

Retningslinjer for vandkvalitet for kobberloddede varmevekslere

0 Sammenfatning

Danfoss District Heating har udarbejdet denne vejledning for vandkvaliteten af brugsvand og fjernvarmevand, der anvendes i varmevekslere af rustfast stål (1.4404, X2CrNiMo17-12-2 iht. i henhold til EN 10088-2:2005 ~ AISI 316L) loddet med rent kobber.

Det vand, der løber i disse loddede varmevekslere (PHEX), varierer meget fra applikation til applikation, og korrosion kan i nogle situationer blive et problem. Denne vejledning er baseret på en omfattende litteraturundersøgelse og på vores mangeårige erfaring med brug af kobberloddede rustfaste stål PHEX.

Det er vigtigt at understrege, at denne vandspecifikation ikke er en garanti mod korrosion, men skal betragtes som et værktøj til at undgå de mest kritiske vandapplikationer. En sammenfatning af parametrene og deres anbefalede grænser er anført i tabel 2 for vand på sekundærsiden (brugsvand, drikkevand) og tabel 3 for vand på primærsiden (varmeforsyning, fjernvarmevand). Disse grænser gælder kun for PHEX fremstillet af rustfast stål 1.4404 loddet med rent kobber.

1 Introduktion

Danfoss District Heating har udarbejdet denne vejledning for vandkvaliteten af brugsvand og fjernvarmevand til brug i varmevekslere af rustfast stål (1.4404, X2CrNiMo17-12-2 iht. i henhold til EN 10088-2:2005 ~ AISI 316L) loddet med rent kobber. Normalt løber brugsvand (drikkevand) i sekundærsiden, og et varmemedium (f.eks. fjernvarmevand) løber i varmevekslerens primærside.

Overflader, der er i kontakt med vand, kan støde på to problemer: kalkdannelse og korrosion. Gasser og salte, der opløses i vandet, spiller den største rolle. Derudover har komponentdesignet (f.eks. design, anvendte materialer, fremstillingsprocesser) og driftsforhold (f.eks. temperatur, flowforhold, stagnationstidspunkter) indflydelse på risikoen for kalkdannelse og/eller korrosion.

Desuden skal man være opmærksom på, at reaktionshastigheden for kemiske reaktioner, f.eks. korrosionshastigheden, øges ved stigende temperatur. Ifølge Van't Hoff's regel er stigningen i rækkefølgen faktor 2 til 3 for hver 10 °C temperaturstigning.

Når man kender det kemiske vands sammensætning og driftsforholdene for et varmeanlæg, kan risikoen for kalkdannelse og korrosion vurderes. På den baggrund kan der gives anbefalinger for at undgå kalkdannelse og/eller korrosionsproblemer i komponenter. Dette er hensigten med denne vandspecifikation.

1.1 Kalkdannelse

Råvand, der anvendes til fremstilling af drikkevand (brugsvand), indeholder varierende store mængder opløste gasser og salte afhængigt af de geologiske egenskaber i udvindingsområdet. Disse forskelle forårsager også en anden sammensætning i det endeligt producerede drikkevand. Til dannelsen af kalk er især karbonathårdhed (= indhold af hydrogenkarbonat) og samlet hårdhed, dvs. summen af calcium- og magnesiumioner afgørende. Derudover kan andre ioner, som f.eks. sulfat, have indflydelse.

Ud fra ovennævnte forbindelser kan der dannes kalk (kedelsten, calciumkarbonat, CaCO_3) under stigende temperaturer og/eller tab af kuldioxid, f.eks. ved afgang. Yderligere temperaturstigning kan medføre aflejring af forskellige salte, f.eks. gips (CaSO_4).

Andre forbindelser, der kan forårsage blokering af komponenter, er jernholdige aflejringer såsom ”rust”, dvs. jernoxider og -hydroxider eller magnetit. Disse kan ophobes inde i selve PHEX'en, men kan også indskyldes fra andre dele af hele systemet, idet de dannes på grund af korrosionsprocesser andre steder i systemet.

