings-/aflejringer som kan optræde i fjernvarmesystemet

- Jord
- Sand
- Andre urenheder

Silt kan under drift medrives i cirkulationsvandet og give anledning til aflejring i vekslere og slid af pumper etc. i systemet.

Oprindelse af siltaflejringer kan ofte findes i selve opstarten af fjernvarmesystemet

- Under opbygning af fjernvarmesystemet skal det sikres, at silt i systemet er mindst muligt (tilpropning af rør, renlighed)
- Det er vigtigt, at systemet gennemskylles med vand af en god kvalitet inden idriftsættelse
- Der bør i cirkulationssystemet være delstrømfiltre til at fjerne silt fra cirkulationsvandet.

Ekstern Vandbehandling

Risikoen for korrosion og belægningsdannelse i cirkulationssystemet kan reduceres/minimeres ved en tilfredsstillende vandbehandling og vandkvalitet i cirkulationssystemet

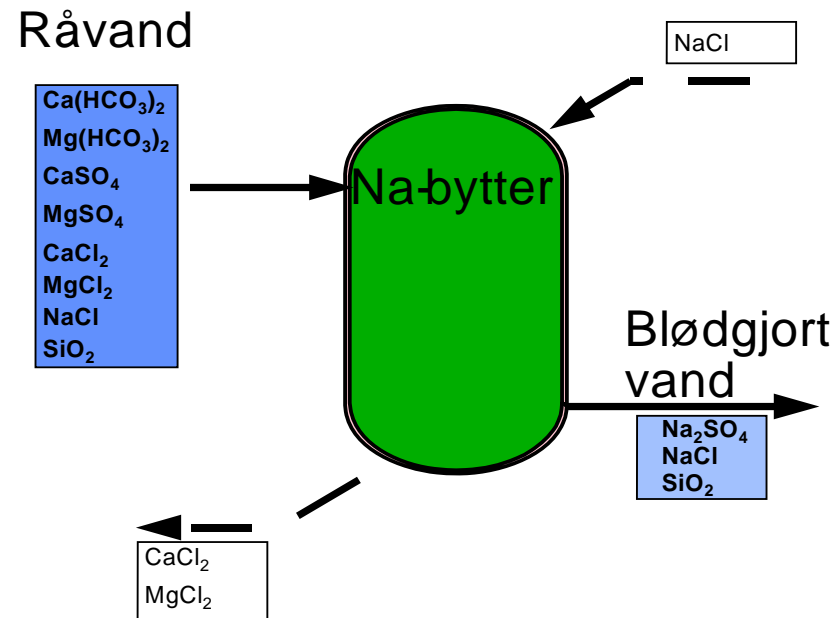
Vandbehandlingen på fjernvarmesystem kan opdeles i to hovedområder:

- Ekstern vandbehandling (blødgøring, omvendt osmose, afiltrering)
- Intern vandbehandling (kemikalietilsætning)

- Blødgøringsanlæg
- Omvendt osmoseanlæg
- Nedblæsningsvand fra kedelanlæg
- Spædning fra andre anlæg
- (Total afsaltningsanlæg)
- (Anvendelse af råvand)

Råvandets sammensætning

Parameter	Vand fra byledningsnet
pH	7,57
Hårdhed	21,6 °dH
Klorid	74 mg/l
Iltindhold	8,8 mg/l



