

Wytyczne w zakresie jakości wody dla płytowych wymienników ciepła lutowanych miedzią

Opis

Niniejsze wytyczne w zakresie jakości wody użytkowej oraz sieciowej wykorzystywanej w płytowych wymiennikach ciepła ze stali nierdzewnej (1.4404, X2CrNiMo17-12-2 zgodnie z EN 10088-2:2005 ~ AISI 316L), lutowanych miedzią, zostały przygotowane przez Danfoss Ciepłownictwo.

Woda przepływająca przez lutowane płytowe wymienniki ciepła (PHEX) jest zróżnicowana, zależnie od zastosowania i dlatego w pewnych sytuacjach korozja może stanowić problem. Niniejsze wytyczne zostały opracowane na podstawie obszernej literatury oraz naszych wieloletnich doświadczeniach ze stosowania PHEX ze stali nierdzewnej, lutowanych miedzią.

Istotną kwestią jest, aby zaznaczyć, że niniejsza specyfikacja wody nie gwarantuje zabezpieczenia przeciw korozji, lecz stanowi narzędzie pozwalające na unikanie najbardziej krytycznych zastosowań. Podsumowanie parametrów oraz ich zalecanych wartości granicznych zostało przedstawione w tabeli nr 2 dla wody w obiegu wtórnym (woda użytkowa, woda pitna) oraz w tabeli nr 3 dla obiegu pierwotnego (dostawa ciepła, woda sieciowa). Wartości graniczne mają zastosowanie wyłącznie dla PHEX ze stali nierdzewnej 1.4404, lutowanych czystą miedzią.

Wprowadzenie

Niniejsze wytyczne w zakresie jakości wody użytkowej oraz sieciowej wykorzystywanej w wymiennikach ciepła ze stali nierdzewnej (1.4404, X2CrNiMo17-12-2 zgodnie z EN 10088-2:2005 ~ AISI 316L), lutowanych miedzią zostały przygotowane przez Danfoss Ciepłownictwo. Zwykle przepływ wody użytkowej (wody pitnej) odbywa się w obiegu wtórnym, a media grzewcze (np. woda ciepłownicza) przepływają w obiegu pierwotnym wymiennika ciepła.

Powierzchnie w kontakcie z wodą mogą zmagać się z dwoma rodzajami problemów - osadem oraz korozją. Główną rolę odgrywają gazy i sole rozpuszczające się w wodzie; oprócz tego, czynnikami wpływającymi na ryzyko tworzenia się osadów i/lub występowania korozji mają komponenty (np. budowa, wykorzystane materiały, procesy produkcji) oraz warunki pracy (np. temperatura, warunki przepływu, przestoje).

Ponadto, należy pamiętać, iż szybkość reakcji chemicznej, np. postępu korozji, zwiększa się wraz ze zwiększeniem temperatury. Zgodnie z regułą van 't Hoffa, wzrost temperatury o 10 °C powoduje 2-3-krotny wzrost szybkości reakcji.

Znając skład chemiczny wody oraz warunki pracy systemu ciepłowniczego, można ocenić ryzyko powstawania osadów oraz korozji. Na tej podstawie można opracować zalecenia pozwalające na uniknięcie problemów powstawania osadów i korozji. Właśnie to na celu ma niniejsza specyfikacja.

1.1. Tworzenie się osadu

Woda surowa stosowana w produkcji wody pitnej (użytkowej) zawiera zróżnicowane ilości rozpuszczonych gazów oraz soli, zależnie od właściwości geologicznych obszaru wydobycia. Różnice własności powodują także zróżnicowany skład wyprodukowanej wody pitnej. Na tworzenie się osadów wpływ mają przede wszystkim twardość węglanowa (=zawartość wodorowęglanów) oraz twardość całkowita, tj. jonów wapniowych oraz magnezu; oprócz tego innych jonów, np. siarczanowych.

Z powyżej wymienionych związków, osadem, który tworzy się pod wpływem zwiększenia temperatury i/lub braku dwutlenku węgla (np. przez odgazowywanie) jest osad wapniowy (kamień kotłowy, węglan wapnia, CaCO_3). Dalsze zwiększanie temperatury może prowadzić do odkładania się soli, np. gipsu (CaSO_4).

