4.6 Voedingswater voor stoomketels

Het water dat in een stoomketel wordt gebruikt voor de vorming van stoom moet van een bepaalde kwaliteit zijn omdat anders de ketel vervuilt en dit zelfs oorzaak kan zijn van ernstige schade. Een van de grootste boosdoeners is ketelsteen dat zich als er geen of onvoldoende maatregelen worden getroffen op de vuurgangen in de vlam- of waterpijpen afzet. Ketelsteen kan de oorzaak zijn van ketelexplosie. Het mechanisch verwijderen is een zeer arbeidsintensieve ingreep en moet voorkomen worden door aan het voedingswater chemicaliën toe te voegen. Ook kan men de ketelsteen verwijderen door de ketel als zij buiten bedrijf is te vullen met een zuur dat de gevormde ketelsteen oplost en dit vervolgens doormiddel van spoelen af te voeren.

4.6.1 Eisen ketel voedingswater

Voor het vullen van de stoomketel en het voor het aanvullen van de lekverliezen heeft men zuiver water nodig. Bij niet aan zee gelegen bemalingsinstallaties kan men beschikken over dak- of regenwater wat meestal in daarvoor aangelegde regenwaterputten wordt opgevangen, polderwater en al of niet zelf gewonnen pomp-of leidingwater, en het condensaat uit de injectie- of oppervlakte-condensor van de stoominstallatie. Bij aan zee gelegen stoombemalingsinstallaties is het polderwater in de buurt van het gemaal meestal brak en kan niet zonder meer in een stoomketel worden gebruikt. Het moet daar met behulp van een verdamper uit het brakke water worden gewonnen.

Het voedingswater van stoomketels moet aan de volgende eisen voldoen:

- Zoveel mogelijk vrij zijn van zuurstof (O_2) en kooldioxide (CO_2), die in een ketel intering veroorzaken.
- Een uiterst laag gehalte aan keukenzout (NaCl) bevatten, omdat dit zout het opkoken bevordert.
- Een laag gehalte aan zogenoemde tijdelijke hardheidsvormers bevatten, omdat die onder andere het ongewenste CO_2-vormen.
- Een zeer laag gehalte aan blijvende hardheidsvormers bevatten, omdat die ketelsteen kunnen vormen en de toepassing van chemicaliën nodig maken en het onderhoud laten toenemen.
- Een beetje alkalisch (pH >7) zijn, om eventuele zuren (pH <7) te neutraliseren en intering van het ketelmateriaal te voorkomen.

Zeewater

Zeewater bevat per liter circa 33 gram zouten, voor 78 % bestaande uit wat we keukenzout (NaCl) noemen en verder uit magnesiumchloride ($MgCl_2$), magnesiumsulfaat ($MgSO_4$), calciumsulfaat ($CaSO_4$) en calciumcarbonaat ($Ca\ HCO_3)_2$. Bovendien bevat zeewater nog organische stoffen van planten en dieren alsmede in het water opgeloste schadelijke gassen. Deze stoffen veroorzaken het zogenoemde opkoken, het vormen van ketelsteen aantasting van het ketelmateriaal en vervuiling van het inwendige van de ketel. Zeewater is daarom ongeschikt als ketelvoedingswater.

Polderwater

Polderwater bestaat over het algemeen overwegend uit regenwater en wordt als zacht water aangemerkt en is daardoor, mits ontdaan van de organische stoffen, uitstekend geschikt als ketelvoedingswater. Echter in gevallen waar sprake is van zoute kwel, zoals bij diepe polders, moet

het gebruik weer worden afgeraden. Ook het gebruik van polderwater waar veel ijzer in is opgelost, herkenbaar aan de roestbruine kleur, moet vanwege het hoge zuurstof gehalte hiervan, ten zeerste worden ontraden.

