

Príručka o kvalite vody pre meďou spájkované doskové tepelné výmenníky

O Zhrnutie

Spoločnosť Danfoss, Divízia Centrálného zásobovania teplom, vytvorila túto Príručku o kvalite pitnej vody z vodovodného rozvodu a vody zo systému CZT, ktorá sa používa v doskových tepelných výmenníkoch z ušľachtilej ocele (1.4404, X2CrNiMo17-12-2 podľa EN 10088-2:2005 ~ AISI 316L), spájkovaných čistou meďou.

Kvalita vody, ktorá preteká cez takéto spájkované doskové tepelné výmenníky (PHEX) sa v jednotlivých aplikáciách značne mení, pričom v niektorých prípadoch sa môže stať problémom korózia. Táto príručka vychádza z rozsiahleho prehľadu literatúry a z našich skúseností s dlhoročným používaním meďou spájkovaných nerezových doskových tepelných výmenníkov.

Na tomto mieste treba upozorniť, že definovanie určitej kvality vody ešte nezaručuje, že nevznikne korózia. Túto príručku treba považovať viac-menej za pomocníka na zabránenie najkritickejším aplikáciám s vodou. Prehľad parametrov vody na sekundárnej strane a ich doporučených hraničných hodnôt je uvedený v Tabuľke 2 (voda z vodovodného rozvodu, pitná voda) a vody na primárnej strane (dodávka tepla, voda zo systému CZT) v Tabuľke 3. Tieto obmedzenia platia iba pre doskové tepelné výmenníky z ušľachtilej ocele (1.4404), spájkované čistou meďou.

1 Úvod

Spoločnosť Danfoss, Divízia Centrálného zásobovania teplom, vytvorila túto Príručku o kvalite pitnej vody z vodovodného rozvodu a vody zo systému CZT, ktorá sa používa v doskových tepelných výmenníkoch z ušľachtilej ocele (1.4404, X2CrNiMo17-12-2 podľa EN 10088-2:2005 ~ AISI 316L), spájkovaných čistou meďou. Obyčajne prúdi voda (pitná voda) na sekundárnej strane, zatiaľ čo vykurovacie médium (napr. vykurovacia voda zo systému CZT) prúdi na primárnej strane tepelného výmenníka.

Zmáčané povrchy môžu byť vystavené dvom problémom: usadzovaniu minerálnych látok a korózii. Hlavnú úlohu pritom hrajú vo vode rozpustené plyny a soli. Riziko usadzovania a/ alebo korózie okrem toho ovplyvňujú samotné komponenty (napr. konštrukcia, použité materiály, výrobné procesy) a ich prevádzkové podmienky (napr. teplota, pomery pri prúdení, časy bez prúdenia vody).

Okrem toho si treba uvedomiť, že rýchlosť chemických reakcií, napr. aj rýchlosť korózie, sa zväčšuje s teplotou. Podľa pravidla van't Hoffa zodpovedá každému zvýšeniu teploty o 10 °C 2- až 3- násobný nárast.

Riziko usadzovania minerálov a vzniku korózie možno určiť na základe znalostí o zložení chemikálií a vody ako aj o prevádzkových podmienkach vykurovacieho systému. Na základe toho možno poskytnúť odporúčenia na zabránenie problémom s komponentmi v dôsledku usadzovania a/alebo korózie. To bolo cieľom vytvorenia tejto špecifikácie vody.

1.1 Vytváranie usadenín

Neupravená voda na výrobu pitnej vody (voda z vodovodného rozvodu) obsahuje v závislosti od geologických daností v oblasti jej získavania rôzne množstvá rozpustených plynov a solí. Tieto rozdiely spôsobuje aj rôzne zloženie upravenej pitnej vody. Pre vytváranie usadenín je rozhodujúca najmä karbonátová tvrdosť (= obsah hydrogénuhličitanu) a celková tvrdosť, teda súčet iónov vápnika a horčíka. Okrem toho môžu mať vplyv aj iné ióny, napr. síranové.