1.2 Korrosion

Korrosion kan forårsages af forskellige mekanismer, der resulterer i mange typer korrosion. Nogle af disse kan forekomme i en PHEX under service. De fleste korrosionsmekanismer forårsages kemisk, hvorimod vandets kemiske sammensætning påvirker de forskellige materialer forskelligt.

Ud over ovennævnte faktorer (materiale, driftsforhold) spiller iltindholdet en vigtig rolle i forbindelse med korrosion af metaller. Desuden er pH-værdi (syrekonzentration), syrekapacitet (bufferkapacitet) og saltindhold vigtige parametre for, at korrosion kan opstå. Kendskab til disse er afgørende for vurderingen af mulige korrosionsrisici.

En detaljeret forklaring af de forskellige korrosionsformer ligger uden for denne rapport's rammer, men en oversigt over de mest typiske korrosionstyper er dog angivet i nedenstående tabel 1.

Tabel 1 Typiske korrosionstyper i kobberloddede varmevekslere i rustfast stål ^[12]

Korrosionstype	Beskrivelse
Generel korrosion	Hvis generel korrosion forekommer i en PHEX, er det typisk kobber, der korroderer og ikke rustfast stål. Hvis kobberlodningen korroderer, vil det medføre tab af mekanisk styrke og muligvis lækager i varmeveksleren.
Spaltekorrosion	Normalt er varmeveksleren fri for spalter, men der kan dannes spalter under aflejringer fra tilkalkninger og andre former for aflejringer samt uperfekte loddesamlinger.
Galvanisk korrosion	Metallisk kontakt mellem kobber og rustfast stål i vand med høj elektrisk ledningsevne kan igangsætte et korroderende angreb af det mere elektronegative metal, som i dette tilfælde er kobber.
Spændingskorrosionsrevnedannelse	Spændingskorrosionsrevnedannelse (SCC) kan opstå i rustfast stål, hvis der er trækspændinger og en høj forekomst af klorid til stede. En temperaturstigning vil desuden øge risikoen for SCC. Det vil ofte ske ved temperaturer over 60 °C. ^[14]
Interkrystallinsk korrosion	Rustfast stål kan udsættes for interkrystallinsk korrosion på grund af dannelse af kromkarbid i korngrænserne under forkert varmebehandling. Områder med reduceret kromindhold vil blive korrosionsfølsomme.
Skørhed i flydende metal	Hvis loddeprocessen finder sted ved for høje loddetemperaturer, kan kobber spredes til det rustfaste stål og reducere styrken af de rustfaste stålplader.

2 Vandspecifikationer

2.1 Sekundærside – brugsvand

Parametre for normalt brugsvand til bestemmelse af den generelle korrosionsstabilitet i en PHEX er: Temperatur, pH, karbonathårdhed (alkalinitet), samlet hårdhed samt klorid-, sulfat- og nitratkoncentration; ledningsevne anvendes ofte som sumparameter for det totale ionindhold (salt).

Da kobber generelt har lavere korrosionsstabilitet end rustfast stål 1.4404 i brugsvand, er disse vandspecifikationer hovedsageligt bestemt af kobberkorrosion. Generelt forekommer korrosion af rustfast stål kun i brugsvand med høje kloridkoncentrationer ved høje temperaturer.

En beskrivelse af de vigtigste vandparametre og deres specifikationer fremgår af det følgende.