Grond- en leidingwater

Grondwater wat terplekke wordt opgepompt en of aan het openbare waternet onttrokken water (leidingwater) bevat een vrij hoog gehalte aan calciumzouten die ketelsteen kunnen vormen en is daarom wel geschikt voor consumptie maar niet voor het voeden van de stoomketel. Ook in zelf opgepompt water kan een overmatige hoeveelheid ijzer voor komen; het moet daarom niet in stoomketels worden gebruikt.

Condensaat

Condensaat van stoominstallaties met een injectiecondensor bevat naast de smeerolieresten van de stoommachine ook stoffen die in het injectiewater, meestal polderwater, voor komen. Deze stoffen moeten met behulp van flotatie en filtratie uit het voedingswater verwijderd worden. Hiervoor is in de regel een filterbak in het circuit opgenomen.

Bij een condensatie installatie met een oppervlakte-condensor gelden dezelfde maatregelen alleen wordt daar het condensaat niet, tenzij gebruikt als suppletiewater, in contact gebracht met het polderwater. Soms, zoals bij het ir D.F. Woudagemaal, wordt bij oppervlakte-condensatie de flotatie gescheiden van de filtratie uitgevoerd.

Gedestilleerd water

Gedestilleerd water wordt verkregen door zout of brak water te verdampen. Door opkoken kunnen kleine hoeveelheden zuurstof (O2), koolstofdioxide (CO2) en blijvende hardheidsvormers in het condensaat voorkomen. Deze verontreinigingen moeten door middel van het behandelen van het ketelwater onschadelijk worden gemaakt.

4.6.2 Verontreinigingen

Hardheidsvormers

De hardheid van water wordt veroorzaakt door calcium- en magnesiumzouten. Men noemt water hard als het met zeep moeilijk schuim vormt. Men onderscheidt de hardheid in tijdelijke en blijvende hardheid. Kookt men water bij circa 110 ºC, dan wordt een deel van de bij kamertemperatuur opgeloste stoffen onoplosbaar en slaat neer. De hardheid die zo verdwijnt noemen we de tijdelijke hardheid. De overige stoffen die bij 110 ºC nog in oplossing blijven veroorzaken de blijvende hardheid. De som van de tijdelijke en de blijvende hardheid noemen we de totale hardheid. De hardheid vormers kunnen als volgt worden ingedeeld.

Calciumbicarbonaat	$Ca(HCO_3)_2$	tijdelijke hardheid	
Magnesiumbicarbonaat	Mg(HCO3)2		
Calciumsulfaat (gips)	CaSO4	blijvende hardheid	totale hardheid

Magnesiumsulfaat	MgSO4		
Calciumchloride	CaCl2		
Magnesiumchloride	MgCl2		

De tijdelijke hardheid wordt ook wel de carbonaathardheid genoemd. Deze bicarbonaten zijn oplosbaar in water van lage temperatuur. Op plaatsen waar de temperatuur boven de 110 ºC stijgt worden de oplosbare bicarbonaten ontleed waarbij onoplosbare carbonaten ontstaan welke in de vorm van slib bezinken of als ketelsteen op de natte wanden van de stoomketel wordt afgezet.
De chemische reactie bij de zure carbonaten calcium en magnesium verlopen achtereenvolgens als volgt:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$
$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Het calciumcarbonaat $CaCO_3$ is onoplosbaar in water. Het gevormde magnesium carbonaat daarentegen is vrij goed in water oplosbaar en gaat over in het onoplosbare basische magnesium-carbonaat $Mg_2(OH)_2\ CO_3$ volgens de volgende reactie vergelijking:

