



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



Rapport

R50 :1991

Värmepump Motala Väster
Korrosionsuppföljning

Jaak Berendson

V-HUSETS BIBLIOTEK, LTH



15000

400135557

Byggforskningsrådet

R50:1991

VÄRMEPUMP MOTALA VÄSTER

Korrosionsuppföljning

Jaak Berendson

Denna rapport hänför sig till projektanslag 870832-7 från Statens råd för byggnadsforskning till Institutionen för teknisk elektrokemi och korrosionslära, KTH, Stockholm.

REFERAT

Korrosionsuppföljning av värmepumpen Motala Väster, VP 11, hos MSK i Motala, har gjorts sedan dess återstart i februari 1988.

Efter det att man bytte till titantuber i förångaren installerades ett elektrolytiskt katodiskt skydd för att korrosionsskydda stålkomponenterna i maskinhallen och i ventilbrunnen.

Efter vissa initialstörningar fungerar det katodiska skyddet nu tillfredsställande. Man får dock räkna med byte av referenselektroder efter vissa tidsintervall.

Brinens pH och alkalitet sjunker långsamt och bör hållas under kontroll. Kompensation kan göras genom förnyad tillsats av borax. Den klor som bildas vid anoderna reagerar med brinens färgämne, Rhodamine B, som efter en tid avfärgas helt och då får ersättas med nytt. Den positiva följden av detta synes vara att man ej behöver befara någon ytklorering av polyetenmaterialet i kollektor-slangarna, PEH. Det återstår dock att klarlägga om de ackumulerade sönderfallsprodukterna av Rhodamine B kan utgöra en risk för plastmaterialet.

På grundval av vunna erfarenheter ges några rekommendationer om fortsatta insatser för att framdeles kontrollera korrosions-situationen i värmepumpen.

I Byggnadsforskningsrådets rapportserie redovisar forskaren sitt anslagsprojekt. Publiceringen innebär inte att rådet tagit ställning till åsikter, slutsatser och resultat.

Denna skrift är tryckt på miljövänligt, oblekt papper.

R50:1991

ISBN 91-540-5374-9

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

gotab 94365, Stockholm 1991

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

Sammanfattning	4
1 Inledning	6
2 Katodiskt skydd av stålkomponenter i brinekretsen	8
2.1 Potentialmätningar	8
2.2 Elektroder	10
2.3 Elektrokemiska reaktioner	10
3 Brineanalyser	13
3.1 pH-värde och alkalitet	13
3.2 Kloranalyser	14
3.3 Övriga brineanalyser	15
4 Kontroll av PEH-materialet	16
5 Inspektion av förångaren	17
6 Avslutning och rekommendationer	18
Bilagor	20-29

Sammanfattning

Korrosionsuppföljning av värmepumpen Motala Väster, landets största sjövärmepump med brinekrets, har gjorts sedan dess återstart i februari 1988. Det påtvingade driftstoppet från maj 1986 till februari 1988 orsakades av lokal korrosion på brinesidan i förångaren. Under uppehållstiden byttes samtliga förångartuber av kolstål mot tuber av titan (grade 2) och ändplattorna försågs med titanskikt.

I den nya situationen beslöt man att korrosionsskydda kvarvarande stålytor medelst elektrolytiskt katodiskt skydd. I maskinhallen förelåg desutom ett bivillkor på grund av titanet. Den applicerade potentialen fick ej bli så låg att risk kunde finnas för väteförspredning av titanet. Det bedömdes därför vara viktigt att följa det katodiska skyddets funktion och vara observant på eventuella biverkningar orsakade av bildade anodprodukter, som klor. Framförallt förelåg farhågor för ytklorering med efterföljande sprickbildning av kollektorslangarna som är gjorda av en typ av polyeten, PEH.

Eventuella förändringar av brinens sammansättning skulle också registreras och vid behov åtgärdas.

Det katodiska skyddet har varit utsatt för vissa funktionsstörningar under denna period. Det allvarligaste var nedbrytning av platinaskiktet på titananoderna som medförde byte till platinabelagda niobanoder, som nu finns monterade i systemet. En annan svårighet är tätningen mellan rörvägg och referenselektroder där brister leder till läckage av brine och i värsta fall kortslutning med bortfall av mätfunktionen. Efter det att de inledande svårigheterna övervunnits har det katodiska skyddet fungerat tillfredsställande. Potentialnivån för titanet ligger väl över risknivån. Dock finns det ingen strömspridning till kolstålsrören av klenare dimension och därmed heller inget katodiskt skydd för dessa uppe i maskinhallen.

Brineanalyserna har visat att det finns en långsam alkalkiförbrukning i systemet. Huvudorsakerna torde vara vissa kompletteringstillstser av obuffrat salt, CaCl_2 , samt upprepade tillsatser av färgämnet Rhodamine B Liquid, som i sitt leveranstillstånd är löst i ättiksyra. Kompletterande tillsatser av boraxlösning får göras intermitterent som kompensation. Färgämnet avfärgas gradvis genom den klor som bildas vid anoderna. Detta förhållande har också en positiv effekt nämligen den att klorering av slangmate-

rialet polyeten förhindras genom att klor binds kemiskt till färgämnet. Det är dock ej klarlagt vilka sönderfallsprodukter som så småningom kan komma att ackumuleras i brinen och vilka korrosionseffekter de eventuellt kan ha på plastmaterialet. För detta fordras en särskild undersökning.

En analys medelst IR-spektroskopi av yttillståndet på prov av polyeten som varit exponerat för brinen under ca 17 månader har gjorts vid KTH. Vid denna analys kunde man ej påvisa något bundet klor i provytan.

På grundval av de erfarenheter som vunnits under drygt tre driftsäsonger ges några rekommendationer om fortsatta insatser för att framdeles kontrollera korrosionssituationen i värmepumpen. De är i nuläget ej motiverat att dra mer generella slutsatser eftersom korrosionssituationen för denna värmepump till viss del fortfarande sammanhänger med dess historia före driftstoppet 1986.

