

## Water Treatment & Quality for Boiler < 40 bar to prevent Boiler Failures

By Mr. Ludwig Hoehenberger, TÜV SÜD, Munich, Germany.

Phone: +49 89 5791 1063; Telefax: +49 89 5791 2070; E-Mail: Ludwig.Hoehenberger@tuev-sued.de

### **1 Introduction**

Correct water treatment and conditioning for boiler feedwater and boiler water as well is essentially for a reliable boiler and turbine operation with minimal scale and corrosion. Water treatment starts with the correct selection of the raw water source and water treatment plant, de-aeration unit, includes an adapted condensate management (control & e. g. treatment) und ends with the correct conditioning (chemical dosing).

The water quality must be adapted to the boiler type, steam attemperation for de-super-heating and to the required steam quality for production or turbine operation.

For boiler with operational pressure < 40 bar two different boiler design is common as they are

- shell boiler with fire and smoke tubes (boiler water around the tubes) and
- water tube boiler with boiler water within the tubes.

Due to the design, *shell boiler* are usually restricted to pressures < 30 bar and steam production < 30 t/h, produce steam with lower quality and are sensitive to significant load and pressure fluctuations. On the other hand they are cheaper than water tube boiler, are delivered as an already installed package with all direct related auxiliary units and are faster for start up than water tube boiler. They are mostly used for combustion of gas or oil, but special design can use also solid fuel.

*Water tube boiler* with natural circulation are produced for pressures up to ca. 180 bar and steam production up to some 1000 t/h in one unit. Smaller boiler are delivered also as package boiler, but bigger boiler must be assembled on site. They can be designed for combustion of any fuel, are able to produce high quality steam and have better efficiency than shell boiler. Due to their greater water volume, load and pressure fluctuations can be handled well as far as the gradients for load changes are kept.

### **2 Selection of raw water source/quality and make-up water treatment**

#### **2.1 Raw Water Quality**

The water pre-treatment and treatment plant must be adapted to the nature of the raw water, to its quality and to the plant requirements. The raw water quality may change throughout the year, particularly river water, (e.g. wet and dry season) and may have some important influence to the plant, particularly regarding to compounds able to pass ion exchanger units like softener, decarbonization and demineralization plants leading to problems in water/ steam circuits, like:

- Organics (natural, industrial): Most organics decompose thermal to carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and organic acids (e.g. formic and acetic acid), both increase steam conductivity, the latter increase boiler water acid conductivity and may lower the pH in boiler water and condensate.  
Some organics lead to foaming in the boiler water, which affects the steam quality .

- Colloids (quasi dissolved solids) like poly-silica, alumo-silicate or clay suspensions: This compounds decompose thermal in alkaline boiler water to mono-silica ( $\text{SiO}_2$ ), increase the silica content in the boiler water higher than expected and may lead to deposits of very low heat conductive scale (0.1 mm silica scale correspond to approx. 1 mm hardness scale!).
- Iron, manganese, as far as they are present as organic compounds lead to deposition and affect the activity and efficiency of ion exchangers severely.
- AOX (artificial organic halogen compounds) from chlorination decompose thermal to hydrochloric acid (HCl) and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), both lead to higher boiler water and steam conductivity and may lower pH in the boiler water. AOX may come also from the regeneration HCl if it is a by-product or produced from PVC plants!

Many plants have high demand for process water, like paper and sugar mills, power plants and refineries and use cheap clarified river water after pre-treatment by flocculation, which increases the conductivity. Industrial grade water must not have the high quality necessary for boiler make-up water treatment (silica, organics, colloids etc.). Because of the higher quantity for boiler make-up, it makes sense to check other raw water sources, like domestic water or well water and to use better and more constant water quality for boiler make-up water treatment.

## 2.2 Make-Up Water Treatment

### 2.2.1 General remarks

The necessary type of make up water treatment for boiler depends strongly on the:

- Raw water quality e.g. turbidity, hardness, alkalinity, conductivity, silica content, organics etc. and its changes through the time,
- Quality and amount of condensate return of the boiler feedwater
- Requirements to the boiler feedwater and boiler water depending on boiler type, boiler pressure, max. heat transfer, type of steam attemperation (spray water ?) etc.
- Requirements to the steam quality e.g. super-heater/turbine operation, high quality steam for production processes, corrosion in the steam and condensate system
- Economic and ecologic requirements e.g. blow down rate, effluent requirements.

Make-up water treatment is done most common in ion exchanger units of different design and includes in case of e.g. turbid raw water, high organics, high iron (Fe) or manganese (Mn) or chlorination different pre-treatment steps e.g. sedimentation, flocculation, clarification, filtration, oxidation, de-chlorination.

Attention: All ion exchanger are very fine filter and need really clear water and clear regeneration chemicals to avoid elevated pressure drop or blockage!

Ion exchanger resins can be easy preserved if they are in regenerated condition, but must be rinsed before taken in operation again.

*Physical water treatment*, using e.g. magnets, high frequency fields, high voltage fields etc. is a *not* accepted method for water treatment, because all this methods do *not* remove hardness and do *not* affect silica or silicates!

### 2.2.2 Softening

is the minimal requirement for make up water treatment for boiler. Softener resin is a strong acidic cation exchanger (honey brown beads with 0.6 -1.5 mm diameter) in so-

dium form and exchanges the most important scale forming hardness constituents of the raw water like calcium (Ca) and magnesium (Mg) compounds for sodium (Na) compounds. In practice e.g. calcium bi-carbonate is exchanged to sodium bicarbonate, magnesium chloride to sodium chloride etc., all other constituents including silica are not changed, principles shows Fig. 1.

During operation cycle the hardness is  $< 0.01 \text{ mmol/l} = < 1 \text{ ppm CaCO}_3$ .

If the resin is loaded with hardness and not anymore able for the mentioned ion exchange (it is exhausted) operation must be stopped. It must be brought back into the required sodium form by regeneration with 8 -12 % salt (NaCl) solution with about 150 -180 % of the theoretical need.