- Fordele

- Billigt
- Fjerner risiko for belægninger

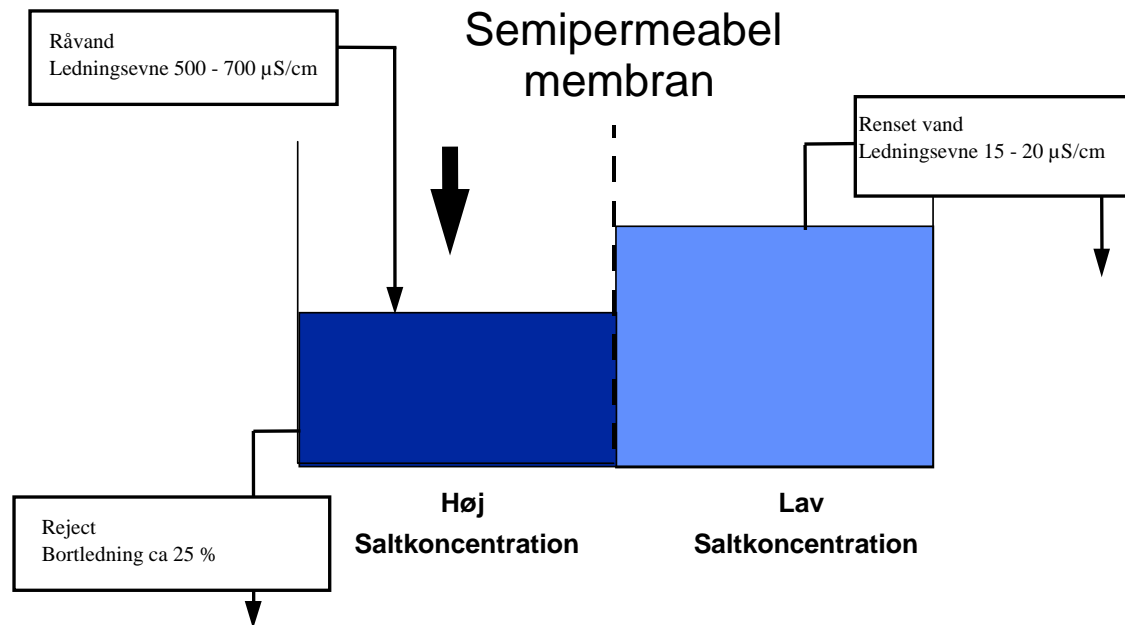
- Ulemper

- Aggressiviteten reduceres ikke

Blødgøring



Omvendt osmoseanlæg



- Fordele
 - ca. 98% af saltene fjernes i vandet
 - Der bruges ingen kemikalier
- Ulemper
 - Der skal bortledes 25% af råvandet

Omvendt osmoseanlæg



Omvendt osmoseanlæg

Katalytisk iltfjernelse



Kilde: www.hoh.dk

Anvender en katalysator masse af pladium hvori der er opmagasineret en masse brint.

Brinten vil reagere med iltindholdet i vandet på følgende måde:



Fordele:

- Temperatur uafhængig
- Behøver ikke kemikalier
- Miljøvenlig
- Fylder meget lidt
- Reducerer korrosionshastigheden med 75-85 % (Sintef)
- Opfylder DF's vejledning om max. 20 ppb på spædevandet og cirkulationen
- Forbruger ikke damp som traditionelle termiske afluftere

Ulemper:

- Driftserfaringer fra danske fjernvarmeværker er små

På decentrale anlæg bruges i stigende omfang at købe spædevand fra det centrale cirkulationssystem.

Dette vand er som regel af en god kvalitet og transporten i det centrale system bevirker, at iltindholdet som regel er lavt (brugt til korrosion i primærsystemet).

Prisen for spædevandet forhandles med kraftværket.

Intern vandbehandling

Intern vandbehandling

Tilsætning af kemikalier til spædevand og cirkulationsvand

- Traditionel kemikalietsætning
 - Natriumhydroxyd (lud)
 - Fosfat
 - Sulfit
- Tilsætning af blandingskemikalier
 - Aminforbindelser
 - Tanninforbindelser
 - Andre

Natriumhydroxyd

- Hæver pH-værdien
- Hæver ledningsevnen

Hårdhedsbindere, eksempelvis trinatriumphosphat

- Binder resthårdhed i vandet
- Hæver pH-værdien lidt
- Hæver ledningsevnen

Iltbindere, eksempelvis natriumsulfit

- Binder rest-ilt i vandet
- Hæver ledningsevnen
- I cirkulationssystemer kan sulfit ikke umiddelbart anbefales pga. bakterievækst.