- **Temperatur:** Generelt vil en temperaturstigning øge korrosionshastigheden for de fleste metaller. For kobber i opvarmet vand er sandsynligheden for grubetæring højere ved temperaturer over 60 °C. Risikoen for spændingskorrosion af rustfast stål stiger også ved temperaturer over 60 °C, og grubetæring og spaltekorrosion i rustfast stål er også temperaturafhængig (se afsnittet om klorid). ^[1, 2, 14]
- **pH:** Generel korrosion af kobber afhænger hovedsageligt af pH, og risikoen for korrosion er lavest, hvis pH holdes over 7,5 og under 9,0. ^[1, 10, 12] Man skal dog forvente en pH-værdi på omkring 7 i almindeligt brugsvand, men det anbefales at undgå vand med en pH-værdi under 7. Vand i fjernvarmeanlæg vil ofte være basisk op til pH 10. ^[4, 5, 6, 8]
- **Alkalinitet:** Hvis indholdet af hydrogenkarbonat (HCO_3^-) i vandet er meget lavt, dvs. under 60 mg/l, kan kobbers korrosionsprodukter opløses og blive frigivet til systemet. Det anbefales også ikke at overskride en HCO_3^- -koncentration på 300 mg/l. ^[1, 10, 12]
- **Ledningsevne:** En høj ledningsevne i brugsvandet betyder, at vandet har en høj koncentration af ioniske stoffer. Generelt vil en forøgelse af brugsvandets ledningsevne øge korrosionshastigheden for de fleste metaller. En maksimal ledningsevne på 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ er generelt en ønskelig værdi. ^[13]
- **Hårdhed:** Kobber er modtageligt over for korrosion i blødt vand; forholdet $[\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}] / [\text{HCO}_3^-]$ (beregnet i molære mængder) skal derfor være større end 0,5. ^[9, 12]
- **Klorid:** Tilstedeværelse af klorid i drikkevandet øger risikoen for lokal korrosion af rustfast stål. Grænseværdien afhænger af temperaturen i henhold til tabel 2 og 3. ^[14, 15]
- **Sulfat:** Høje koncentrationer af sulfat vil øge risikoen for grubetæring i kobber. En maksimal sulfatkoncentration på 100 mg/l anbefales, men korrosion kan også finde sted ved lavere koncentrationer, hvis forholdet $[\text{HCO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}]$ (beregnet i molære mængder) er under 1. ^[1, 10]
- **Nitrat:** Nitrationer påvirker på en lignende måde som sulfat, og en maksimal nitratkoncentration på 100 mg/l anbefales. ^[10, 13]
- **Klor:** I mange brugsvandsinstallationer tilsættes klor af bakteriologiske årsager. Klor er stærkt oxiderende og reducerer rustfast ståls korrosionsbestandighed. Undersøgelser foretaget af leverandøren af rustfast stål, Outokumpu Oyj, har vist, at koncentrationen af frit aktivt klor bør holdes under 0,5 mg/l for at undgå korrosion af rustfast stål 1.4404. ^[15]

Nedenstående tabel indeholder en oversigt over de specifikationer, der anbefales for kobberloddede varmevekslere af rustfast stål til sekundærsiden, dvs. drikkevandssiden.

Tabel 2 Anbefalede vandkvalitetsgrænser for vand på sekundærsiden af PHEX

Parameter	Kommentar	Værdi
Udseende		klar
Lugt		ingen lugt
Indhold af urenheder		fri for bundfældninger/partikler
Olie og fedt		< 1 mg/l
pH		mellem 7 og 10
Elektrisk ledningsevne		2.500 µS/cm
Karbonathårdhed *)		1 mmol/l < $K_{s4,3}$ < 5 mmol/l **)
Samlet hårdhed ***)		$[Ca^{2+}, Mg^{2+}]/[HCO_3^-] > 0,5$
Klorid		
	ved $T \leq 20$ °C	1.000 mg/l
	ved $T \leq 50$ °C	400 mg/l
	ved $T \leq 80$ °C	200 mg/l
	ved $T > 100$ °C	100 mg/l
Sulfat		$[SO_4^{2-}] < 100$ mg/l og $[HCO_3^-]/[SO_4^{2-}] > 1,5$
Nitrat		< 100 mg/l
Nitrit		ikke tilladt
Ammoniak		< 2,0 mg/l
Frit klor		< 0,5 mg/l
Total jern		< 0,2 mg/l
Mangan		< 0,05 mg/l

*) = indhold af hydrogenkarbonat, midlertidig hårdhed, (karbonat) alkalinitet

**) $K_{s4,3}$ = syrekapacitet

***) = summen af calcium- og magnesiumioner

2.2 Primærside – fjernvarmevand

Vandspecifikationer for fjernvarmevand er angivet i flere nationale retningslinjer, der evalueres for denne specifikation [4, 5, 6, 7, 8]. Alle disse retningslinjer omhandler aspekter af korrosion og forebyggelse af kalk i fjernvarmeanlæg.