$$2MgCO_3 + H_2O \rightarrow Mg_2(OH)_2CO_3 + CO_2.$$

Bij deze chemische reactie ontstaan tevens koolzuur en water. Het gevormde koolzuur is ongewenst, omdat het in de aanwezigheid van zuurstof staal aantast. Het vormt dan het zogenaamde ferrocarbonaat ($FeCO_2$) dat weer uiteenvalt in ijzerroest (Fe_2O_3)en koolzuur (CO_2). Het aldus gevormde CO_2 tast opnieuw het ketelmateriaal aan.
Voor het bestrijden van de blijvende hardheid, ook wel de mineraalzuurhardheid genoemd, wordt onder andere soda (Na_2CO_3) toegepast. Het opgeloste gips of calciumsulfaat ($CaSO_4$) en magnesium-chloride ($MgCl_2$) worden door soda omgezet in respectievelijk het onoplosbare calcium carbonaat $CaCO_3$ en het in water oplosbare magnesiumcarbonaat $MgCO_3$. Door de aanwezigheid van kalk verandert de magnesium vervolgens in het onoplosbare basische magnesiumcarbonaat $Mg_2(OH)_2\ CO_3$. De chemische reacties met soda bij calciumsulfaat en magnesiumchloride verlopen als volgt:

$$CaSO_4 + Na2CO_3 \rightarrow CaSO_3 + NaSO_4$$
$$MgCl_2 + Na2CO_3 \rightarrow MgCO_3 + 2\ NaCl$$
$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg_2(OH)_2\ CO_3 + CaCO_3$$

Met soda verwijdert men niet alleen de blijvende hardheid maar ook de tijdelijke volgens de volgende reactie met als resultaat de producten krijt ($CaCO_3$) en natriumcarbonaat ($2NaHCO_3$).

$$Ca\ (HCO_3)_2 + \ Na_2CO_3 \ \rightarrow CaCO_3 + 2NaHCO_3$$

Het krijt ($CaCO_3$) slaat neer in de vorm van slib terwijl het Natriumcarbonaat ($2NaHCO_3$)
bij hoge temperatuur ontleedt in soda (Na_2CO_3) en koolzuur (CO_2). De chemische reactie hiervan verloopt als volgt:

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Soda is voor het ontharden van ketelwater minder danwel in het geheel niet geschikt voor ketels met een druk hoger dan 12 kg/cm2, omdat de soda ontleedt waarbij het schadelijke koolzuurgas ontstaat. Bij een druk van 40 kg/cm2 wordt bijna 100% van de soda ontleed en kan daardoor niet bijdragen aan het ontharden. Bij het in de tijd toenemen van de keteldrukken is men voor de eerder genoemde blijvende hardheidsvormers overgegaan op het ontharden met fosfaat. Bij het ontharden met fosfaat ontstaat bij de chemische reactie niet het schadelijke koolzuur.

Bij het ontharden met fosfaat maakt men gebruik van één van de volgende middelen.

Na_3PO_4	trinatriumfosfaat	basisch
Na_2HPO_4	dinatriumfosfaat	zwak zuur
Na_2H2PO_4	mononatriumfosfaat	sterk zuur
$(NaPO_3)_6$	natriumhexametafosfaat	basisch

De calcium- en magnesiumzouten slaan dan neer in de vorm van fosfaten. De reactievergelijkingen bij de toepassing van trinatriumfosfaat zien er voor de tijdelijke en de blijvende hardheidsvormers calcium en magnesium dan als volgt uit:

$$3\ Ca(HCO_3)_2 + 2\ Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6\ NaHCO_3$$
$$3\ Mg(HCO_3)_2 + 2\ Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2\downarrow + 6\ NaHCO_3$$

$$3\ CaSO_4 + 2\ Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 3\ Na_2SO_4$$
$$3\ CaCl_2 + 2\ Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3\ (PO_4)_2\downarrow + 4\ NaCl + 2\ HCl$$
$$3\ MgSO_4 + 2\ Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2\ \downarrow + 3\ Na_2SO_4$$
$$3\ MgCl_2 + 2\ Na_3PO_4 \rightarrow Mg_3\ (PO_4)_2\downarrow + 4\ NaCl + 2\ HCl$$