Z vyššie uvedených zložiek sa môžu pri zvyšujúcej sa teplote a/alebo pri strate kyslíčnika uhličitého, napr. v dôsledku odplyňovania vytvárať usadeniny vápnika (vodný kameň, uhličitan vápenatý, CaCO_3). Ďalšie zvyšovanie teploty môže spôsobiť usadzovanie rôznych solí, napr. sadry (síran vápenatý; CaSO_4).

Ďalšie zložky, ktoré môžu zapríčiniť zablokovanie prvkov, sú usadeniny s obsahom železa ako "hrdza", čiže oxid železnatý a hydroxid železný alebo magnetit (oxid železnato- železitý). Tieto sa môžu vytvárať v samotných meďou spájkovaných doskových tepelných výmenníkoch alebo sa môžu dostať aj z iných častí systému, v ktorých už nastali procesy korózie.

1.2 Korózia

Koróziu aktivujú rôzne mechanizmy, z čoho vyplývajú rôzne druhy korózie. Niektoré z nich môžu vzniknúť aj počas prevádzky meďou spájkovaných doskových tepelných výmenníkov. Väčšina mechanizmov korózie je spôsobená chemicky, pričom chemické zloženie vody rôznym spôsobom ovplyvňuje rôzne materiály.

Popri už uvedených faktoroch (materiál, prevádzkové podmienky ...) má pri korózii kovov najdôležitejšiu úlohu obsah kyslíka. Pre vznik korózie sú okrem toho dôležitými parametrami hodnota pH (koncentrácia kyseliny- "kyslosť"), kyselinová tlmivá neutralizačná kapacita (pufrčná kapacita) ako aj obsah solí. Z tohto dôvodu je na hodnotenie možného rizika vzniku korózie rozhodujúcou znalosť týchto parametrov.

Podrobné vysvetlenie rôznych druhov korózie by prekročilo rozsah tejto príručky. V nasledujúcej Tabuľke 1 je preto uvedený stručný prehľad najčastejšie sa vyskytujúcich druhov korózie.

Tabuľka 1 Typické druhy korózie pri med'ou spájkovaných doskových tepelných výmenníkoch z ušľachtilej ocele ^[12]

Druh korózie	Popis
Všeobecná korózia	Pri med'ou spájkovanom doskovom tepelnom výmenníku sa všeobecná korózia týka typicky medi a nie ušľachtilej ocele. Prípadná korózia medenej spájky spôsobuje stratu mechanickej pevnosti ako aj možné netesnosti v tepelnom výmenníku.
Štrbinová korózia	Tepelný výmenník je obvyčajne bez štrbín a trhlín. Štrbiny sa však môžu objaviť pod usadeninami vápnika a inými druhmi usadenín ako aj z dôvodu nedostatočnej kvality spájkovaných spojov.
Galvanická korózia	Dôsledkom kovového kontaktu medzi med'ou a ušľachtilou oceľou vo vode s vysokou elektrickou vodivosťou môže nastať korozívne napadnutie neušľachtilého (viac elektronegatívneho) kovu, v tomto prípade medi.
Korózia napätím (vločková)	V prípade existencie ťahových napätí ako aj veľkého množstva chloridu sa môže pri ušľachtilej oceli vyskytnúť korózia napätím (SCC: stress corrosion cracking). Riziko korózie napätím sa navyše zvyšuje zvyšovaním teploty; často sa objavuje pri teplote nad 60 °C. ^[14]
Medzikryštalická korózia	Medzikryštalická korózia sa môže vyskytnúť pri ušľachtilej oceli, ak sa počas neodborného tepelného spracovania vytvára na hraniciach zŕn karbid chrómu. Oblasti s redukovaným obsahom chrómu sa tak stávajú citlivejšie na koróziu.
Krehkosť spôsobená roztaveným kovom	Ak sa proces spájkovania realizuje pri príliš vysokých teplotách, môže med' difundovať do ušľachtilej ocele, čo znižuje pevnosť dosiek z ušľachtilej ocele.

2 Špecifikácie vody

2.1 Sekundárna strana – pitná voda z vodovodného rozvodu

Nasledujúce parametre určujú pri normálnej pitnej vode z vodovodného rozvodu všeobecnú koróznú stabilitu doskového tepelného výmenníka: teplota, pH, karbonátová tvrdosť (alkalinita), celková tvrdosť ako aj koncentrácia chloridov, síranov a dusičnanov. Ako výsledný parameter na vyjadrenie celkového obsahu iónov (solí) sa často používa vodivosť.