Grænserne, der er angivet i nedenstående tabel 3, er et rimeligt kompromis for at undgå korrosion og kalkdannelse på varmevekslerens primærside. De er stort set identiske med dem, der anvendes til brugsvand på sekundærsiden.

De vigtigste parametre, der har en indvirkning på rustfast ståls korrosionsbestandighed i fjernvarmevand, er klorid, temperatur og iltindhold. Det acceptable kloridniveau afhænger af den maksimale temperatur, som PHEX udsættes for.

De vigtigste parametre for at begrænse kobbers korrosionsrisiko er at levere et næsten iltfrit (under 0,1 mg/l) og alkalisk miljø (pH-værdi under 10) og holde indholdet af ammoniak og sulfid under minimumsgrænserne (se tabel 3).

I fjernvarmevand anvendes der ofte blødgjort eller afsaltet vand, der er behandlet til en pH-værdi omkring 9-9,5; enten fjernes iltindholdet, eller det er kemisk bundet. Der bør tages særlige hensyn til nogle af de kemikalier, der anvendes til pH-konditionering og/eller som iltbindere.

Brug af ammoniak til pH-konditionering bør undgås på grund af risikoen for kobberkorrosion (og messingkorrosion). Brug i stedet natriumhydroxid (NaOH) eller trinatriumfosfat (Na₃PO₄) til at øge vandets pH.

Natriumsulfit (Na₂SO₃) har været almindeligt anvendt som iltbinder, men bør undgås i systemer, der indeholder kobber og rustfast stål. På grund af iltbindingsprocessen omdannes sulfit til sulfat. Sulfat kan anvendes af visse bakterier, der reducerer sulfat til sulfid og dermed skaber et korrosivt miljø for kobber og rustfast stål. I stedet bør der anvendes organiske iltbindere såsom tanniner.

Generelt kan øgede koncentrationer af sulfid i vandet tyde på bakteriel forurening i fjernvarmevandsystemet. Det anbefales derfor at bevare et minimum af sulfid i vandet.

Der tilsættes nogle gange andre iltbindere til vandet. Eksempler herpå er C-vitamin og methyl-ethyl-ketoxim (MEKO). Biocider kan også tilsættes vandet for at kontrollere dannelsen af bakterier i systemet. Der tilsættes nogle gange tensider til vandet for at reducere friktionen i systemet.

Tabel 3 Anbefalede vandkvalitetsgrænser for fjernvarmevand på primærsiden

Parameter	Kommentar	Værdi
Udseende		klar
Lugt		ingen lugt
Indhold af urenheder		fri for bundfældninger/partikler
Olie og fedt		< 1 mg/l
pH ved 25 °C		7 til 10
Resthårdhed for vand		$[Ca^{2+}, Mg^{2+}]/[HCO_3^-] > 0,5$, < 0,5 mmol/l (2,8 °dH)
Ledningsevne ved 20 °C		2.500 µS/cm
Oxygen		<0,1 mg/l (så lavt som muligt)
Klorid		
	ved T ≤ 20 °C	1.000 mg/l
	ved T ≤ 50 °C	400 mg/l
	ved T ≤ 80 °C	200 mg/l
	ved T > 100 °C	100 mg/l
Sulfat		$[SO_4^{2-}] < 100$ mg/l og $[HCO_3^-]/[SO_4^{2-}] > 1,5$
Sulfit	f.eks. brug af iltbinder	< 10 mg/l
Sulfid		< 0,02 mg/l
Nitrat		< 100 mg/l
Ammoniak		< 2,0 mg/l
Total org. kulstof TOC		< 30 mg/l

2.3 Hårdhed, kalkdannelse og garanti

Evnen til at overføre varme i varmevekslere vil blive reduceret ved udfældning af indhold i vandet (kalk) og aflejring af urenheder. Kalkdannelse skyldes normalt tilstedeværelsen af calcium- og magnesiumsalte.

