

Retningslinjer for vannkvalitet for kobberloddede platevekslere

0 Sammendrag

Danfoss District Heating har utarbeidet denne retningslinjen for vannkvaliteten til tappevann og fjernvarme som brukes i platevekslere av rustfritt stål (1.4404, X2CrNiMo17-12-2 i henhold til EN 10088-2: 2005 ~ AISI 316L) loddet med rent kobber.

Vannet som strømmer i disse loddede platevekslerne (PHEX) varierer mye fra applikasjon til applikasjon, og korrosjon kan i noen situasjoner bli et problem. Denne retningslinjen er basert på en omfattende litteraturundersøkelse, og på våre erfaringer gjennom mange år ved bruk av kobberloddet rustfritt stål PHEX.

Det er viktig å påpeke at denne vannspesifikasjonen ikke er en garanti mot korrosjon, men må betraktes som et verktøy for å unngå de mest kritiske vannapplikasjonene. En oppsummering av parametrene og de anbefalte grensene, er oppført i tabell 2, for vann på sekundærsiden (tappevann, drikkevann), og tabell 3 for vann på primærsiden (varmeforsyning, fjernvarme). Disse grensene gjelder kun for PHEX laget av rustfritt stål 1.4404 loddet med rent kobber.

1 Innledning

Danfoss District Heating har utarbeidet denne retningslinjen for vannkvaliteten fra tappevann og fjernvarme som benyttes i varmevekslere av rustfritt stål (1.4404, X2CrNiMo17-12-2 i henhold til EN 10088-2: 2005 ~ AISI 316L) loddet med rent kobber. Vanligvis strømmer tappevannet (drikkevann) i sekundærsiden, og et oppvarmingsmedium (for eksempel fjernvarme) strømmer i varmevekslerens primære side.

Overflater, som er i kontakt med vann, kan være gjenstand for to problemer, kalkdannelse og korrosjon. Gasser og salter, som oppløses i vannet, er den viktigste hovedårsaken; I tillegg påvirker komponentdesign (f.eks. design, materialer som benyttes, fabrikkprosesser) og driftsforhold (for eksempel temperatur, strømningsforhold, stagnasjonstider) risikoen for kalkdannelse og/eller korrosjon.

Videre må man være oppmerksom på at reaksjonshastigheten av kjemiske reaksjoner, f.eks. øker korrosjonsfrekvensen med økende temperatur. Ifølge van't Hoff's regel er økningen i størrelsesorden 2 til 3, for hver 10 °C temperaturøkning.

Ved å vite den kjemiske vannsammensetningen, samt driftsforholdene til et varmesystem, kan risikoen for kalkdannelse og korrosjon evalueres. Basert på det, kan anbefalinger for å unngå kalkdannelse og/eller korrosjonsproblemer i komponenter gis. Dette er intensjonen med denne vannspesifikasjonen.

1.1 Kalkdannelse

Råvann som benyttes til produksjon av drikkevann (tappevann) inneholder mer eller mindre høye mengder oppløste gasser og salter, avhengig av de geologiske egenskapene i utvinningsområdet. Disse forskjellene forårsaker en annen sammensetning, også i det ferdigproduserte drikkevannet. For dannelse av kalk, kan spesielt karbonathardhet (= innhold av hydrogenkarbonat) og total hardhet, dvs. summen av kalsium- og magnesium-ioner, være avgjørende faktorer; foruten det, kan andre ioner som f.eks. sulfat ha innvirkning.

Fra forbindelsene nevnt ovenfor, kan kalkdannelse (kalk fra kjeler, kalsiumkarbonat, CaCO_3) dannes under økende temperaturer og/eller tap av karbondioksid, f.eks. ved avgassing). Ytterligere temperaturøkning kan føre til avsetning av forskjellige salter, f.eks. gips (CaSO_4).

Andre forbindelser som kan forårsake blokkering av komponenter, er jern inneholdende avsetninger som "rust", dvs. jernoksider og -hydroksider eller magnetitt. Disse kan bygges opp i PHEX av seg selv, men kan også spyles inn fra andre deler av systemet, og dannes på grunn av korrosjonsprosesser andre steder i systemet.