Nakoľko má meď v pitnej vode z vodovodného rozvodu vo všeobecnosti menšiu koróznú stabilitu ako ušľachtilá oceľ (1.4404), sú špecifikácie vody v podstate určené koróziou medi. Korózia ušľachtilej ocele v pitnej vode z vodovodného rozvodu vzniká vo všeobecnosti iba pri vysokej koncentrácii chloridov pri vysokej teplote.

Ďalej budú popísané najdôležitejšie parametre vody ako aj ich špecifikácie.

- **Teplota:** Vo väčšine prípadov zvýšenie teploty zrýchľuje intenzitu korózie. Pravdepodobnosť existencie jamkovej korózie medi v teplej vode sa zvyšuje pri teplotách nad 60 °C. Pri teplote nad 60 °C sa zvyšuje aj riziko napäťovej korózie ušľachtilej ocele; teplotne závislá je aj štrbinová korózia ušľachtilej ocele (pozri časť o chloridoch).^[1, 2, 14]
- **Hodnota pH:** Všeobecná korózia medi závisí najmä od hodnoty pH, pričom najnižšie riziko korózie je pri udržiavaní hodnôt pH nad 7,5 a pod 9,0.^[1, 10, 12] Pri normálnej pitnej vode z vodovodného rozvodu treba však počítať s hodnotou pH cca 7; malo by sa zabrániť hodnotám pH vody pod 7. Voda v systéme CZT je často alkalická, s hodnotou pH až do 10.^[4, 5, 6, 8]
- **Alkalinita:** Ak je obsah hydrogénuhličitanu (HCO_3^-) vo vode veľmi nízky, t.j. pod 60 mg/l, môžu sa výrobky korózie medi rozpustiť a uvoľniť do systému. Preto sa aj doporučuje neprekročiť koncentráciu HCO_3^- 300 mg/l.^[1, 10, 12]
- **Vodivosť:** Vysoká vodivosť pitnej vody z vodovodného rozvodu znamená vysokú koncentráciu iónových látok. U väčšiny kovov spôsobuje zvýšenie vodivosti vody z potrubia zrýchlenie korózie. Všeobecne požadovanou hraničnou hodnotou je maximálna vodivosť n 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.^[13]
- **Tvrdosť:** Meď je náchylná na koróziu v mäkkej vode; preto by mal byť pomer $[\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}] / [\text{HCO}_3^-]$ väčší ako 0,5 (počítané v molárnych množstvách).^[9, 12]
- **Chlorid:** Prítomnosť chloridu v pitnej vode zvyšuje riziko jamkovej korózie ušľachtilej ocele. Hraničná hodnota v závislosti od teploty je uvedená v tabuľkách 2 a 3.^[14, 15]
- **Síran:** Vysoké koncentrácie síranov zvyšujú riziko jamkovej korózie medi. Doporučuje sa maximálna koncentrácia síranu 100 mg/l, pričom korózia môže vzniknúť aj pri nižších koncentráciách, ak je pomer $[\text{HCO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}]$ menší ako 1 (počítané v molárnych množstvách).^[1, 10]
- **Dusičnan:** Vplyv dusičnanových iónov je podobný ako síranových. Doporučuje sa maximálna koncentrácia dusičnanu 100 mg/l.^[10, 13]
- **Chlór:** V mnohých systémoch pitnej vody z vodovodného rozvodu sa z bakteriologických dôvodov pridáva chlór. Chlór má vysoký oxidačný účinok a redukuje odolnosť ušľachtilej ocele voči korózii. Analýzy výrobcu ušľachtilej ocele Outokumpu Oy ukázali, že na zabránenie korózii ušľachtilej ocele (1.4404) by bolo treba udržiavať koncentráciu voľného aktívneho chlóru pod 0,5 mg/l.^[15]

V nasledujúcej tabuľke je uvedené zhrnutie špecifikácií, doporučených pre sekundárnu stranu (strana pitnej vody) medľou spájkovaných doskových tepelných výmenníkov.