Samlet hårdhed er primært summen af calcium- (Ca^{++}) og magnesium- (Mg^{++}) ioner i vandet. Det udtrykkes normalt i milligram pr. liter (mg/l) eller dele pr. million (ppm) calciumkarbonat ($CaCO_3$) eller hårdhedsgrad (°dH). Et tysk °dH svarer til 17,8 ppm $CaCO_3$.

Siden 2004 er vandets hårdhed klassificeret i EU iht. EF-forordning nr. 648/2004 om vaske- og rengøringsmidler ^[16] som vist i følgende tabel.

Tabel 4 Klassificering af vandets hårdhed iht. til EF-forordning nr. 648/2004 om vaske- og rengøringsmidler

Hårdhedsområde	Calciumkarbonat [mmol/l] ¹⁾	Calciumkarbonat [mg/l] ²⁾	°dH ²⁾
blødt	Mindre end 1,5	Under 150	Mindre end 8,4 °dH
middel	1,5 til 2,5	150 til 250	8,4 til 14 °dH
hårdt	Mere end 2,5	Mere end 250	Mere end 14 °dH

¹⁾ Iht. *Système international d'unités* fra 1971 angives summen af jordalkali i mmol/l.

²⁾ Angivelse af værdier i mg/l og ”grad af tysk hårdhed °dH” er kun vejledende.

Opvarmning af vand med høj hårdhed forårsager udfældning af kalk (CaCO₃). Dette vil kunne ses som et lag på pladens overflade. Opvarmning til over 55 °C kan forårsage omfattende udfældning af kalk. Dette vil reducere muligheden for at overføre varme i varmevekslere.

Det er derfor vigtigt at vælge varmevekslere fra Danfoss i størrelser, der sikrer, at flowhastigheden er så høj som muligt. Dette vil hjælpe med at reducere kalkdannelse.

Indholdet af urenheder kan også aflejres som et lag på pladens overflade.

Urenheder og kalkdannelse kan fjernes ved at skylle varmeveksleren med forskellige typer kemikalier, afhængigt af sammensætningen af aflejringerne. Danfoss anbefaler at bruge leverandører med gennemprøvet teknologi og erfaring inden for rengøring af varmevekslere.

Skylning kan fjerne aflejringerne og øge evnen til at overføre varme, men det kan også reducere varmevekslerens levetid.

Danfoss District Heating kan ikke påtage sig garantiansvaret for varmevekslere:

- **Med reduceret kapacitet forårsaget af kalkudfældning og kalkdannelse.**
- **Som lækker udvendigt eller indvendigt efter skylning for at fjerne udfældning og kalkdannelse.**
- **Som lækker udvendigt eller indvendigt forårsaget af vandinduceret korrosion, hvis anbefalingerne for vandkvaliteten i disse retningslinjer ikke er opfyldt.**

3 Referencer

- [1] EN 12502-2:2004. Beskyttelse af metalliske materialer mod korrosion - Vejledning til vurdering af sandsynlighed for korrosion i vandlednings- og opbevaringssystemer – Del 2: Influerende faktorer for kobber og kobberlegeringer
- [2] EN 12502-4:2004. Beskyttelse af metalliske materialer mod korrosion - Vejledning til vurdering af sandsynlighed for korrosion i vandlednings- og opbevaringssystemer – Del 4: Influerende faktorer for rustfrit stål
- [3] EN 14868:08-2005 Beskyttelse af metalliske materialer mod korrosion - Vejledning til vurdering af sandsynlighed for korrosion i lukkede vandcirkulationssystemer.
- [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-vejledning ”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] Anonym, 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, , København, Danmark.
- [13] Pajonk, G., udateret. ”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] Europa-Parlamentets og Rådets forordning (EF) nr. 648/2004 af 31. marts 2004 om vaske- og rengøringsmidler