

STOOMKETELREINIGING: VERWIJDEREN VAN EEN MAGNETIETLAAG

De stoomketel van een energiecentrale is vervaardigd uit constructie staal en het oppervlak van de waterzijde van de stoomketel dient verschoond te blijven van ongewenste afzettingen.

Afzettingen bevatten een lagere thermische conductiviteit dan het staal en verhogen daarmee de noodzaak voor het verhogen van de temperatuur aan de stookzijde. Er zal dus meer brandstof nodig zijn om de stoom te genereren. De efficiëntie van de warmteoverdracht (verhouding verbruik van brandstof voor het genereren van stoom) neemt dus af.

Stoom heeft de zeer belangrijke eigenschap om bij bepaalde hoge temperaturen met het ijzer ion, van het staal van de ketelwand aan de waterzijde, te reageren tot een uniforme ijzeroxide (Fe_3O_4), bekend onder de naam magnetiet. In een reducerend milieu, waarbij het water als oxidator functioneert, zal bij een temperatuur van meer dan $100^{\circ}C$ de electrochemische reactie plaatsvinden en wordt de magnetiet laag gevormd. Deze magnetiet laag is een typische zwarte en uiterst dunne hechte film, waardoor het staal oppervlak wordt gepassiveerd en dus beschermd tegen corrosie. De magnetietlaag is dan ook een gewenste afzetting in een stoomketel en in een ideale situatie zou de waterzijde van een boiler alleen deze dunne magnetiet film moeten bevatten. Middels een ketelwaterbehandelingsprogramma

wordt dit ook vaak bewerkstelligd. Echter, de gevormde magnetiet kan na jaren verouderen, poreus worden of zelfs enigszins loslaten, waardoor er kans bestaat op plaatselijk te dikke afzettingen zodat er geen sprake meer is van een dunne hechte film. Naast het feit dat de warmte overdracht hierdoor negatief wordt beïnvloed, kunnen dergelijke onregelmatigheden ook een bron van hechting vormen voor andere ongewenste zoutafzettingen zoals calciumcarbonaat. Wanneer de efficiëntie van de stoomproductie van de ketel te laag geworden is of wanneer er zelfs kans bestaat op verstoppingen en lekkages wordt er vaak besloten de waterzijde van de stoomketel chemisch te reinigen.

Vooraf aan een chemische reiniging wordt er een onderzoek uitgevoerd. Dit gebeurt in de regel door op die plaats van de ketelpijpen waar de meeste afzetting te verwachten is, een aantal pijpen ertussenuit te zagen. Naast een uitgebreid metallurgisch onderzoek kunnen de pijpstukken met de afzetting gebruikt worden om een proefreiniging op uit te voeren. Het doel van een dergelijke proef is het opstellen van de juiste reinigingsprocedure. Allereerst is het van belang dat de samenstelling en de hoeveelheid afzetting bekend is, want alleen dan kan de juiste chemisch reinigen procedure worden opgesteld.

In december van 2005 heeft Vecom Industrial Services bij EPZ NV te Borssele de verdampers van de kolencentrale succesvol chemisch gereinigd. Voorafgaand aan de reiniging is er een laboratoriumonderzoek uitgevoerd zodat de methode en de benodigde



reinigingsmiddelen konden worden bepaald.

De chemische reiniging is uitgevoerd volgens de klassieke methode: ontvetten, beitsen met een mengsel van fluorwaterstofzuur en zoutzuur, passiveren met ammoniumcitraat en een oxidator.

Tijdens de zuurfase, die wordt uitgevoerd door circulatie van een warme geïnhibiteerde zoutzuur/fluorwaterstofzuur oplossing, reageert de magnetiet (ijzeroxide) met het aanwezige zuur. Hierdoor zal de ijzerconcentratie in de reinigingsvloeistof dus toenemen en omdat men alleen de afzetting wil oplossen en het blanke staal wil beschermen tegen de corrosieve werking van zuren, worden er aan de zuuroplossing zogenoemde inhibitoren (beitsremmers) toegevoegd. Een inhibitor zal de corrosiesnelheid verlagen tot een waarde lager dan 50 mpy. Het gehalte aan ijzer in de reinigingsvloeistof is dus een parameter die continu bepaald wordt en uiteindelijk een beeld geeft van het verloop van de reiniging. Wanneer de



Magnetiet aanslag voor reiniging
Rechtsboven: de magnetiet aanslag is verwijderd

ijzerconcentratie stabiel blijft zal dus alle magnetiet zijn opgelost en is de zuurfase compleet (zie grafiek 1).

