

Przecieki i osady w wymiennikach ciepła ze stali odpornej na korozję w ciepłownictwie. Zasady doboru kąpeli chemicznych do usuwania osadów z wymienników ciepła. Część 1

Leakage and deposits in heat exchangers made of corrosion-resistant steel in district heating. Rules for the selection of chemical baths to remove deposits from heat exchangers. Part 1

JAN MARJANOWSKI

Celem niniejszego artykułu jest wyjaśnienie przyczyn przecieków niekorozyjnych i korozyjnych wymienników ciepła ze stali austenitycznych chromowo-niklowych zwanych potocznie stalami nierdzewnymi a należących do grupy stali odpornych na korozję, w warunkach przeciętnej eksploatacji wymiennika w ciepłownictwie, a także wskazanie profilaktyki eksploatacyjnej, której przestrzeganie wyeliminuje groźne dla wymienników zapychanie się osadami oraz eliminowanie jego korozji. Autor posiada ponad 40 letnie doświadczenie praktyczne w zakresie uzdatniania wody, zwalczania korozji i przecieków oraz kąpeli do chemicznego czyszczenia wymienników. Część 1 artykułu będzie poświęcona różnym przypadkom nieszczelności wymienników, natomiast część 2 będzie stanowiła kompendium doradztwa w zakresie procedur wyboru technologii i chemikaliów do usuwania osadów z zanieczyszczonych wymienników ciepła. Autor nie wymienia z nazwy żadnych producentów wymienników ciepła i preparatów do chemicznego czyszczenia, skupiając się na problemie zawartym w tytule artykułu.

Słowa kluczowe: stal nierdzewna, stal odporna na korozję, przecieki wymienników ciepła, korozja wżerowa, erozja – korozja, osady w wymiennikach ciepła, kamień kotłowy, produkty korozji.

The purpose of this article is to explain the causes of non-corrosive and corrosive leakage of heat exchangers made of austenitic chromium-nickel steel and indication of prophylactic prevention, which will provide to protection before deposits and corrosion.

The author has more than 40 years of practical experience in the field of water treatment, prevention of corrosion and chemical cleaning heat exchangers.

Part 1 of the article will be dedicated to various cases of exchanger leaks, while Part 2 will be a compendium of advice on procedures for the selection of technologies and chemicals for removing deposits, from heat exchangers.

Keywords: stainless steel, corrosion resistant steel, leakage of heat exchangers, pitting corrosion, erosion – corrosion, deposits in heat exchangers, scale, corrosion products.

Rodzaje wymienników ciepła stosowane w ciepłownictwie

Zastosowane w zawodowym ciepłownictwie wymienniki ciepła montowane są zarówno w instalacjach centralnego ogrzewania (c.o.) jak i ciepłej wody (c.w.). Są wykonywane ze stali odpornych na korozję, przede wszystkim ze stali chromowo-niklowych – austenitycznych. Problem korozji stali odpornej na korozję został omówiony w podstawach teoretycznych w monografiach [1,2,3,4]. Autor niniejszego artykułu opublikował część swoich doświadczeń i spostrzeżeń dotyczących korozji wymienników przepływo-

wych i płytowych ze stali chromowo-niklowych na łamach czasopisma INSTAL w 2002 roku [5].

Stale nierdzewne austenityczne 18-8 (ok. 18% Cr i ok. 8% Ni) pod względem składu chemicznego są znormalizowane. W Polsce skład ich określany jest przez polską normę PN-EN 10088-1: 1998, a w krajach Unii Europejskiej oraz w USA popularny jest opracowany przez American Iron and Steel Institute (AISI).

Wg najbardziej rozpowszechnionego normatywu AISI na wymienniki ciepła przeznaczają się głównie stale:

– 304 (odpowiednik normy europejskiej 1.4301 i normy polskiej 0H18N9),

– 316 (odpowiednik normy europejskiej 1.4401 i normy polskiej 0H17N12M2T).

Stale 304 i 1H18N9 nie zawierają w swoim składzie molibdenu a stal 316 i 0H17N12M2T zawiera molibden. Dodatek tytanu do stali 18-8 powoduje możliwość zwiększenia ilości węgla w stali przez co zmniejsza on podatność na korozję międzykrystaliczną spowodowaną przez węgliki chromu. Molibden w stalach austenitycznych chroni stale przed korozją spowodowaną przez chlorki, a więc głównie przed korozją wżerową i szczelinową.

Skład chemiczny stali austenitycznej wg normatywu AISI przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny stali nierdzewnych wg AISI

Lp.	Składniki chemiczne stali	304 %	316 %
1.	C (max)	0,08	0,08
2.	Cr	18,0÷20,0	16,0÷18,0
3.	Ni	8,0÷10,5	10,0÷14,0
4.	Mn (max)	2,0	2,0
5.	P (max)	0,045	0,045
6.	S (max)	0,03	0,03
7.	Si (max)	1,0	1,0
8.	Ti (max)	-	5 x C
9.	Mo	-	2,0÷3,0

Najpopularniejsze wymienniki ciepła ze stali austenitycznej dla ciepłownictwa są wykonywane w zasadzie w dwóch rodzajach konstrukcji:

- wymienniki płaszczowo-rurowe zwane też przepływowymi,
- wymienniki płytowe zarówno w konstrukcji rozbieralnej jak i nierozbieralnej.

