

Einhaltung der Grenzwerte für die Säureleitfähigkeit nach VGB-Standard für Dampf- und Industriekraftwerke bei Konditionierung mit Polyaminen

Ein Erfahrungsbericht aus zwei Kraftwerken

Karsten Cramer, Johannes Münz und Christian Brief

Abstract

Compliance of the boundary value for the acid conductivity of VGB guideline for power plants using amine containing corrosion inhibitors – Experiences of two power plants

To avoid corrosion processes in water-steam-circles in power plants, various treatment chemicals are used. In the past few years water treatment with organic corrosion inhibitors was further developed and a lot of scientific studies were published and discussed. Recently the results of various investigations about the acid conductivity of boiler feedwater treated with amine containing products were presented. The results have always shown that the action level 1 limit for acid conductivity respectively degassed conductivity of $< 0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ for the boiler feedwater VGB-S-010-T-00;2011-12.DE guideline could not be met.

This led to a feeling of uncertainty by the operators of power plants regarding the use of organic water treatment chemicals. By using of the right film forming and alkalisizing amine products and their correct dosage it is possible to meet the VGB action level of $< 0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ acid conductivity. This is shown in two case studies of water-tube boilers with performances up to 240 t/h which operate with a pressure of approx. 100 bar and a temperature of 520 °C. Both steam generator plants have been treated with organic amine products for years and they have been running without any problems to fulfill the action level of $< 0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ acid conductivity.

Einleitung

Für den störungsfreien und wirtschaftlichen Betrieb von Kraftwerken spielt die einwandfreie Wasser- und Dampfqualität eine entscheidende Rolle. Bei unzureichender Dampfreinheit oder Verunreinigungen im Wasser-Dampf-Kreislauf kann es zu Ablagerungen oder zu Korrosionsprozessen in der Anlage kommen, welche massive Schäden hervorrufen können. Besonders sensible Anlagenteile sind hierbei der Kessel und die Turbine. Aber auch Kesselspeisewasserbehälter mit Entgaserdom und weit verzweigte Dampf- und Kondensatnetze bedürfen einer optimalen Wasserqualität, da es ansonsten zu Lochfraß durch Sauerstoffkorrosion oder Materialabtrag durch Säurekorrosion kommen kann. Schon bei dem Ausfall nur einer Anlagenkomponente muss mit kostenintensiven Reparaturmaßnahmen bis hin zum Ausfall der Produktion gerechnet werden.

Um Korrosionsprozesse an Anlagenteilen zu vermeiden, werden in der Praxis verschiedene wasserchemische Fahrweisen mit unterschiedlichen Konditionierungsverfahren angewendet: die alkalische, die neutrale und die Kombifahrweise. Dabei kommt eine Vielzahl von Korrektivchemikalien wie Ammoniak, Hydrazin, Natriumhydroxid, Trinatriumphosphat oder Sauerstoff zum Einsatz. Neben diesen Chemikalien werden seit einigen Jahren auch organische Konditionierungsmittel wie neutralisierende oder alkalisierende Amine, filmbildende Amine und alkalische Polycarboxylate eingesetzt. Als Problematik beim Einsatz organischer Konditionierungsmittel wird die Bildung von organischen Säuren und Kohlenstoffdioxid erwähnt: „Diese Zersetzungsprodukte erhöhen die Säureleitfähigkeit im gesamten Wasser-Dampf-Kreislauf. Zusätzlich wird das Eindringen von Verunreinigungen aus anderen Quellen möglicherweise maskiert“ [5].

Die Säureleitfähigkeit ist ein wichtiger Parameter für die Kontrolle der Wasser- und Dampfqualität und sollte daher kontinuier-

lich überwacht werden. Auf Fachveranstaltungen des VGB PowerTech wurden Ergebnisse zu Untersuchungen über den Einsatz von Aminen in Wasser-Dampf-Systemen präsentiert [2, 3, 4]. Dabei wurde darauf hingewiesen, dass bei der Verwendung organischer Konditionierungschemikalien der vorgegebene Grenzwert von $< 0,2 \mu\text{S}/\text{cm}$ für die Säureleitfähigkeit bzw. die entgaste Säureleitfähigkeit im Kesselspeisewasser und Dampf, bei salzfreier Fahrweise nach VGB-S-010-T-00;2011-12.DE nicht eingehalten werden kann.