De gevormde neerslagen kunnen weer door bezinken, spuien of filteren uit het ketelwater worden verwijderd.
Bij de hiervoor aangegeven reactie van trinatriumfosfaat met de blijvende hardheidvormers calcium- en magnesiumchloride zien we zoutzuur (HCL) ontstaan dat, als er geen maatregelen worden getroffen, het ketel materiaal aantast. Om het aldus gevormde zure ketelwater alkalisch (basisch) te maken, en zo de schadelijke inwerking op het ketelmateriaal te voorkomen voegt men een sterke base in de vorm van soda (Na_2CO_3) of caustische soda (natronloog) (NaOH) toe met als resultaat de volgende reactie vergelijking:

$$HCl + Na_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2 + NaCl$$
$$HCl + NaOH \rightarrow H_2O + NaCl$$

Bij deze reactie vergelijking zien we bij de toevoeging van soda het schadelijke koolstofdioxide (CO_2) ontstaan, zodat de voorkeur uitgaat naar natronloog. Bij beide soorten chemicaliën wordt keukenzout (NaCl) gevormd.

Om de corrosie veroorzakende vrije zuurstof in het ketelwater te binden wordt onder andere natriumsulfiet (Na2SO3) gebruikt. Bij de hierna aangegeven reactie van natriumsulfiet met zuurstof wordt het goed oplosbare natriumsulfaat (Na_2SO_4) gevormd.

$$2\ Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2\ Na_2SO_4$$

Een ander hulpmiddel voor het verwijderen van zuurstof is hydrazine (N_2H_4) echter deze stof is zeer ontvlambaar, vluchtig en ontplofbaar met een geur van ammoniak. In contact met lucht ontstaat rook. Het is ook zeer giftig voor mens en dier. Mensen nemen de geur pas waar bij een concentratie die boven de giftige dosis van 2 à 3 ppm (parts per million) ligt. Hydrazine is daarnaast mogelijk kankerverwekkend, al is weinig bekend over de toxiciteit van hydrazine bij de mens. Blootstelling van de huid, slijmvliezen en ogen aan hydrazine kan brandwonden veroorzaken. Ook kan de stof door de gezonde huid in het lichaam binnendringen. Hydrazine irriteert de bovenste luchtwegen. Het spreekt voor zich dat het gebruik van dit middel met de grootste zorgvuldigheid dient te gebeuren en eigenlijk niet is weggelegd voor de machinisten van een doorsnee stoom-museumgemaal.

Tegenwoordig kan men beschikken over kant en klare chemicaliën cocktails. De fabrikant danwel leverancier levert deze met de instructies voor bemonstering van het ketelwater en de wijze van doseren. Tevens kan men bij onregelmatigheden en of problemen met betrekking tot de ketelwaterbehandeling terugvallen op deskundige ondersteuning.

Ontgassen van water

De in het voedingswater opgeloste gassen ontwijken, als dit water wordt verwarmd onder een bepaalde druk tot het daarbij behorende kookpunt. Bij stoominstallaties van gemalen gebeurt dit in de stoomketel. Hier voor is aangegeven dat nog in het voedingswater aanwezige of door ontleding van carbonaten door de toevoeging van soda onschadelijk worden gemaakt. Zuurstof wordt gebonden door het natronloog (NaOH) dat door de ontleding van soda ontstaat of door het toegevoegde natriumsulfiet (Na_2SO_3).

Keukenzout

Als gevolg van de ketelwaterbehandeling met fosfaten en bij aan zee gelegen gemalen kan keukenzout (NaCl) in het voedingswater terecht komen. Bij dit laatste geval komt keukenzout in het voedingswater terecht bij voorbeeld als gevolg van een lekkende condensor of het opkoken van de verdamper. Het zout kan niet zoals bij de bicarbonaten, met behulp van chemicaliën in onoplosbare verbindingen worden omgezet en kan daarom alleen door regelmatig, danwel continue spuien, uit de ketel worden verwijderd.