Spædevand

Kvalitetsklasse		Drikkevand	Blødgjort	Afsaltet
Udseende		Klar og farveløs		
Lugt		Lugtfrit		
Olie- og fedtindhold	mg/l	Olie og fedtfrit		
Partikelindhold	mg/l	< 10	< 5	< 1
Resthårdhed	°dH		< 0,1	< 0,1
Ledningsevne	µS/cm			< 10
Chloridindhold	mg/l	< 300	< 300	< 0,1
Sulfatindhold	mg/l			< 0,1
Totalt jernindhold	mg/l	< 0,1	< 0,05	< 0,005
Totalt kobberindhold	mg/l	< 0,1	< 0,05	< 0,001

Anlægs vand

Kvalitetsklasse		Ubehandlet	Blødgjort	Delafsaltet	Afsaltet
Spædevandskvalitet		Drikkevand	Blødgjort	Blødgjort og/eller afsaltet	Afsaltet
Udseende		Klart	Klart	Klart	Klart
Lugt		Lugtfrit	Lugtfrit	Lugtfrit	Lugtfrit
Partikelindhold	mg/l	< 10	< 10	< 5	< 1
Olie- og fedt indhold	mg/l	< 1	< 1	< 1	< 1
PH-værdi v. 25 °C			9,8 ± 0,2	9,8 ± 0,2	9,8 ± 0,2
Rest hårdhed	°dH		< 0,5	< 0,2	< 0,1
Ledningsevne v. 25°C	µS/cm		< 1500	< 500	< 25
Iltindhold	mg/l		< 0,02	< 0,02	< 0,02
Chloridindhold	mg/l	< 300	< 300	< 50	< 3
Sulfatindhold	mg/l				< 2
Ammoniakindhold	mg/l		< 10	< 5	< 5
Total jernindhold	mg/l		< 0,1	< 0,1	< 0,05
Totalt kobberindhold	mg/l		< 0,02	< 0,02	< 0,01

Metoder til spædevandkonditionering	Anlægsvand			
	Ubehandlet	Blødgjort	Del afsaltet	Afsaltet
Ukonditioneret	X	O		
pH-justeret til pH $9,8 \pm 0,2$		X	X	X
Kemisk iltbundet		X	(X)	
Afluftet *)	(X)	X	X	X

*) Iltindhold < 0,1 mg/l og kuldioxidindhold < 10 mg/l

X Anbefalet konditionering

O Kan ikke anbefales

(X) Kan anvendes som supplement til det anbefalede

Måling	Driftsmåling		Kontrolmåling
	Kontinuert	Prøveudtagning	Eksternt lab
Udseende		Ugentligt	Årlig
Lugt		Ugentligt	Årlig
pH	X	Ugentligt	Årlig
Hårdhed		Ugentligt	Årlig
Iltindhold		Ugentligt	Årlig
Ledningsevne		Ugentligt	Årlig
Chlorid indhold		Ugentligt	Årlig

Mindre værk med blødgjort spædevand (DF vejledning s. 71)

Måling	Driftsmåling		Kontrolmåling
	Kontinuert	Prøveudtagning	Eksternt lab
Ammoniak			Årligt
Jern			Årligt
Phosphat overskud		Ugentligt*	Årligt*
Alkalinitet		Ugentligt*	Årligt*
Iltbindingspotentiale		Ugentligt*	Årligt*
Sulfid		Månedligt	Årlig

* Afhænger af valgte vandbehandlingskoncept og de benyttede kemikalier

Mindre værk med blødgjort spædevand (DF vejledning s. 71)

I driftssættelse af nye anlæg

- Konstruktion af systemet således af det kan rengøres og udluftes
- Arbejdsprocedurerne kan udføres således at systemet ikke forurenes unødigt
- Procedure for rengøring, udluftning, skylning og cirkulering af procesvand skal være grundigt beskrevet, og der skal afsættes tid til denne proces
- Planlægning af vandpåfyldning, her tænkes specielt på, at det sikres, at der er tilstrækkelig mængde af behandlet vand til rådighed, både til påfyldning og til skylning
- Procedure for opfølgning på og registrering af det nye systems vandkvalitet. Vandkvaliteten bør følges ekstra tæt i denne i fase.

