

Výskyt koroze a úsad při ohřevu vody ve výměnících tepla a jejich vliv na nerezovou ocel a provoz výměníku - 2.část.

Zdenek Vosmik Ing. – info@vosmik-vymeniky.cz

Článek o korozních vlivech vody a vlivu úsad výměníků tepla pokračuje kapitolou „o zanášení výměníků a vlivu přítomnosti nečistot“ na teplosměnné ploše výměníku tepla. Informace by měly poskytnout provozním technikům určitý nadhled a rozšíření orientace v této oblasti.

Měla by být vyzdvížena důležitost hodnocení korozního vlivu i vlivu úsad v každém provozu, neboť se dá předejít většině problémů, bez ohledu na okolnost, zda se jedná o výměník o výkonu 6 kW nebo 2 MW. Jednou ze známek dosažené úrovně technického smýšlení v této oblasti je právě aspekt řešení a prevence problémů spojených s ohřevem surové vody.

Na závěr je uvedena možnost výpočtu Langlierova a Ryznarova indexu nasycení – indikátorů, které dokážou dát rychlý a přiměřeně spolehlivý názor na chování vody.

3. Zanášení výměníků – vliv nečistot (Fouling)

S chemickým složením vody, z pohledu teplosměnného média, souvisí bezprostředně také riziko vzniku úsad na teplosměnných plochách výměníků tepla.

3.1 Příčiny zanášení

Zanášení teplosměnných ploch se často objevuje v souvislosti s provozem všech teplosměnných aparátů. Jedná se o proces, jehož následkem dochází v první řadě ke zmenšení výkonnosti výměníků během provozu, ale jeho dlouhodobější vliv může omezit i životnost zařízení.

Příčiny zanášení lze rozdělit následně :

- Krystalizace látek rozpuštěných v roztoku (scaling) - **tvorba kotelního kamene**,
- Usazování částic z proudících suspenzí na teplosměnné ploše - **zanášení částicemi**.
- Vznik úsad jako produktů **z chemických reakcí**, probíhajících na teplosměnné ploše.
- Mikrobiologické procesy - **biologické nánosy**.
- Koroze - **korozní úsady**.
- Kombinace předchozích - **kombinované nánosy**

3.2 Tvorba kotelního kamene

Neupravená voda obsahuje rozpuštěné soli minerálních látek, které se do vody dostávají působením ve vodě obsaženého CO₂. Prosakováním zemským povrchem dochází k rozpuštění minerálů, převážně uhličitanu vápenatého CaCO₃. Tvoří se hydrogenuhličitan vápenatý existující v roztoku ve formě oddělených ionů Ca²⁺ a HCO₃⁻. Množstvím obsažených solí je pak dána tzv. tvrdost vody. Zahřátím dochází k přesycení roztoku a vylučování solí nad **saturačním stavem** v podobě krystalů, což může mít za následek tvorbu kotelního kamene.

Tzn. nejčastější způsob tvorby vodního kamene (*scaling*) spočívá ve vysrážení *uhličitanu vápenatého* obsaženého ve vodě. Kotelní (vodní) kámen je však tvořen i dalšími různými složkami anorganických solí.

Nejčastěji:

- *uhličitan vápenatý* CaCO₃, snadno se rozpouští zředěnými kyselinami.
- *síran vápenatý* CaSO₄, jeho rozpustnost ve vodě s rostoucí teplotou klesá. (8)
- další soli kovů alkalických zemin a soli železa :
 - *fosforečnan vápenatý*,
 - *vápenaté a hořečnaté křemičitany*,
 - *vápenaté a hořečnaté hydroxidy*,
 - *sodné a lithné sírany a uhličitan*