Tabuľka 2 Doporučené hraničné hodnoty pre kvalitu pitnej vody z vodovodného rozvodu na sekundárnej strane medľou spájkovaných doskových tepelných výmenníkov

Parameter	Poznámky	Hodnota
Vzhľad		číra
Zápach		bez zápachu
Nečistoty		bez usadenín / častíc
Olej a tuk		< 1 mg/l
Hodnota pH		medzi 7 a 10
Elektrická vodivosť		2500 μ S/cm
Karbonátová tvrdosť *)		1 mmol/l < $K_{s\ 4.3}$ < 5 mmol/l (**)
Celková tvrdosť (***)		$[Ca^{2+}, Mg^{2+}]/[HCO_3^-] > 0,5$
Chlorid		
	pri T \leq 20 °C	1000 mg/l
	pri T \leq 50 °C	400 mg/l
	pri T \leq 80 °C	200 mg/l
	pri T > 100 °C	100 mg/l
Síran		$[SO_4^{2-}] < 100$ mg/l a $[HCO_3^-]/[SO_4^{2-}] > 1,5$
Dusičnan		< 100 mg/l
Dusitan		nie je dovolený
Amoniak		< 2,0 mg/l
Voľný chlór		< 0,5 mg/l
Celkový obsah železa		< 2,0 mg/l
Mangán		< 0,05 mg/l

*) = obsah hydrogenuhličitanu, dočasná tvrdosť, (karbonátová) alkalinita

***) $K_{s\ 4.3}$ = kyselinová tlmivá neutralizačná kapacita

****) = suma iónov vápnika a horčíka

2.2 Primárna strana – voda zo systému CZT

Špecifikácie pre vodu v systéme CZT definujú viaceré vnútroštátne smernice, ktoré boli využité pre túto špecifikáciu ^[4, 5, 6, 7, 8]. Každá z týchto smerníc sa zaoberá aspektmi zabránenia vzniku korózie a usadzovania vodného kameňa v systémoch CZT.

Hraničné hodnoty, uvedené v Tabuľke 3, predstavujú primeraný kompromis na zabránenie vzniku korózie a usadzovania vodného kameňa na primárnej strane doskového tepelného výmenníka. Značnou mierou zodpovedajú hodnotám pre pitnú vodu z vodovodného rozvodu na jeho sekundárnej strane.

Najdôležitejšie parametre, ktoré ovplyvňujú odolnosť ušľachtilej ocele voči korózii vo vode systému CZT sú chlorid, teplota a obsah kyslíka. Akceptovateľný obsah chloridu závisí od maximálnej teploty, ktorá pôsobí na medňou spájkovaný doskový tepelný výmenník.

Najdôležitejšie parametre pre obmedzenie rizika korózie medi je vytvorenie skoro bezkyslíkového (pod 0,01 mg/l) a alkalického prostredia (pod pH 10) a obmedzenie koncentrácií amoniaku a síranu pod hraničné hodnoty (pozri Tabuľku 3).

V systémoch CZT sa často používa zmäkčená alebo deionizovaná voda, upravená na hodnotu pH od 9 do 9,5. Obsah kyslíka je buď odstránený alebo chemicky viazaný. Zvláštnu pozornosť treba venovať niektorým chemickým látkam, používaným na úpravu pH resp. na viazanie kyslíka.

Z dôvodu rizika korózie medi (a mosadze) by sa malo vylúčiť použitie amoniaku na úpravu pH. Namiesto neho by sa mal na zvýšenie hodnoty pH použiť hydroxid sodný (NaOH) alebo fosforečnan sodný (Na₃PO₄).

Na viazanie kyslíka sa často používa siričitan sodný (Na₂SO₃). Táto látka by sa však nemala používať v systémoch s prvkami z medi resp. z ušľachtilej ocele. Na základe viazania kyslíka sa siričitan mení na síran. Síran môžu využiť niektoré baktérie, ktoré redukujú síran na sírnik (sírovodík) a pritom vytvárajú korozívne prostredie pre med' a ušľachtilú oceľ. Na viazanie kyslíka by sa mali namiesto toho použiť organické látky, napr. tanín.