En noggrann utvärdering och analys av värmepumpens totala funktion har tidigare gjorts av Kjell Schroeder och Torbjörn Svensson, CTH, Göteborg och deras rapport har publicerats i BFR:s rapportserie som rapport nr. R58:1989.

Detta projekt har kunnat genomföras tack vare anslag från BFR och stort tillmötesgående från MSK:s sida genom deras representanter, Sven Andersson och Sören Karlsson.

1. Inledning

Projektet har av BFR tilldelats projektnr; 870832-7, och syftet med projektet har varit att följa korrosionssituationen för värmepumpen Motala Väster VP 11 från hösten 1987 fram t.o.m april 1991. Ursprungligen sattes slutdatum till 31 augusti 1989 men av flera skäl har projektet förlängts i omgångar.

Uppföljning har gjorts genom inspektion på platsen och samtal med ansvariga för driften av värmepumpen ett par gånger per år. Vidare har de driftansvariga fortlöpande översänt protokoll från de brineanalyser som gjorts av Vadstena Kemanalys och de besiktningar av de katodiska skyddet som utförts av Bergsöe Anti-corrosion (BAC) samt översänt andra handlingar som bedömts vara av betydelse för bedömning av de aktuella korrosionsförhållandena för brinesystemet.

Värmepumpen Motala Väster VP 11 togs i drift i mars 1985. Det är en indirekt verkande sjövärmepump med en brinelösning som håller ca 15% CaCl_2 . Dessutom finns i brinen rester från tidigare sulfittillsats (Mitco R-10) som nu säkerligen omvandlats till sulfat och korrosionsinhibitorn Mitco R-23 L (fosfonat, tolyltriazol, natriumhydroxid, ytaktiva ämnen), bufferttillsats i form av borax samt ett färgämne, Rhodamine B Liquid. Denna brine cirkulerar i en krets med ca 90 km slang av PEH med 3 mm vägg tjocklek, jordförlagda GAP-rör med en vägg tjocklek > 10 mm, en förångare innehållande ca 10,8 km titanrör (av kvalitet grade 2) samt med inlopps-och utloppsstudsar av olegerat stål uppe i maskinhallen och nere i ventilbrunnen och några kolstålsrör i klenare dimension uppe i maskinhallen. Totalt rymmer systemet ca 650 m³ brine. Värmepumpen är dimensionerad för att kunna ge en uteffekt på ca 4,5 MW.

I maj 1986 konstaterades att lokal korrosion inträffat på en av de dåvarande tuberna av kolstål i förångaren, vilket ledde till materialbyte till titan och driftstillestånd fram till februari 1988. Då återupptogs driften av värmepumpen, som nu också hade försetts med katodiskt skydd för att korrosionsskydda komponenterna av stål i brinekretsen dels uppe i maskinhallen och dels nere i ventilbrunnen vid sjön.

Med detta som bakgrund fokuserades intresset från korrosions-synpunkt till

- funktionen av det katodiska skyddet och eventuella störningar av detta,
- förändringar i brineanalysen, speciellt avseende eventuell ackumulering av anodprodukter som härrör från de installerade anoderna,
- PEH-materialets eventuella ytklorering med åtföljande försprödningstendenser.

Var och en av ovan nämnda aspekter skall kommenteras i följande avsnitt.

2. Katodiskt skydd av stålkomponenter i brinekretsen

Redan i ett inledande skede efter det att man monterat titantuber i förångaren diskuterades behovet av ett kompletterande katodiskt skydd för kvarvarande stålkomponenter i brinekretsen.

En offert för ett elektrolytiskt katodiskt skydd inkom från Bergsöe Anticorrosion AB 1987-09-23. I en rapport från Korrosionsinstitutet till Motala Ströms Kraft AB, daterad 1987-11-25, rekommenderas en dylik installation. I en annan rapport från Korrosionsinstitutet, daterad 1988-01-22, görs en uppskattning av den mängd klor som kommer att tillföras brinen på grund av de anodreaktioner som åtföljer det katodiska skyddet. Detta kopplas till risken för sprickbildning i PEH-slangarna.

MSK beslöt om installation av katodiskt skydd enligt den offert man erhållit från BAC. Det innebar att 12 st platiniserade titananoder inmonterades i rörsystemet i ventilbrunnen medan 7 st anoder av samma typ installerades i maskinhallen. Därtill inmonterades 2 st referenselektroder av typ SCE i ventilbrunnssystemet och 3 st av samma typ i maskinhallen för att kunna kontrollera verkan av det katodiska skyddet. För ventilbrunnen föreslogs skyddspotentialen -700 mV rel. SCE medan man ansåg att man får nöja sig med ca. -600 mV rel. SCE i maskinhallen för att därmed eliminera risken för eventuell väteförsprödning av titanet, som ju finns i förångartuberna och som påsvetsat skikt på ändplattorna. Layout för elektrodplaceringen återfinns i bilaga 1. Strömförsörjningen är separat för de bägge skyddssystemen och vardera likriktaren kan ge max. 6 A att fördela på resp. hjälpanoder. Det finns också särskilda kontrollenheter för potentialmätning så att driftteknikern själv på ett enkelt sätt kan kontrollera potentialnivåerna.

2.1 Potentialmätningar

Mätningar av elektrodpotentialer har gjorts ett stort antal gånger av ansvarig drifttekniker och av Bergsöe:s representant. Vissa kontrollmätningar har också gjorts i samband med egna besök vid värmepumpen.

En primär observation gjord kort efter det att värmepumpen åter togs i drift under våren 1988 var det faktum att den resulterande katodpotentialen varierade med brinens strömningshastighet. Vid konstant strömuttag sjönk potentialen om strömningshastigheten minskades. Den slutsats man kan dra av detta faktum är att den huvudsakliga katodreaktionen utgörs av reduktion av syre och

eventuellt löst klor eller klorhaltiga species, främst hypoklorit. Om reduktion av vatten till vätgas vore huvudreaktionen skulle man ej få ett dylikt klart strömningshastighetsberoende. Syret kan komma in i systemet via indiffusion och dessutom bildas det syre på elektrokemisk väg vid anoderna, som insatts i systemet för att möjliggöra det eftersträlvade elektrolytiska katodiska skyddet. En ökning av strömningshastigheten minskar diffusionsavståndet vid stålytan för de species som är lösta i brinen och som reduceras på stålytan vid yttre katodisk strömbelastning.