Przepływowe wymienniki ciepła są to konstrukcje najczęściej znane od lat 80-tych ubiegłego wieku jako wymienniki JAD oraz JAD-X. Są one wodo-wodnymi intensywnymi wymiennikami przeciwprądowymi i przeponowymi opartymi na przeponie z rur. Woda grzejna płynie w rurkach a woda ogrzewana (instalacyjna) w płaszczu w układzie przeciwprądowym. Zaletą tych wymienników jest ich zwarta budowa oraz niezawodne działanie przy prawidłowo wykonanej instalacji i właściwym uzdatnieniu wody. Ze względu na konstrukcję tych wymienników do rurek, jako zasadę, podaje się wodę dobrze uzdatnioną a do płaszcza jest kierowana woda mniej lub w ogóle nieuzdatniona. Płaszcz jest miejscem osadzania się osadów, które usuwa się w sposób chemiczny. Na fotografiach 1 i 2 przedstawiono zanieczyszczone wloty wymienników przepływowych osadami kamienia wodnego zbliżonego składem chemicznym do węglanu wapnia oraz związkami żelaza.



Fot.1
Zdjęcie wlotu do wymiennika przepływowego zanieczyszczonego osadami węglanu wapnia



Fot.2
Zdjęcie wlotu do wymiennika JAD 6/50 zanieczyszczonego osadami głównie związków żelaza

Wymienniki płytowe wg producentów tych wymienników osiągają dwukrotnie wyższe współczynniki przenikania ciepła niż wymienniki płaszczowo-rurowe, co zdaniem autora jest możliwe o ile na płytach nie gromadzą się osady i płyty posiadają czyste powierzchnie wymiany ciepła. Wymienniki zbudowane są z cienkich płyt ze stali odpornych na korozję. Ich eksploatacja, wymiana czy też czyszczenie chemiczne nie powinno być kłopotliwe. Silnie zwarta (kompaktowa) budowa sprawia, że nie zajmują one dużych powierzchni.

Wyróżniamy wymienniki płytowe w konstrukcjach rozbieralnych i lutowanych. Między płytami wymienników rozbieralnych znajdują się uszczelki gumowe a całość jest osadzona w ramie ściągającej.

Wymienniki lutowane również składają się z wielu płyt, przy czym płyty są lutowane najczęściej miedzią ale też mogą być lutowane niklem czy też stalą nierdzewną.

Wewnętrzna konfiguracja kanałów wymiennika powoduje, że po jednej stronie płyty płynie czynnik grzewczy, a po drugiej – w przeciwnym kierunku – czynnik podgrzewany. Każda płyta wymiennika ma specjalne wytłoczenia, które zwiększają turbulencje obu mediów, co podwyższa wartość współczynników wnikania ciepła na granicy płyta – woda i wpływa ostatecznie na podwyższenie współczynnika przenikania ciepła.

Odpowiednie tłoczenia tworzą burzliwe kanały dla przepływu wody, w których to kształtach przebiegają się producenci wymienników płytowych. Wzrasta burliwość przepływu miejscowego w kanałach, przy umiarkowanych przepływach strumienia wody na dopływie i odpływie z wymiennika. Dodatkowo zakłada się, że wysoka turbulencja przepływu zapobiega lub zmniejsza powstawanie osadów w wymienniku.

Zdaniem autora, który uczestniczył z racji obowiązków zawodowych w chemicznym czyszczeniu tysięcy wymienników ciepła, najmniej zarastały swobodne

przestrzenie dla przepływu wody w wymiennikach ciepła przepływowych typu JAD jak i w płytowych o gładkich powierzchniach, nierozbudowanych kanałach przepływu, choć intensywnym przepływie.

Na fot. 3 i 4 pokazano zanieczyszczone osadami płytowe wymienniki ciepła. Na fot. 3 pokazano rozbieralny wymiennik ciepła zanieczyszczony głównie osadem węglanu wapnia a na fot. 4 przecięty lutowany wymiennik ciepła po płukaniu chemicznym, w wyniku którego nie udało się usunąć osadów za pomocą różnych kąpeli chemicznych.



Fot.3
Wymiennik płytowy rozbieralny zanieczyszczony osadami głównie węglanu wapnia



Fot.4
Wymiennik płytowy lutowany po przecięciu, trwale zanieczyszczony osadami

Podstawowe osady we wnętrzu wymienników ciepła

Powstawanie osadów to zagadnienie bardzo istotne z uwagi na sprawne działanie systemów ciepłowniczych.

Osady w instalacjach grzewczych powodują zakłócenia w pracy całej instalacji. Gromadzą się one w miejscach największych przewężeń przekroju rur i potrafią czasami unieruchomić całą instalację.

lacje, blokując miejscowo przepływ. Są one przyczyną wielu niekorzystnych zjawisk, przede wszystkim powodują znaczne obniżenie ilości przenikającego ciepła oraz zanieczyszczanie się układu automatyki, a co z tym jest związane przedwczesne zużywanie się turbinek wodomierzy, liczników ciepła i uszkodzenia pomp. Grubość osadu już 0,1 mm może być przyczyną w wymiennikach typu płytowego obniżenia się transmisji ciepła o 15% do 30%. Są także częstym powodem rozregulowania się cieplnego i hydraulicznego instalacji. Poza samymi wymiennikami spotykamy się również z korozją instalacji c.o. i c.w. Powstaje ona gdy mamy m.in. do czynienia z:

- łączeniem materiałów o różnych potencjałach (makro ogniwo korozyjne), bez odpowiedniej izolacji,
- podwyższoną temperaturą – szybciej korodują rury z ciepłą wodą,
- obecnością w instalacji mikroorganizmów, zwłaszcza bakterii żelazistych i redukujących siarczany,
- szczątkowym tlenem rozpuszczonym w wodzie.

W przedsiębiorstwach ciepłowniczych od wielu lat stosuje się chemiczne czyszczenie (płukanie) wymienników poprzez przepłukiwanie ich specjalnie do tego przystosowanymi preparatami do usuwania osadów z kamienia kotłowego i produktów korozji o czym będzie mowa w II części artykułu.