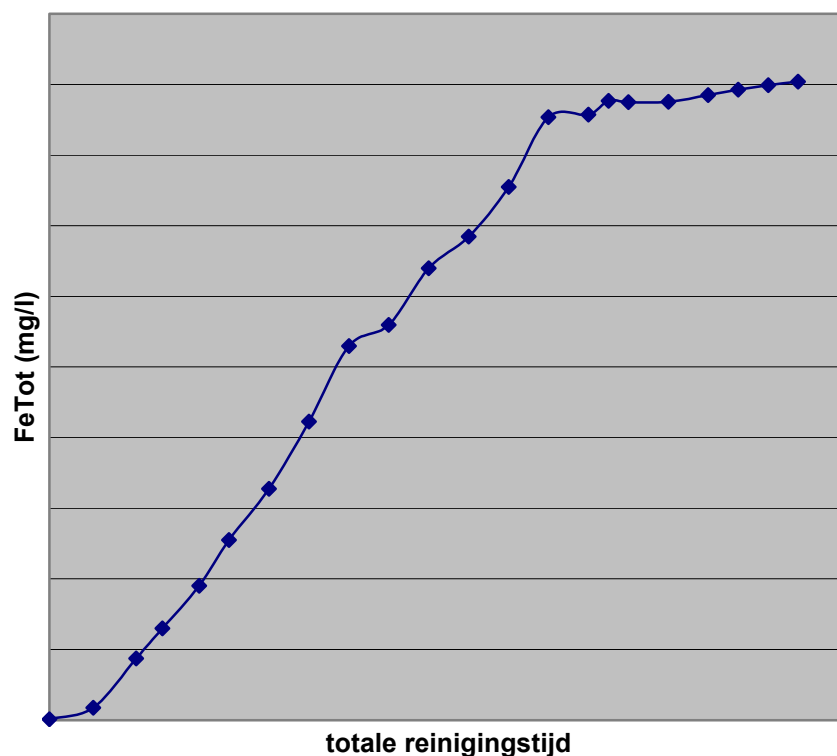
Na de zuurfase zal het staal oppervlak zeer reactief zijn en wordt er door vocht en zuurstof vliegroeest gevormd. De laatste fase van de ketelreiniging bestaat dan ook uit het verwijderen van deze vliegroeest en het aanbrengen van een passieve ijzeroxide film.

Er wordt gestart met een warme citroenzuur oplossing waarmee de vliegroeest wordt verwijderd.

Vervolgens wordt het citroenzuur geneutraliseerd met ammonia tot een alkalische pH tot ammoniumcitraat.

Normaliter zou het opgelost ijzer dan precipiteren als hydroxide, maar door het sterke complexerende vermogen van het ammoniumcitraat blijft ijzer in oplossing. Aan deze ammoniumcitraat wordt een sterke oxidator toegevoegd waardoor ferro ionen kunnen oxideren en dus metallisch ijzer omzetten in een uniforme ferri staat. Dit resulteert in een passieve, hechte, dunne passieve ijzeroxide film (zogenoemde gamma Fe_2O_3). Deze passieve film vormt een uitstekende basis voor het aansluitende ketelwaterbehandelingsprogramma.

Grafiek: Typisch verloop van het totaal ijzer gedurende chemisch reinigen.



Standaard opstelling bij het chemisch reinigen van een stoomketel

Auteur: T. van Os (Hoofd Laboratorium)
Reacties en/of vragen: e-mail: tb@vecom.nl of
telefoon: +31 (0)10-5930299