Innymi związkami powodującym potencjalne zagrożenie zablokowania przepływu elementów jest żelazo zawierające osady typu „rdza”, tj. tlenków i wodorotlenków żelaza lub magnetytu. Mogą one powstawać w PHEX, lecz również mogą być transportowane wraz z wodą z innych elementów układu, gdzie tworzą się w wyniku procesu korozji.

1.2 Korozja

Korozja może być spowodowana wieloma mechanizmami, stąd wiele jej rodzajów. Część z nich może zachodzić podczas konserwacji PHEX. Większość z mechanizmów korozji spowodowanych jest reakcjami chemicznymi, przy czym skład chemiczny wody posiada różnoraki wpływ na materiały.

Oprócz czynników wymienionych powyżej (materiał, warunki pracy...), główną rolę w procesie korozji metali odgrywa tlen. Ponadto, istotnymi parametrami przy procesie korozji są wartość pH (stężenie kwasu), zdolność neutralizacji kwasu (zdolność buforowania), zawartość soli. O ile wiedza tego typu jest istotna podczas oceny ryzyka wystąpienia korozji, szczegółowe objaśnienia w kwestii rodzajów korozji przekroczyłoby zakres niniejszego raportu; jednakże, najpopularniejsze rodzaje korozji zostały przedstawione w poniższej tabeli nr 1.

Tabela 1 Typowe rodzaje korozji płytowych wymienników ciepła ze stali nierdzewnej, lutowanych miedzią [12]

Rodzaj korozji	Opis
Korozja ogólna	Jeżeli w PHEX zachodzi ogólny proces korozji, typowym skutkiem jest korodowanie miedzi, a nie stali nierdzewnej. W przypadku korodowania połączeń lutowanych, skutkiem jest utrata wytrzymałości mechanicznej i możliwe rozszczelnienie wymiennika ciepła.
Korozja szczelinowa	Zwykle wymiennik ciepła nie posiada szczelin, lecz mogą one wytworzyć się pod wpływem osadów oraz niedoskonałości połączeń lutowanych.
Korozja elektrochemiczna	Kontakt miedzi oraz stali nierdzewnej w wodzie o wysokiej przewodności elektrycznej może powodować korodowanie metalu elektroujemnego, a w tym przypadku jest to miedź.
Korozja naprężeniowa	Korozja naprężeniowa (SCC) może występować w stali nierdzewnej w przypadku obecności wysokiej zawartości chlorku oraz naprężenia rozciągającego. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta ryzyko korozji naprężeniowej; zwykle ma to miejsce w temperaturze powyżej 60 °C. [14]
Korozja międzykrystaliczna	Stal nierdzewna może korodować międzykrystalicznie przez tworzenie się węglika chromu na granicach ziaren podczas nieprawidłowej obróbki cieplnej. Obszary o zmniejszonej zawartości chromu będą podatne na korozję.
Kruchość materiałów pod wpływem ciekłych metali	Proces lutowania odbywający się przy zbyt wysokiej temperaturze może powodować przenikanie miedzi do stali nierdzewnej, co skutkuje utratą wytrzymałości płyt ze stali nierdzewnej.

2 Specyfikacja wody

2.1 Strona wtórna - woda użytkowa

Parametrami wody użytkowej, określającymi ogólną odporność PHEX na korozję są: Temperatura, pH, twardość węglanowa (alkaliczność), twardość całkowita, jak również stężenie chlorku, siarczanu oraz azotanu; przewodność jest często stosowana jako sumaryczny parametr dla całkowitej zawartości jonów (soli).

Jako że miedź w styczności z wodą użytkową ogólnie posiada mniejszą odporność na korozję względem stali nierdzewnej 1.4404, niniejsze specyfikacje zostały określone głównie na podstawie korozji miedzi. Korozja stali nierdzewnej zwykle powstaje w styczności z wodą użytkową o wysokiej temperaturze, zawierającą wysokie stężenie chlorku.

Opis najistotniejszych parametrów wody oraz jej specyfikacji został przedstawiony poniżej.