Można zdefiniować trzy główne rodzaje osadów w wymiennikach ciepła:

- Osady kamienia kotłowego zawierające w swoim składzie głównie węglan wapnia CaCO_3 (fot. 1). Powstają głównie w instalacjach ciepłej wody w związku z wytrącaniem się z wody o wysokiej twardości węglanu wapnia po podgrzaniu węglanu wapnia wskutek zachodzącej przemiany wodorowęglanu wapnia w bardzo nisko rozpuszczalny węglan wapnia wg poniższej reakcji:



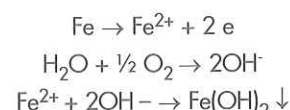
Czas powstawania osadów CaCO_3 przy tej samej twardości wody zależy silnie od temperatury i wg badań autora dla podgrzewanej wody o twardości ok 18 °n (6,4 mval/l) w temperaturze 50°C wynosi ok. 1 godz., ale już w temperaturze 90°C w tej samej wodzie czas wytrącania osadu wynosi 2 – 3 sekundy. Stąd niezmienne istotne jest dla wód twardych zapewnienie w węźle cieplnym braku możliwości przegrzewu tej wody poprzez sprawny automatyczny. Natomiast jeśli

nastąpi przegrzew wody powyżej temperatury 70°C, czasy wytrącania osadu węglanu wapnia będą minutowe i najlepsza konstrukcja geometryczna wymiennika ciepła pod względem braku przyczepności osadów w wymienniku nic nie pomoże. Wytrącanie się osadów w wymiennikach może się potencjalnie zdarzać w instalacjach ciepłej wody, w czasie przegrzewów termicznych, które są wykonywane celem termicznej dezynfekcji instalacji, w profilaktyce zwalczania bakterii *Legionella*. W takich przypadkach może zaistnieć potrzeba chemicznego czyszczenia wymienników szczególnie płytowych części, nawet w okresach 3 – 6 m-cy. Zdaniem autora, zwykłe płytowe wymienniki ciepła c.w. powinny być chemicznie płukane w okresach od 12 do 24 miesięcy. W zakładach mięsnych do produkcji gorącej wody o jakości wody do picia i temperaturze 80°C do oparzania świńskich półtuszy używa się wymienników typu JAD, które są regenerowane chemicznie w okresach od 2 tygodni do 6 m-cy.

b) Osady związków żelaza.

Są to osady, które nie powstają z korozji stali austenitycznej. Pierwotnym źródłem osadów jest sieć ciepłownicza dla strony grzewczej wymiennika a dla strony podgrzewanej (wtórnej) dołączona instalacja odbiornika ciepła, jakim są instalacje c.o. lub też c.w. Osady te powstają wskutek korozji stali konstrukcyjnej zwykłej jakości (tzw. czarnej) systemów ciepłowniczych. Następnie osady są roznoszone wraz z wodą po całym systemie i ostatecznie gromadzą się i zabudowują w formie najczęściej pasty w wymiennikach ciepła, które są dla nich osadnikami, szczególnie jeśli to jest magnetyt.

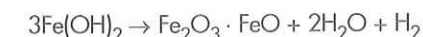
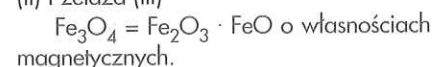
Korozja stali w systemach wodnych zawsze jest zainicjowana z początku przez tlen (nawet resztkowy), który przedostał się do wody. Powstają wówczas tlenki żelaza na różnym stopniu utlenienia, które mogą stanowić warstwę pasywną – ochronną na stali lub też zwykły osad nie związany ze stalowym podłożem. Korozja stali czarnej w wodach o odczynie pH neutralnym lub zasadowym przy dostępie tlenu zawsze przebiega z depolaryzacją tlenową:



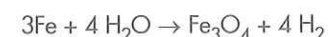
Przy dostępie tlenu wodorotlenek żelazawy (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ przereagowuje w wodorotlenek żelazowy (III) tworząc uwodnione tlenki getytu czy też lepidokrokitu:



Przy śladowych ilościach tlenu zostaje utworzony czarny tlenek mieszany żelaza (II) i żelaza (III)



Powyższa reakcja przebiega bezpośrednio na powierzchni stalowej rury. Mamy tu do czynienia z cienką (kilka µm) szczelną warstwą tlenkową ochronną, która stal czarną zbliża w odporności do stali chromowo-niklowej. W tym przypadku utworzona warstwa tlenkowa pełni rolę warstwy pasywnej. Warstwa ta narasta w czasie i przy większych grubościach zrywa się i przechodzi do roztworu. Ponadto w instalacjach ciepłowniczych mogą zachodzić mniej wysublimowane reakcje, w wyniku których powstają korozyjne osady wprost zanieczyszczające instalację. W kotłach wodnorurkowych typu WR przy wyższej zasadowości wody lub oddziaływaniu miejscowym pary (przegrzewy płomieniowej) może tworzyć się na powierzchniach metalowych magnetyt bez udziału tlenu zgodnie z reakcją Schikorra:



Obecność jonów wodorotlenowych wynika z możliwości przenikania roztworu jonów OH^- przez zewnętrzną dość porowatą warstwę wodorotlenku żelazawego (II) i w tych warunkach może się z wytrąconego $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zgodnie z reakcją Schikorra tworzyć także magnetyt:



Naniesiony do wymiennika z sieci ciepłowniczej lub instalacji wewnętrznej odbiorcy ciepła osad magnetytu powoduje, wskutek jego własności magnetycznych, gromadzenie się kolejnych warstw osadu magnetytu. Zapychanie się magnetytem wymienników można ograniczyć poprzez lepszą profilaktykę korozyjną sieci ciepłowniczych i instalacji c.o., szczególnie tych, które nie są zasilane wodą uzdatnioną. Usuwanie w sposób chemiczny osadów z wymienników o wąskich przekrojach a więc płytowych wymienników ciepła, powinno odbywać się często. Częstotliwość chemicznych płukań wymienników może wynikać z różnych czynników, dlatego też autorowi na podstawie własnego doświadczenia wydaje się, że powinien to być czasokres od 1 roku do 3 lat.

c) Osady mieszane związków wapnia i żelaza.