Vysoká koncentrácia sírnika vo vode indikuje vo všeobecnosti bakteriálne znečistenie systému CZT. Obsah sírnika vo vode by sa mal teda obmedziť na minimum.

Niekedy sa na viazanie kyslíka pridávajú do vody aj iné látky ako napr. C- vitamín a metyl-etyl-ketoxim (MEKO). Na obmedzenie rozmnožovania baktérií v systéme CZT sa do vody môžu pridávať aj biocídne prípravky. Na redukciu trenia v systéme sa niekedy do vody pridávajú tenzidy.

Tabuľka 3 Doporučené hraničné hodnoty pre kvalitu vody zo systému CZT na primárnej strane

Parameter	Poznámka	Hodnota
Vzhľad		číra
Zápach		bez zápachu
Nečistoty		bez usadenín / častíc
Olej a tuk		< 1 mg/l
Hodnota pH pri 25°C		7 až 10
Zostatková tvrdosť vody		$[Ca^{2+}, Mg^{2+}]/[HCO_3^-] > 0,5,$ < 0,5 mmol/l (2,8 °dH)
Vodivosť pri 20°C		2500 µS/cm
Kyslík		<0.1 mg/l (čo možno najmenej)
Chlorid		
	pri T ≤ 20 °C	1000 mg/l
	pri T ≤ 50 °C	400 mg/l
	pri T ≤ 80 °C	200 mg/l
	pri T > 100 °C	100 mg/l
Síran		$[SO_4^{2-}] < 100$ mg/l a $[HCO_3^-]/[SO_4^{2-}] > 1,5$
Siričitan	napr. použitie látok na viazanie kyslíka	< 10 mg/l
Sírnik		< 0,02 mg/l
Dusičnan		< 100 mg/l
Amoniak		< 2,0 mg/l
Organické uhľovodíky celkom(TOC)		< 30 mg/l

2.3 Tvrdosť, vytváranie vodného kameňa a záruka

Prenos tepla v doskových tepelných výmenníkoch negatívne ovplyvňuje usadzovanie látok, ktoré obsahuje voda (napr. vápnik), ako aj nečistôt. Usadeniny vápnika sa obvyčajne vytvárajú v prípade obsahu solí vápnika a horčíka.

Výsledná tvrdosť je daná najmä súčtom iónov vápnika (Ca^{++}) a horčíka (Mg^{++}) vo vode. Podiel uhličitanu vápenatého ($CaCO_3$) sa vo všeobecnosti udáva v miligramoch na liter (mg/l), v ppm (parts per million) alebo v stupňoch tvrdosti (°dH). "Nemecký" stupeň tvrdosti (°dH) zodpovedá 17,8 ppm $CaCO_3$.

Od roku 2004 je v Európskom spoločenstve tvrdosť vody odstupňovaná podľa "Nariadenia Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 648/2004 o detergentoch"^[16] (pozri Tabuľku nižšie).

Tabuľka 4 Odstupňovanie tvrdosti vody podľa "Nariadenia ES č. 648/2004 o detergentoch"

Rozsah tvrdosti	Uhličitan vápenatý [mmol/l] ¹⁾	Uhličitan vápenatý [mg/L] ²⁾	°dH ³⁾
Mäkká	pod 1,5	pod 150	pod 8,4 °dH
Stredná	1,5 až 2,5	150 až 250	8,4 do 14 °dH
Tvrdá	nad 2,5	nad 250	nad 14 °dH

¹⁾ podľa sústavy SI (*Système international d'unités*) z roku 1971 sa množstvo alkalických zemín udáva v mmol/l .

²⁾ Hodnoty v mg/l a „stupeň nemeckej tvrdosti °dH“ sú iba informatívne.

Pri ohrievaní vody s vysokou tvrdosťou sa vylučuje vápnik (CaCO_3), čo sa prejavuje vo forme vrstvy na povrchu dosiek výmenníka. Pri teplotách nad 55°C môže byť vylučovanie / usadzovanie vápnika intenzívnejšie. Tým sa redukuje prenos tepla v doskových výmenníkoch.

