

Wytyczne do jakości wody w płytowych wymiennikach ciepła lutowanych miedzią

Podsumowanie

Danfoss District Heating przygotował poniższe wytyczne na podstawie raportu Marie Louise Petersen, Danfoss Industri Service – Technology do jakości wody wodociągowej oraz wody sieciowej wykorzystywanej w płytowych wymiennikach ciepła wykonanych ze stali nierdzewnej (EN Nr 1.4404 ~ AISI 316L) lutowanych miedzią. Woda przepływająca przez te wymienniki różni się od siebie w różnych aplikacjach, dlatego też korozja, w niektórych przypadkach może stać się problemem.

Danfoss District Heating nie ponosi odpowiedzialności za reklamacje wywołane korozją, jeśli wymagania odnośnie jakości wody przedstawione w tym dokumencie nie zostaną spełnione.

Warty zaznaczenia jest fakt, że konkretne parametry wody nie gwarantują uniknięcia korozji, ale jest to narzędzie, które pomaga temu zapobiec. Lista krytycznych parametrów wody oraz ich granicznych wskaźników dla utrzymania jakości wody przedstawiona jest poniżej w tabeli 1 i 2. Graniczne wskaźniki mają odniesienie tylko do płytowych wymienników ciepła wykonanych ze stali nierdzewnej (EN Nr 1.4404 ~ AISI 316L) lutowanych miedzią.

Tabela 1 Zalecane graniczne wskaźniki jakości wody wodociągowej po stronie niskich parametrów

Parametr	Zalecane graniczne wskaźniki jakości wody po stronie niskich parametrów
Temperatura	W zależności od składu wody. Nie wyższa niż 60°C w celu ograniczenia ryzyka korozji naprężeniowej stali nierdzewnej i korozji wżerowej miedzi.
pH	7-9
Alkaliczność	60 mg/l < [HCO ₃ ⁻] < 300 mg/l
Przewodność	< 500 μS / cm
Twardość	[Ca ²⁺ , Mg ²⁺] / [HCO ₃ ⁻] > 0,5
Chlorki	1000 mg/l przy 25°C 300 mg/l przy 50°C 100 mg/l przy 80°C 0 mg/l przy T > 100°C
Siarczany	[SO ₄ ²⁻] < 100 mg/l i [HCO ₃ ⁻] / [SO ₄ ²⁻] > 1
Azotany	[NO ₃ ⁻] < 100 mg/l
Wolny chlor	< 0.5 mg/l

Jeżeli woda surowa jest użyta jako woda uzupełniająca w systemie ciepłowniczym większość zalecanych granicznych wskaźników będzie podobna do wskaźników dla wody wodociągowej po stronie niskich parametrów.

Tabela 2 Zalecane graniczne wskaźniki jakości wody sieciowej po stronie wysokich parametrów

Klasa jakości	Zalecane graniczne wskaźniki jakości wody sieciowej po stronie wysokich parametrów			
	Surowa	Zmiękczone	Częściowo odsolona	Odsolona
Woda uzupełniająca	Woda wodociągowa	Zmiękczone	Zmiękczone i /lub odsolona	Odsolona
Wygląd	Klarowna/Przezroczysta	Klarowna/Przezroczysta	Klarowna/Przezroczysta	Klarowna/Przezroczysta
Zapach	Bez zapachu	Bez zapachu	Bez zapachu	Bez zapachu
Cząsteczki	< 10 mg/l	< 10 mg/l	< 5 mg/l	< 1 mg/l
Olej i tłuszcz	< 1 mg/l	< 1 mg/l	< 1 mg/l	< 1 mg/l
pH przy 25°C	Tabela 1	9.8 ± 0.2	9.8 ± 0.2	9.8 ± 0.2
Twardość szczytkowa wody	Tabela 1	< 0.5 °dH	< 0.2 °dH	< 0.1 °dH
Przewodzenie przy 25°C	Tabela 1	< 1500 µS / cm	< 500 µS / cm	< 25 µS / cm
Tlen		< 0.02 mg/l	< 0.02 mg/l	< 0.02 mg/l
Chlorki	Tabela 1	< 300 mg/l	< 50 mg/l	< 3 mg/l
Siarczany	Tabela 1			< 2 mg/l
Siarczki	< 1 mg/l	< 1 mg/l	< 1 mg/l	< 1 mg/l
Azotany	Tabela 1			
Wolny chlor	Tabela 1			
Amoniak		< 10 mg/l	< 5mg/l	< 5 mg/l
Całkowita zawartość żelaza		< 0.1 mg/l	< 0.1 mg/L	< 0.05 mg/l
Całkowita zawartość miedzi		< 0.02 mg/l	< 0.02 mg/l	< 0.01 mg/l