FORCE Technology tilbud i forbindelse med kontrol af vandkvalitet



- Vi giver en uvildig rådgivning uafhængig af, hvilke kemikalier der anvendes på anlægget
- Vi kan besøge anlægget og udføre målinger, der kun kan foretages direkte på anlægget
- Kan udføre analyser på udtaget vandprøver både direkte på anlægget og på udtaget vandprøver, der modtages på vores laboratorium
- Vores analyser bliver ledsaget af en vurdering af vandkvaliteten, og ved overskridelser vil der blive rådgivet om den bedste metode til genopretning af vandkvaliteten
- Den historiske udvikling i vandkvaliteten vil blive grafisk, således at der hurtigt kan skabes et overblik over udviklingen i vandkvaliteten

Overvågning af vandkvalitet = analyser af
spædevand og cirkulationsvand

Analyser af vandprøver



- Udtagning af vandprøver
- pH-værdi
- Ledningsevne måling
- Hårdhed
- Kiselsyre (silikat)

- Udtagning af vandprøver skal foretages, således at vandprøven ikke er forurennet.
- Udtagningsstudse skal gennemskylles grundigt inden vandprøven udtages. Alt udstyr, som bruges til analysen, skal skylles godt i prøvevandet inden prøven udtages.
- Hvis temperaturen af vandprøven, som ønskes analyseret, er højere end stuetemperatur, skal vandprøven afkøles inden analysen.
- Afkølingen foregår bedst ved montering af en prøvekøler på anlægget, men i nogle tilfælde kan kølingen også foretages ved luftkøling eller køling i vandbad.
- Hvis vandprøven afkøles i kontakt med atmosfærisk luft, skal man være opmærksom på optagelsen af kuldioxid fra luften, hvilket kan ændre pH-værdien og ledningsevnen af vandet. Afkøling i luft bør derfor være så kort som muligt.

pH-værdi

pH-værdi i cirkulationsvand og spædevand kan bestemmes med pH-meter eller indikatorpapir.



Ledningsevne

Saltindhold i spædevand og cirkulationsvand kan bestemmes med en ledningsevнемåler.



- **40 ml vand afmåles i en rysteflaske**
- **2 dråber sæbe tilsættes fra sæbeflaske med standard sæbeopløsning**
- **Rysteflasken rystes kraftigt.**
- **Dannes der et ca. 1 cm stabilt skumlag, som kan holde sig i ca. 3 minutter, regnes vandet for blødt, og hårdheden noteres til $< 0,5$ °dH**
- **Er vandet hårdt, kan hårdheden bestemmes tilnærmelsesvis ved at tilsætte yderligere dråber enkeltvis, indtil der dannes et blivende skum ved kraftig rystning.**
- **Udover de 2 første dråber, svarer 1 dråbe sæbe til ca. $0,2$ °dH.**

Udstyr til hårdhedsbestemmelse



Andre analyser

Hvis der er behov for andre analyser udført af driftspersonalet, kan det overvejes at indkøbe et bærbart spektrofotometer.