Dies führte in der Vergangenheit zu Verunsicherungen bei den Betreibern von Kraftwerken bis hin zur Ablehnung dieser Fahrweise, da nicht zuverlässig geklärt werden konnte, was den Leitfähigkeitsanstieg verursacht hat bzw. eine Überwachung des Wasser-Dampf-Kreislaufes anhand der Leitfähigkeit nicht zuverlässig möglich sei. Seit einigen Jahren bieten verschiedene Hersteller Online-Messgeräte zur kontinuierlichen Analyse und Erfassung der entgasten Säureleitfähigkeit an. Die Installation dieser Analysegeräte ermöglicht es, bei einem Anstieg der Leitfähigkeit im Wasser-Dampf-System, zwischen gelöstem CO_2 und anderen Verunreinigungen als Ursache für den Anstieg zu unterscheiden. Im Folgenden wird die Überwachung der Grenzwerte für die Säureleitfähigkeit und der entgasten Säureleitfähigkeit durch den Einsatz entsprechender Online-Messtechnik bei der Amin-Fahrweise an zwei Praxisbeispielen verdeutlicht.

Grenzwerte für die Säureleitfähigkeit nach VGB Standard

Die Anforderungen der Wasser- und Dampfqualität werden durch die Richtlinie des VGB-Standard für „Speisewasser-, Kesselwasser- und Dampfqualität für Kraftwerke/Industriekraftwerke“ (VGB-S-010-T-00;2011-12.DE) und durch die Vorgaben der Turbinenhersteller, wie z. B. Siemens, ALSTOM und ABB, definiert.

Die geforderte Dampfreinheit soll den störungsfreien Betrieb der Anlage und den

Autoren

Dipl.-Ing. Karsten Cramer
Dipl.-Ing. Johannes Münz
Dipl.-Ing. Christian Brief
CWB Wasserbehandlung GmbH
Berlin/Deutschland

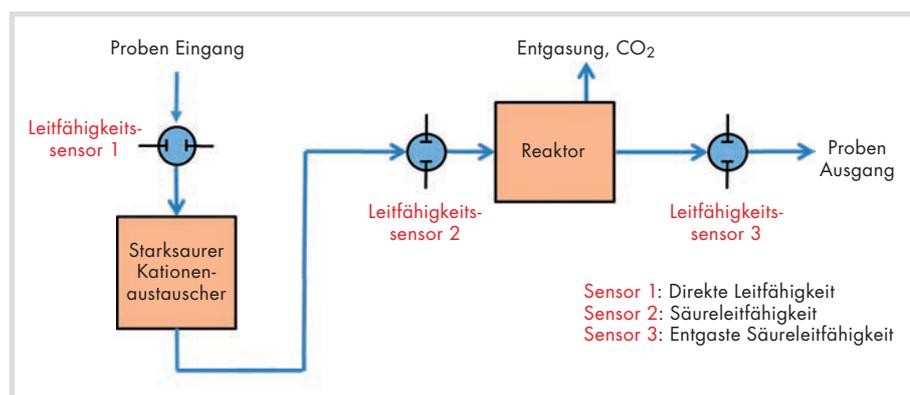


Bild 1. Schematische Darstellung der Messung der entgasten Säureleitfähigkeit.

Schutz der Turbine vor Korrosion und Belägen gewährleisten. Verunreinigungen im Dampf, wie zum Beispiel Eisen oder Kieselsäure, können zu Belägen auf der Turbine führen, welche zu erhöhten Betriebskosten führen und eine Reinigung der Turbine erforderlich machen.

Die Säureleitfähigkeit, als Indikator für die Dampfreinheit, soll daher im Dauerbetrieb der Kesselanlage bei $<0,2 \mu\text{S}/\text{cm}$ liegen [5]. Höhere Aktionswerte ($<0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$) können definiert werden, wenn die Zunahme der Säureleitfähigkeit auf Kohlendioxid (CO_2) zurückgeführt werden kann und organische Zersetzungsprodukte als Ursache ausgeschlossen werden können.