Wstęp

Danfoss District Heating przygotował poniższe wytyczne do jakości wody wodociągowej oraz sieciowej wykorzystywanej w płytowych wymiennikach ciepła wykonanych ze stali nierdzewnej (EN Nr 1.4404 ~ AISI 316L) lutowanych miedzią. Woda przepływająca przez te wymienniki różni się od siebie w różnych aplikacjach, dlatego też korozja, w niektórych przypadkach może stać się problemem.

Przygotowanie parametrów wody zgodnie z wytycznymi może zmniejszyć ryzyko wystąpienia korozji.

W normalnych warunkach, woda wodociągowa płynie po stronie niskich parametrów a czynnik grzewczy (np. woda sieciowa) – po stronie wysokich parametrów wymiennika ciepła.

Korozja

Większość typów korozji może wystąpić w płytowym wymienniku ciepła podczas jego eksploatacji. W poniższym raporcie nie przedstawiono szczegółowo różnych typów korozji, jednak przegląd najczęściej występujących korozji uwzględniono w tabeli 3. ^[3]

Tabela 3 Typowe zjawiska korozyjne w płytowych wymiennikach ciepła lutowanych miedzią wykonanych ze stali nierdzewnej ^[3]

Typ korozji	Opis
Korozja miejscowa	Zazwyczaj wymiennik ciepła nie posiada szczelin, jednak mogą one powstać na skutek osadów z kamienia kotłowego oraz innych rodzajów osadów, jak również na skutek niedokładnych złączy lutowanych.
Korozja ogólna	Pojawienie się korozji ogólnej jest bardziej typowe dla miedzi niż dla stali nierdzewnej. Jeśli na lutowanej miedzi pojawia się korozja, powoduje to utratę mechanicznej wytrzymałości i wycieki w wymienniku ciepła.
Korozja elektrochemiczna	Metaliczny kontakt między miedzią a stalą nierdzewną w otoczeniu wody powoduje atak korozji w bardziej elektroujemnych metalach – w tym przypadku miedzi.
Korozja naprężeniowa	Ten typ korozji atakuje stal nierdzewną, jeśli pojawiają się naprężenia rozciągające lub zwiększona ilość chlorków. Zwiększenie temperatury powoduje równoczesne zwiększenie ryzyka wystąpienia korozji naprężeniowej, która pojawia się często w temperaturach powyżej 60°C. ^[6]
Korozja międzykrystaliczna	Na stali nierdzewnej może pojawić się korozja międzykrystaliczna, w przypadku tworzenia się chromowego węgla wapnia na brzegach kryształitu podczas nieprawidłowej obróbki cieplnej. Obszary ze zwiększoną zawartością chromu będą mniej odporne na korozję.
Kruchość stopionego metalu	Jeśli proces lutowania twardego ma miejsce w zbyt wysokiej temperaturze, wówczas miedź będzie dyfundować w stal nierdzewną i zmniejszy tym samym wytrzymałość płyt ze stali nierdzewnej

Wymagania techniczne dla wody

Strona niskich parametrów – woda wodociągowa

Parametry wody wodociągowej, która determinuje powstawanie korozji w wymienniku ciepła to: temperatura, pH, przewodność, stopień twardości, alkaliczność jak również chlorki, siarczany i stężeniu azotanów.