Z tohto dôvodu je dôležitý výber správnej dimenzie tepelného výmenníka Danfoss, aby sa zabezpečila čo možno najväčšia rýchlosť prúdenia vody. Tým sa redukuje riziko usadzovania vápnika.

Aj nečistoty sa môžu usadzovať vo forme vrstvy na povrchu dosky.

Nečistoty a usadeniny vápnika možno odstrániť prepláchnutím tepelného výmenníka rôznymi chemikáliami v závislosti od zloženia usadeniny. Danfoss doporučuje realizáciu firmou s preukázateľne overenou technológiou a skúsenosťami v oblasti čistenia tepelných výmenníkov.

Takéto prepláchnutie môže na jednej strane odstrániť usadeniny a zlepšiť prenos tepla, na druhej strane však ale môže aj skrátiť životnosť tepelného výmenníka.

Spoločnosť Danfoss, Divízia Centrálného zásobovania teplom nemôže uznať nároky na plnenie záruky, keď tepelný výmenník:

- ***vykazuje redukcii výkonu v dôsledku vytvárania a usadzovania vápnika***
- ***po prepláchnutí na odstránenie vápnika a usadením vykazuje vonkajšie alebo interné netesnosti***
- ***vykazuje vonkajšie alebo interné netesnosti v dôsledku vodou spôsobenej korózie, keď neboli splnené odporúčenia o kvalite vody, uvedené v tejto Príručke.***

3 Literatúra

- [1] EN 12502-2:2004. 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
- [2] EN 12502-4:2004. Protection of metallic materials against corrosion – Guidance on the assessment of corrosion likelihood in water distribution and storage systems – Part 4: Influencing factors for stainless steels
- [3] EN 14868:08-2005 Protection of metallic materials against corrosion – Guidance on the assessment of corrosion likelihood in closed water circulation systems.
- [4] VDI 2035-2:08-2009 Prevention of damage in water heating installations, Part 2: Water- side corrosion.
- [5] AGFW-Arbeitsblatt FW 510:06-2011 Requirements for circulation water in industrial and district heating systems and recommendations for their operation.
- [6] ÖNORM H 5195-1:12-2010 Heat medium for technical building equipment, Part 1: Prevention of damage by corrosion and scale formation in closed warm-water-heating systems.
- [7] SWKI BT 102-01:04-2012, Richtlinie „Wasserbeschaffenheit für Gebäudetechnik-Anlagen“ Ed.: Schweizerischer Verein von Gebäudetechnik-Ingenieuren, www.swki.ch
- [8] DFF-guideline „Vandbehandling og korrosionsforebyggelse i fjernvarmesystemer“. DFF Danske Fjernvarmeværkers Forening, 1999.
- [9] Mattsson, E., 1988. Counteraction of pitting in copper water pipes by bicarbonate dosing. *Werkstoffe und Korrosion* **39**,499-503
- [10] Mattsson, E., 1990. Tappvattensystem av kopparmaterial. Korrosionsinstitutet, ISBN 91- 7332-558-9.
- [11] Anonymus, 2004. Fachthema Gelötete Plattenwärmeüberträger. *Euroheat & Power* **33**, 3, 96-104
- [12] Nilsson, K., Klint, D., Johansson, M., 2007. "Corrosion aspects of compact heat exchangers consisting of stainless steel plates brazed with copper filler metal in water applications", 14th Nordic Corrosion Congress, Copenhagen, Dänemark.
- [13] Pajonk, G., ohne Datum. "Korrosionsschäden an gelöteten Plattenwärmetauschern", Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen, Dortmund. http://www.vau-thermotech.de/mediapool/40/409506/data/Korrosionsschaeden_an_geloeteten_Plattenwaermetauschern.pdf
- [14] Outokumpu *Corrosion Handbook for Stainless Steels*", Tenth edition, 2009
- [15] Mameng, S., Pettersson, R., 2011. „Localised corrosion of stainless steels depending on chlorine dosage in chlorinated water“. Outokumpu acom 03-2011.
- [16] Regulation (EC) No 648/2004 of the European parliament and of the council of 31 March 2004 on detergents