- **Temperatura:** Ogólnie rzecz biorąc, wzrost temperatury powoduje przyspieszenie korozji większości metali. W przypadku miedzi mającej styczność z wodą ciepłą, prawdopodobieństwo wżerów korozyjnych wzrasta w temperaturach powyżej 60°C. W przypadku stali nierdzewnej, prawdopodobieństwo korozji naprężeniowej wzrasta również w temperaturach powyżej 60°C, a wżery i korozja szczelinowa także są zależne od temperatury (patrz sekcja dotycząca chlorku).^[1, 2 14]
- **pH:** Ogólna korozja miedzi zależy głównie od pH, a ryzyko jej wystąpienia jest mniejsze, gdy pH oscyluje pomiędzy 7,5 -9,0.^[1, 10, 12] Jednakże w zwykłej wodzie użytkowej pH wynosi około 7, lecz zaleca się, aby pH nie było mniejsze niż 7. Alkaliczność wody w obiegu układów ciepłowniczych zwykle wynosi do pH 10.^[4, 5 6 8]
- **Alkaliczność:** Jeżeli zawartość wodorowęglanu (HCO_3^-) w wodzie jest zbyt niska, tj. poniżej 60 mg/l, produkty korozji miedzi mogą zostać rozpuszczone i uwolnione do układu. Zaleca się również nie przekraczać progu stężenia HCO_3^- w wysokości 300 mg/l.^[1, 10, 12]
- **Przewodność:** Wysoka przewodność wody użytkowej oznacza, że w wodzie znajduje się wysoka zawartość substancji jonowych. Ogólnie rzecz biorąc, wzrost przewodności wody użytkowej powoduje przyspieszenie korozji większości metali. Zwykle pożądana wartość maksymalnej przewodności to 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.^[13]
- **Twardość:** Miedź jest podatna na korozję w wodzie miękkiej; zatem stosunek $[\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}] / [\text{HCO}_3^-]$ (obliczany molowo) powinien wynosić powyżej 0,5.^[9, 12]
- **Chlorek:** Obecność chlorku w wodzie pitnej zwiększa ryzyko korozji miejscowej stali nierdzewnej. Wartość graniczna zależy od temperatury, zgodnie z tabelami nr 2 i 3.^[14, 15]
- **Siarczan:** Wysokie stężenie siarczanu zwiększa ryzyko wżerów w miedzi. Zaleca się maksymalne stężenie siarczanu 100 mg/l, lecz korozja może wystąpić również przy niższym stężeniu, jeżeli stosunek $[\text{HCO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}]$ (obliczany molowo) jest poniżej 1.^[1, 10]
- **Azotan:** Jony azotanowe mają podobny wpływ do siarczanowych i zaleca się maksymalne stężenie w wysokości 100 mg/l.^[10, 13]
- **Chlor:** W wielu instalacjach wody użytkowej, ze względu na właściwości bakteriobójcze, stosuje się dodatek chloru. Chlor jest pierwiastkiem wysoce utleniającym i osłabia odporność stali nierdzewnej na korozję. Badanie dostawcy stali nierdzewnej Outokumpu Oyj dowiodło,

iż aby uniknąć korozji stali nierdzewnej 1.4404, stężenie wolnego, czynnego chloru nie powinno przekraczać 0,5 mg/l. ^[15]

Poniższa tabela przedstawia podsumowanie specyfikacji zalecanej w przypadku lutowanych miedzią płytowych wymienników ciepła ze stali nierdzewnej po stronie wtórnej, tj. po stronie wody pitnej.