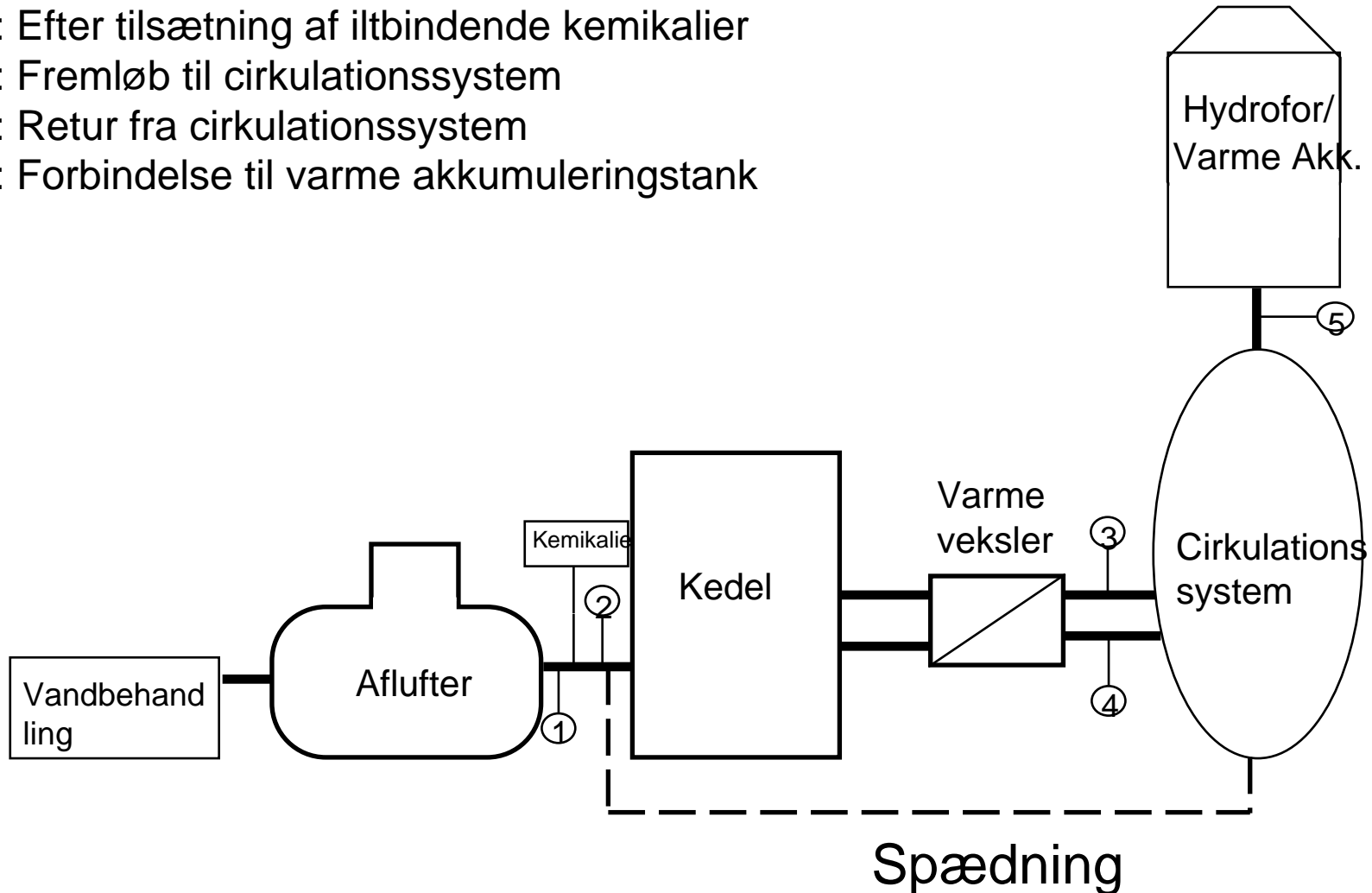


Måling af ilt i cirkulationsvand skal foretages direkte på anlægget – kan ikke udføres på en udtaget vandprøve. Måling udføres som en kontinuert måling.