Generalnie, miedź ma niższą odporność na korozję niż stal nierdzewna (EN Nr 1.4404) w wodzie wodociągowej. Wymagania techniczne wody w głównej mierze determinowane są przez korozję miedzi. Tak więc, korozja stali nierdzewnej w wodzie pitnej występuje tylko w wodzie wodociągowej o dużym stężeniu chlorków i wysokiej temperaturze.

Poniżej przedstawiono opis najważniejszych parametrów wody oraz ich wymagań technicznych:

- **Temperatura:** Ogólna zasada mówi, że zwiększenie temperatury powoduje zwiększenie stopnia korozji większości metali. Dla miedzi w podgrzewanej wodzie, prawdopodobieństwo korozji wżerowej jest większe przy temperaturach powyżej 60°C. Również ryzyko wystąpienia korozji naprężeniowej powodującej pęknięcie stali nierdzewnej jest większe w temperaturach większych niż 60°C. Podobnie korozja wżerowa oraz korozja szczelinowa w stali nierdzewnej uzależniona jest od temperatury (patrz część dotycząca chlorków). [2, 5, 6]
- **PH:** Korozja ogólna miedzi, w głównej mierze zależy od poziomu pH, ryzyko wystąpienia korozji jest najmniejsze gdy pH zostaje utrzymane pomiędzy poziomem 7,5 a 9,0. [1, 2, 3]
Jednak należy pamiętać, że pH w okolicy 7 w normalnej wodzie wodociągowej jest poziomem prawidłowym, należy unikać wody, w której pH spada poniżej 7.
- **Alkaliczność:** Jeśli poziom wodorowęglanów (HCO_3) w wodzie jest niski – np. poniżej 60mg/l, produkty korozji miedzi zostaną rozpuszczone i uwolnione w systemie. Poleca się również, nie zwiększać stężenia HCO_3 powyżej 300 mg/l. [1, 2, 3]
- **Przewodność:** Wysoka przewodność w wodzie wodociągowej oznacza, że w wodzie tej znajduje się wysokie stężenie substancji jonowych. Wynika z tego, że zwiększenie przewodności wody wodociągowej zwiększy ryzyko powstania korozji większości metali. Maksymalna przewodność 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ jest ogólnie przyjętą odpowiednią wartością graniczną. [4]
- **Twardość:** Miedź jest podatna na korozję w bardzo miękkiej wodzie i stosunek $[\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}] / [\text{HCO}_3^-]$ powinien być większy od 0,5. [3]
- **Chlorki:** Pojawienie się chlorków w wodzie pitnej zwiększa ryzyko pojawienia się korozji miejscowej w stali nierdzewnej. Wartość graniczna zależy od temperatury według tabeli 4. [3]

Tabela 4 Zalecane graniczne wskaźniki chlorków przy różnych temperaturach [3]

Graniczny wskaźnik chlorków
1000 mg/l przy 25°C
300 mg/l przy 50°C
100 mg/l przy 80°C
0 mg/l przy $T > 100^\circ\text{C}$

- **Siarczany:** Wysokie stężenie siarczanów zwiększa ryzyko korozji wżerowej w miedzi. Zalecane maksymalne stężenie siarczanów wynosi 100 mg/l; ale możliwość wystąpienia korozji możliwe jest przy niższych wartościach stężenia, jeśli $[\text{HCO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}] < 1$.^[1, 2]
- **Azotany:** Jony azotanów mają podobny wpływ na korozję, co siarczany. W tym przypadku również maksymalne zalecane stężenie azotanów to 100 mg/l.^[1, 4]

W wielu instalacjach wody wodociągowej, dodatkowo z powodów bakteriologicznych niezbędny jest chlor. Chlor jest wysoce utleniony i obniża wytrzymałość korozji stali nierdzewnej. Firma Alfa Laval poleca utrzymanie stężenia aktywnego wolnego chloru poniżej poziomu 0.5 mg/l, aby uniknąć korozji stali nierdzewnej 316L (=EN Nr 1.4404).^[3]

Strona wysokich parametrów – woda sieciowa

Wymagania techniczne wody sieciowej zostały podane w wytycznych DFF (Danske Fjernvarmeværkers Forening). Wytyczne zajmują się aspektami przygotowania wody oraz ochrony wody przed korozją w systemach ciepłowniczych.^[7]

Wytyczne – DFF wyróżniają cztery rodzaje wody występujące w systemach ciepłowniczych:

1) Surowa woda wodociągowa; 2) Woda zmiękczone; 3) Woda częściowo odsolona; 4) Woda odsolona.