1.2 Korrosjon

Korrosjon kan skyldes forskjellige mekanismer som resulterer i mange typer korrosjon. Noen av disse kan skje i PHEXen under service. De fleste av korrosjonsmekanismene er kjemisk forårsaket, mens vannets kjemiske sammensetning påvirker ulike materialer forskjellig.

Foruten de ovennevnte faktorene (materialer, driftsforhold ...), spiller oksygeninnhold en viktig rolle i korrosjon av metaller. Videre er pH-verdi (syrekonsentrasjon), syrekapasitet (bufferkapasitet), saltinnhold, viktige parametere for at korrosjon skal oppstå. Kunnskap om disse er avgjørende for evaluering av mulig korrosjonsrisiko.

En detaljert forklaring av de ulike typer korrosjon vil gå ut over omfanget av denne rapporten; Imidlertid er en oversikt over de mest typiske korrosjonstyper gitt i tabell 1.

Tabell 1 Typiske korrosjonstyper i kobberloddede rustfrie stålplate varmevekslere [12]

Korrosjonstype	Beskrivelse
Generell korrosjon	Hvis det oppstår generell korrosjon i en PHEX, er det typisk kobberet som vil korrodere og ikke det rustfrie stålet. Hvis kobberloddningen korroderer, vil det føre til tap av mekanisk styrke og mulige lekkasjer i varmeveksleren.
Spaltekorrosjon	Vanligvis er varmeveksleren uten spalter, men spalter kan dannes ved avleiring av kalk og andre typer avleiringer, samt ufullkomne loddede skjøter.
Galvanisk korrosjon	Metallisk kontakt mellom kobber og rustfritt stål i vann med høy elektrisk ledningsevne kan starte et korrosivt angrep av det mer elektronegative metallet, i dette tilfellet kobber.
Spenningskorrosjon	Spenningskorrosjon (SCC) kan forekomme i rustfritt stål hvis strekkspenninger og høy forekomst av klorid er tilstede. En økning i temperaturen vil dessuten øke risikoen for SCC; det vil ofte finne sted ved temperaturer over 60 °C. [14]
Intergranular korrosjon	Rustfritt stål kan oppleve intergranulær korrosjon på grunn av dannelse av kromkarbid i strukturgrensene ved feil varmebehandling. Områder med redusert krominnhold vil bli følsomme mot korrosjon.
Flytende metallsprekddannelse	Hvis loddeprosessen foregår ved for høye lodde-temperaturer, kan kobberet diffundere (spre seg) til det rustfrie stålet og redusere styrken på de rustfrie stålplatene.

2 Vannspesifikasjoner

2.1 Sekundærsiden – tappevann

Parametre for vanlig tappevann bestemmer den generelle korrosjonsstabiliteten til en PHEX: Temperatur, pH, karbonathardhet (alkalitet), total hardhet samt klorid, sulfat og nitratkonsentrasjon; ledningsevne benyttes ofte som sum-parametere for totalt ion-innhold (saltinnhold).

Siden kobber generelt har lavere korrosjonsstabilitet enn rustfritt stål 1.4404 i tappevann, er disse vannspesifikasjonene hovedsakelig bestemt ut fra kobberkorrosjon. Generelt forekommer korrosjon av rustfritt stål bare i tappevann som inneholder høye kloridkonsentrasjoner ved høy temperatur.

En beskrivelse av de viktigste vannparametrene og deres spesifikasjoner er angitt under.