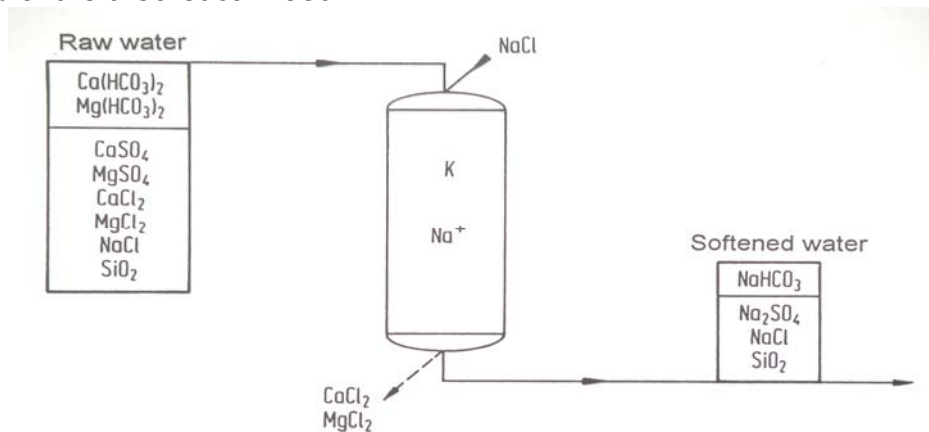


Fig. 1 Principles of softening and regeneration

Its application is restricted to lower pressure ( $\leq 40$  bars) drum or shell boiler with common heat transfer if there are no further requirements to boiler operation and steam quality. Optimised quantity of condensate return is advantageous.

Softening doesn't change the conductivity of the raw water, as far as the regeneration chemical sodium chloride solution is properly rinsed.

Carbonate hardness becomes sodium bicarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ), which decomposes during heating  $> 40 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$  first to soda ash ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) and carbon dioxide and during boiler operation at higher temperature to caustic soda ( $\text{NaOH}$ ) and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ). Soda ash as well as caustic soda are alkaline substances and increase the pH in boiler feedwater and boiler water, which is advantageous.

Some carbon dioxide is carried with the steam in a thermal deaerator to the vent but due to the "soda ash splitting" in the boiler, the produced steam carries also carbon dioxide and leads to acidic and corrosive condensate which attacks mild steel but not stainless steel.

As a consequence the m-alkalinity of the boiler feedwater should not exceed approx. 0.3 to max. 0.5 mmol/l, which can be obtained with  $> 80 \%$  of good quality condensate return.

### 2.2.3 Decarbonization with Ion Exchanger

in combination with softening is recommended if the raw water shows higher alkalinity, particularly if the total alkalinity (m-alkalinity) of the boiler feedwater exceeds about 0.6 mmol/l. Its application is mostly restricted to shell or drum boiler with pressures  $\leq 60$  bars with common heat transfer and normal steam quality. Optimised condensate return is advantageous.

A decarbonization resin is a weak acidic cation resin in hydrogen form that keeps most (regularly > 90 %) carbonate hardness at the resin and sets carbonic acid free. Non carbonate hardness and silica is not exchanged, principles are shown in Fig. 2.

As a consequence, the treated water downstream a ion exchanger must be softened and is acidic, but shows a significant lower conductivity than the raw water. The decarbonization filter and surfaces behind must be corrosion resistant.

For the regeneration a diluted strong acid (about 2 % hydrochloric or 0.8 % sulphuric acid) is necessary with 103-106 % of the theoretical need. Higher acid application results in acidic treated water.

Free carbonic acid can be easy removed to < 10 mg/l using a CO<sub>2</sub> degasser to or with a corrosion resistant thermal deaerator to < 1-2 mg/l.

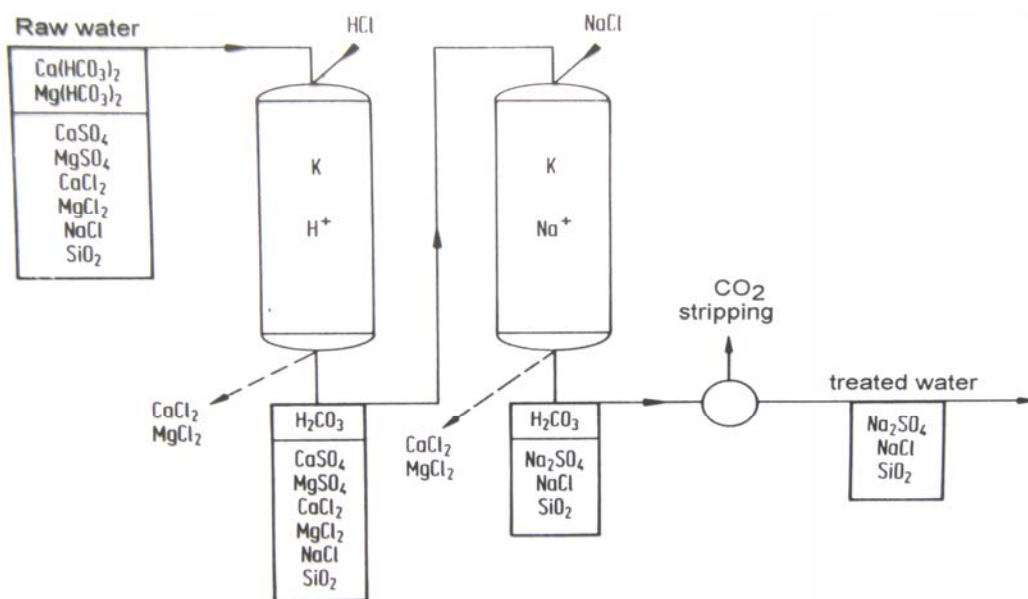


Fig. 2: Principles of Decarbonization with K-H<sup>+</sup> Filter and following Softening in the K-Na<sup>+</sup> Filter

### 2.2.3 Partial Demineralization by Reverse Osmosis (RO)

RO plants in combination with at least softening reduce the content of raw water constituents significantly (e.g. direct conductivity to < 20 µS/cm, silica mostly < 0.2 mg/l). It may be sufficient for shell and drum boiler up to max. 100 bars and common heat transfer, particularly if the amount of condensate return of the total boiler feedwater is more than ca. 80 %. For boiler < 40 bar water from RO plants so called "permeate" is an excellent make up water even at lower amount of condensate return. All treatment units that use membranes need excellent pre-treatment to avoid scaling and blockage of membranes and bad water quality. The life time of membranes can be expected to be approx. 5 years if the membranes are properly handled which includes chemical and micro-biological treatment after some month operation and before shut-down.

For smaller plants up to about 80-100 m<sup>3</sup> permeate *per day* a combination of softening, followed by micro filtration and RO unit is more safe for operation than chemical treatment, RO unit and following softening.

RO units are not the recommended solution for plants with campaign operation!

#### 2.2.4 Partly Demineralization by Ion Exchanger Units

Demineralization with ion exchanger plants, consisting of cation and anion filter - without mixed bed filter - leads to partly demineralized water with direct conductivity < 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and silica < 0.2 mg/l  $\text{SiO}_2$ .

The cation filter is filled with strong basic cation resin in hydrogen form and the anion filter with strong basic anion resin in hydroxyl form and need a strong acid and base for regeneration. The produced water is good suitable for boiler < 60 bar but for higher pressure boiler and boiler and boiler with high heat flux, fully demineralized water is necessary using additionally a mixed bed filter.