En direkt praktisk konsekvens av detta blir att strömuttaget från likriktaren måste anpassas till drifttillståndet. Under sommarhalvåret då värmepumpen i princip står outnyttjad skall således strömuttaget minskas eftersom skyddspotentialkriterierna ändå kan uppfyllas och något överskydd i närheten av titanet ej behöver befaras.

De värden som avläses visar elektrodpotentialen för stålet där referenselektroderna är monterade. Den katodiska strömtätheten är störst i närheten av anoderna och därmed blir också katodpotentialen lägst inom dessa zoner. Detta avspeglas väl av de potentialvärden som noteras i ett "normalläge". Representativa värden återgives här från ett protokoll som upprättats av BAC vid en kontrollmätning utförd 1990-12-06., se bilaga 2.

Referenselektrod A i ventilbrunnen är placerad närmare en anod och visar därigenom ett något lägre värde än referenselektrod B. I maskinhallen är det referenselektrod D som visar den lägsta potentialen av samma skäl som ovan anförts. Referenselektrod C är den som är placerad närmast förångaren och anger därigenom potentialnivån för det närbelägna titanet medan referenselektrod E är belägen längst från någon anod och visar följaktligen den högsta katodpotentialen. Detta innebär att de klena kolstålrören i princip icke åtnjuter något katodiskt skydd. Ett utbyte av vissa av dessa rör har också gjorts under den nu aktuella tidsperioden på grund av uppkomna läckage. Alternativet skulle ha varit att komplettera med ytterligare ett antal extra anoder som insattes i de klenare stålrören men detta bedömdes som ett sämre alternativ från ekonomisk synpunkt.

2.2 Elektroder

Som anoder användes från början platiniserade titananoder. Efter en tids drift avtog dess värre deras funktion, vilket yttrade sig så att platinaskiktet tenderade att släppa från underlaget med en starkt ökad anodpolarisation som följd. Så småningom byttes dessa anoder mot platiniserade niobanoder, som håller ännu. Orsaken till att titananoderna ej höll som man hade förväntat har ej kunnat klarläggas. Drifterfarenheten var något överraskande även för leverantören eftersom Pt/Ti anoder tidigare klarat väl CaCl_2 -lösningar av motsvarande koncentration och t.o.m. vid förhöjd temperatur och strömbelastning på samma nivå som här.

Vad gäller referenselektroderna som är av typ SCE, så har man kunnat konstatera att läckage inträffat vid några tillfällen, då brine pressats igenom. En misstänkt kabelbrott på en av elektroderna har också noterats. Dessa kalomelektroder skall klara visst övertryck och måttliga tryckstötter men applikationen kräver ett mycket noggrant montage i själva rörväggen.

Funktionen hos referenselektroderna kan kontrolleras via återkommande kontrollmätningar. I ventilbrunnen mäts potentialskillnaden mellan elektroderna A och B, varvid absolutvärdet av differensen vid god funktion bör understiga ca 5 mV. Vid kontrollmätningen skall det katodiska skyddet vara tillfälligt avslaget för att ohmska spänningsfall ej skall inkluderas i det uppmätta potentialvärdet. I maskinhallen finns ytterligare en kontrollmöjlighet eftersom antalet referenselektroder här är tre till antalet. Tre enkla mätningar vid plinten kan avslöja om någon av elektroderna är ur funktion och även indikera vilken av dem det är. Felvisande referenselektroder skall utbytas mot nya och ytterligare kontroller får göras av BAC som då får avgöra om funktionen kan återställas eller om den felvisande elektroden får demonteras för gott, deras livslängd är dess värre begränsad.

2.3 Elektrokemiska reaktioner

Det nämndes inledningsvis om huvudreaktionerna på anoderna resp på katoden, d.v.s. stållytan. Det klor som bildas vid anoderna borde hydrolyseras tämligen långsamt och ofullständigt till hypoklorit. Hydrolyshastigheten sjunker dock vid låg temperatur och den klor som bildas synes istället reagera med färgämnet Rhodamine B Liquid, vilket ger både negativa och positiva effekter, vilka diskuteras närmare i avsnittet om brineanalyser.

För att undvika lokal ansamling av anodprodukter under stilleståndperioder bör man då upprätthålla en viss intermitterande brinecirkulation.

Det katodiska skyddet innebär för stålytan att dess potential blir sänkt. Störst blir sänkningen i en zon runt vardera anoden där det t.o.m. finns möjligheter att stålytan hamnar i immunitetsområdet. Resterande del av stålet erhåller dock magnetit, Fe_3O_4 , som ytprodukt. Det som avgör vad som bildas beror till största delen på pH-värdet invid ytan, den aktuella kloridkoncentrationen och den lokala strömtätheten. Halten löst järn torde bli mycket låg eftersom löslighetsprodukten för järn(III)hydroxid är mycket liten, ca 10^{-38} M^3 . Vid någon slamanalys uppmättes viss järnhalt men detta torde bero på förekomsten av kolloidal, svårlöslig järnhydroxid och denna kan ha bildats efter vidareoxidation av magnetit som lossnat från metallytan. I bilaga 3 återfinns ett teoretiskt potential-pH-diagram som visar stabilitetsområden för olika faser och lösta species för systemet $\text{Fe-H}_2\text{O-Cl}^-$ där den initiala totala järn(II)halten satts till 0,17 mM (ca 9 ppm) och kloridhalten motsvarar en 13% CaCl_2 -lösning. pe-skalan på y-axeln är en dimensionslös synonym till en verklig potentialskala, varvid sambandet kan tecknas som

$$pe = \frac{E_{\text{SHE}}}{59} \text{ (mV) vid } 25^\circ\text{C}$$

Vid här aktuellt pH-värde, 10,4, och potentialer mellan -600 och -700 mV rel. SCE, vilket motsvarar $E_{\text{SHE}} = -355 - 455 \text{ mV}$ eller pe-värden mellan -6 och -7,7 fås ett intervall beläget väl inom stabilitetsområdet för Fe_3O_4 . Vad gäller kloridaktiviteten så har hänsyn tagits till att aktivitetsfaktorn här är lägre än 1. I bilaga 4 visas hur aktiviteten för olika species och faser varierar för detta system över hela potentialområdet. Här kan man således få en uppfattning om halterna av olika järninnehållande joner som kan finnas i brinen i jämvikt med magnetit. I bilaga 5 visas i princip samma sak men med en annan representation på y-axeln. Bägge diagrammen visar emellertid att halten löst järn under dessa förhållanden är mycket låg, ca 10^{-10} M . Om det katodiska skyddet kan upprätthållas blir den allmänna korrosionen kraftigt reducerad och den resulterande ytfasen blir magnetit.