Beim Einsatz von organischen, aminhaltigen Konditionierungsmitteln ist es für den Kraftwerksbetreiber wichtig unterscheiden zu können, ob eine erhöhte Säureleitfähigkeit auf Zersetzungsprodukte oder lediglich auf im Wasser gelöstes Kohlendioxid zurückzuführen ist, welches im stark sauren Kationenaustauscher freigesetzt wurde.

Dazu gibt es seit einigen Jahren von verschiedenen Herstellern Online-Messgeräte zur kontinuierlichen Analyse der entgasten Säureleitfähigkeit. Die Funktionsweise eines solchen Messgerätes ist in Bild 1 schematisch dargestellt.

Die gekühlte Heißdampfprobe wird nach der Messung der direkten Leitfähigkeit am Sensor 1 über einen stark sauren Kationenaustauscher geführt. Danach wird am Sensor 2 die Säureleitfähigkeit gemessen. Anschließend wird die Probe in einen Reaktor geführt, wo gelöstes CO_2 und andere Gase aus dem Wasser ausgetrieben werden. Am Sensor 3 wird schließlich die entgaste Säureleitfähigkeit gemessen. Die Geräte der verschiedenen Hersteller unterscheiden sich hinsichtlich der Methode, wie die gelösten Gase in dem Reaktor aus der Probe entfernt werden. Bei dem in Fallbeispiel 1 installierten Messgerät wird die Probe gemäß ASTM-Norm (D4519-94) thermisch entgast und somit CO_2 aus dem Wasser entfernt. Bei dem Gerät in Fallbeispiel 2 wird das in der Probe enthaltene CO_2 durch das Anlegen eines Unterdrucks bei Umgebungstemperatur aus der Probe entfernt.

Durch das Austreiben des CO_2 aus der Probe wird der Beitrag der Kohlensäure zur Leitfähigkeit separiert. Dies ermöglicht den Kraftwerksbetreibern, bei einem Anstieg der Leitfähigkeit im Dampf, zwischen dem Eintrag von Gasen oder anderen Verunreinigungen, wie zum Beispiel Fetten, Ölen und organischen Zersetzungsprodukten, unterscheiden zu können.

Anwendungsbeispiele

In den beiden folgenden Fallbeispielen wird verdeutlicht, dass alle geforderten Grenzwerte für die Wasser- und Dampfqualität nach VGB Standard VGB-S-010-T-00; 2011-12.DE, bei Einsatz aminhaltiger Konditionierungsmittel, eingehalten werden können.

Fallbeispiel 1

Beim ersten Fallbeispiel handelt es sich um ein Industriekraftwerk mit insgesamt vier Hochdruckkesseln, fünf installierten Turbinen und mehreren nachgeschalteten Kesselanlagen, welche für Produktionsprozesse mit Dampf aus dem Kraftwerk versorgt werden. Die Kessel verfügen über eine Dampfleistung von zweimal 750 t/h bei einem Druck von ca. 100 bar und 520 °C Temperatur des überhitzten Dampfes.

Darüber hinaus gibt es zwei Besicherungsdampfzeuger mit einer Dampfleistung von jeweils 240 t/h, bei einem Druck von ca. 100 bar und 520 °C Temperatur des überhitzten Dampfes.

Die Gesamtleistung der Turbinen beträgt 360 MW_{el} . Des Weiteren werden 66 MW_{therm} thermische Leistung als Fernwärme auf dem Betriebsgelände und an die angrenzende Kommune ausgekoppelt.

Die Gewinnung des vollentsalzten Kesselspeisewassers erfolgt über eine VE-Anlage mit nachgeschaltetem Mischbettfilter und katalytischer Entgasung. Die Leitfähigkeit des Zusatzwassers liegt bei ca. $0,06 \mu\text{S}/\text{cm}$. Die Kesselanlage wird seit mehreren Jahren mit dem organischen Korrosionsinhibitor FINEAMIN in Kombination mit Ammoniak konditioniert. Dabei handelt es sich um eine Kombination aus Polyaminen und alkalischen Polycarboxylaten. Die Steue-



FINEAMIN®

The FINEST way of water treatment!