Fully demineralized boiler feedwater is presupposition for injection spray water for steam attemperation.

For demineralization units counter flow regeneration in a fixed bed and opportunity for sufficient resin back-wash should be standard.

Regeneration chemicals must meet the quality standard for these chemicals. In hydrochloric acid the content of chlorinated hydrocarbons should not exceed 50 ppm.

### 2.3 **Condensate Return and Quality Management**

#### 2.3.1 General comments and recommendations

Condensate return is a precious part of the boiler feedwater, because its conductivity is much lower than that of make-up water, silica content is low and it is already heated. Therefore condensate management is very important and must include

- correct selection of heat exchanger materials, experienced manufacturing and maintenance of consumer equipment for condensate return and
- quality control of the condensate returned to the boiler feedwater, as far as possible on-line with automatic drain switch valve
- in some cases also condensate treatment e. g. by softening
- considerations regarding possible serious condensate contamination that may lead to severe boiler problems, like ingress of heavy fuel oil, acids, fat, syrup etc. This risky condensates must not been taken back as feedwater to avoid boiler damages.

Attention: Contamination of the boiler feedwater and boiler water with sugar cane juice or syrup leads to corrosion and/or deposits at heated boiler surfaces, to contamination of the steam with the consequence of deposits at super-heaters and turbines.

Deposits in boilers lead to riser tube over-heating and damages and affect the circulation rate as well, with may lead also to over-heating of heated riser tubes because of lack in cooling - may be also at tubes with low slope due to steam/water separation.

Boiler water with content of organics tends to foam formation, which leads to boiler water carry over and to deposits in the super-heater near SH inlet.

At SH deposits silica of the concentrated boiler water becomes steam soluble and is carried to the turbine together with a part of the boiler water salts. Deposits in turbines first lead to lower efficiency and may be to damages e. g. at turbine blades. Silica deposits appear in turbine also if the silica content of the boiler water is too high.

Summary: Optimized material selection, manufacturing, maintenance and operation of evaporators, particularly of evaporator 1 and 2 is the presupposition for trouble free boiler operation because there is > 100 % condensate return available.

In sugar industry condensate of evaporator # 1 (presupposed good operational condition) can be taken back for sure as it is fresh steam condensate but must be controlled sporadically whether it is contaminated by sugar cane juice or not. Evaporators made of stainless steel (e. g. 316 L, 321 or 316 Ti) in qualified welded and tested condition are widely safe of leakage and should be installed for safe boiler operation.

Condensate from evaporator # 2 can be taken back as far as the vapour is relatively clean, which can be optimized by

- its level controlling system (to avoid great level fluctuations)
- keeping an acceptable steam space load and
- installation of sufficient lamellar droplet separator and/or demister units (easy accessible for cleaning) like in steam generators.
- in case application of suitable non toxic anti-foaming agents, like silicone oil with high boiling point (or as used in the past some cow tallow).

To avoid contamination by sugar cane syrup the heat exchanger # 2 should underlie regarding materials, design, manufacturing, maintenance and operation similar conditions than evaporator # 1.

As better the conditions at evaporator #1 and # 2 as better and more reliable is the condensate or distillate respectively and as better can be the quality of boiler feedwater and boiler water.

However, the condensate return must be controlled at least periodically for sugar traces, at least once per shift for units with restricted reliability and once per day for the other units, as far as there is not a on-line quality control unit.

For manual control a photometric test with  $\alpha$ -naphthol and sulphuric acid is common, but difficult to handle.

For on-line control electrical conductivity too less accurate to detect sugar cane juice ingress by its associated mineral salts.

As far as there is enough sodium within the cane juice, sodium can be detected very sensitive by ion sensitive electrodes (like pH electrodes), but if the primary condensate is containing sodium compounds from spray water quenching, it signals also sodium from spray water. A solution might be to use in stead of boiler feedwater condensate as spray water, which should have lower sodium content.

Other methods are simple flame photometers that are sensitive to sodium (Na) and potassium (K) but there is a high demand for acetylene and oxygen.

A very simple way to check for significant amounts of organics, including sugar is measuring p-alkalinity and m-alkalinity. If one divides the p-alkalinity by the m-alkalinity and is the result  $> 0.85$  there is only little organic together. As lower the values as higher is the content of organics.

The total amount of most organic matter can be measured by measuring the chemical oxygen demand (COD) using potassium permanganate ( $\text{KMnO}_4$ ) or potassium chromate ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ). For COD are easy test kits available.

In any way, the condensate return of both Evaporator #1 and #2 must be consequently checked manually or automatically, the results must be recorded.

*Do not save money at the wrong side, boiler, super-heater and turbine failures are more expensive, and make big trouble if they come suddenly!*

### 2.3.2 Condensate Treatment

The necessary type of condensate treatment for boiler depends strongly on the:

- Condensate quality e.g. conductivity, corrosion products, hardness, silica content, hydrocarbons, pollutants due to ingresses of product etc.
- Amount and quality of condensate return in the boiler feedwater
- Requirements to the boiler feedwater and boiler water depending e.g. on boiler type, boiler pressure, maximal heat transfer, spray water attemperation etc.
- Requirements to the steam produced e.g. super-heater/turbine operation, high quality steam for production processes
- Economic and ecologic requirements e.g. blow down rate, effluent requirements.

In case of possible ingress of high risky matter, e.g. heavy fuel oil e. g. from oil heater, acids and free caustic in high concentration, consider separate condensate return combined with on line control. As far as the amount of that condensate is less compare to the total condensate return, don't return this condensate for boiler feedwater.

For sugar mills, which should have > 100 % condensate, the treatment of its main contaminant sugar is not economically possible, but some disturbing constituents of the cane juice, like hardness can be removed with a heat resistant softener. The softener resin is thermal stable up to 120 °C, but the filter, valves and pipe work must be resistant to the temperature too. For the start up, mechanical filtration is recommended because of high amounts of iron oxide - alternatively this condensate must be rejected.

Common condensate treatment consists predominantly of mechanical filtration and ion exchanger units of different design and must include in case of potential presence of e.g. hydrocarbons (oil, fat, grease) pre-treatment steps e.g. skimmer and activated carbon filter.

Filtration is highly recommended if the condensate return is continuously or frequently contaminated with higher (approximately > 0.03 mg/l Fe) amount of corrosion products e.g. iron oxides or undissolved matter. If ion exchanger units for demineralization are installed, filtration is essentially to avoid pollution and blockage of the resin beds as well as resin degradation.

Any filter material must not impure the condensate with hardness, silica or organics.