Wymagania techniczne wody sieciowej zależą od wyboru wody uzupełniającej wymienionej w tabeli 5:

Tabela 5 Wymagania techniczne wody sieciowej według wytycznych DFF^[7]

Klasa jakości	Surowa	Zmiękczone	Częściowo odsolona	Odsolona
Woda uzupełniająca	Woda wodociągowa	Zmiękczone	Zmiękczone i /lub odsolona	Odsolona
Mętność	Przezroczysta	Przezroczysta	Przezroczysta	Przezroczysta
Zapach	Bez zapachu	Bez zapachu	Bez zapachu	Bez zapachu
Cząsteczki	< 10 mg/l	< 10 mg/l	< 5 mg/l	< 1 mg/l
Olej i tłuszcz	< 1 mg/l	< 1 mg/l	< 1 mg/l	< 1 mg/l
pH przy 25°C		9.8 ± 0.2	9.8 ± 0.2	9.8 ± 0.2
Twardość szczytkowa wody*		< 0.5 ° dH	< 0.2 ° dH	< 0.1 ° dH
Przewodność przy 25°C		< 1500 µS / cm	< 500 µS / cm	< 25 µS / cm
Tlen		< 0.02 mg/l	< 0.02 mg/l	< 0.02 mg/l
Chlorki	< 300 mg/l**	< 300 mg/l **	< 50 mg/l **	< 3 mg/l
Siarczany				< 2 mg/l
Amoniak		< 10 mg/l	< 5mg/l	< 5 mg/l
Całkowita zawartość żelaza		< 0.1 mg/l	< 0.1 mg/l	< 0.05 mg/l
Całkowita zawartość miedzi		< 0.02 mg/l	< 0.02 mg/l	< 0.01 mg/l

* Dodatkowe wymagania odnośnie twardości szczytkowej wody mogą się pojawić, gdy rozważana jest powierzchnia grzewcza i konstrukcja kotła.

** Chlorki i temperatura mają wpływ na odporność korozyjną stali nierdzewnej – patrz tabela 4.

Wartości graniczne podane w tabeli 5 są uzasadnione, aby uniknąć korozji po stronie wysokich parametrów płytowego wymiennika ciepła. Jednak zaleca się zwiększenie wymagań dla surowej wody, tak, aby były one takie same jak dla wody wodociągowej po stronie niskich parametrów.

Najważniejsze parametry mające wpływ na odporność korozyjną stali nierdzewnej w wodzie sieciowej to chlorki, temperatura i zawartość tlenu. Akceptowalny poziom chlorków zależy od wyboru wody uzupełniającej – tak jak to pokazano w tabeli 5. Ponadto, jeśli zawartość tlenu jest wysoka, wówczas wzrasta ryzyko powstania korozji stali nierdzewnej. Mimo, że odpowiedni poziom tlenu powinien być poniżej 0.02 mg/l, zazwyczaj w praktyce jego zawartość jest wyższa. Dla surowej wody sieciowej z wysoką zawartością tlenu, zawartość ta normalnie zmniejsza się w czasie, gdy tlen zostaje wykorzystany w procesie korozyjnym w systemie.

Najważniejsze elementy, które mogą ograniczyć ryzyko wystąpienia korozji miedzi jest użycie: środowiska wolnego od tlenu (poniżej 0.02 mg/l), środowiska z niskim poziomem alkaliczności (pH poniżej 10) i utrzymanie stężenia amoniaku i siarczanów poniżej minimalnej granicy.