FINEAMIN® – der Inhibitor zur Wasserbehandlung gegen Korrosionen und Ablagerungen in Ihren Systemen

FINEAMIN® ist effektiv und wirksam und schont die Umwelt

Kundenservice: schnelle und kompetente Betreuung vor Ort

Ihr Partner in der Wasserchemie



CWB Wasserbehandlung GmbH
 Glienicker Weg 95 | D - 12489 Berlin
 Tel.: +49 (0)30 67 89-37 51
 Fax: +49 (0)30 67 89-38 21
 info @cwb-berlin.de
 www.fineamin.de



h2o facilities sa
 8 av. Grandes Communes
 CH - 1213 Petit Lancy | Switzerland
 Tel.: +41 22 879 95 00
 Fax: +41 22 879 95 09
 info @h2o-f.ch
 www.fineamin.com

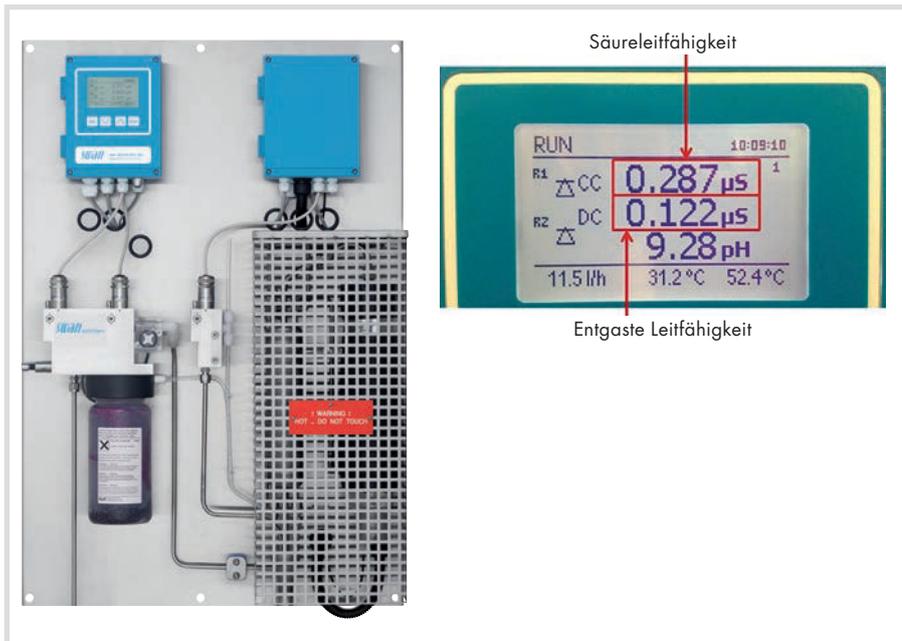


Bild 2. Messgerät für die entgaste Säureleitfähigkeit.

Die Dosierung erfolgt in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Leitfähigkeit im Kesselspeisewasser und dem Kesselinhaltswasser. Die Dosiermenge liegt bei

5 bis 20 ppm, um die pH-Werte im System einzustellen.

Neben den alkalisierenden Inhaltsstoffen sind im Konditionierungsmittel auch ober-

flächenaktive Polyamine enthalten, um speziell im „early condensate“ und im weit verzweigten Dampf- und Kondensatnetz der Anlage einen verbesserten Korrosionsschutz zu erreichen.

Zur Überwachung der Dampfreinheit für den Turbinenbetrieb wurden im Sommer 2013 im Heißdampf der beiden Hochdruckkessel Messgeräte zur Ermittlung der entgasen Säureleitfähigkeit installiert (Bild 2).

In Bild 3 sind die Ergebnisse der Messung über einen Zeitraum von einem Monat dargestellt. Die Säureleitfähigkeit (blau) bewegte sich während des gesamten Untersuchungszeitraumes zwischen 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und 0,35 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die entgaste Säureleitfähigkeit (rot) lag zwischen 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ – <0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Der pH-Wert (grün) wurde konstant zwischen 9,3 und 9,4 gefahren.

Es ist zu erkennen, dass der Grenzwert von <0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ für die entgaste Säureleitfähigkeit und die geforderten <0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ für die Säureleitfähigkeit nach VGB Richtlinie über den gesamten Zeitraum hinweg eingehalten wurde.