Softening is able to remove contamination of hardness up to temperatures of 95 °C and smaller amounts of corrosion products, because ion exchanger resins are mechanical filters too. Calcium and magnesium compounds (hardness) become exchanged to sodium compounds, if the resin is in sodium form. These resins release also sodium if the treated condensate contains volatile alkalization agents like ammonia or amines. Both effects must be taken into consideration if this condensate or its mixture with demineralized make up water (boiler feedwater) is used as spray water for steam attemperation.

Softener resins in ammonia form exchange calcium and magnesium compounds of hardness ingress into ammonia compounds, which are thermal not stable and lead to acidic acting decomposition products, like carbonic acid, hydrochloric acid or sulphuric acid in the boiler feedwater and boiler water!

## 2.4 Deaeration

Thermal deaeration is the simplest way to minimise the content of dissolved gases in water like oxygen, nitrogen and carbon dioxide, because their solubility in water depends strongly on the temperature and becomes zero at boiling conditions, see Fig. 3.

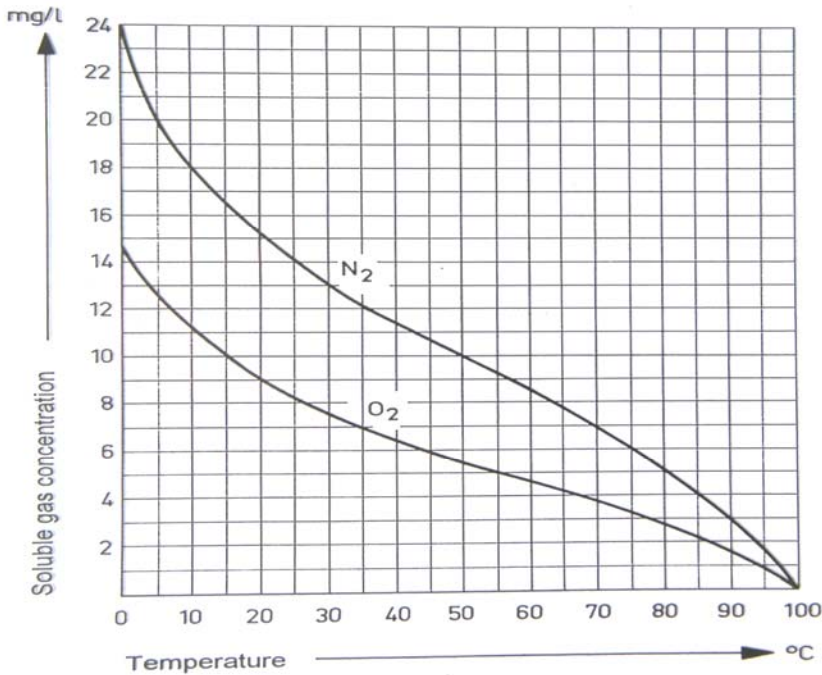


Fig. 3: Solubility of oxygen and nitrogen in pure water at 1 bar absolute.

Common are tray deaerator, sketch see Fig. 4 operating at over-pressure of 0.3-1 bar, some times up to 10 bars. They heat the BFW to temperatures > 100 °C and reduce oxygen to the limits < 0.02 mg/l.

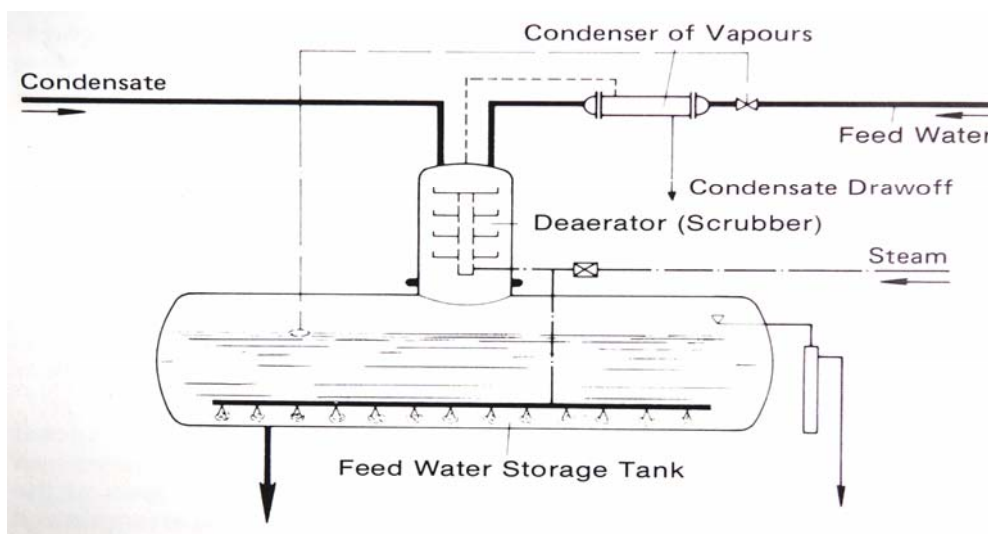


Fig. 4

For deaeration to oxygen limits < 0.02 mg/l thermal deaerator operating at overpressure of 0.3-10 bar are common and heat the BFW to temperatures > 100 °C. For lower capacity up to 300 t/hr tray-type deaerator are widely used, for higher capacity up to some 1000 t/hr spray-type deaerator are in use. A pressure deaerator is simply pres

sure controlled and is able to reduce the oxygen content to  $< 0.02$  mg/l that means in continuous operation oxygen scavenger is not necessary.

### 3 Yêu cầu đối với nước cấp và nước nồi hơi

#### 3.1 Phân loại nồi hơi

Ban đầu, nồi hơi được chia thành hai loại: nồi hơi ống lửa và nồi hơi ống nước. Nồi hơi ống lửa kiểu nằm ngang sử dụng nhiên liệu đốt là khí hoặc dầu, có cấu tạo ba phần với phần thứ nhất chứa một hoặc hai ống lửa, phần thứ hai và thứ ba chứa các ống khói. Thiết kế này giới hạn cho áp suất vận hành khoảng 30 bar và dung lượng hơi khoảng 30 t/h. Hầu hết các nồi hơi kiểu này đều có bộ tiết kiệm đi kèm nhưng ít khi có bộ quá nhiệt. Lửa được phân phối trong các ống lửa và kiểu nồi hơi này thường được dùng để sản xuất hơi cho các nhà máy nhỏ và vừa, đôi khi nó cũng được dùng làm nồi hơi phụ khi khởi động nồi hơi trong các nhà máy lớn. Nếu sử dụng nhiên liệu rắn (than đá, gỗ...) trong các nồi hơi kiểu này thì phía trước của ống lửa có thể có tấm ngăn với các ống nước.