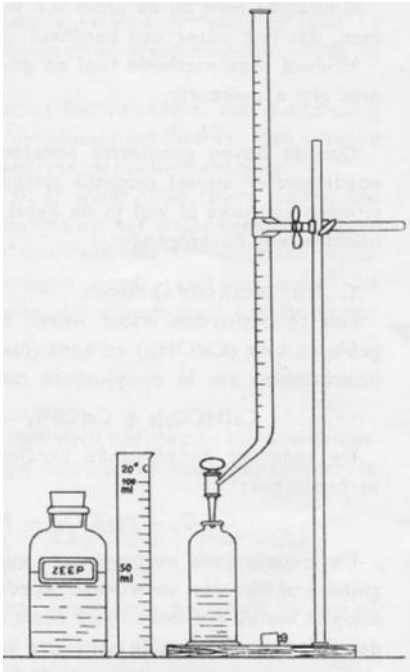
Controle ketelvoedingswater

Men controleert het ketelvoedingswater bij de bron, meestal het polderwater, daarna in de warmwater- of filterbak en tenslotte in de ketel zelf. Deze controle dient ten eerste om zich een oordeel te vormen van de kwaliteit van het water, vervolgens om te bepalen hoeveel en welke stoffen dienen te worden toegevoegd om ketelsteenvorming te voorkomen dan wel hoeveel

ketelwater er gespuid moet worden voor het in stand houden van de kwaliteit. Alle monsters, behalve die uit de onder (hoge) druk staande stoomketel, kunnen geschept worden uit de watergang of de waterbak. Bij de stoomketel wordt een kleine hoeveelheid water via een speciale stoomkoeler afgetapt.

Hardheid

De hardheid van water wordt uitgedrukt in graden, waarbij men Duitse, Franse en Engelse graden onderscheidt. In Nederland gebruiken we de Duitse hardheidsgraden. Iedere 10 mg calciumoxide (CaO) of de equivalente hoeveelheid van 7,14 mg magnesiumoxide (MgO) vormen 1 Duitse hardheidsgraad. Dit wordt aangeduid met 1º dH. Gedestilleerd water waar dus geen Calcium of magnesium meer in voorkomt heeft dus een hardheid van 0º dH. Om de hardheid van het water te bepalen brengt men een alcoholische zeepoplossing van een bepaalde sterkte in een buret. In een flesje met een goed sluitende stop brengt men 100 ml van het te onderzoeken water en laat nu druppelsgewijs net zo lang via de buret de zeepoplossing toe, tot men na krachtig schudden een schuim ziet ontstaan dat ongeveer 10 minuten blijft staan. De in de handel voor komende zeepoplossingen zijn zo gemaakt dat één ml hiervan één Duitse graad hardheid vertegenwoordigt. Gebruikt men bij een proef bijvoorbeeld 12 ml zeepoplossing dan bedraagt de hardheid 12º dH. Middelmatig hard leidingwater heeft een hardheid die varieert tussen de 2,2º dH (gemeente Epe) en 12º dH (gemeente Delfzijl). De hardheid van oppervlaktewater is, afhankelijk van de plaats, de grondsoort en de toepassing van meststoffen in het stroomgebied, maar ook het jaargetijde, meestal lager dan de minimumwaarde van leidingwater.



Buretopstelling

Alkaliniteit

De term alkaliniteit of alkaliteit wordt gebruikt voor zuur bufferende capaciteit. Oftewel het vermogen van een oplossing om zuren te neutraliseren. Het ketelvoedingswater wordt steeds zo behandeld dat dit basisch, het tegenovergestelde van zuur is, dat wil zeggen voldoende alkalisch is en het ketelmateriaal niet aantast. Dit controleert men met phenolftaleïne, een indicator die zoals we verderop zullen zien, basisch water rood kleurt.