W wodzie sieciowej, zalecane jest użycie wody zmiękczonej lub odsolonej o wartości pH około 9-9.5, oraz usunięcie tlenu lub jego chemiczne powiązanie. Powinny zostać uzgodnione specjalne warunki dotyczące niektórych substancji chemicznych, które są użyte do uzyskania wartości pH i / lub jako wiązanie dla tlenu.

Nie powinno się używać amoniaku dla uzyskania wartości pH, aby uniknąć ryzyka korozji miedzi i mosiądzu. Zamiast tego, powinno użyć się wodorotlenku sodu (NaOH) lub trój chlorek potasu (Na_3PO_4) aby zwiększyć poziom pH wody.

Siarczany sodu (Na_2SO_3) był szeroko stosowany, jako wiązanie dla tlenu, ale należy tego unikać w systemach z miedzią i stalą nierdzewną. Podczas procesu wiązania się tlenu, siarka zamienia się w siarczan. Siarczany może być pożywką dla wielu bakterii, które redukują siarczany i tworzą idealne środowisko korozyjne dla miedzi i stali nierdzewnej. Zamiast tego, można wykorzystać organiczne wiązanie tlenu takie jak kwas garbnikowy.

Wysokie stężenie siarki w wodzie może wskazywać problem z bakteriami w systemie wody sieciowej. Ponadto, zalecane jest utrzymanie minimalnego poziomu siarki w wodzie.

Inne wiązania tlenu są czasem dodawane do wody. Niektóre z nich to witamina C i metyloetyloketoksym (MEKO). Biocydy mogą być dodane do wody, aby kontrolować tworzenie się bakterii w systemie. Tenzydy czasem dodawane są do wody w celu redukcji tarcia w systemie.

Podsumowanie

Danfoss District Heating przygotował te wytyczne w oparciu o raport Marie Louise Petersem, Danfoss Industri Service-Technology dotyczący jakości wody wodociągowej oraz sieciowej w płytowych wymiennikach ciepła wykonanych ze stali nierdzewnej (EN No. 1.4404 ~ AISI 316L) lutowane miedzią.

Danfoss District Heating nie ponosi odpowiedzialności za reklamacje spowodowane korozją, jeśli zalecane wskazówki odnośnie jakości wody w tej instrukcji nie zostaną zastosowane.

Warte podkreślenia jest, że wymagania techniczne wody nie gwarantują ochrony przed korozją, ale muszą być traktowane, jako narzędzie, które może pomóc w jej uniknięciu. Lista parametrów wody oraz ich zalecane graniczne wartości dla utrzymania jakości wody przedstawiona jest poniżej w tabeli 6 i 7. Wartości te mają odniesienie tylko do płytowych wymienników ciepła wykonanych ze stali nierdzewnej (EN Nr 1.4404 ~ AISI 316L) lutowanych miedzią.

Zdolność wymiany ciepła przez płytowy wymiennik ciepła może zostać ograniczona w wyniku wytrącania składników wody oraz osadzania zanieczyszczeń.

Podgrzanie wody o wysokiej twardości powyżej 55°C spowoduje zwiększenie wytrącania wapnia (Ca^{2+}) w formie warstwy wapnia na powierzchni płyty.

Zawarte w wodzie zanieczyszczenia mogą również osadzać się w postaci warstwy na powierzchni płyty.

Zanieczyszczenia te mogą zostać usunięte poprzez przepłukanie wymiennika różnego rodzaju środkami, w zależności od składu chemicznego osadu. Danfoss zaleca użycie środka o nazwie Kaloxi oraz pompy, które dostępne są u Termorens lub innego, podobnego dostawcy jak Alfa Laval.

Przepłukanie może usunąć osad oraz zwiększyć zdolność wymiany ciepła, ale również może być powodem skrócenia żywotności wymiennika ciepła.

Danfoss District Heating nie może ponosić odpowiedzialności za wymienniki ciepła z wyciekami zewnętrznymi lub wewnętrznymi, który pojawił się po przepłukaniu, gdyż jest to spowodowane niską jakością wody.