Osady mieszane związków wapnia i żelaza są często identyfikowane w wymiennikach ciepła i szczególnie występują w instalacjach ciepłej wody, która jako woda do picia i podgrzana będzie wodą osadotwórczą ale o wyższym niż 0,1 mg Fe/l stopniu zażelazienia.

Na fot. 5 przedstawiono zanieczyszczony rozbierny wymiennik płytowy osadami żelazistymi a na fot. 6 przedstawiono wlot wymiennika przepływowego z osadami mieszanymi.



Fot. 5 Wymiennik płytowy rozbierny z instalacji c.o., zanieczyszczony osadem magnetytu po stronie niskich parametrów



Fot. 6 Wymiennik przepływowy (wlot) typu JAD 6/50 z instalacji c.w. zanieczyszczony osadem mieszanym, związków wapnia i żelaza

Nieszczelności wymienników ciepła

Korozja wymienników ciepła ze stali austenitycznej

Nieszczelności (przecieki) wymienników ciepła ze stali austenitycznej są spowodowane przez:

- korozję samych elementów konstrukcyjnych,
 - mechaniczne i inne niekorozyjne przyczyny rozszczelniania się wymienników.
- Przecieki wymienników przepływowych typu JAD lub JAD – X najczęściej zdarzają się wskutek korozji grzejnych rurek wymiennika, szczególnie na szwie i w instalacjach c.w., gdy podgrzewana woda wykazuje własności korozyjne przy znacznej ilości chlorków w wodzie (> 100 mg Cl⁻/l). Autor w ciągu ponad 30 lat doświadczeń przy chemicznym czyszczeniu tego typu wymienników nie natrafił na

korozję samego płaszcza wymiennika, co można tłumaczyć przede wszystkim grubszą blachą płaszcza w stosunku do rurek, ale nie tylko. Wskutek wyższej grubości blachy, spawaczom jak i automatom jest łatwiej pospawać ten element we właściwy sposób co nie powoduje późniejszych zmian korozyjnych.

Wymienniki płytowe ze stali austenitycznej również sporadycznie korodują a ich korozja jest silnie związana ze stężeniem chlorków i temperaturą podgrzewanej wody.

Na fot. 7 przedstawiono zaatakowane korozją wżerową rurki wymienników przepływowych JAD 6/50. Wymiennik był czyszczony wcześniej chemicznie z osadów kamienia niedopuszczalnym dla tej stali kwasem solnym. Na fot. 8 przedstawiono płytę uszkodzoną z rozbiernego



Fot. 7 Wżery korozyjne na rurekach grzejnych wymiennika przepływowego typu JAD (stal 304 AISI)



Fot. 8 Uszkodzona wżerowo korozyjnie płyta wymiennika ze stali 316 AISI, w zaczerwionych miejscach zaobserwowano przecieki

go wymiennika płytowego ze stali 316 AISI, który podgrzewał c.w. o zawartości 180 mg Cl⁻/l. Wymiennik nie był czyszczony kwasem solnym, ale często zdarzały się przegrzewy wody wskutek awarii automatyki w węźle cieplnym.

Korozja wżerowa stali austenitycznych w tym stali 316 AISI silnie zależy od stężenia chlorków i temperatury co pokazuje wykres na rys. 1. Autorowi znane są przypadki korozji płyt wymienników ciepła w wyniku niskiego stężenia chlorków i wysokiej temperatury mechanizmem pęknięcia naprężeniowego.

Na fot. 9 przedstawiono obraz płyty uszkodzonej korozyjnie z wymiennika rozbiernego podgrzewającego wodę o jakości wody do picia do temperatury 80°C i zawierającej 30 mg Cl⁻/l. W zakładzie,



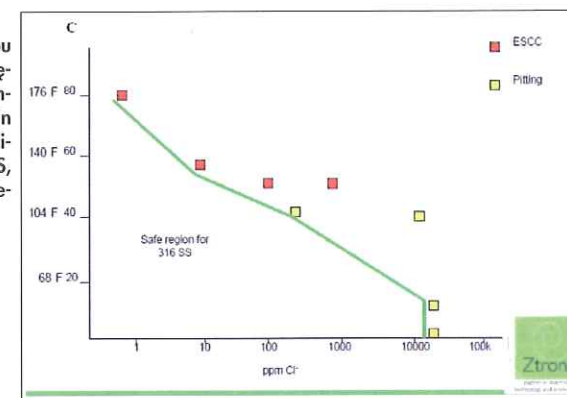
Fot. 9 Uszkodzona wcześniej korozyjnie płyta ze stali 316 L z wymiennika rozbiernego podgrzewającego wodę o jakości wody do picia do temperatury 80°C przy zawartości w wodzie 30 mg Cl⁻/l

w którym był zainstalowany wymiennik ciepła identyfikowano kilkadziesiąt płyt uszkodzonych rocznie.

Jak widać nawet użycie stali typu 316L nie gwarantuje całkowitego bezpieczeństwa korozyjnego w specyficznych warunkach wysokiej temperatury wody i umiarowanej ilości chlorków w wodzie.