Att bulklösningens pH-värde också använts vid diagramkonstruktionen sammanhänger med att den aktuella brinen är buffrad via tillsats av borax (natriumtetraborat), vilket torde medföra att pH-värdet intill metallytan ej kommer att avvika nämnvärt från bulkvärdet trots den katodiska strömbelastningen.

Diagrammen antyder också att allmänkorrosionshastigheten blir dämpad även utan katodiskt skydd vid detta pH. Däremot kvarstår risken för uppkomst av lokala korrosionsangrepp. Det katodiska skyddet bidrar starkt till att reducera möjligheterna för lokal korrosion inkluderande galvanisk korrosion mellan järn och titan i förångardelen.

3. Brineanalyser

I samband med den återupptagna driften efter renoveringen beslöts att vissa brineanalyser måste göras i kontrollsyfte. Dessa analyser har gjorts vid Vadstena Kemanalys och har regelmässigt omfattat pH, totalalkalitet samt klor. Vid några tillfällen har också salthalten kontrollerats.

3.1 pH-värde och alkalitet

pH-värdet har sjunkit under ca 2 års tid (feb.-88 - mars-90) från 10,8 till 10,4. Under motsvarande period har i princip totalalkaliteten legat oförändrad kring 1 mekv/lit. brine. Vid en noggrann kontroll av de olika titrerkurvorna bör intresset fokuseras till den kvarvarande buffertkapaciteten kring tetraboratets sekundära dissociation vid pH 9. Från driftstarten i februari-88 till februari-90 sjönk buffertkapaciteten kring $pK_2(=9)$ med ca 20%. Bland orsakerna till denna alkaliförbrukning bör följande två framhållas, nämligen tillsats av nyberedd $CaCl_2$ -lösning vid några tillfällen samt återkommande tillsatser av färgämnet Rhodamine B Liquid. $CaCl_2$ ger genom hydrolys en något sur reaktion i vattenlösning. Tillsätts nyberedd $CaCl_2$ -lösning till den gamla brinen förbrukas således en viss mängd alkali.

Färgämnet Rhodamine B Liquid är i sitt leveranstillstånd löst i ättiksyra och detta ämne förbrukar naturligtvis motsvarande mängd alkali när det tillförs brinen.

En tredje, teoretisk möjlighet är inträngning av CO_2 i systemet. Denna orsak kan dock uteslutas i detta fall eftersom följden här skulle blivit en utfällning av en avsevärd mängd kalciumkarbonat, $CaCO_3$, vilket icke observerats.

De parallella anodreaktionerna, bildning av klor och syre, medför i princip en alkaliförbrukning invid anodytorna, dels genom hydrolys av klor och dels genom direkt alkalikonsumtion i fallet syre men denna alkaliminskning bör vid stationärt tillstånd i systemet kompenseras av att i princip motsvarande alkalimängder återbildas vid katodreaktionerna på stålet.

För den fortsatta driften rekommenderas kontroll av pH och alkalitet ett par gånger per år, t.ex. i början och slutet av en driftsäs-
ong. pH bör under nuvarande omständigheter ej tillåtas att bli lägre än ca 10, alternativt kan kriteriet vara att kvarvarande buffertkapacitet vid pK_2 ej bör tillåtas att bli lägre än vad som

motsvarar en syraförbrukning på 2,5 ml enligt nuvarande provförfarande. Därefter bör en viss alkalitillsats göras för att återställa pH 10,5, alternativt kan man öka buffertkapaciteten ånyo till en nivå motsvarande en syraförbrukning på 5 ml vid pK_2 enligt nuvarande provförfarande. Alkalitillsatsen görs som tidigare i form av löst borax. Om man tillåter att alkalireserven minskar alltför mycket kan man råka i den situationen att brinens pH plötsligt kan falla från 10 till strax under 8. Rekommendationen av här angivna pH-värden och alkalitillsatser bör inte tolkas generellt utan sammanhänger med det faktum att denna brine från begynnelsen buffrats med hjälp av boraxlösning. Med nuvarande trend behöver korrigerande alkalitillsatser göras ca vart tredje år.

3.2 Kloranalyser

Halten oxiderande klor har bestämts elektrometriskt och innefattar Cl_2 , ClO^- och kloraminer. Från driftstarten i februari-88 och fram till mars-90 visade alla analyser på värden < 100 ppb eller $< 0,1$ mg per liter. Plötsligt efter ca 2 års drift uppmättes en total klorhalt på 300 ppb. Efter viss utredning kunde man konstatera att denna ökning sammanföll med observationen att brinens röda färg helt försvunnit. Genom vissa experimentella undersökningar drogs slutsatsen att det fanns ett kausalt samband mellan dessa händelser. Klor reagerar uppenbarligen med färgämnet Rhodamine B Liquid, vilket får till följd att det gradvis bleks och slutligen avfärgas helt. Den negativa effekten av detta är naturligtvis att färgämnets ursprungliga funktion därmed försvinner, nämligen att underlätta detektering av eventuella läckage i kollektorsystemet. Den positiva effekten är att eventuell klorering av ytskiktet i PEH slangarna förhindras genom att klor kemiskt binds till färgämnet.