- **Temperatur:** Generelt vil en økning i temperaturen øke korrosjonshastigheten i de fleste metaller. For kobber i varmt vann er sannsynligheten for at det vil oppstå groper høyere ved temperaturer over 60 ° C. Også risikoen for spenningskorrosjon i rustfritt stål vil øke ved temperaturer over 60 ° C, og groper- og spaltekorrosjon i rustfritt stål er også temperaturavhengig (se avsnittet om klorid). [1, 2, 14]
- **pH:** Generell korrosjon av kobber er hovedsakelig avhengig av pH og risikoen for korrosjon er lavest hvis pH holdes over 7,5 og under 9,0. [1, 10, 12] Man må imidlertid forvente en pH på rundt 7 i vanlig tappevann fra springen, men det anbefales å unngå vann med en pH under 7. Vann fra fjernvarmesystemer vil ofte være alkalisk opp til pH 10. [4, 5, 6, 8]
- **Alkalitet:** Hvis innholdet av hydrogenkarbonat (HCO_3^-) i vannet er svært lavt, dvs. under 60 mg/l, kan korrosjonsprodukter av kobber oppløses og slippes ut i systemet. Det anbefales også ikke å overskride en HCO_3^- -konsentrasjon på 300 mg/l. [1, 10, 12]
- **Ledningsevne:** En høy ledningsevne i tappevannet betyr at vannet har en høy konsentrasjon av ioniske substanser. Generelt vil en økning i ledningsevne av tappevann øke korrosjonshastigheten til de fleste metaller. En maksimal konduktivitet på 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ er en generelt ønskelig verdi. [13]
- **Hardhet:** Kobber er mer utsatt for korrosjon i mykt vann; $[\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}] / [\text{HCO}_3^-]$ forholdet (beregnet i molære mengder) må derfor være større enn 0,5. [9, 12]
- **Klorid:** Tilstedeværelse av klorid i drikkevannet øker risikoen for lokal korrosjon av det rustfrie stålet. Grenseverdien vil avhenge av temperatur i henhold til tabell 2 og 3. [14, 15]
- **Sulfat:** Høye konsentrasjoner av sulfat vil øke risikoen for groper i kobberet. Maksimal sulfatkonsentrasjon på 100 mg/l er anbefalt, men korrosjon kan også skje ved lavere konsentrasjoner hvis forholdet $[\text{HCO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}]$ (beregnet i molære mengder) er under 1. [1, 10]
- **Nitrat:** Nitrat-ioner har en innflytelse som er lik sulfat, og en maksimum nitratkonsentrasjon på 100 mg/l anbefales. [10, 13]
- **Klor:** I mange tappevanninstallasjoner, tilsettes klor av bakteriologiske årsaker. Klor er sterkt oksiderende og senker korrosjonsbestandigheten i rustfritt stål. Undersøkelser foretatt av leverandøren av rustfritt stål Outokumpu Oyj, har vist at konsentrasjonen av fritt aktiv klor bør holdes under 0,5 mg/l for å unngå korrosjon av rustfritt stål 1.4404. [15]

Tabellen under viser en oppsummering av spesifikasjonene som anbefales for kobberloddede platevarmevekslere av rustfritt stål for sekundærsiden, dvs. drikkevannssiden.

Tabell 2 Anbefalte vannkvalitetsgrenser for vann på sekundærsiden av PHEX

Parametere	Merknader	Verdi
Utseende		klar
Lukt		ingen lukt
Innhold av urenheter		uten sedimenter/partikler
Olje og fett		< 1 mg/L
pH		mellom 7 og 10
El. ledningsevne		2500 $\mu\text{S/cm}$
Karbonathardhet *)		1 mmol/L < Ks 4.3 < 5 mmol/L **)
Total hardhet ***)		$[\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}]/[\text{HCO}_3^-] > 0.5$
Klorid		
	ved $T \leq 20 \text{ }^\circ\text{C}$	1000 mg/l
	ved $T \leq 50 \text{ }^\circ\text{C}$	400 mg/L
	ved $T \leq 80 \text{ }^\circ\text{C}$	200 mg/L
	ved $T > 100 \text{ }^\circ\text{C}$	100 mg/L
Sulfat		$[\text{SO}_4^{2-}] < 100 \text{ mg/l}$ og $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}] > 1.5$
Nitrat		< 100 mg/L
Nitritt		ikke tillatt
Ammonium		< 2.0 mg/L
Fritt klor		< 0.5 mg/L
Totalt jern		< 0.2 mg/L
Mangan		< 0.05 mg/L

*) = hydrogenkarbonatinnhold, midlertidig hardhet, (karbonat) alkalitet

**) Ks 4.3 = syrekapasitet

***) = summen av kalsium og magnesiumioner

2.2 Primærsiden – Fjernvarmevann

Vannspesifikasjoner for fjernvarmevann er gitt i flere nasjonale retningslinjer, som er evaluert for denne spesifikasjonen [4, 5, 6, 7, 8]. Alle disse retningslinjene omhandler aspekter ved korrosjon og forebygging av kalkavleiring i fjernvarmesystemer.