Các ống khói được lắp vào mặt sàng ống phía trước và phía sau, giữa ống và mặt sàng ống có khe hở và chúng chỉ được hàn ở phần khí nóng, điều này dẫn đến các khe bị đốt nóng tại các điểm này và nước nồi bị cô đặc cục bộ trong các khe. Kiểu thiết kế đặc biệt này đòi hỏi phải có những yêu cầu riêng cho thành phần nước nồi. Nồi hơi ống nước là kiểu nồi hơi sử dụng các nhiên liệu rất khác nhau như gỗ, bã mía, rơm, chất thải sinh hoạt...đốt nóng bên ngoài và nó có chế độ tuần hoàn nước tự nhiên hoặc cưỡng bức. Nồi hơi kiểu này được thiết kế cho áp suất vận hành khoảng 180 bar và các thiết bị đi kèm bao gồm bộ quá nhiệt, bộ khử quá nhiệt (làm giảm nhiệt độ hơi), bộ tiết kiệm và bộ hâm nước cấp.

#### 3.2 Phân loại nước

Nước thô là nước tiền xử lý như nước máy, nước giếng, nước sông, nước mưa...

*Nước làm mềm* là nước giếng hoặc nước tiền xử lý được đưa vào cột trao đổi cation axit mạnh dạng hợp chất của natri theo hướng chảy từ trên xuống. Nước sau làm mềm sẽ không còn hoặc có độ cứng rất thấp ( $< 1$ ppm  $\text{CaCO}_3$  hoặc  $< 0.01$  mmol/l) nhưng độ dẫn và hàm lượng silic dioxit không đổi.

Nước khử cacbonic là nước được xử lý từ trên xuống qua cột trao đổi cation axit yếu (khử cacbonic bằng nước vôi sau đó lọc hoặc khử cacbonic bằng cách phun từ trên xuống). Nước sau khử cacbonic theo một trong các phương pháp trên nếu được sử dụng làm nước xử lý bổ xung cấp cho nồi hơi thì bắt buộc phải được làm mềm. Nước sau khử cacbonic theo phương pháp trao đổi qua cột cation axit yếu có độ cứng cacbonat và độ dẫn thấp nhưng hàm lượng silic dioxit không đổi. Khử cacbonic bằng nước vôi nóng có thể làm giảm hàm lượng silic dioxit từ 10- 30%.

Nước khử muối hoặc khử khoáng một phần là nước sau khi qua thiết bị lọc thẩm thấu ngược RO. Nếu nước chưa được làm mềm trước khi qua thiết bị này thì sau khi đi qua RO nước đã được làm mềm như nước xử lý bổ xung cấp cho nồi hơi. Nước không còn độ cứng ( $< 1$ ppm  $\text{CaCO}_3$ ), độ dẫn trực tiếp tại  $25^\circ\text{C}$  thấp ( $< 30$   $\mu\text{S/cm}$ , hầu hết  $< 10$   $\mu\text{S/cm}$ ) và hàm lượng silic dioxit  $< 0.5$  mg/l (ppm)  $\text{SiO}_2$ .

Sau khi qua cột trao đổi cation và anion, nước khử khoáng một phần không còn độ cứng ( $< 1$ ppm  $\text{CaCO}_3$ ), độ dẫn trực tiếp tại  $25^\circ\text{C}$  thấp ( $< 20$   $\mu\text{S/cm}$ , thông thường  $< 10$   $\mu\text{S/cm}$ ) và hàm lượng silic dioxit  $< 0.2$  mg/l (ppm)  $\text{SiO}_2$ .

Nước xử lý bổ xung là nước đã được xử lý, dùng để bổ xung cho lượng nước ngưng cấp cho nồi hơi đã bị mất đi trong toàn bộ hệ thống.

Nước ngưng tuần hoàn lại là lượng nước ngưng sạch tuần hoàn lại từ các thiết bị tiêu thụ hơi. Nếu nước ngưng chưa qua bộ khử khí nhiệt thì không được hỗn hợp nước ngưng với nước xử lý bổ xung. Để tránh khả năng nước ngưng bị nhiễm bẩn bởi các tạp chất có nguồn gốc từ sản phẩm của nhà máy, cần phải có thiết bị điều chỉnh chất lượng nước trực tiếp trong hệ thống, ví dụ cụm thiết bị xử lý nước ngưng.

Nước cấp nồi hơi (BFW) là nước đã qua các công đoạn xử lý, đã khử khí và đủ điều kiện để cấp cho nồi hơi. Hầu hết BFW được hỗn hợp từ nước ngưng tụ tuần hoàn lại và nước xử lý bổ xung. Để điều chỉnh pH và đuổi ôxy, cần phải bổ xung thêm các hóa chất theo yêu cầu.

Nước nồi (BW) là nước tuần hoàn trong nồi hơi. Đây chính là BFW đã bị cô đặc lại.

### 3.3 Yêu cầu đối với nước cấp (BFW) và nước nồi (BW)B

#### 3.3.1 Yêu cầu chung

Những yêu cầu đối với nước cấp và nước nồi của các nhà máy sản xuất nồi hơi đều liên quan đến bảo hành và phải thực hiện đúng theo các yêu cầu đó. Mọi sự thay đổi phải thông qua sự thỏa thuận giữa người vận hành và nơi sản xuất. Việc lắp đặt bộ phận xử lý nước phải phù hợp với yêu cầu về chất lượng nước (nước xử lý bổ xung và nước ngưng tuần hoàn lại).

Nhà cung cấp nồi hơi phải cam kết về hàm lượng nước lớn nhất có trong hơi hoặc độ sạch của hơi. Không được chấp nhận giá trị cam kết về lượng nước nồi trong hơi là < 0.5% vì đây là giá trị quá lớn. Thông thường hàm lượng nước nồi trong hơi < 0.2%, thậm chí còn thấp hơn.

Nhà cung cấp tuocbin yêu cầu hơi phải rất sạch, mục đích là để bảo hành thiết bị. Nếu cam kết bảo hành của nhà cung cấp nồi hơi về chất lượng hơi không đáp ứng được các yêu cầu của nhà cung cấp tuocbin thì cần phải có một sự thỏa thuận giữa các bên.

Ví dụ, nếu nhà cung cấp tuocbin yêu cầu độ dẫn axit < 0.2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , hơi sản xuất ra có chứa < 0.1% hơi ẩm nhưng lại chứa 1 mg/kg  $\text{CO}_2$  (sinh ra do phản ứng phân hủy của một số muối bicacbonat), kết quả là độ dẫn axit > 1.0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  và như vậy không đáp ứng được yêu cầu bảo hành của tuocbin. Trong trường hợp này cần có một sự thỏa thuận hợp lý!