Tabela 6 Zalecane graniczne wskaźniki jakości wody wodociągowej po stronie niskich parametrów

Parametr	Zalecane graniczne wskaźniki jakości wody po stronie niskich parametrów
Temperatura	W zależności od składu wody, ale poniżej 60°C istnieje ryzyko korozji naprężeniowej stali nierdzewnej i korozji wżerowej miedzi.
pH	7-9
Alkaliczność	60 mg/l < $[\text{HCO}_3]$ < 300 mg/l
Przewodność	< 500 μS / cm
Twardość	$[\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}] / [\text{HCO}_3] > 0,5$
Chlorki	1000 mg/l przy 25°C 300 mg/l przy 50°C 100 mg/l przy 80°C 0 mg/l przy T > 100°C
Siarczany	$[\text{SO}_4^{2-}] < 100$ mg/l i $[\text{HCO}_3] / [\text{SO}_4^{2-}] > 1$
Azotany	$[\text{NO}_3^-] < 100$ mg/l
Wolny chlor	< 0.5 mg/l

Tabela 7 Zalecane graniczne wskaźniki jakości wody sieciowej po stronie wysokich parametrów

Klasa jakości	Surowa	Zmiękczone	Częściowo odsolona	Odsolona
Woda uzupełniająca	Woda wodociągowa	Zmiękczone	Zmiękczone i /lub odsolona	Odsolona
Mętność	Przezroczysta	Przezroczysta	Przezroczysta	Przezroczysta
Zapach	Bez zapachu	Bez zapachu	Bez zapachu	Bez zapachu
Cząsteczki	< 10 mg/l	< 10 mg/l	< 5 mg/l	< 1 mg/l
Olej i tłuszcz	< 1 mg/l	< 1 mg/l	< 1 mg/l	< 1 mg/l
pH przy 25°C	Tabela 6	9.8 ± 0.2	9.8 ± 0.2	9.8 ± 0.2
Twardość szczytkowa wody	Tabela 6	< 0.5 ° dH	< 0.2 ° dH	< 0.1 ° dH
Przewodność przy 25°C	Tabela 6	< 1500 µS / cm	< 500 µS / cm	< 25 µS / cm
Tlen		< 0.02 mg/l	< 0.02 mg/l	< 0.02 mg/l
Chlorki	Tabela 6	< 300 mg/l	< 50 mg/l	< 3 mg/l
Siarczany	Tabela 6			< 2 mg/l
Siarczki	< 1 mg/l	< 1 mg/l	< 1 mg/l	< 1 mg/l
Azotany	Tabela 6			
Uwolniony chlor	Tabela 6			
Amoniak		< 10 mg/l	< 5 mg/l	< 5 mg/l
Całkowita zawartość żelaza		< 0.1 mg/l	< 0.1 mg/L	< 0.05 mg/l
Całkowita zawartość miedzi		< 0.02 mg/l	< 0.02 mg/l	< 0.01 mg/l

Odnośniki

1. Einar Mattson; "Tappvattensystem av kopparmaterial"; Korrosionsinstitutet; 1990; ISBN 91-7332-558-9.
2. EN 12502-2:2004(E), "Protection of metallic materials against corrosion – Guidance on the assessment of corrosion likelihood in water distribution and storage systems – Part 2: Influencing factors for copper and copper alloys".
3. Lecture material from Alfa Laval, "Corrosion aspects of compact heat exchangers consisting of stainless steel plates brazed with copper filler in water applications", 14th Nordic Corrosion Congress, 2007.
4. G. Pajonk, "Korrosionsschäden an gelöteten Plattenwärmetauschern", Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen, Dortmund.
5. EN 12502-4:2004(E), "Protection of metallic materials against corrosion – Guidance on the assessment of corrosion likelihood in water distribution and storage systems – Part 2: Influencing factors for stainless steels".
6. Sandvik Steel, "Sandvik Steel Corrosion Handbook – Stainless steels", 1994, ISBN 91-630-2124-2.
7. DFF-guideline, "Vandbehandling og korrosionsforebyggelse i fjernvarmesystemer", Danske Fjernvarmeværkers Forening, 1999.