Metoden hittills har därför varit att tillsätta nytt färgämne i brinen när den tidigare tillsatsen blivit helt avfärgad. En uppskattning är att det fordras tillsats på 30 kg Rhodamine B Liquid två gånger per år. Med hänsyn tagen till de tillsatser som redan gjorts och de som beräknas göras under ytterligare femton år framöver hamnar man på en ackumulerad mängd avfärgat Rhodamine i brinen på ca 1,5 - 1,6 g/lit i slutet av den antagna tidsperioden. Frågan är dock icke löst i och med detta. Det är ej klarlagt vad som händer med den ursprungliga molekylen när den upp-

tar klor i strukturen, om den sedermera sönderfaller och vilka reaktionsprodukter som då bildas. Framförallt skulle man vilja få klarlagt om dessa sönderfallsprodukter på något sätt kan påverka PEH-slangarna i negativ riktning i den aktuella miljön..

Kontakter har tagits med den tekniskt ansvarige hos leverantören, ICI, men detta har ej gett någon ytterligare belysning av problemet. Om frågan blir utredd av en sakkunnig organisk kemist och man därvid kan fastställa att eventuella sönderfallsprodukter av färgämnet ej torde utgöra någon risk för plastmaterialet så skulle det nuvarande förfarandet även fortsättningsvis kunna tillämpas. Redan i dagsläget bör det finnas tillräckliga halter av ackumulerade sönderfallsprodukter att både en kvalitativ och kvantitativ analys skulle kunna göras. Brineprov från systemet uttas därvid lämpligen strax före det att en ny tillsats av färgämnet görs, dvs. uttag av ett helt avfärgat prov. Analysen skulle därvid omfatta identifikation och haltbestämning av sönderfallsprodukter och färgämnets klorerade varianter samt bestämning av eventuell resthalt av opåverkat ursprungsfärgämne. I bilaga 6 visas strukturformeln för färgämnet Rhodamine B.

Bedömning av eventuella korrosionseffekter orsakade av sönderfallsprodukter av färgämnet ombesörjes sedan av vår institution vid KTH.

3.3 Övriga brineanalyser

Vid de tillfällen då man kontrollerat CaCl_2 -halten i brinen har man erhållit värden mellan 14,2 - 15,1 vikts%, vilket är helt acceptabelt.

4. Kontroll av PEH-materialet

Redan innan återstarten av värmepumpen diskuterades om vid anoderna bildad klor kunde ha en skadlig effekt på kollektor-slangarna som är gjorda av ett polyetenmaterial, PEH. Framförallt diskuterades den eventuella risken för sprickbildning genom att ytskiktet i kontakt med brinen kunde bli försprödat genom upptag av löst klor. I det läget var dock inget känt om färgämnets, Rhodamine B, interfererande effekt i detta system. Därför insattes i en befintlig provlåda av rostfritt stål ett prov av det aktuella plastmaterialet. Detta blev uttaget efter ca 17 månaders drift. Därefter gjordes en jämförande ytanalys med hjälp av IR-spektroskopi vid Institutionen för polymerteknologi, KTH. Dels undersöktes en ytzon av det slangprov som varit exponerat för brinen och dels en ytzon av en slang av samma material men som endast exponerats för normal luftatmosfär.

Resultatet av denna undersökning återges i bilaga 7. Som framgår av analysprotokollet så kunde man ej påvisa något bundet klor i ytskiktet hos resp. prov. Oxidationsgraden i övrigt var densamma för de bägge proven.

Med det facit som nu finns kan man eventuellt anse att proven var onödiga men undersökningen har dock visat att man principiellt skulle kunna hålla kontroll på situationen för plastslangarna genom att ha ett visst antal prov insatta i brinesystemet, varefter de uttages efter ett uppgjort tidsschema och nya prov insätts på de uttagnas plats. För närvarande finns fortfarande ett slangprov insatt i systemet för att framdeles kunna tas ut för analys om behov av detta skulle uppkomma.

5. Inspektion av förångaren

Under sommaren 1989 inspekterades förångaren genom att gavlarna demonterades. Därvid konstaterades att åtminstone två tubinfästningar avvek från övriga svetsinfästningar. Avvikelsen bestod av små rostfärgade missfärgningar runt tubändarna och deras omedelbara närhet samt porer i själva svetsarna. Vissa delar inspekterades också med hjälp av fiberoptik. I sämsta fall kunde detta indikera brinekontakt mellan titantuber och innanför liggande stålplatta, se bilaga 8. En noggrann kontroll gjordes sedan också av Permascand, som utfört renoeringen av förångaren. Deras representant upptäckte ytterligare några smärre fel men inget direkt alarmerande kunde observeras utan samtliga avvikelser rubricerades som svetsmissar och blev omsorgsfullt åtgärdade innan gavlarna ånyo monterades.

6. Avslutning och rekommendationer

Detta projekt som kunnat genomföras tack vare ekonomiskt stöd från BFR har omfattat uppföljning av drifterfarenheter från korrosionssynpunkt vid värmepumpen Motala Väster efter återstarten i februari 1988. Vissa driftstörningar vad gäller det katodiska skyddet har inträffat men de har kunnat åtgärdas. Brinefärgämnets interferens med klor har både positiva och negativa effekter varvid de positiva sannolikt överväger. Genom att projektet kunnat utsträckas över drygt tre driftsäsonger har förhoppningsvis de faktorer inringats som direkt påverkar korrosionssituationen i anläggningen och som kan åtgärdas genom insatser av egen personal eller anlitate konsulter. Driftkontrollen vid värmepumpen är säkerställd genom ändamålsenlig organisation med ansvarig drifttekniker som ombesörjer dokumentation och journalföring av viktigare driftdata. På grundval av vunna erfarenheter kan följande punkter framhållas vad gäller fortsatta insatser för att kontrollera korrosionssituationen vid värmepumpen:

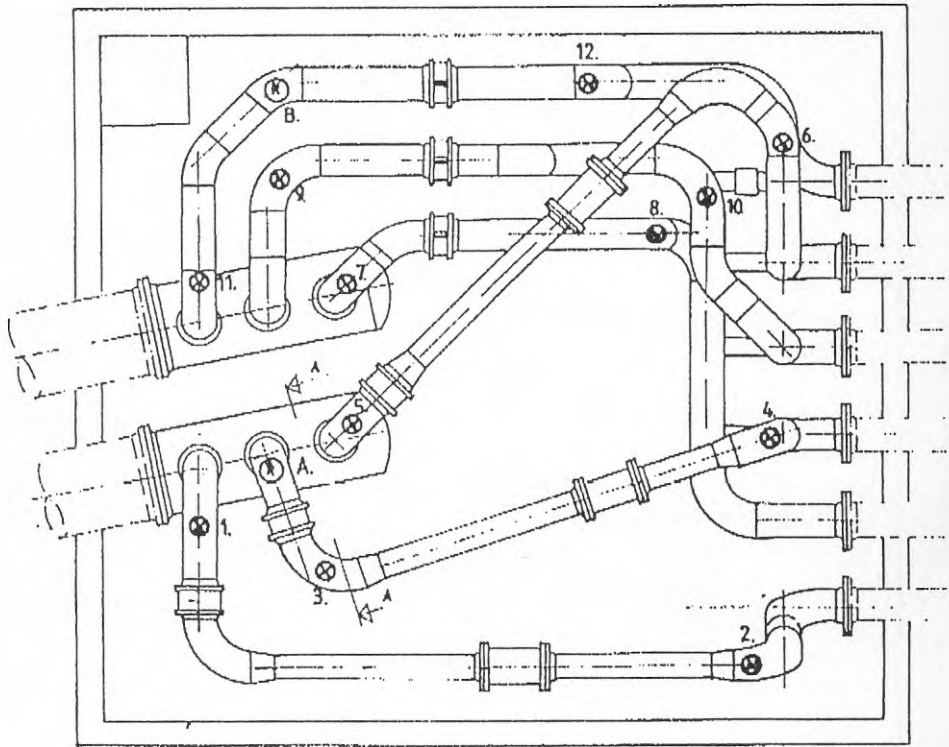
- Funktionen hos det katodiska skyddet kan följas genom regelbundna kontrollmätningar av skyddspotentialer. Enklare fel kan lokaliseras och åtgärdas med hjälp av egen personal. Vid mer komplicerade fall bör installatören, BAC, anlitas som då också får föreslå lämpliga åtgärder och ombesörja eventuellt byte av komponenter.
- Brineanalyser gällande pH, alkalitet och totalchlor bör göras 2 ggr per år, analys av salthalten 1 gång per år. Detaljer beträffande detta återfinns i motsvarande avsnitt i rapporten.
- Tidpunkten för dosering av ytterligare färgämne avgörs lämpligen av den ansvarige driftteknikern vid värmepumpen.
- Färgämnets gradvisa blekning och sönderfall bör utredas av en kompetent organisk kemist. Helst både teoretiskt och experimentellt.
- Slamsituationen i systemet kontrolleras minst 2 ggr per år genom besiktning av det filter som finns insatt som en njure i brinekretsen. Om det vid något inspektionstillfälle skulle finnas en större mängd slam görs lämpligen en både kvalitativ och kvantitativ analys av slammet.

- Vid de tillfällen under kommande år då man avser att inspektera förångaren bör okulärbesiktning av metallytorna, såväl belagda som obelagda, kompletteras med fiberoptisk kontroll för att få en uppfattning om ytillståndet hos titantuberna.

Även om det nuvarande projektet nu avslutas så kommer en fortsatt uppföljning av korrosionssituationen vid värmepumpen Motala Väster att äga rum. Avsikten är att få drifterfarenhet av en korrosionssituation som sträcker sig över åtminstone fem år i obruten följd. Det är angeläget med tanke på den teknik som här tillämpats för att uppnå ett acceptabelt korrosionsskydd och de allmänna krav på driftsäkerhet som ställs på en värmepump av denna storlek. De samlade erfarenheterna kommer sedermera att redovisas, efter hörande av MSK, i ett lämpligt forum, sannolikt som en del av ett bidrag till en session om värmepumpar vid ett kommande Nordiskt kylmöte.

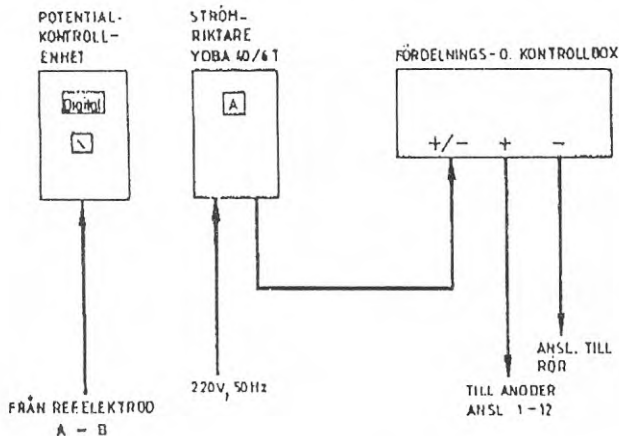
LAYOUT FÖR ELEKTRODPLACERING I VENTILBRUNNEN

20
BILAGA 1
1(2)



1987 -09- 2 3

BAC RITNING NR 872-303-1
detal



BILAGA 1 2(2)

LAYOUT FÖR ELEKTRODPLACERING I MASKINHALLEN

- ⊗ RODANOD Pt/Nb R1', ritn. 874-286
- ⊙ REF. ELEKTROD SCE R1', (likn. utförande)