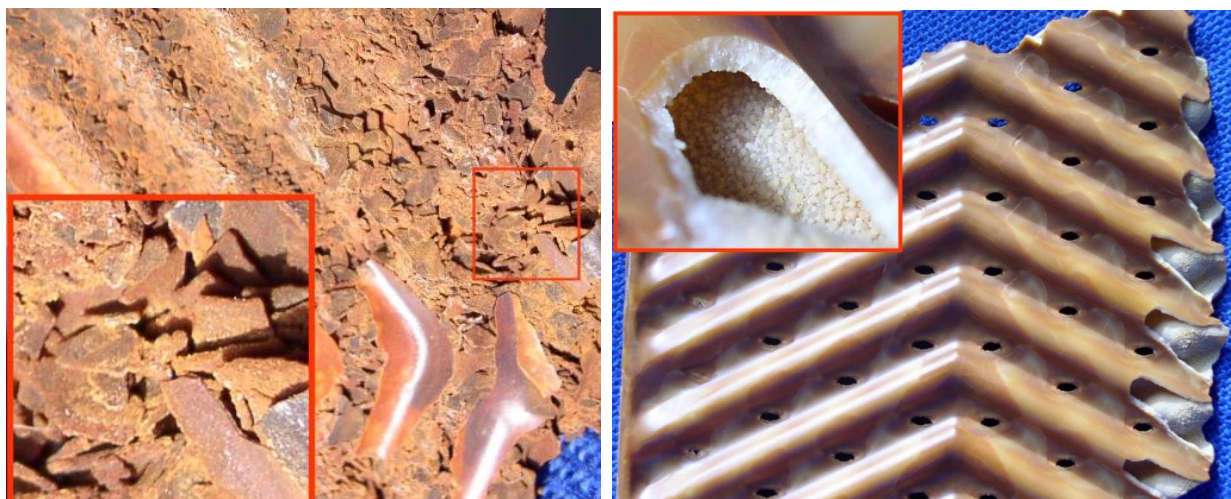
Obr.21: Trubkový svazek výměníku zaneseného kotelním kamenem v místě největšího rozdílu teplot. (Oblast Ústí nad Labem)



Obr.22: Pevné úsady na vstupu do šroubovicového výměníku (oblast Hané).
Pozn. Pórovitost úsad ovlivňuje jejich tepelnou vodivost. Uhlíčan vápenatý krystalizuje ve třech formách – Kalcit, Aragonit, Vaterit (v přírodě vzácně) Každé krystalová forma má také jinou teplotní závislost jeho rozpustnosti ve vodě.



Obr.23: Část vylomené vápenaté úsady, která zcela vyplňuje prostor mezi trubkami v trubkovém výměníku a úplně znemožňuje průtok na trubkovém svazku. (Oblast Ústí nad Labem) Zvětšeno.



Obr.24: Dvě rozdílné struktury úsady vyjmuté z pracovních prostorů deskových výměníku.
Vlevo - V labyrintu kanálů rozebíratelného desk. výměníku se postupně zachycují vytvořené krystaly solí. Dochází ke srůstání krystalů a k vytvoření souvislé vrstvy tvrdých úsad.
Vpravo. – Souvislá vrstva úsad se na teplosměnné ploše vytváří bezprostředně a rovnoměrně. Struktura úsad, tzn. počet a velikost krystalů nasvědčuje nejspíš o použití výměníku v systému s magnetickou úpravou vody. Jemný kal, tvořený převážně krystaly uhličitane vápenatého, který by měl být po magnetické úpravě ze systému odstraněn, zde ulpívá ve výměníku a vytváří tvrdý nános. Na proces krystalizace solí má velký vliv teplota. Zvyšující se teplota urychluje vznik krystalů, ale také zvyšuje jejich schopnost ulpívat na stěně. Zde tak působí proti smyslu použití magnetické úpravy vody.

Nejzávažnější faktory ovlivňující tvorbu kotelního kamene jsou :

- chemické složení a **koncentrace rozpuštěných solí**,
- stupeň **pH**,
- **teplota** pracovního média,
- **jakost povrchu** teplosměnné plochy,
- rychlost a pravidelnost **proudění**, (v trubkách je optimální 1,5 – 2,5 m/s)
- přítomností **nečistot**, které mnohdy slouží jako zárodky vzniku krystalizace *uhličitaneů* a jiných solí ve vodě. (Proces nukleace a krystalizace)

3.3 Zanášení částicemi

Může docházet k shromažďování nerozpustných částic nebo vyloučených solí v místech s malou rychlostí proudění, nebo v místech charakteru labyrintů. Částice původu anorganických solí mohou vznikat v přesyceném roztoku kdekoli v cirkulačním systému. V místě ukládání vyloučených částic se pak může vytvořit i souvislý nános zpevněných úsad. U rozebíratelných deskových výměníků se mohou částice dostat pod pryžové těsnění a způsobit tak netěsnost zařízení.