Aby w pełni wyjaśnić mechanizm korozji wżerowej, zachodzącej obecnie w instalacji wykonanej ze stali 316, nie wystarczy jednak odwołać się do warunków temperaturowych i stężenia jonów chlorkowych w wodzie grzewczej, bowiem procesy korozyjne zachodzą w zbyt szyb-

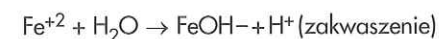
Rys. 1 Odporność korozyjna stali typu 316 wg AISI, w zależności od stężenia jonów chlorkowych i temperatury – źródło „Use of 316L in Water systems Offshore. Possibilities & Limitations”, Ztrong AS, Norway. ESCC – pęknięcie naprężeniowe, Pitting – wżerowanie



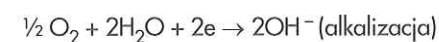
kim tempie (pierwsze wżery pojawiły się już po roku od oddania instalacji do eksploatacji). W związku z tym należy wziąć pod uwagę również możliwy wpływ osadów produktów korozji, pochodzących z korozji stali w miejscach styku płyt (niezachowanie odległości na uszczelkach gumowych przez zbyt silne skręcenie ramy wymiennika). Według najbardziej prawdopodobnego scenariusza, proces korozji wżerowej stali 316L mógł zachodzić według następującego mechanizmu. W warunkach temperatury 80°C i przy stężeniu chlorków na poziomie 30 mg/l warstwa pasywna na stali 316 ulegała lokalnemu niszczeniu. Na niszczenie takie najbardziej podatne były miejsca o obniżonej odporności niedozwolonego styku płyt. W miejscach tych nie dochodziło do odnawiania się warstwy pasywnej czemu przeszkadzały osadzające się na płycie produkty korozji stali. Lokalnie, w miejscach nagromadzenia grubszej warstwy osadu, migracja tlenu do powierzchni stali ulegała utrudnieniu i ograniczeniu. W tych miejscach pod osadem wytworzyły się obszary z deficytem tlenowym, w wyniku jego szybkiego zużycia się na procesy utleniania żelaza. W warunkach deficytu tlenowego warstwa pasywna nie mogła się samoczynnie odwarzać (brak procesów utleniania). Wytworzenie obszarów deficytu tlenowego było czynnikiem inicjującym działanie ogniw galwanicznych zróżnicowanego natlenienia. Niewielkie powierzchnie stali pod osadami, z deficytem tlenowym stanowiły anodę w stosunku do dużej powierzchni płyty wymiennika, do której dostęp tlenu był nieograniczony – katody. Na anodzie przebiegał proces uwalniania żelaza do roztworu.



Następnie w wyniku reakcji hydrolizy żelaza II, odczyn pH w obrębie wżeru ulegał zakwaszeniu, co dodatkowo przyspieszało korozję:



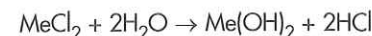
Natomiast na katodzie redukcji ulegał tlen rozpuszczony w wodzie. Reakcja przebiegała z jednoczesną alkalizacją środowiska:



Sumaryczna reakcja będzie przedstawiać się następująco:



Dalej reakcje przebiegają autokatalitycznie. Płynący w ogniwie prąd elektryczny powoduje wędrowkę jonów Cl^- do wnętrza wżeru i tworzenie stężonego roztworu chlorku metalu (Fe, Cr, Ni). Hydroliza chlorku metalu:



wywołuje zakwaszenie roztworu we wżerze i wytrącenie trudno rozpuszczalnego wodorotlenku metalu. Wzrost zakwaszenia wraz ze wzrostem stężenia jonów Cl^- zwiększa szybkość rozpuszczania metalu, co pociąga za sobą wzrost prądu ogniw korozyjnego i dalszą wędrowkę jonów Cl^- do wnętrza wżeru. Zgodnie z zasadą zachowania ładunku, zwiększeniu szybkości reakcji anodowej (rozpuszczania metalu) towarzyszy wzrost szybkości reakcji katodowej (redukcji tlenu) tak, aby wszystkie elektrony uwalniane podczas jonizacji metalu zostały zużyte w reakcji redukcji.

Na przebieg korozji wżerowej może mieć wpływ szereg czynników wewnętrznych (w stopie) i zewnętrznych (w środowisku). Ogólnie im wyższa jest zawartość w stali chromu, niklu i molibdenu oraz im mniejsza jest zawartość węgla, wydzielin węglików, faz wtórnych, wtrąceń mechanicznych – tym mniejsza jest podatność stali na korozję wżerową. Powierzchnia gładka jest trudniej atakowana przez korozję wżerową niż powierzchnia chropowata.

Korozję ułatwiają stałe naprężenia wynikające np. z odkształcenia blachy na skutek tłoczenia lub zmienne naprężenia rozciągające powstające np. przy pulsującym ciśnieniu.

Ponieważ utrzymanie warstwy pasywnej na stali chromowo-niklowej jest podstawowym warunkiem zachowania jej odporności korozyjnej, należy stworzyć w instalacji warunki sprzyjające wytworzeniu tej warstwy i jej ewentualnemu odtwarzaniu w przypadku lokalnego jej niszczenia. Aby to zapewnić konieczne jest spełnienie co najmniej dwóch wymagań:

- utrzymanie czystej powierzchni stali, bez naniesionych zanieczyszczeń produktów korozji,
- okresowa repasywacja całej instalacji, w celu przywrócenia warstwy pasywnej w miejscach szczególnie uwrażliwionych na korozję wżerową.

Obydwa cele można osiągnąć prowadząc okresowe płukanie instalacji z wykorzystaniem kąpieli czyszcząco – pasywuującej o czym będzie mowa w II części artykułu.

Nieszczelności lutowanych wymienników ciepła spowodowane innymi przyczynami niż korozja

Producenci wymienników ciepła stworzyli w ostatnich 30 latach nowe konstrukcje nierozbieralnych kompaktowych wymienników ciepła, gdzie w małej objętości zawarta została duża powierzchnia wymiany ciepła. Są to znane na rynku konstrukcje wymienników płytowych lutowanych. Są stosowane powszechnie w polskim ciepłownictwie zarówno dla potrzeb c.o. jak i c.w.

Płyty pomiędzy sobą łączone są przez lutowanie:

- miedzią i jest to najbardziej rozpowszechniony typ lutowia w ciepłownictwie,
- niklem,
- stalą odporną na korozję, przeważnie 316 AISI.