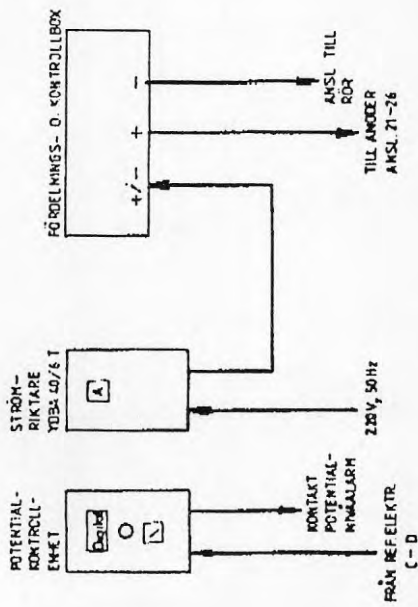
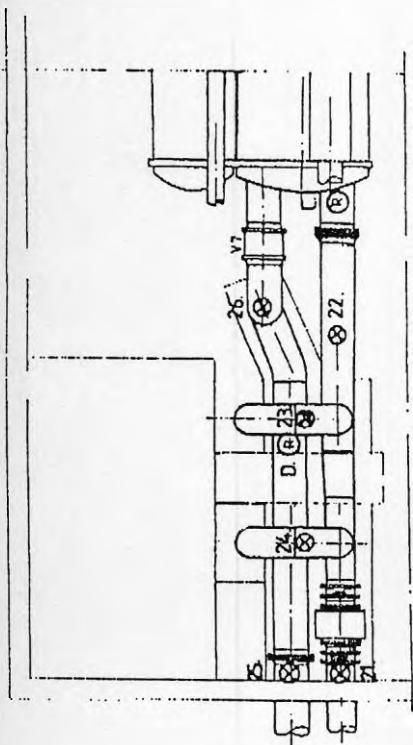


1987-09-23

x in bränstenskud A3 ritn.

Bergso Anti Corrosion		BAC
MOTALA STRÖMS KRAFT AB VÄRMEPUMPERK - MASKINHALL Placering anoder/referenser	Date 8/09/23	Scale 1:25 X
Katodiskt korrosionsskydd	Supp A304	Mater. I Lm. S11
		Drawing No. 873-303-2
		5 Jbr.

This drawing is the property of Bergso Anti Corrosion and must not be reproduced or shown to anyone not concerned.
BAC BERGSOE ANTI CORROSION AB BOX 214, S-26 23 LANDSKRONA, SWEDEN



08 8711



Motala Ströms Kraft AB, katodiskt korrosionsskydd av värmepump

Kontrollmätning

Ventilbrunn

Potentialmätning:

Referenselektrod (ansl.)	E_{on}	E_{korr}	$\Delta E'$	Skyddsfunktion.
1 (A)	- 1000	- 558	- 442	mycket god
2 (B)	- 930	- 549	- 389	mycket god

Strömmätning:

Anod #	Strömutmatning (A)
1	0.15
2	0.15
3	0.13
4	0.13
5	0.15
6	0.15
7	0.15
8	0.15
9	0.15
10	0.16
11	0.18
12	0.16

Anmärkning

Total strömutmatning: 1.81 A.

Alla ovan angivna potentialer relativt mättad kalomelektrod (SCE).



Maskinhall

Potentialmätning:

Referenselektrod (ansl.)	E_{on}	E_{korr}	$\Delta E'$	Skyddsfunktion.
1 (C)	- 656	- 535	- 121	relativt god
2 (D)	- 774	- 562	- 212	mycket god
3 (E)	- 617	- 614	- 3	otillräcklig

Strömmätning:

Anod #	Strömutmatning (A)
21	0.30
22	0.27
23	0.27
24	0.25
25	0.34
26	0.32
27	0.25

Anmärkning

Total strömutmatning: 2.00 A.

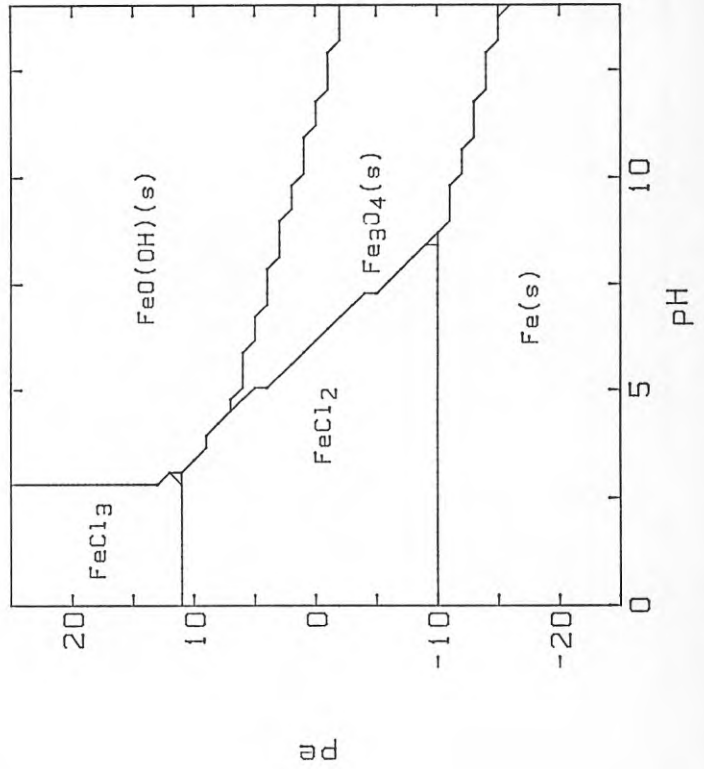
Referenselektrod 2 ger instabila potentialvärden, vilket sannolikt härrör från en trasig kabel.

Alla ovan angivna potentialer relativt mättad kalomelektrod (SCE).

TEORETISKT POTENTIAL-pH-DIAGRAM FÖR SYSTEMET
Fe- H₂O - Cl⁻.