#### 3.3.2 Yêu cầu về nước- những nguyên tắc cơ bản

*Tiêu chuẩn quốc tế:*

Bao gồm các tiêu chuẩn của Hoa Kỳ (ví dụ ASME), châu Âu (EN 12 953- 10 cho nồi hơi ống lửa, EN 12 952- 12 cho nồi hơi ống nước), Nhật Bản... cũng như các tiêu chuẩn quốc gia khác. Các yêu cầu không khác nhau nhiều lắm và là các chỉ dẫn cơ bản cho nồi hơi hiện đại.

Các yêu cầu về nước được áp dụng cho nồi hơi làm bằng thép hợp kim thấp hoặc thép cacbon có sử dụng các chất cháy là một hoặc nhiều loại nhiên liệu hoặc chất cháy là các khí nóng, đồng thời cũng áp dụng cho các cấu kiện lắp ráp giữa đầu vào của nước cấp và đầu ra của hơi, nhưng không bao gồm chất lượng của sản phẩm hơi và/hoặc các yêu cầu về kinh tế...

Đối với mỗi một mục đích nhất định, cần phải có các yêu cầu hóa học thích hợp khi đặt mua thiết bị như yêu cầu về độ sạch của hơi (để vận hành bộ quá nhiệt) và yêu cầu cho các thiết bị khác.

Hầu hết các tiêu chuẩn đều đưa ra các yêu cầu chi tiết cho nước cấp và nước nồi liên quan đến độ an toàn nhằm mục đích làm giảm sự phá hủy do ăn mòn, tạo cặn hoặc đóng cặn trong nồi hơi. Các giá trị đã đưa ra phải áp dụng cho thời gian vận hành nhất định. Trong khoảng thời gian khởi động, một vài giá trị có thể bị lệch trong một thời gian nhất định và nhà cung cấp nồi hơi phải quy định rõ giới hạn của độ lệch này. Các yêu cầu đối với nước cấp và nước nồi đưa ra dưới đây được xây dựng dựa trên cơ sở tiêu chuẩn châu Âu EN.

### 3.3.2 Nồi hơi ống lửa kiểu nằm ngang (áp suất vận hành > 0.5-30 bar(g))

Xử lý nước: cần ít nhất là một bộ phận làm mềm nước để xử lý nước cấp bổ xung và nước cấp phải tuân theo tiêu chuẩn để tránh đóng cặn và tạo dạng cặn; nước xử lý bổ xung có chất lượng cao được dùng trong một số trường hợp đặc biệt.

Điều kiện: Dạng hình học đặc biệt của các nồi hơi ống lửa thông thường làm cho các khe tại điểm hàn giữa vùng hàn và/hoặc vùng mép khi nóng ống của ống khí nóng với mặt sàng hoặc ở buồng khói bị đun nóng, vì vậy đòi hỏi phải có yêu cầu đặc biệt cho nước cấp và nước nồi. Đồng thời cần phải bổ xung hóa chất để điều chỉnh pH trong nước cấp và nước nồi cũng như để đuổi hết ôxy trong nước.

#### *Các yêu cầu cho nồi hơi*

##### Nước cấp (BFW)

Áp suất vận hành nồi hơi	bar(g)	> 0.5- 15	>15- 30
* Độ cứng tổng (Ca+ Mg) <sup>a</sup>	mmol/l	< 0.02	< 0.01
* pH tại 25 <sup>0</sup> C	—	(7.5)8.5- 9.5	8.8- 9.5
* Độ kiềm phenol	mmol/l	0.05 - 0.5	0.1 - 0.3
Độ kiềm tổng (độ kiềm metyl)	mmol/l	< 0.8	< 0.6
* Ôxy <sup>b</sup>	mg/l	< 0.05	< 0.02

##### Nước nồi (BW): dùng nước cấp có độ dẫn trực tiếp tại 25<sup>0</sup>C >30 μS/cm

Áp suất vận hành nồi hơi	bar(g)	> 0.5- 15	>15- 30
* Độ dẫn trực tiếp tại 25 <sup>0</sup> C <sup>c</sup>	μS/cm	< 4 000	< 2 000
* pH tại 25 <sup>0</sup> C	—	10.5 -12.0	10.5 -11.8
* Độ kiềm phenol <sup>c</sup>	mmol/l	2 - 12	2 - 8
* Độ cứng tổng(Ca + Mg) <sup>a</sup>	mmol/l	< 0.03	< 0.02
* Phốt phat (PO <sub>4</sub> ) <sup>a,d</sup>	mg/l	10 - 30	10 - 20
* Silic dioxit (SiO <sub>2</sub> )	mg/l	< 120	< 80

##### Nước nồi (BW): dùng nước cấp có độ dẫn trực tiếp tại 25<sup>0</sup>C ≤ 30 μS/cm

Áp suất vận hành nồi hơi	bar(g)	> 0.5- 15	>15- 30
* Độ dẫn trực tiếp tại 25 <sup>0</sup> C <sup>c</sup>	μS/cm	< 2 000	< 1 000
* pH tại 25 <sup>0</sup> C	—	10.3 -11.5	10.3 -11.2
* Độ kiềm phenol <sup>c</sup>	mmol/l	0.2 - 2	0.1 - 1.0
* Độ cứng tổng(Ca + Mg) <sup>a</sup>	mmol/l	< 0.02	< 0.01

* Phốt phat (PO <sub>4</sub> ) <sup>a,d</sup>	mg/l	10 - 30	10 - 20
* Silic dioxxit (SiO <sub>2</sub> )	mg/l	< 100	< 70

Ghi chú:

\* giá trị rất quan trọng; mg/l tương đương với nồng độ ppm trong dung dịch

<sup>a</sup> Mẫu nước không sạch cần phải lọc trước khi phân tích để có giá trị chính xác.

<sup>b</sup> Nồng độ oxy có thể giảm xuống < 0.05 mg/l khi nước bị đun nóng đến nhiệt độ sôi, thích hợp hơn cả là sử dụng bộ khử khí nhiệt. Ở nhiệt độ thấp, nồng độ oxy có thể giảm khi bổ xung thêm chất bất oxy, ví dụ như Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> với hàm lượng cho phép là 10- 30 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/l trong nước nồi.

<sup>c</sup> Để vận hành bộ quá nhiệt thì giá trị lớn nhất chỉ bằng 50% của giá trị ghi trong yêu cầu.

<sup>d</sup> Cần phải bổ xung thêm Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nếu độ dẫn trực tiếp của BFW ≤ 30 µS/cm, đối với BFW có độ dẫn trực tiếp ≥ 30 µS/cm cũng nên bổ xung thêm Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

### 3.3.3 Nồi hơi ống nước (áp suất > 0.5-40 bar(g))

*Xử lý nước:* cần ít nhất là một bộ phận làm mềm nước theo tiêu chuẩn để xử lý nước cấp bổ xung để tránh đóng cặn và tạo dạng cặn; nước xử lý bổ xung có chất lượng cao được dùng trong một số trường hợp đặc biệt.