Tabela 2 Zalecane wartości graniczne w zakresie jakości wody po stronie wtórnej PHEX

Parametr	Uwagi	Wartość
Wygląd		przejrzysta
Zapach		brak zapachu
Zawartość nieczystości		brak osadu/cząsteczek
Olej i smar		< 1 mg/L
pH		w zakresie 7-10
Przewodność elektryczna		2500 μ S/cm
Twardość węglanowa *)		1 mmol/L < K _{s 4.3} < 5 mmol/L **)
Twardość całkowita ***)		[Ca ²⁺ , Mg ²⁺]/[HCO ₃ ⁻] > 0,5
Chlorek		
	przy T ≤ 20 °C	1000 mg/l
	przy T ≤ 50 °C	400 mg/L
	przy T ≤ 80 °C	200 mg/L
	przy T > 100°C	100 mg/l
Siarczan		[SO ₄ ²⁻] < 100 mg/L oraz [HCO ₃ ⁻]/[SO ₄ ²⁻] > 1,5
Azotan		< 100 mg/L
Azotyn		niedozwolony
Amoniak		< 2,0 mg/L
Wolny chlor		< 0,5 mg/L
Żelazo łącznie		< 0,2 mg/L
Mangan		< 0,05 mg/L

*) = zawartość wodorowęglanu, twardość przejściowa, alkaliczność (węglanowa)

**) K_{s 4.3} = zdolność neutralizacji kwasu

***) = suma jonów wapnia i magnezu

2.2 Strona pierwotna - woda sieciowa

Specyfikacja wody sieciowej została podana w kilku wytycznych krajowych, które zostały wzięte pod uwagę w ramach niniejszej specyfikacji.^[4, 5 6 7 8] Wytyczne, o których mowa dotyczą kwestii zapobiegania korozji oraz osadu w systemach ciepłowniczych.

Wartości graniczne przedstawione w poniższej tabeli nr 3 stanowią racjonalny kompromis mający na celu zapobieganie korozji oraz osadu po stronie pierwotnej płytowego wymiennika ciepła; wiele z nich jest identycznych z wartościami dla wody użytkowej po stronie wtórnej.

Najistotniejszymi parametrami wpływającymi na odporność korozyjną stali nierdzewnej stosowanej w układach ciepłowniczych są zawartość chlorku, temperatury oraz tlenu. Dopuszczalny poziom chlorku zależy od maksymalnej temperatury na jaką narażony jest PHEX.

Najistotniejszym parametrem ograniczającym ryzyko korozji miedzi jest zapewnienie praktycznie wolnego od tlenu (poniżej 0,1 mg/L) i zasadowego środowiska (poniżej pH 10) oraz ograniczenie zawartości amoniaku i siarczku poniżej wartości minimalnych (patrz tabela nr 3).

W układach ciepłowniczych zwykle stosuje się wodę zmiękczoną lub poddaną odsalaniu, uzdatnioną do pH ok. 9-9,5; tlen jest usuwany lub wiązany chemicznie. Należy zwrócić szczególną uwagę na chemikalia stosowane przy kondycjonowaniu wody w zakresie pH i/lub stosowane jako substancje wiążące tlen.

Należy unikać stosowania amoniaku w celu kondycjonowania wody z uwagi na ryzyko korozji miedzi (oraz mosiądzu). Zamiast tego, w celu podniesienia pH wody należy zastosować wodorotlenek sodu (NaOH) lub fosforan trójsodowy (Na₃PO₄).

Szeroko stosowanym związkiem jako substancją wiążącą tlen jest siarczyn sodu (Na₂SO₃), lecz należy go unikać w układach z miedzi i stali nierdzewnej. Proces wiązania tlenu powoduje, że siarczyn przekształca się w siarczan. Siarczan jest wykorzystywany przez niektóre bakterie, które przekształcają go w siarczek, powodując tym samym środowisko korozyjne dla miedzi oraz stali nierdzewnej. Zamiast tego, w celu organicznego wiązania tlenu zaleca się wykorzystanie tanin.

Zwiększone stężenie siarczku w wodzie może wskazywać, że układ ciepłowniczy został zanieczyszczony bakteriami. Z tego powodu zaleca się utrzymywanie siarczku w wodzie na poziomie minimalnym.

Czasem do wody dodaje się inne związki wiążące tlen. Takimi przykładami są witamina C oraz Ketoksym metyloetylowy (MEKO). W celu kontrolowania tworzenia się bakterii w układach dodaje się również biocydy. W celu redukcji tarcia w układzie dodaje się tensydy.