pH-waarde

Als men van scheikundige verbindingen die atomen H- of OH-groepen bevatten een kleine hoeveelheid oplost in water dan worden de moleculen van die verbindingen gesplitst. Er vormen zich in het water deeltjes die bestaan uit H-atomen en OH-moleculen en verder uit atomen en

atoomgroepen, overgebleven van de oorspronkelijke verbinding. Van zuiver water zijn reeds enkele moleculen gesplitst en wel als volgt:

$$H_2O \rightarrow H + OH$$

Er ontstaan zo evenveel H- als OH-deeltjes. De door de splitsing van watermoleculen en van opgeloste stoffen ontstane H en OH deeltjes, hebben elk een elektrische lading welke ionen worden genoemd. De ionen van het atoom H zijn positief en de ionen van de OH molecuul daarentegen negatief geladen. Men schrijft daarom:

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

De splitsing van een in water opgeloste base, bijvoorbeeld natrium hydroxyde (NaOH) ook wel caustische soda of natronloog genoemd, waarbij uit elk molecuul NaOH een positief geladen Na-ion en een negatief geladen OH-ion ontstaat schrijft men aldus:

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

Van een in water opgelost zuur bijvoorbeeld zwavelzuur (H_2SO_4) splitsen de moleculen zich volgens:

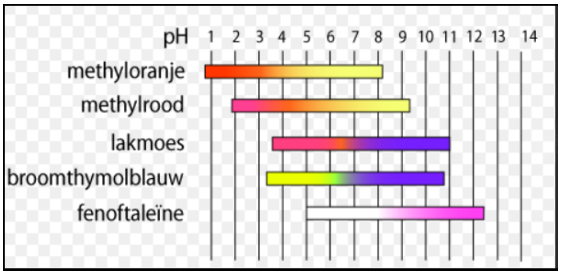
$$H_2SO_4 \rightarrow 2\ H^+ + SO_4^-$$

De atoomgroep SO_4- heeft een dubbele negatieve lading en compenseert de twee positieve ladingen van de twee H+-ionen, zodat de oplossing elektrisch neutraal is.
De zure eigenschap van een oplossing die wordt aangetoond met het rood kleuren van violet lakmoes wordt veroorzaakt door de H+-ionen.
De basische eigenschap van een oplossing daarentegen wordt zichtbaar met een blauwe verkleuring van violet lakmoes en wordt veroorzaakt door de ontstane OH- -ionen.
De na afsplitsing van H + en OH-ionen overblijvende atomen en atoomgroepen hebben geen invloed op het zure of basische gedrag van een oplossing.
In zuiver water komen evenveel H+ als OH- -ionen voor, zodat het water noch zuur noch basisch is en derhalve als neutraal wordt aangemerkt.
Lost men een base op in zuiver water, dan worden de OH-ionen afgesplitst en neemt het aantal hiervan toe. Er ontstaat een overmaat aan OH-ionen en het water reageert basisch en is alkalisch. Voegt men aan dit basische water druppel voor druppel een verdund zuur toe dat H-ionen afsplitst, dan vermindert eerst de overmaat aan OH-ionen, daarna worden de aantallen OH- en H-ionen gelijk, het water is dan neutraal, vervolgens ontstaat een overmaat aan H-ionen en is het water zuur. Men kan aan zuur water een verdunde base toevoegen. Het omgekeerde vindt dan plaats en is vergelijkbaar met de reactie die in een stoomketel plaatsvindt bij het toedienen van verschillende chemicaliën aan het ketelvoedingswater.
Als in water een aantal H-ionen voor komt dat bijvoorbeeld 1/10.000 is van het aantal water-moleculen, dan noemt men dat een concentratie van 1/1.000 of anders genoteerd 1/103. De concentraties H- en OH-ionen zijn afhankelijk van elkaar en wel zodanig dat bij een bepaalde

temperatuur het product constant is, namelijk 1/1014. Als de concentratie aan H-ionen bijvoorbeeld 1/108 is dan is die aan OH-ionen 1/106 immers: 1/108 x 1/106 = 1/1014.
Men kan de concentratie bijvoorbeeld die van 1/108 ook schrijven als 10-8. Om echter het gebruik van negatieve getallen te voorkomen gebruikt men voor het aangeven van de pH de omgekeerde exponent van de H-ionen concentratie. De H-ionen concentratie van 1/108 schrijft en drukt men uit als pH 8.