Grensene som er angitt i tabell 3 under, er et rimelig kompromiss for å unngå korrosjon og kalkavleiring på platevarmevekslerens primærside; de er i stor grad identiske med de som benyttes til tappevann på sekundærsiden.

De viktigste parametrene som påvirker korrosjonsbestandigheten i rustfritt stål i fjernvarmevann, er klor, temperatur og oksygeninnhold. Det akseptable klornivået vil avhenge av den maksimale temperaturen som PHEX eksponeres for.

De viktigste parameterne for å begrense korrosjonsrisikoen for kobber, gir et nesten oksygenfritt (under 0,1 mg/l) og alkalisk miljø (under pH 10) og holder innholdet av ammoniakk og sulfid under minimumsgrenser (se tabell 3).

I fjernvarmevann benyttes ofte mykt eller avsaltet vann med en pH rundt 9-9,5; oksygeninnholdet er enten fjernet eller kjemisk bundet. Spesielle hensyn bør foretas med noen av kjemikaliene som benyttes til pH-anlegg og/eller som oksygenbindere.

Bruk av ammoniakk til pH-anlegg bør unngås på grunn av risiko for korrosjon i kobber (og messing). Benytt i stedet natriumhydroksid (NaOH) eller trinatriumfosfat (Na₃PO₄) for å øke pH i vannet.

Natriumsulfit (Na₂SO₃) har blitt mye benyttet som oksygenbindemiddel, men bør unngås i systemer som inneholder kobber og rustfritt stål. På grunn av oksygenbindingsprosessen blir sulfit omdannet til sulfat. Sulfat kan brukes av enkelte bakterier som reduserer sulfat til sulfid, og danner dermed et korrosivt miljø mot kobber og rustfritt stål. I stedet bør organiske oksygenbindemidler som tanniner benyttes.

Vanligvis kan økte konsentrasjoner av sulfid i vannet indikere bakteriell forurensning i fjernvarmesystemet. Det anbefales derfor at sulfid i vannet holdes på et minimum.

Andre oksygenbindere blir noen ganger tilsatt vannet. Noen eksempler er C-vitamin og metyletylketosim (MEKO). Biocider kan også tilsettes vannet for å kontrollere dannelsen av bakterier i systemet. Tensider blir noen ganger tilsatt vannet for å redusere friksjonen i systemet.

Tabell 3 Anbefalte vannkvalitetsgrenser for fjernvarmevann på primærsiden

Parametere	Merknader	Verdi
Utseende		klar
Lukt		ingen lukt
Innhold av urenheter		uten sedimenter/partikler
Olje og fett		< 1 mg/l
pH ved 25°C		7 til 10
Reell vannhardhet		$[Ca^{2+}, Mg^{2+}]/[HCO_3^-] > 0.5$, < 0.5 mmol/L (2.8 °dH)
Ledningsevne ved 20 °C		2500 µS/cm
Oksygen		<0.1 mg/L (så lavt som mulig)
Klorid		
	ved T ≤ 20 °C	1000 mg/l
	ved T ≤ 50 °C	400 mg/L
	ved T ≤ 80 °C	200 mg/L
	ved T > 100 °C	100 mg/L
Sulfat		$[SO_4^{2-}] < 100 \text{ mg/l}$ og $[HCO_3^-]/[SO_4^{2-}] > 1.5$
Sulfit	f.eks. bruk av oksygenbinde- middel	< 10 mg/L
Sulfid		< 0.02 mg/L
Nitrat		< 100 mg/l
Ammonium		< 2.0 mg/L
Total Org. Karbon TOC		< 30 mg/L

2.3 Hardhet, kalkavleiring og garanti

Evnen til å overføre varme i platevarmeveksleren vil reduseres ved presipitering av vanninnholdet (kalkavleiring) og avsetning av urenheter. Kalkavleiring skyldes vanligvis kalsium- og magnesiumsalter.