Điều kiện: Cần phải bổ xung thêm hóa chất để điều chỉnh pH trong BFW và BW cũng như đuổi hết oxy do bộ khử khí không thể giảm hàm lượng oxy trong BFW đến giới hạn yêu cầu

*Các yêu cầu cho nồi hơi*

#### Nước cấp (BFW)

Áp suất vận hành nồi hơi	bar(g)	> 0.5 - 15	> 15 - 40
* Độ cứng tổng (Ca+ Mg) <sup>a</sup>	mmol/l	< 0.02	< 0.01
* pH tại 25 <sup>0</sup> C	—	8.5 - 9.5	> 9.2 (> 9)
* Độ kiềm phenol	mmol/l	0.05 - 0.3	0.1 - 0.3
Độ kiềm tổng (độ kiềm metyl)	mmol/l	< 0.6	< 0.6
* Ôxy <sup>b</sup>	mg/l	< 0.03	< 0.02
Sắt tổng	mg/l	< 0.05	< 0.03
Chất hữu cơ (phương pháp KMnO <sub>4</sub> )	mg/l	< 5	< 5

#### Nước nồi (BW): dùng nước cấp có độ dẫn trực tiếp tại 25<sup>0</sup>C >30 µS/cm

Áp suất vận hành nồi hơi	bar(g)	> 0.5 - 15	> 15 - 40
* Độ dẫn trực tiếp tại 25 <sup>0</sup> C <sup>c</sup>	µS/cm	< 5 000	< 3 000
* pH tại 25 <sup>0</sup> C	—	10.5 - 12.0	10.5 - 11.8
* Độ kiềm phenol <sup>c</sup>	mmol/l	1 - 15	1 - 10
* Độ cứng tổng(Ca + Mg) <sup>a</sup>	mmol/l	< 0.02	< 0.01
* Phốt phat (PO <sub>4</sub> ) <sup>a,d</sup>	mg/l	10 - 20	8 - 15
* Silic dioxxit (SiO <sub>2</sub> )	mg/l	< 120	< 50
Chất hữu cơ (phương pháp KMnO <sub>4</sub> )	mg/l	< 120	< 80

#### Nước nồi (BW): dùng nước cấp có độ dẫn trực tiếp tại 25<sup>0</sup>C ≤ 30 µS/cm

Áp suất vận hành nồi hơi	bar(g)	> 0.5 - 15	> 15 - 40
* Độ dẫn trực tiếp tại 25 <sup>0</sup> C <sup>c</sup>	µS/cm	< 1 500	< 1 000
* pH tại 25 <sup>0</sup> C	—	10.5 - 12.0	10.5 - 11.8

* Độ kiềm phenol <sup>c</sup>	mmol/l	0.2 - 3.0	0.1 – 2.0
* Độ cứng tổng(Ca + Mg) <sup>a</sup>	mmol/l	< 0.02	< 0.01
* Phốt phat (PO <sub>4</sub> ) <sup>a,d</sup>	mg/l	5 - 10	5 - 10
* Silic dioxit (SiO <sub>2</sub> )	mg/l	< 110	< 40
Chất hữu cơ (phương pháp KMnO <sub>4</sub> )	mg/l	< 120	< 80

Ghi chú:

\* giá trị rất quan trọng; mg/l tương đương với nồng độ ppm trong dung dịch

<sup>a</sup> Mẫu nước không sạch cần phải lọc trước khi phân tích để có giá trị chính xác.

<sup>b</sup> Nồng độ oxy có thể giảm xuống < 0.05 mg/l khi nước bị đun nóng đến nhiệt độ sôi, thích hợp hơn cả là sử dụng bộ khử khí nhiệt. Ở nhiệt độ thấp, nồng độ oxy có thể giảm khi bổ xung thêm chất bắt oxy, ví dụ như Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> với hàm lượng cho phép là 10- 30 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/l trong nước nồi.

<sup>c</sup> Để vận hành bộ quá nhiệt thì giá trị lớn nhất chỉ bằng 50% của giá trị ghi trong yêu cầu.

<sup>d</sup> Cần phải bổ xung thêm Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nếu độ dẫn trực tiếp của BFW ≤ 30 μS/cm, đối với BFW có độ dẫn trực tiếp ≥ 30 μS/cm cũng nên bổ xung thêm Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

#### 4 Conditioning, pH-adjustment, Oxygen Scavengers, „Anti-Scalants“

As far as the necessary alkaline pH in the BFW is not created by the water treatment procedure, the pH must be adjusted by continuous (flow proportional) dosing of tri-sodium phosphate or - if allowed with caustic soda into the feedwater storage tank.

Oxygen scavenger like sodium sulphite should be dosed in the same way than alkalis-ing reagent into the BFW storage tank at elevated temperatures, even together.

“Anti Scalants” should be applied in shell and drum boilers to reduce scaling. Organic anti-scalants can be dosed also as preventive measure to clean a boiler from some scale during operation.

*Inorganic anti-scalants* like Tri-sodium / Tri-potassium phosphate, also used as alkalis-ing chemicals, are applicable in boilers up to 180 bars. They react with Hardness (Ca-, Mg-compounds) to hydroxyl apatite that remain mostly in suspension and avoids widely scale of limestone, gypsum and aluminium-silicate.

*Organic anti-scalants*, mostly poly-carbonic (poly-acrylic) acids or amides, as well as organo-phosphonates show a weak complex forming behaviour and keep Ca- /Mg-compounds in solution but are not too aggressive to the protective iron oxide than che-lants and applicable for boiler pressure < 120 bars.

*Chelants* are strong complex forming agents like EDTA, NTA and keep hardness and metal ions in solution. Analyse is difficult and too high concentrations attack the protective iron oxide layer. Chelants are not recommended for industrial boiler.

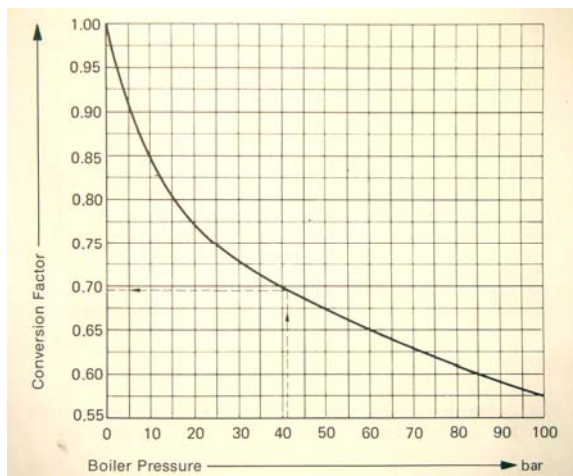
Attention: Organics may influence the steam quality.

