



Analisi dell'ossigeno disciolto nelle centrali elettriche

Introduzione

L'ossigeno disciolto è una delle principali cause di corrosione nei cicli del vapore delle centrali elettriche e la sua incidenza dipende da una serie di parametri chimici e di progettazione che riguardano, tra l'altro, il tipo di funzionamento basato su cicli a breve o lunga durata, l'impiego di caldaie a cicli aperti o a corpo cilindrico, il trattamento riducente (AVT) o con fosfati e le pressioni operative. Questo report applicativo descrive i principali punti di misura dell'ossigeno disciolto insieme ai diversi metodi di trattamento chimico nei cicli dell'acqua.

Chimica dell'acqua e ossigeno disciolto

Come raccomandato da organizzazioni come la VGB (associazione tecnica europea per la produzione di energia e vapore) e l'EPRI (istituto statunitense di ricerca sull'energia elettrica), la misura delle concentrazioni di ossigeno deve essere svolta insieme alla purezza e al pH dell'acqua. Un elevato grado di purezza permette l'aumento delle concentrazioni di ossigeno e diminuisce il livello di pH, il che assicura una migliore protezione dei tubi di acciaio. Questo risultato dipende dall'ossidazione dello strato protettivo di magnetite che si trasforma in ematite. L'ematite mostra una solubilità inferiore con una struttura cristallina molto più fine che è in grado di sigillare la struttura porosa della magnetite.

Se non è possibile ottenere una maggiore purezza dell'acqua, la protezione deve necessariamente basarsi su un pH più elevato a basse concentrazioni di ossigeno. Tuttavia, è possibile raggiungere una concentrazione di ossigeno molto bassa solo mediante l'aggiunta di forti agenti riducenti (sequestratori di ossigeno), una scelta che deve essere considerata con attenzione.

A seconda del tipo di trattamento chimico dell'acqua utilizzato nella centrale, l'ossigeno deve essere mantenuto a basse concentrazioni (AVT) o all'interno di un intervallo specifico (OT).

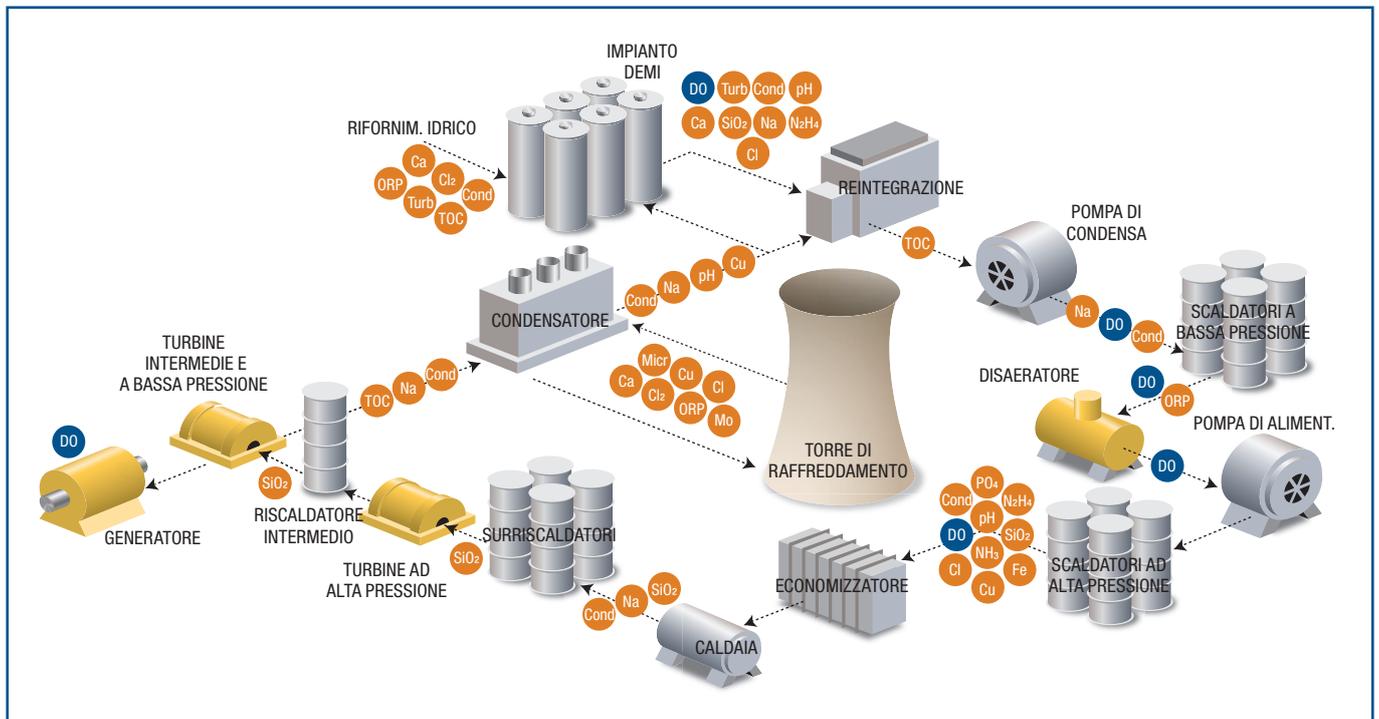
Impianti che utilizzano il trattamento OT presentano di solito concentrazioni di ossigeno nell'acqua di alimentazione delle caldaie comprese tra 50 e 200 ppb: pertanto è utile scegliere strumenti di misura dell'ossigeno che assicurino una minore frequenza di manutenzione. La nuova tecnologia basata su sensori di ossigeno a luminescenza (LDO) soddisfa in pieno tale requisito garantendo fino a un anno di funzionamento continuo senza manutenzione.