Total hardhet er først og fremst summen av kalsium (Ca++) og magnesium (Mg++) ioner i vannet. Det uttrykkes vanligvis i milligram per liter (mg/L) eller deler per million (ppm) kalsiumkarbonat (CaCO₃) eller grader av hardhet (° dH). En tysk °dH er ekvivalent med 17,8 ppm CaCO₃.

Siden 2004 er vannhardhet klassifisert i Det europeiske fellesskap iht. EC-regulering nr. 648/2004 om vaskemidler [16] som vist i følgende tabell.

Tabell 4 Klassifisering av vannhardhet iht. EC-regulering nr. 648/2004 om vaskemidler

Grad av hardhet	Kalsiumkarbonat [mmol/L] 1)	Kalsiumkarbonat [mg/L] 2)	°dH 2)
mykt	Mindre enn 1.5	Mindre enn 150	Mindre enn 8,4 °dH
medium	1.5 til 2.5	150 til 250	8,4 til 14 °dH
hardt	Mer enn 2.5	Mer enn 250	Mer enn 14 °dH

1) I henhold til *Système international d'unités* fra 1971, er summen av jordalkali oppgitt i mmol/L.

2) Verdivurdering i mg/L og "graden av tysk hardhet °dH" er kun veiledende

Oppvarming av vann med høy hardhet forårsaker kalkavleiring (CaCO_3). Dette vil vises som et lag på plateoverflaten. Oppvarming over 55 ° C kan forårsake omfattende kalkavleiring. Dette vil redusere muligheten til å overføre varme i platevarmeveksleren.

Det er derfor viktig å velge Danfoss varmevekslere i størrelser som sikrer at flowhastigheten er så høy som mulig. Dette vil bidra til å redusere kalkavleiring.

Innhold av urenheter kan også legge seg som et lag på plateoverflaten.

Urenhet og kalkavleiring kan fjernes ved å skylle varmeveksleren med ulike typer kjemikalier, avhengig av sammensetningen av avleiring. Danfoss anbefaler å benytte leverandører som har anerkjent teknologi og erfaring med rengjøring av varmevekslere.

Skylling kan fjerne avleiringen og øke evnen til å overføre varme, men det kan også føre til reduksjon av varmevekslerens levetid.

Danfoss District Heating kan ikke overta garantiansvaret for varmevekslere:

- ***Med redusert kapasitet, forårsaket av kalkavleiring og avleiring***
- ***Utvendig eller innvendig lekkasje etter skylling for å fjerne bunnfall eller kalkavleiring***
- ***Utvendig eller innvendig lekkasje forårsaket av vannindusert korrosjon, dersom anbefalinger for vannkvaliteten i denne retningslinjen ikke er oppfylt***

3 Referanser

- [1] EN 12502-2:2004. Beskyttelse av metalliske materialer mot korrosjon - Veiledning for bedømmelse av sannsynligheten for korrosjon i vannfordelings- og lagersystemer - Del 2: Influerende faktorer for kobber og kobberlegeringer
- [2] EN 12502-4:2004. Beskyttelse av metalliske materialer mot korrosjon - Veiledning for bedømmelse av sannsynligheten for korrosjon i vannfordelings- og lagersystemer - Del 4: Influerende faktorer for rustfritt stål
- [3] EN 14868:08-2005 Beskyttelse av metalliske materialer mot korrosjon - Veiledning for bedømmelse av sannsynligheten for korrosjon i lukkede sirkulasjonssystemer.
- [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 korrosjonsforebyggelse 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. Korrosionsinstituttet, 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, Denmark.
- [13] Pajonk, G., undated. "Korrosionsschäden an gelöteten Plattenwärmetauschern", Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen, Dortmund. http://www.vau-thermotech.de/mediapool/40/409506/data/Korrosionsschaeden_an_geloeteten_Plattenwaermetauschern.pdf
- [14] Outukumpu 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". Outukumpu acom 03-2011.
- [16] Regulation (EC) No 648/2004 of the European parliament and of the council of 31 March 2004 on detergents

ProVaK Systemer

Forhandler av Danfoss produkter i Norge.
www.provak.no
post@provak.no