The limited values in BW can be kept by adapted dosing e. g. of phosphate and sulphite, the limit for composite alkalinity (p-value), conductivity and silica by adapted blow down.

## 6 Sampling of Boiler Feedwater and Boiler Water / On Line Control

Sampling pipes should be made of stainless steel (at least of TP 321 or 316), be as short as possible and in a diameter of approximately 10 x 1.5 mm or 12 x 2 mm. Hot samples - at least BW – should be cooled down to ca. 25 -30 °C with a flow of ca. 25 l/hr using a cooler coil that should be made from stainless steel. BW samples taken without cooling must be corrected by factors taken from **Fig. 18**.

All sampling devices should have a straight blow out line before entering the cooler or the measuring equipment.



**Fig. 18:**

Conversion factor for non volatile BW compounds like alkalinity, conductivity, phosphate, silica, sulphite etc.

Example: Results from BW sample taken without cooling from a boiler with 42 bar must be corrected by 0.69 to get values existing in reality within the boiler.

For a 10 bar boiler the correction factor is 0.85, e.g. a p-value of 100 in the sample corresponds to a p-value of 85 in the BW!

### 6.1 Sampling of Water

No special design necessary, but a representative average (bulk) sample must be available.

Sampling points are recommended after any treatment step and chemical dosing point, which leads to a possible change of the water quality, for instance:

- Raw water and water after pre-treatment (flocculation, filtration, de-chlorination).
- Treated water after softening, decarbonisation or RO plant
- Raw condensate and condensate tank,
- BFW after deaeration and chemical dosing - optimal at drum inlet

- BW from continuous blow down (min. 100 l/hr) close to the drum or directly from the boiler opposite the feedwater inlet.

## 6.2 Chemical Control of Plant Circuits

Manuel controlled should be at least Boiler Feedwater (BFW) and Boiler Water (BW) for the following safety related parameters in clear samples (if not clear – filtrate!)

- 1 x per day Total and composite alkalinity (P- an M-value) or pH
- 1 x per day Total hardness
- 1 x per day Conductivity / Gravity
- 2 x per week Phosphate / Anti-scalants - if dosed
- 2x per week Silica

On-Line controlled should be conductivity of BW because it can be used as signal for automatic blow down.

Additional checked should be make-up water and condensate return.

## 7 Boiler Pre-Treatment and Chemical Cleaning of Boilers

### 7.1 Procedures for Boiler Cleaning

#### 7.1.1 Alkaline boil out

Before alkaline boil out, boilers must be mechanically cleaned and rinsed with BFW or softened water to remove solids until the drained water is almost clear! Rinse and check every drain for possible blockage.

New boiler should undergo at least an alkaline boil out to remove oily and fatty matter from manufacturing as well loose oxides and dust. Commonly applied is tri-sodium phosphate, in special cases caustic soda in a mixture of both or other alkaline chemicals like dispersants *well dissolved in water* (boil out solution up to a pH of approx. 10 - 10.5) at elevated temperature up to approx. 70 % of the normal operation pressure.

For boiler with *heated* crevices e. g. between tubes and tube-sheet, like shell boiler smoke tubes the exclusively use of caustic soda is prohibited (may initiate caustic SCC) and tri-sodium phosphate recommended. Before operation the boil out solution must be drained and the boiler must be rinsed sufficiently through all drains to remove further solids and to dilute the boil out solution.

#### 7.1.2 Chemical Cleaning during shutdown

##### *Acid Cleaning (Pickling)*

Before any acid cleaning an alkaline boil out is necessary to get a “hydrophilic” (easy to wet) surface. Acid cleaning is recommended for new boiler in case of significantly corroded surfaces and for boiler with local heat flux > 250 kW/m<sup>2</sup>. On boilers already

being in service, acid cleaning is necessary if inorganic scale is thicker than acceptable (depending on heat flux and composition > 0.1 to 1 mm). It is usually carried out with *inhibited* inorganic (preferable hydrofluoric or hydrochloric acid) or *inhibited* organic acids (citric acid, glycolic acid, formic acid etc.). Silicate scale can be dissolved only with hydrofluoric acid!

Inhibitors for acid cleaning are organic compounds that reduce corrosion to metallic surfaces drastically in specific media. Mill scale and other scale is not protected and will be dissolved as supposed.

Inhibitors must be adapted to the type of acid, the metal in service and to temperature. The inhibitor concentration and maximal application temperature (mostly not exceeding 60-80°C) must be kept within its correct range following supplier's application recommendation for optimal corrosion protection.

For any chemical cleaning the limits of the application conditions for the combination - solvent, e.g. acid, inhibitor, temperature and application time - must be kept exactly to avoid excessive material attack. The loss of base metal must not exceed 20 g/m<sup>2</sup> during application.

The cleaning process must be controlled by measuring at least acid and metal concentration.

Cleaned boiler shall go into operation as soon as possible

### 7.1.3 Chemical Cleaning during operation

Cleaning during operation (see also chapter 4) is possible as far as the scale thickness do not exceed 0.3 mm (localised max. 0.5 mm), thicker scale may peel off and may affect the boiler water circulation. Easy removable is scale consisting > 50 % of calcium and magnesium compounds without fat or oil.

Recently biological degradable organic anti-scalants and dispersants have been developed with sufficient forming strength, which can be used for cleaning during operation. Producer of such weaker complex forming agents are international chemical treatment companies such as Betz, Drew, Grace-Dearborn, Kurita or Ondeo (Nalco). These chemicals should be used temporarily - may be one month per year - to remove thin scale preventively.

## 7.2 **Application of Cleaning Procedures**

### 7.2.1 New Boiler

New boiler may be very dirty and rusty - but it must not be! Do not accept rusty vessels, a new boiler shall not show more than approximately 5-10 % rusty surface! Insist in quality management during manufacturing and erection to keep boiler components and auxiliary equipment as clean as economically possible aiming to avoid chemical cleaning!

Accept only surfaces with thin mill scale without significant rust!

Practice quality control during erection:



Control clean erection, cover holes and bores from welding slag, grinding dust, remains of electrodes etc. Preserve parts of the boiler during erection.

New boiler in good condition must not be cleaned with acid, alkaline boil out (see 7.1.1) is mainly sufficient, exceptions see chapter 7.1.1.

### 7.2.2 Used Boiler

Industrial boiler and boiler with scale/deposits of water constituents and corrosion products should be cleaned every 5 to 10 years during shut-down, depending on their surface conditions

particularly at areas with the highest heat flux. Thermal stressed boiler and boiler with high heat transfer should be preventively cleaned every 3 to 5 years.

Preventive cleaning during operation using organic anti-scalants and dispersants (see 7.1.3) may extend the need for acid cleaning as far as this is done e.g. every year for about 1 month time to remove possible deposits.