Lutowane wymienniki mają bezsprzecznie doskonałe parametry w zakresie wymiany ciepła. Zwarta konstrukcja zajmuje mało miejsca w węźle cieplnym, łatwo je zamontować i zdemontować. Producenci węzłów cieplnych zaopatrzyli wymienniki w króćce do okresowego płukania chemicznego w razie potrzeby. Duże prędkości przepływu przez wymiennik utrudniają osadzanie się osadów węglanu wapnia i produktów korozji. Wydawało się, że wymienniki płytowe stanowią najbardziej udaną i optymalną konstrukcję dla ciepłownictwa. Zdaniem autora niniejszego artykułu, tak będzie o ile woda jest odpowiednio przygotowana (uzdatniona) i nie niesie w sobie stałych cząstek zanieczyszczeń, przede wszystkim magnetytu oraz nie ma tendencji do wytrącania osadów wapiennych, głównie węglanu wapnia a na pewnych obszarach kraju także siarczanu wapnia. Możliwość wytrącania się osadów trudnych do usunięcia w procesie chemicznego czyszczenia stwarza problemy w pracy węzłów cieplnych zawierających te wymienniki. Są to między innymi następujące problemy:

- a) nieoczyszczone na czas z osadów przestrzenie między płytami wymienników trwale są zablokowane dla przepływów wody z reguły po stronie podgrzewanej wody,
- b) nagromadzone osady stwarzają dogodne warunki do tzw. puchnięcia między płytami i zmiany wymiarów konstrukcji wymiennika, szczególnie w miejscach niedolutowanych np. miedzianych.

W trakcie licznie przeprowadzanych płukań wymienników kąpielami kwaśnymi pojawiły się problemy przecieków na zewnątrz wymiennika ciepła, przeważnie

wzdłuż zewnętrznych krawędzi oraz pomiędzy rozdzielonymi stronami czynnika grzejącego i podgrzewanego. Sądzone, że w trakcie chemicznego czyszczenia dochodzi do korozji płyty lub do odstąpienia jakiegoś wcześniej wytworzonego wżeru korozyjnego. Było to trudne do udowodnienia, gdyż wymiennik był nierozbieralny. Płyty wymiennika były lutowane miedzią i autor niniejszego artykułu 15 lat temu, wpadł na pomysł aby rozlutować płyty chemicznie w kąpielach 30% roztworu kwasu azotowego, który skutecznie rozpuszcza miedź a nie niszczy płyt ze stali odpornej na korozję. Rozlutowanie wymiennika o mocy ok. 100 kW trwa ponad miesiąc ale pozwala w wyniku tego procesu „zdejmować płytę po płycie”. Odzyskane płyty można obejrzeć wizualnie i pod mikroskopem aby ocenić ewentualne zaatakowania korozją płyt. Można znacznie przyspieszyć rozbiórkę wymiennika lutowanego miedzią poprzez przecięcie go na kilka części i ekspozycję tych elementów w 30 % kwasie azotowym. Wówczas taki proces „rozbiórki” wymiennika trwa kilka dni. Na fot. 10 pokazano elementy wymiennika płytowego po chemicznym demontażu.

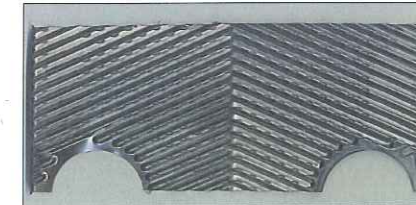
Szczegółowy ogląd płyt pokazał miejsca luty płyt miedzią w formie swoistych „stempli” odcisniętych na płycie w postaci ciemniejszych szarych powierzchni jak też brak takich miejsc tzn. płyty nie były dokładnie dolutowane na całej powierzch-



Fot. 10
Przecięty i rozlutowany chemicznie w kwasie azotowym płytowy wymiennik ciepła lutowany miedzią

ni. Brak „stempli” na błyszczącej powierzchni płyty wykazał brak śladów wcześniejszego lutowania. Na fot. 11 pokazano zdjęcia płyty przeciętego płytowego wymiennika z fot. 10, a fot. 12a i fot. 12b widok wycinka tej samej płyty z odcisniętymi „stemplami” tj. wcześniejszymi miejscami lutowania oraz miejscami braku lutowania.

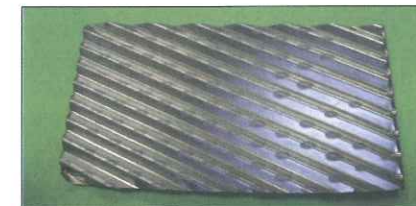
Niedolutowane miedzią płyty mogą stanowić miejsca późniejszych przecieków wymiennika, szczególnie będzie to widoczne na krawędziach zewnętrznych



Fot. 11
Widok wycinka płyty lutowanego miedzią wymiennika, rozlutowanego w kwasie azotowym z zaznaczonymi ciemniejszymi miejscami lutów w formie „stempli”. Widoczne są niedolutowane miejsca wzdłuż zewnętrznych krawędzi wymiennika



Fot. 12a
Awers wycinka płyty z wymiennika płytowego z niedolutowanymi miejscami połączeń (miejscami lutu stanowią ciemniejsze punkty)



Fot. 12b
Rewers wycinka płyty z wymiennika płytowego z niedolutowanymi miejscami połączeń (miejscami lutu stanowią ciemniejsze punkty)

wymiennika, które z reguły są niewidoczne lub mniej widoczne. Rozsunięte płyty w miejscach braku lutowia po zabiegu chemicznego czyszczenia, nie wracają już do swoich poprzednich wymiarów geometrycznych i stanowią miejsca potencjalnych przecieków wymienników.

Możliwa jest także powolna korozja miedzianego lutowia wymiennika ciepła w trakcie:

- a) normalnej pracy wymiennika ciepła dla przygotowania ciepłej wody wskutek agresywności korozyjnej wody oraz burzliwego przepływu wody przez mikro przestrzenie płyt wymiennika (niski parametr),
- b) wysokiego odczynu pH > 9,2 oraz burzliwego przepływu wody przez mikro przestrzenie wymiennika po stronie czynnika grzejącego jakim jest woda sieciowa (wysoki parametr),
- c) chemicznego czyszczenia wymiennika ciepła (temat zostanie poruszony w II części artykułu).