Per contro, le centrali elettriche che utilizzano il metodo AVT (all volatile treatment) di trattamento chimico dell'acqua con cicli di vapore ad alta pressione presentano, di norma, concentrazioni di ossigeno disciolto inferiori a 5 ppb e concentrazioni di condensato inferiori a 20 ppb.

Pertanto, gli strumenti di misura dell'ossigeno devono essere estremamente sensibili. In questo scenario, benché i sensori di tipo LDO possano essere utilizzati in molti casi, i sensori elettrochimici restano comunque la soluzione quando le concentrazioni di ossigeno sono inferiori a 1 ppb.

I metodi di trattamento chimico dell'acqua e relativi acronimi:

- ▶ **AVT:** metodo di condizionamento in cui vengono aggiunti solo agenti alcalinizzanti volatili nell'acqua di alimentazione.
- ▶ **AVT(R):** si raccomanda l'aggiunta di agenti riducenti per le unità realizzate in leghe di rame.
- ▶ **AVT(O):** condizioni ossidanti (ossigeno residuo presente). Metodo utilizzabile solo nelle unità realizzate esclusivamente in ferro.
- ▶ **OT:** metodo di condizionamento in cui vengono aggiunti agenti alcalinizzanti e ossigeno nell'acqua di alimentazione. Il metodo è indicato solo per le unità realizzate esclusivamente in ferro e con un'elevata purezza dell'acqua di alimentazione.



Punti di misura dell'ossigeno disciolto

L'analisi continua dell'ossigeno disciolto viene normalmente eseguita nell'acqua di alimentazione della caldaia, nel punto di uscita del disaeratore e in corrispondenza dello scarico della condensa.



Sensori di ossigeno montati su un pannello nel ciclo acqua-vapore

Misura dell'ossigeno disciolto nel sistema di raffreddamento dello statore del generatore.

Il trattamento chimico dell'acqua nel processo di raffreddamento dello statore è diverso rispetto a quello nel ciclo principale dell'acqua, poiché la causa più frequente di problemi nei sistemi di raffreddamento degli statori non è rappresentata dalla corrosione in sé ma dall'accumulo di depositi in zone critiche.