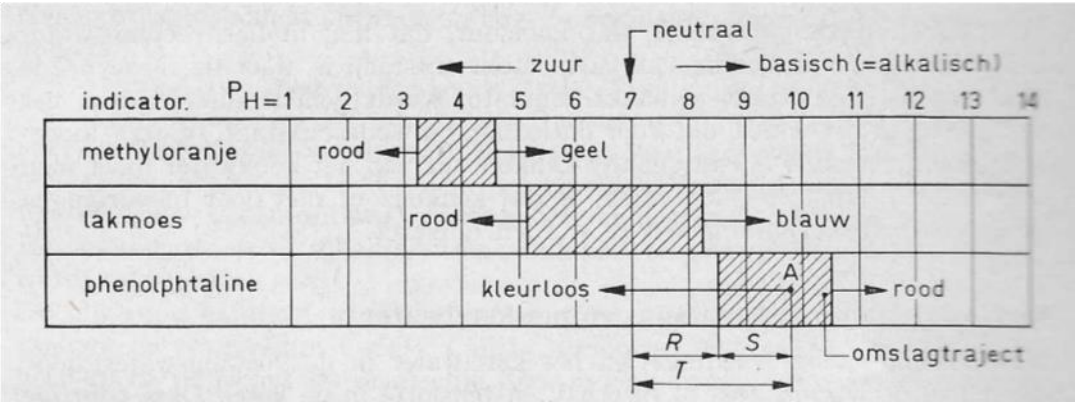
De pH-waarde is de omgekeerde exponent van de concentratie aan H-ionen
pH < 7 zuur, pH = 7 neutraal, pH > 7 basis.

Bij pH = 7 ontstaat er, vooral in ketels met hoge stoomdrukken, toch aantasting van het ketelmateriaal en is er geen compensatie aanwezig voor een vergroting van de zuurgraad van het voedingswater. Behalve de zuren en CO_2 die het ketelvoedingswater kan bevatten ontstaat er in de ketel CO_2 bij het gebruik van bij voorbeeld natriumcarbonaat bij de ontharding. Deze zuren en het zuurvormende CO_2-gas, worden geneutraliseerd door het ketelwater op een pH van circa 9 te houden. Er bestaat een groot aantal indicatoren om de pH van ketelwater te bepalen. Een paar ervan wordt hierna aangegeven. Als een monster ketelwater na indruppelen van phenolftaleïne en goed schudden rood kleurt, dan is de pH circa 9. Druppelt men nu een verdund zuur in het monster dan verdwijnt de kleur. De hoeveelheid verdund zuur van bekende sterkte is een maat voor de pH van het monster.



Kleur en kleurovergang pH indicatoren

De indicatoren hebben elk een specifiek traject waarbij ze in een andere kleur overgaan. Bij lakmoes (rode koolsap) bijvoorbeeld ligt deze overgang bij pH7 dus neutraal.



Spuien

Ten gevolge van de stoomproductie wordt het ketelwater als het ware ingedikt en neemt dus de totale concentratie aan zouten sterk toe. Om aan de eisen voor een verantwoord gebruik van de ketel te voldoen en om negatieve effecten zoals corrosie, afzettingen, opkokers, slibvorming, et cetera te voorkomen, dient er naast een conditioneringsprogramma dat wil zeggen een programma waarin is aangegeven, hoeveel en welke chemicaliën er moeten worden toegediend, tevens een bepaalde hoeveelheid water gespuid te worden. Spuien is noodzakelijk om de concentratie opgeloste stoffen in het ketelwater te beperken tot de maximaal toelaatbare waarden. Om water en energie te besparen, is het echter noodzakelijk te streven naar de maximale toelaatbare indikking en dus een minimale hoeveelheid spuiwater. Het spuien van het ketelwater kan zowel continu als discontinu worden uitgevoerd.