Zarówno powolna korozja miedzi wskutek czynników zawartych w podpunktach a) i b) a także szybka korozja miedzi, która może nastąpić wskutek zastosowania niewłaściwej kąpieli chemicznej prowadzą do utraty czynnika wiążącego i nadającego sztywność płytom wymiennika jakim jest miedziane lutowie i w konsekwencji do przecieków. Niemniej dowód czy płyty były właściwie zlutowane pozostaje w formie specyficznych stempli uzyskanych w wyniku chemicznego demontażu wymiennika w kwasie azotowym.

Miedź jest metalem odpornym na korozyjne oddziaływanie wody i dobrze współpracuje w bimetalicznym połączeniu ze stalą austenityczną gatunku 304 i 316 AISI. Opisana jest w literaturze dość szeroko korozja instalacji miedzianych w instalacjach wody do picia [6,7,8]. Przewody miedziane ulegają określonym typom korozji jak: korozja wżerowa, erozja – korozja, korozja naprężeniowa. Czynniki oddziaływujące na miedź zostały szczegółowo omówione w normie PN – EN 12502-2 Ochrona materiałów metalowych przed korozją. Wytyczne do oceny ryzyka wystąpienia korozji w systemach rozprowadzania i magazynowania wody. Cz.2 Czynniki oddziaływujące na miedź i stopy miedzi.

Woda w instalacji c.w. powinna spełniać co najmniej następujące wymagania [8]:

- odczyn pH > 7,
- zasadowość > 2,
- jon amonowy < 0,5 mola azotu/l.

Stosowana do dzisiaj w ciepłownictwie norma z 1985 roku PN-85/ C04601 Woda do celów energetycznych. Wyma-

gania i badania jakości wody dla kotłów wodnych i zamkniętych obiegów ciepłowniczych zaleca dla obiegów ciepłowniczych z miedzianymi elementami utrzymywać odczyn pH w zakresie 8,5 – 9,2.

Rury i elementy miedziane w instalacjach wodnych mogą ulegać korozji erozyjnej. Zachodzi ona wtedy, gdy przepływ staje się burzliwy i niszczeniu ulegają ochronne warstewki tlenku na miedzi. Także wszystkie zakłócenia przepływu, zawirowania, zmiany prędkości przepływu prowadzą do przechodzenia jonów miedzi do wody. W literaturze spotyka się różne wartości bezpiecznych prędkości liniowego przepływu wody od 0,5 m/s do 1,5 m/s. Oczywiście należy uwzględnić tutaj agresywność korozyjną wody [8,9]. Dostatką kompaktowy wymiennik ciepła pod względem rozwiązań odnośnie co do korzystnej wymiany ciepła i zwartej konstrukcji może stwarzać problemy związane z korozją miedzi w przypadku burzliwego przepływu w mikro przestrzeniach zawartych między płytami, o ile woda będzie wykazywała agresywność korozyjną do miedzi. Ale taką sugestię autora powinny potwierdzić badania w zakresie pomiaru stężenia jonów miedzi za wymiennikiem

w zależności od rodzaju wody użytej do badań i szybkości przepływu wody przez wymiennik. Oprócz ciągłej rejestracji stężenia jonów miedzi w przepływie, korzystnie jest wykonać pomiar stężenia miedzi po zatrzymaniu przepływu a następnie po jego wznowieniu.

Wnioski

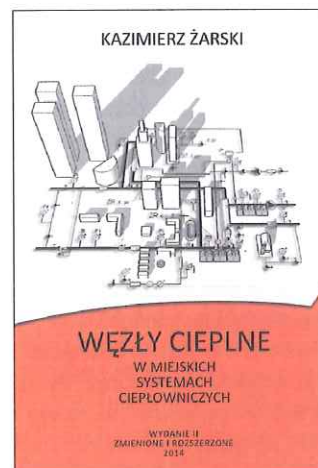
Na podstawie materiału zawartego w I części artykułu można wyciągnąć następujące wnioski:

- Wymienniki ze stali austenitycznej odpornej na korozję mogą korodować w środowisku podgrzewu wody co jest zależne przede wszystkim od stężenia chlorków w wodzie i temperatury wody.
- Zaistniałe przecieki wymienników ciepła szczególnie wymienników nierozbieralnych płytowych mogą mieć charakter korozyjny jak i niekorozyjny.
- Najczęstszą przyczyną przecieków w płytowych wymiennikach lutowanych miedzią jest brak miedzianego lutownia wynikły z przyczyn montażowych lub jego utrata z przyczyn korozyjnych w czasie eksploatacji lub po chemicznym czyszczeniu wymiennika.

D. Możliwa jest identyfikacja obecności miedzianego lutownia na płytach wymiennika ciepła ze stali austenitycznej po tzw. demontażu chemicznym wymiennika w rozwarze kwasu azotowego.

LITERATURA

- [1] H. Uhlig, Korozja i jej zapobieganie, WNT, Warszawa, 1976.
- [2] R. Juchniewicz i inni, Technika przeciwkorozyjna cz. 2, WSzIP, Warszawa, 1976.
- [3] G. Wranglen, Podstawy korozji i ochrony metali, WNT, Warszawa, 1975.
- [4] K. Darowicki, Procesy korozyjne, Wyd. Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii Materiałowej, Politechnika Gdańska, 2007.
- [5] J. Marjanowski, J. Ostrowski, Korozja wymienników ciepła ze stali odpornej na korozję chromoniklowych i sposoby jej zapobiegania, INSTAL, Nr 9, 2002.
- [6] Danfoss Industri Service Technology. Corrosion of copper and copper alloys in district heating systems. Materiały z dnia 09.01.2005 r. www.technology.danfoss.dk.
- [7] Redakcja, A może miedź, www.maglinkier.pl.
- [8] Materiały „Copper Development Association Inc.”, www.copper.org/environment/water/NACE02122.
- [9] J.M. Coyne, Flow induced failures of copper drinking water tube, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg VA, 2009.