Filename: fec11

$\text{Log}\{\text{Cl}^-\} = 0.18$
 $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{TOT}} = 0.17 \text{ mM}$



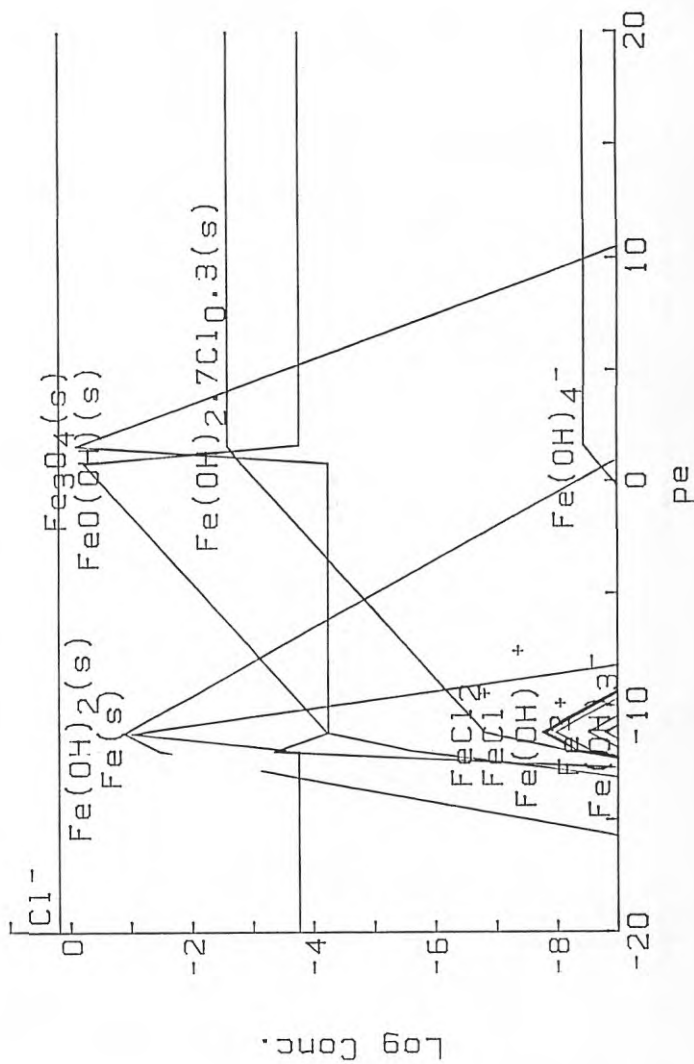
KONCENTRATION AV OLIKA JÄRNINNEHÅLLANDE SPECIES SOM FUNKTION

POTENTIALEN I SYSTEMET Fe - 13% CaCl₂ - H₂O VID pH = 10,5 OCH

$(\text{Fe}^{2+})_{\text{TOT}} = 0,17 \text{ mM}$

Filename: fec12

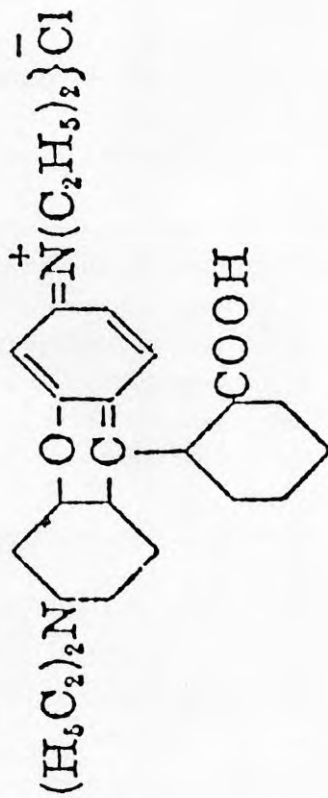
Log {Cl⁻} = 0.18
 [Fe²⁺]_{TOT} = 0.17 mM
 PH = 10.50



45170 C.I. Basic Violet 10 (*Bright reddish violet*)
45170:1 (C.I. Solvent Red 49) is the free base
45170:2 (C.I. Pigment Violet 1) is the phosphotungstomolybdate
acid salt

45170:3 (C.I. Pigment Red 173) is the aluminium salt

Classical name Rhodamine B



Från varje rörbit har två provbitar a,b tagits ut och undersökts med IR-spektroskopi. Spektrum från undersökningarna samt spektrum från tidigare studie av oexponerat PE-rör bifogas.

Vad gäller bundet klor så ger det en stark och ofta bred topp i området 600 - 830 cm^{-1} . Denna kan ej återfinnas i erhållna spektra, så något bundet klor har ej påvisats.

Både prov I och II visar tydliga tecken på oxidation. Bildning av hydroxyl (3380 cm^{-1}), Ester (1740 cm^{-1}), Keton (1715 cm^{-1}), Vinyl (1640 cm^{-1}). Oxidationsgraden är likvärdig för de båda proven.

En bred topp mellan 1150 - 900 cm^{-1} har registrerats. Den består troligen av bidrag från flera olika grupper. För det oexponerade PE-röret kan en topp iakttagas mellan ca. 1200 - 1000 cm^{-1} , se bif. spektrum, vilken härrör från de tillsatser som ingår i plasten, antioxidanter mm. I området 900 - 1000 cm^{-1} har bildningen av vinyl (1005 - 985 cm^{-1}) och (920 - 900 cm^{-1}), transvinylen (990 - 960 cm^{-1}) samt vinylden (900 - 880 cm^{-1}) bidragit till den sammanlagda toppen, 1150 - 900 cm^{-1} .

I tabellen nedan redovisas relativa absorbanterna för några bildade molekylgrupper.

	H ₂ O		CaCl ₂		Oexpon.
	Prov IIa	Prov IIb	Prov Ia	Prov Ib	
Hydroxyl a3380/a1463	0.16	0.18	0.13	0.25	0.08
Ester a1740/a1463	0.19	0.16	0.15	0.24	0.06
Keton a1715/a1463	0.14	0.10	0.10	0.17	0.03
Vinyl a1640/a1463	0.18	0.21	0.17	0.19	0.05
Vinyl a1000/a1463	0.30	0.13	0.07	0.12	0.00
Transvinylen a975/a1463	0.4	0.06	0.03	0.01	0.00
Vinyl a910/a1463	0.29	0.03	0.03	0.01	0.00
Vinylden a890/a1463	0.29	0.00	0.01	0.02	0.00

R50 : 1991

ISBN 91-540-5374-9

Statens råd för byggnadsforskning, Stockholm

Art.nr: 6811050

Abonnemangsgrupp:
Ingår ej i abonnemang

Distribution:
Svensk Byggtjänst
171 88 Solna

Cirkapris: 40 kr exkl moms