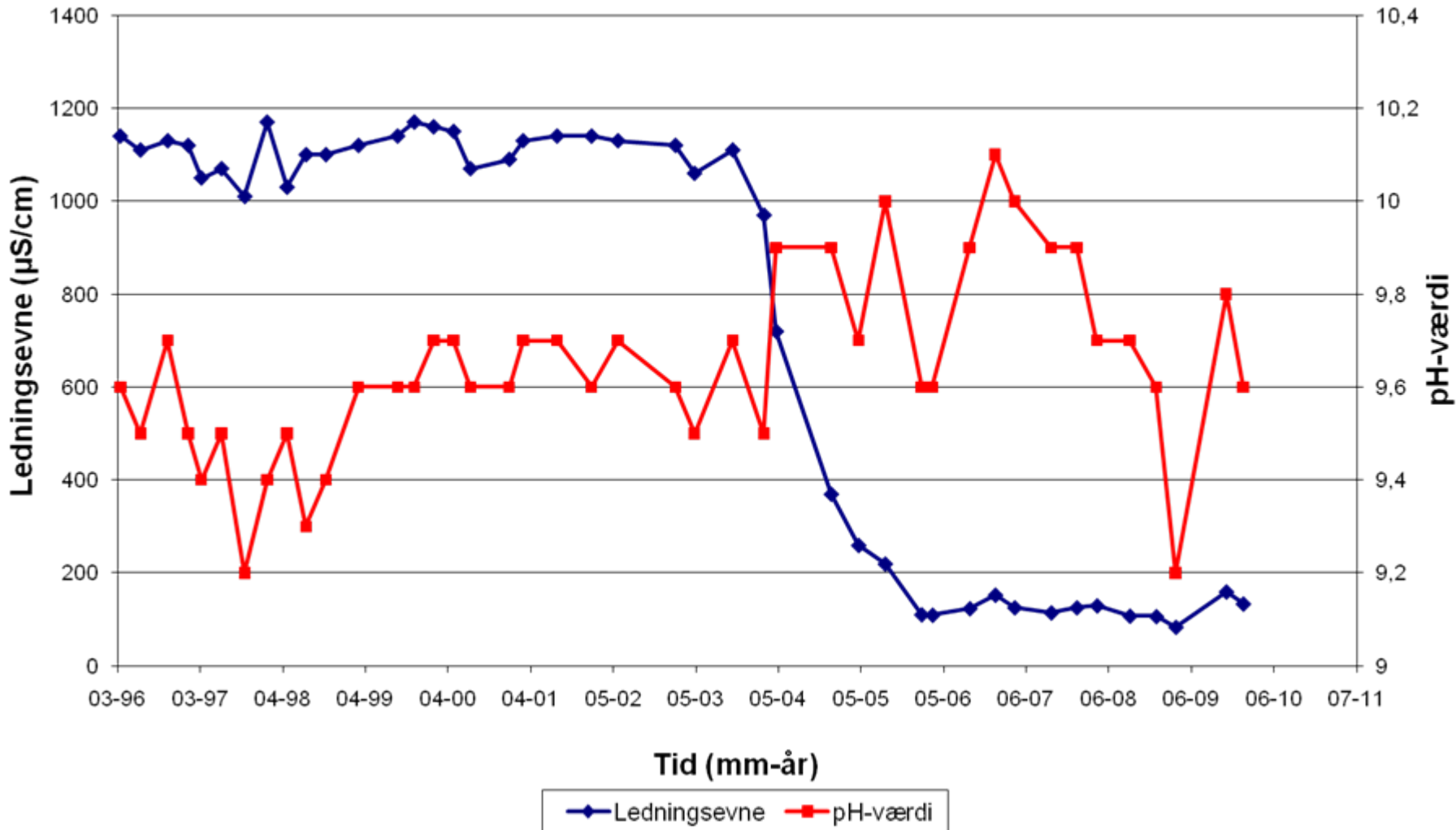
Iltmåling

- 1: Måling af ilt umiddelbar efter afluffer
- 2: Efter tilsætning af iltbindende kemikalier
- 3: Fremløb til cirkulationssystem
- 4: Retur fra cirkulationssystem
- 5: Forbindelse til varme akkumuleringstank



Grafisk visning af udvikling i vandkvalitet

Xxxxxx Fjernvarme



Xxxxxx fjernvarme