L'ossigeno disciolto e il pH richiedono metodi di trattamento dell'acqua diversi, che producono effetti diversi sulla generazione e il rilascio di ossido di rame.

Basse conc. di ossigeno (<10 ppb) e pH neutro	Elevate conc. di ossigeno (>2000 ppb) e pH neutro
Basse conc. di ossigeno (<10 ppb) e pH alcalino (8-9)	Elevate conc. di ossigeno (>2000 ppb) e pH alcalino (8-9)

Solo tre delle quattro possibili opzioni per il trattamento dell'acqua di raffreddamento dello statore sono praticabili. (M&M Engineering)

Quattro opzioni per il trattamento dell'acqua di raffreddamento dello statore:

- ▶ **Bassa concentrazione di ossigeno, opzione con pH neutro.**
Questo tipo di trattamento è utilizzato in circa il 50 % dei sistemi di raffreddamento dello statore. I tubi di rame sono protetti da un sottile strato di ossido rameoso passivo.
- ▶ **Bassa concentrazione di ossigeno, opzione con pH più elevato.**
L'aumento del valore del pH a 8-9 riduce notevolmente la reazione corrosiva durante le transizioni dell'ossigeno.
- ▶ **Elevata concentrazione di ossigeno, opzione con pH neutro.**
L'obiettivo è quello di mantenere sempre un livello elevato di ossigeno disciolto nell'acqua di raffreddamento. Si stima che il 40 % dei sistemi di raffreddamento ad acqua dello statore utilizzino questi parametri. Con questo metodo, sul rame si forma il CuO che aderisce saldamente alla superficie e crea uno strato passivo sul metallo. Questo strato è generalmente più spesso rispetto al Cu₂O che si forma in condizioni di basse concentrazioni di ossigeno.
- ▶ **Elevata concentrazione di ossigeno, opzione con pH elevato.**
Sistema non consigliato in quanto aumenta la probabilità di corrosione.

Installazione tipica



Pannello di campionamento ORBISPHERE

Nella figura sopra è raffigurato un pannello ORBISPHERE standard. Il campione entra nella parte centrale della camera di flusso attraverso una valvola a tre vie che consente di interrompere il flusso di campionamento e di eseguire il purging della linea di alimentazione. Tutte le linee sono collegate tramite raccordi Swagelok® per evitare il rischio di ingresso dell'aria. Dopo la camera di flusso viene inserito un flussometro con valvola di regolazione. I motivi di questa configurazione sono molteplici:

- ▶ Se il campione d'acqua contiene un altro gas disciolto in concentrazione elevata, come nel caso dell'idrogeno (H_2) nell'acqua di raffreddamento del reattore ad acqua pressurizzata (PWR, Pressurised Water Reactor), tale configurazione consente di mantenere la pressione nel campione e di evitare la degassificazione prima di eseguire la misura.
- ▶ Inoltre, permette di evitare il rischio di contaminazione dell'aria che può essere causato dall'invecchiamento del flussometro e dall'usura della guarnizione della valvola di regolazione.

È necessario che il sensore sia montato verticalmente sopra la valvola di alimentazione e la camera di flusso, come nella figura. Così facendo, le eventuali bolle di gas che entrano nella camera superano rapidamente il sensore e fuoriescono dalla porta d'uscita.

È importante prestare attenzione alla struttura del sistema di campionamento per evitare di incorrere nei problemi più comuni. Un tipico esempio di problema che può verificarsi nel processo di campionamento consiste nel disallineamento tra l'analizzatore online e il dispositivo portatile.

Nella maggior parte dei casi, il problema dipende da una perdita sulla linea di campionamento che "alimenta" le linee con dosi continue di ossigeno. Di norma, si assiste a una diminuzione dei valori misurati di ossigeno quando aumenta il flusso di campionamento.