Fallbeispiel 2

Das zweite Beispiel ist ein Biomasseheizkraftwerk, welches ebenfalls seit mehreren Jahren mit dem aminhaltigen Korrosionsinhibitor FINEAMIN konditioniert wird. Die Steuerung der Dosierung geschieht in Abhängigkeit des pH-Wertes im Kesselwasser. Auch hier liegt die Dosiermenge zwischen 5 und 20 ppm.

Die Anlage besteht aus einem Hochdruckkessel mit einer Dampfleistung von 48 t/h bei 65 bar Druck und 450 °C des überhitzten Dampfes. Die nachgeschaltete Turbine hat eine Leistung von 12,6 MW_{e1} und es werden 66 MW_{therm} thermische Leistung für die Fernwärme für die angrenzende Stadt bereitgestellt.

Zur Überwachung der Dampfreinheit für den Turbinenbetrieb wurde auch in diesem Kraftwerk im Jahr 2013 ein Messgerät für die entgaste Säureleitfähigkeit im Heißdampf installiert.

Wie aus den in Bild 4 dargestellten Ergebnissen zu erkennen ist, lag die Säureleitfähigkeit des Heißdampfes im Untersuchungszeitraum zwischen 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und die entgaste Säureleitfähigkeit zwischen 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und <0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Der pH-Wert wurde zwischen 9,2 und 9,3 gehalten.

Auch hier ist zu erkennen, dass die geforderten Grenzwerte für die Leitfähigkeiten eingehalten wurden. Die Messgeräte sind bei beiden Anlagen fest installiert und bisher gab es im Dauerbetrieb keinerlei Probleme, die Grenzwerte einzuhalten.

Zusammenfassung

Die vorgestellten Online-Messgeräte bieten den Kraftwerksbetreibern die Möglichkeit zu einer sicheren Überwachung

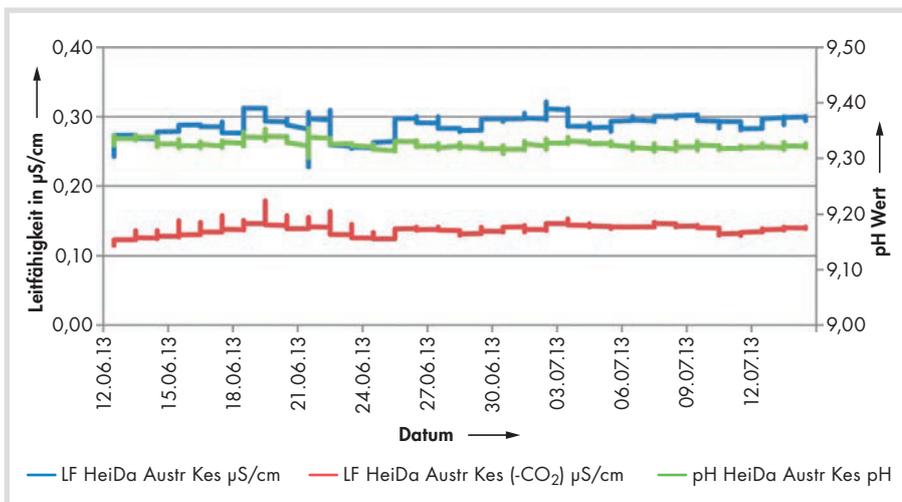


Bild 3. Leitfähigkeit und pH-Wert Heißdampf.

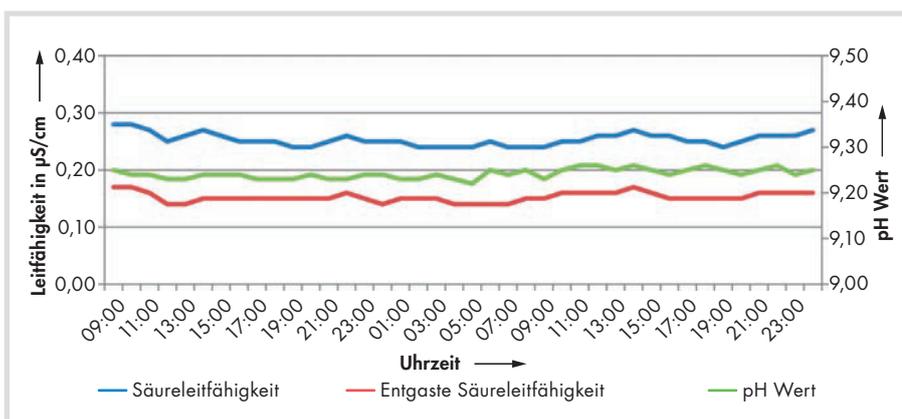


Bild 4. Leitfähigkeit und pH-Wert.