Tabela 3 Zalecane wartości graniczne w zakresie jakości dla wody sieciowej po stronie pierwotnej

Parametr	Uwagi	Wartość
Wygląd		przejrzysta
Zapach		brak zapachu
Zawartość nieczystości		brak osadu/cząsteczek
Olej i smar		< 1 mg/L
pH przy 25°C		7 do 10
Twardość resztkowa wody		$[Ca^{2+}, Mg^{2+}]/[HCO_3^-] > 0,5$, < 0,5 mmol/L (2,8 °dH)
Przewodność przy 20°C		2500 gS/cm
Tlen		< 0,1 mg/L (zawartość możliwie jak najmniejsza)
Chlorek		
	przy $T \leq 20\text{ °C}$	1000 mg/l
	przy $T \leq 50\text{ °C}$	400 mg/L
	przy $T \leq 80\text{ °C}$	200 mg/L
	przy $T > 100\text{ °C}$	100 mg/l
Siarczan		$[SO_4^{2-}] < 100\text{ mg/L}$ oraz $[HCO_3^-]/[SO_4^{2-}] > 1,5$
Siarczyn	np. w celu związania tlenu	< 10 mg/L
Siarczek		< 0,02 mg/L
Azotan		< 100 mg/L
Amoniak		< 2,0 mg/L
Zaw. całkowita Węgla organicznego TOC		< 30 mg/L

2.3 Twardość, tworzenie się osadu, a gwarancja

Zdolność przekazywania ciepła wymienników płytowych zmniejsza się wraz z wytrącaniem się osadu oraz odkładaniem zanieczyszczeń. Wytrącanie się osadu jest zwykle spowodowane obecnością soli wapniowych oraz magnezowych.

Twardość całkowita jest głównie sumą jonów wapnia (Ca^{++}) oraz magnezu (Mg^{++}) zawartych w wodzie. Powszechną praktyką wyrażania zawartości węglanu wapnia ($CaCO_3$) są miligramy na litr (mg/L) lub części na milion (PPM), lub stopnie twardości (°dH). Niemiecki °dH jest równy 17,8 ppm $CaCO_3$.

Od 2004 roku twardość wody klasyfikowana jest przez Wspólnotę Europejską na podstawie Rozporządzenia nr 648/2004 w sprawie detergentów ^[16] zgodnie z poniższą tabelą.

Tabela 4 Klasyfikacja twardości wody zgodnie z Rozporządzeniem WE nr 648/2004 w sprawie detergentów

Zakres twardości	Węglan wapnia [mmol/L] ¹⁾	Węglan wapnia [mg/l] ²⁾	°dH ²⁾
miękka	Poniżej 1,5	Poniżej 150	Poniżej 8,4 °dH
średnia	1,5 do 2,5	150 do 250	8,4 do 14 °dH
twarda	Powyżej 2,5	Powyżej 250	Powyżej 14 °dH

¹⁾ Zgodnie z Międzynarodowym Układem Jednostek Miar, od 1971 roku zawartość metali ziem alkalicznych podaje się w jednostkach mmol/L.

²⁾ Wartości podane w mg/L oraz niemieckich stopniach twardości °dH mają wyłącznie charakter informacyjny.

Ogrzewanie wody o wysokiej twardości powoduje wytrącanie kamienia (CaCO₃). Proces ten będzie objawiał się w postaci nawarstwiania się osadu na powierzchni wymiennika. Podgrzewanie wody powyżej 55°C może powodować wytrącanie znacznych ilości kamienia. Proces ten powoduje ograniczenie zdolności przekazywania ciepła wymienników płytowych.

Istotnym jest zatem, aby dobierać rozmiary wymienników ciepła Danfoss tak, aby zapewniały możliwie najlepszy przepływ. Ograniczy to tworzenie się kamienia.

Nieczystości zawarte w wodzie również mogą odkładać się w postaci warstwy na powierzchni płyty.

Nieczystości oraz kamień można wypłukać z wymiennika ciepła za pomocą różnego rodzaju chemikaliów, zależnie od składu osadu. Danfoss zaleca korzystanie z usług dostawców posiadających sprawdzoną technologię oraz odpowiednie doświadczenie w przeczyszczaniu wymienników ciepła.