„Węzły ciepne w miejskich systemach ciepłowniczych”

Autor: Kazimierz Żarski

nych podstaw teoretycznych. Zawarto w niej kolejno:

- podstawy teoretyczne z zakresu wymiany ciepła i masy w otwartych układach termodynamicznych,
- podstawy doboru i symulacji działania wymiennika ciepła,
- rodzaje i podstawowe schematy węzłów ciepłych,
- procedury projektowania węzłów ciepłych z podziałem na elementy wspólne i z uwzględnieniem specyfiki projektowania wielofunkcyjnych wymiennikowych węzłów ciepłych oraz węzłów zmieszania pompowego na cele ogrzewania,
- podstawowe rodzaje urządzeń pomiarowych, charakterystyki statyczne i dynamiczne urządzeń węzła ciepłego, stosowane w węzłach układy automatycznej regulacji oraz zasady doboru ich podstawowych elementów,

- najważniejsze zagadnienia współpracy węzła ciepłego z siecią ciepłowniczą, rzutujące na wzajemne racjonalne współdziałanie,
- wymagania dotyczące pomieszczenia węzłów ciepłych.

Użytecznym podsumowaniem książki są przykłady obliczeń węzłów ciepłych wraz z przykładami obliczeń przy pomocy programu komputerowego WEZEL_X.

W zakresie procedur projektowania i zagadnień współpracy węzła ciepłego z siecią ciepłowniczą Autor prezentuje wyniki własnych badań i przemyśleń. Książka stanowi, zgodnie z zapowiedzią, uwieńczenie i podsumowanie Jego dorobku z tego zakresu, choć, moim zdaniem, nie powinna jeszcze oznaczać zakończenia kariery naukowej i zawodowej.

Fragment recenzji
prof.dr hab.inż. Haliny Koczyk
Politechnika Poznańska

Książka została wydana w twardej oprawie w formacie B-5. Cena książki 68 zł + 5% VAT

Zamówienia przyjmuje Ośrodek Informacji „Technika instalacyjna w budownictwie”
02-674 Warszawa, ul. Marynarska 14, tel. (22) 843-77-71, email: redakcja@informacjainstal.com.pl

MARCOR
Woda w dobrej kondycji

URANINA CO
do barwienia wody
w zamkniętych
obiegach ciepłowniczych

Barwienie wody sieciowej w miejskich obiegach ciepłowniczych to najlepszy, praktykowany od wielu lat, sposób przeglądu infrastruktury ciepłowniczej pozwalający na wykrycie miejsc nieszczelności, np. w wymiennikach ciepła, lub też innych awarii instalacji. Znane i dostępne na rynku produkty do barwienia wody sieciowej, stosowane w zalecanych stężeniach, pozwalają uzyskać charakterystyczny, intensywny, zielony kolor wody. Nie dają jednak możliwości wykrycia minimalnych stężeń, niewidocznych gołym okiem.

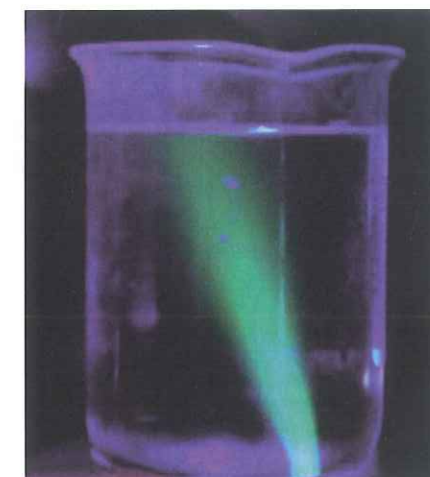


NOWOŚĆ

**TERAZ MOŻLIWA PROSTA DETEKcja DAWEK
BARWNIKA NIEWIDOCZNYCH GOŁYM OKIEM**

CHARAKTERYSTYKA URANINY CO:

- ✓ Dostępne formy: płynna (zalecana) lub stała (doskonała rozpuszczalność w wodzie).
- ✓ Ekonomiczne dawkowanie – zalecenie stężenie 0,0001%.
- ✓ Zmodyfikowana budowa chemiczna: wbudowanie śladowych ilości podstawników - grup chromoforowych. Możliwość wykrycia minimalnego stężenia niewidocznego gołym okiem (nawet 0,00001%), przy użyciu świetlnego detektora dołączanego do zakupu URANINY CO.
- ✓ Nie stwarza zagrożenia dla zdrowia człowieka i środowiska.
- ✓ Posiada atest PZH : HK/W/0184/01/2015.



OFERTA MARCOR DLA CIEPŁOWNICTWA:

- Stacje zmiękczenia i demineralizacji – budowa i modernizacje SUW oraz serwisy,
- Rozwiązania nietypowych zjawisk korozyjnych – ekspertyzy prowadzone przez Jana Marjanowskiego,
- Skuteczne i ekonomiczne preparaty chemiczne, o własnościach inhibitorów korozji, do korekcji i kondycjonowania wody w obiegach miejskich – seria Alkamar i Tanimar,
- Preparaty z serii Radiner oraz zestawy pompowe do czyszczenia wymienników ciepła,
- Kontroling korozyjny: montaż czujników korozyjnych i prowadzenie pomiarów,
- Kompleksowa opieka serwisowa związana z jakością wody w obiegach ciepłowniczych: serwis, opieka oraz doradztwo technologiczne wraz z okresową analityką chemiczną wody.

marcor@marcor.com.pl

www.marcor.com.pl