des gesamten Wasser-Dampf-Kreislaufes. Die kontinuierliche Messung der entgasten Säureleitfähigkeit gibt den Kraftwerksbetreibern die Möglichkeit zu unterscheiden, ob Leitfähigkeitserhöhungen lediglich auf den CO₂-Anteil in der Probe zurückzuführen sind oder andere Verunreinigungen im System vorhanden sind. Somit ist die Säureleitfähigkeit weiterhin eine wichtige Überwachungsgröße für das Eindringen von Verunreinigungen zum Beispiel aus der Produktion oder aus anderen Quellen. Eine zuverlässige Onlineüberwachung des Wasser-Dampf-Kreislaufes ist somit, wie beim Einsatz herkömmlicher Konditionierungsmittel, auch beim Einsatz von Aminprodukten möglich.

Die Ergebnisse aus beiden Fallbeispielen haben gezeigt, dass auch bei der Verwendung von organischen Korrosionsschutzmitteln für die Wasser- und Dampfkondi-

tionierung der vorgegebene Grenzwert von <0,2 µS/cm für die entgaste Säureleitfähigkeit im Dampf für den Turbinenbetrieb, bei salzfreier Fahrweise, nach VGB Standard VGB-S-010-T-00;2011-12.DE eingehalten werden kann. Voraussetzung dafür ist neben der genauen Überwachung und Einstellung der Dosiermenge auch die Produktkombination von Polyaminen und Polycarboxylaten entsprechend der anlagenspezifischen Rahmenbedingungen. Dies kann sich je nach Wasseraufbereitung, Qualität des Zusatzwassers und Bauweise der Kesselanlage deutlich unterscheiden und muss in Absprache mit dem Lieferanten definiert werden.

Literatur

[1] Münz, J., et al.: Einhaltung der Grenzwerte für die Säureleitfähigkeit nach VGB Richt-

linie für Dampf- und Industriekraftwerke bei Aminfahrweise, VGB-Konferenz „Chemie im Kraftwerk“, Leipzig,2013

[2] Hater, W.: Betrachtungen zur Leitfähigkeit und zum pH-Wert im Wasser/Dampf-Kreislauf bei Verwendung von organischen Aminen, Zittauer Kraftwerkschemisches Kolloquium, 2013

[3] Hillig, P., et al.: Erfahrungen beim Einsatz von filmbildenden Aminen zur Stillstandskonservierung im Heizkraftwerk Cottbus, VGB-Konferenz „Chemie im Kraftwerk“, Leipzig, 2013

[4] Wagner, R.: Konservierung von Kesselanlagen und Turbinen mit dem grenzflächenaktiven Stoff Octadecylamin (ODA), VGB-Konferenz „Chemie im Kraftwerk“, Leipzig, 2013

[5] VGB PowerTech, VGB-S-010-T-00;2011-12.DE: VGB-Standard Speisewasser-, Kesselwasser- und Dampfqualität für Kraftwerke/Industriekraftwerke“.

Interesse an repräsentativen Sonderdrucken Ihrer Beiträge?

Das werbewirksame Medium, gedruckt oder digital.



- Sie profitieren vom Image unserer international anerkannten Fachzeitschrift für alle Bereiche der Strom- und Wärmeerzeugung.
- Sonderdrucke werden individuell nach Ihren Angaben gestaltet.
- Ihr Logo und Ihre Kontaktdaten erhöhen die Werbewirksamkeit.

Nehmen Sie mit uns Kontakt auf, wir unterbreiten Ihnen gerne ein unverbindliches Angebot: Rita Maria Wilke, Telefon: +49 201 8128-300
Telefax: +49 201 8128-302, E-Mail: pt@vgb.org