Płukanie pozwala na usunięcie osadu oraz zwiększa zdolność przekazywania ciepła, lecz może wpływać również na trwałość wymiennika ciepła.

Danfoss Ciepłownictwo nie przejmuje odpowiedzialności gwarancyjnej w zakresie wymienników ciepła, które:

- ***Posiadają mniejszą przepustowość spowodowaną wytrącaniem się wapna oraz tworzeniem osadu***
- ***Posiadają nieszczelności zewnętrzne lub wewnętrzne spowodowane płukaniem w celu usunięcia zanieczyszczeń oraz kamienia.***
- ***Posiadają nieszczelności zewnętrzne lub wewnętrzne spowodowane korozją wywołaną wodą w przypadku niezachowania niniejszych wytycznych w zakresie jakości wody.***

3. Źródła

1. EN 12502-2:2004. Ochrona materiałów metalicznych przed korozją - wytyczne w zakresie oceny ryzyka korozji w układach dystrybucji i przechowywania wody - Część 2: Czynniki wpływające na miedź oraz stopy miedzi
2. EN 12502-4:2004. Ochrona materiałów metalicznych przed korozją - wytyczne w zakresie oceny ryzyka korozji w układach dystrybucji i przechowywania wody - Część 4: Czynniki wpływające na stal nierdzewną
3. EN 14868:08-2005 Ochrona materiałów metalicznych przed korozją - wytyczne w zakresie oceny ryzyka korozji w systemach zamkniętego obiegu wody.
4. VDI 2035-2:08-2009 Zapobieganie uszkodzeniom instalacji ciepłowniczych, Część 2: Korozja wewnątrz układu.
5. AGFW-Arbeitsblatt FW 510:06-2011 Wymogi w zakresie wody obiegowej w układach przemysłowych i ciepłowniczych oraz zalecenia w zakresie ich pracy.
6. ÖNORM H 5195-1:12-2010 Nośnik ciepła urządzeń technologicznych, Część 1: Zapobieganie uszkodzeniom spowodowanym korozją oraz tworzeniem się osadu w zamkniętych systemach ciepłowniczych.
7. SWKI BT 102-01:04-2012, Richtlinie "Wasserbeschaffenheit für Gebäudetechnik-Anlagen" Ed.: Schweizerischer Verein von Gebäudetechnik-Ingenieuren, www.swki.ch
8. Wytyczne DFF "Vandbehandling og korrosionsforebyggelse i fjernvarmesystemer". DFF Danske Fjernvarmeværkeres Forening, 1999 r.
9. Mattsson, E., 1988 r. Przeciwdziałanie wżerom korozyjnym w miedzianych instalacjach wody poprzez dozowanie wodorowęglanu. Werkstoffe und Korrosion **39**,499-503
10. Mattsson, E., 1990 r. Tappvattensystem av kopparmaterial. Korrosionsinstitutet, ISBN 91-7332-558-9.
11. Anonim, 2004 r. Fachthema Gelötete Plattenwärmeüberträger. Euroheat & Power **33**, 3, 96-104
12. Nilsson, K., Klint, D., Johansson, M., 2007 r. Aspekty korozji kompaktowych wymienników ciepła ze stali nierdzewnej, lutowanych miedzią w instalacjach wodnych, 14th Nordic Corrosion Congress, , Kopenhaga, Dania.
13. Pajonk, G., brak daty. "Korrosionsschäden an gelöteten Plattenwärmetauschern", Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen, Dortmund. http://www.vau-thermotech.de/mediapool/40/409506/data/Korrosionsschaeden_an_geloeteten_Plattenwaermetauschnern.pdf
14. Outokumpu Corrosion Handbook for Stainless Steels" [Podręcznik Outokumpu w zakresie korozji stali nierdzewnej], Wydanie dziesiąte, 2009 r.
15. Mameng, S., Pettersson, R., 2011 r. "Localised corrosion of stainless steels depending on chlorine dosage in chlorinated water". [Korozja miejscowa stali nierdzewnej uzależniona od dozowania chloru w wodzie chlorowanej]. Outokumpu acom 03-2011 r.
16. Rozporządzenie (WE) nr 648/2004 Parlamentu Europejskiego oraz Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie detergentów.