Calibrazione e convalida dei dispositivi di misura dell'ossigeno online

I moderni dispositivi portatili, come l'analizzatore di ossigeno ORBISPHERE 3100, possono essere utilizzati come strumenti di calibrazione o convalida online. Il dispositivo viene innanzitutto calibrato in base a uno standard tracciabile in laboratorio e poi utilizzato come strumento di riferimento mobile in tutta la centrale. Poiché gli analizzatori online sono dotati di funzioni di calibrazione diretta, saranno sufficienti pochi secondi per eseguire la calibrazione con l'unità portatile collegata nello stesso punto di campionamento. In questo modo, è possibile garantire la tracciabilità e il collegamento a standard ufficiali esterni.

La tecnologia LDO per la misura dell'ossigeno disciolto presenta il vantaggio di una maggiore stabilità a lungo termine, anche quando lo strumento si trova in modalità di stand-by. Anche dopo settimane o mesi di non utilizzo, le proprietà metrologiche di questo strumento di riferimento restano inalterate.

L'analizzatore di ossigeno portatile ORBISPHERE 3655, con sensore elettrochimico, è invece lo strumento adatto in caso di livelli inferiori a 2 ppb, con un segnale residuo minimo fino a 0,1 ppb.



Analizzatori di ossigeno portatili ORBISPHERE 3100 e 3655

La soluzione di HACH LANGE: il sensore ORBISPHERE K1100

Una calibrazione all'anno

I sensori elettrochimici tradizionali presentano una deriva significativa già dopo pochi mesi di utilizzo: ciò comporta la necessità di una ricalibrazione periodica e un notevole impegno da parte degli operatori. Grazie alla tecnologia a luminescenza, il sensore ORBISPHERE K1100 è progettato per garantire una deriva minima, il che lo rende il sensore più stabile e con l'intervallo di calibrazione più lungo rispetto ad altri prodotti simili.

Senza membrane = 2 minuti di manutenzione

Poiché non richiede la sostituzione di membrane, il rabbocco dell'elettrolita né l'impiego di sostanze chimiche pericolose, il sensore K1100 elimina quasi completamente la necessità di manutenzione riducendo il tempo degli interventi a soli due minuti all'anno.

Basso costo di retrofit

Il sensore K1100 è compatibile con le camere di flusso ORBISPHERE da 28 mm che venivano precedentemente utilizzate con i sensori elettrochimici: ciò garantisce un perfetto retrofit in quanto non è necessario apportare alcuna modifica tecnica per saldare, aggiungere e testare i nuovi collegamenti.

Affidabilità superiore

La tecnologia LDO non prevede tempi di condizionamento, il che rappresenta un notevole vantaggio per gli impianti con picchi di carico che richiedono tempi di risposta rapidi da tutti gli strumenti. La possibilità di configurare la frequenza di misura consente di allungare sensibilmente l'intervallo di tempo tra una calibrazione e l'altra.



Sensore di ossigeno online ORBISPHERE K1100 e controller ORBISPHERE 410

Riferimenti

- [1] Dooley, R. B. Power Plant Chemistry 2002, 4(6), 320.
- [2] David G. Daniels, Forgotten water: Stator cooling water chemistry, M&M Engineering, Power, Dic 15, 2007.
- [3] Dunand, F. et al.; LDO sensor to monitor power plant water and team cycles – PPChem 2006, 8(10).
- [4] Optische Sauerstoffmessung in Kraftwerken, VGB Powertech, p119-124, 9, 2012



Garanzia di funzionamento con i contratti di assistenza

Le centrali elettriche operative 24 ore su 24, 7 giorni su 7, e quelle attive per soddisfare i picchi di domanda, condividono le stesse sfide per il monitoraggio della qualità dell'acqua nel ciclo del vapore e delle acque reflue.

L'assistenza HACH LANGE ti fornisce servizi di manutenzione e il supporto tecnico necessario per garantire il corretto funzionamento dell'impianto e risultati affidabili.

HACH LANGE propone contratti di assistenza flessibili in grado di soddisfare ogni esigenza, con la possibilità di estendere la garanzia fino a 5 anni!