Obr.25 :
"Zacpání" pracovního prostoru pájeného deskového výměníku nerozpustnými částicemi (jemný prach a písek) Snímek napříč rozříznutého pájeného deskového výměníku.



3.4 Biologické nánosy

Mikrobiologové mi tu budou muset odpustit možná některé nepřesnosti, ale není možné se této oblasti vyhnout. Výskyt mikroorganismů ve vodě se sleduje v první řadě z hygienických důvodů, (pokud se má jednat o vodu pitnou). My se ale zaměříme na jejich působení, případně prostředky eliminace jejich výskytu. Existuje spousta (doslova stovky) rozličných druhů mikroorganismů (bakterie, řasy, sinice, mikroskopické houby), které mohou být schopné přežívat v prostředí považovaném za mimořádně životu nepříznivé a v kterém si adaptují podmínky pro svůj život.

Mikroorganismy, (některé se mohou objevit i v „nezávadné“ vodě), se především zachycují se na místech např. svarů, nebo v drsných površích a štěrbinách. Začnou zde produkovat ochranné příkrovy biomasy, která zabraňuje působení přirozených látek tlumících rozvoj jejich kolonií. Jejich metabolické procesy účinně přečerpávají vybrané chemické látky z okolního roztoku blíže k povrchu kovu pod biomasou.

Produkty jejich činnosti mohou být agresivní ke všem ocelím, zejména pokud je ocel pokryta povlakem biomasy vylučujícím kyslík, jenž by ocel normálně využila k vytvoření ochranné oxidické vrstvy.

V takovém případě ocel nebude více korozně odolná než běžná uhlíková ocel.

Kolonie bakterií mohou přeměňovat sirany na **kyselinu siřičitou** nebo **sírovou**, která také může vyvolat korozi. Za přítomnosti iontů železa nebo jeho kyslíčků vytvářejí lepkavý povlak, nebo se sloučeninami dusíku nebo fosforu vytvářejí slizký kal na vnitřním povrchu, čímž podle tloušťky vrstvy mohou ovlivnit přestup tepla.

Bakterie mohou přežívat běžně ve vodě při teplotách 10-40°C a pH 4-10. Anaerobní bakterie *Desulfovibrio* nebo *Desulfotomaculum* (10-40°C, pH 4-8) redukuje např. SO_4^{2-} na S^{2-} a H_2S , *Thiobacillus thiooxidans* (10-40°C, pH 0,5-8) oxidují síru a sulfidy a vytvářejí H_2SO_4 . Aerobní *Thiobacillus ferrooxidans* a *Sphaerotillus* (20-40°C, pH 7-10) oxidují železnaté soli na železité. *Galionella* (20-40°C, pH 7-10) oxidují železnaté a manganaté soli na železité a mangančité.

Výskyt sinice *Oscillatoria* také způsobuje mnoho vážných problémů. Kolonie *Oscillatoria* může přežívat ještě ve 86°C a pH 9,5. Některé sinice mohou vytvářet povlaky inkrustované CaCO_3 .

Biofilm je živné prostředí pro nebezpečné koliformní bakterie a *Legionella pneumophila* (. Pro ošetření systémů proti vytváření biofilmu se používají tzv. biocidní přípravky, které mohou obsahovat volný chlor, nebo kyselinu chlornou. ⁹ Koncentrace biocidů obecně nedosahují limitů korozní odolnosti nerezových ocelí, nicméně je třeba proces při jejich použití spolehlivě kontrolovat, vzhledem k přípustným koncentracím Cl⁻ v závislosti na teplotě, nebo naopak, zvážit, zda pro daný proces je materiál dostatečně korozně odolný.

3.5 Korozní zplodiny

Jsou produkty korozní aktivity na povrchu teplosměnné plochy a nejsou u nerezových ocelí, z hlediska tepelného odporu významné. Viz. obr.5 v části 1. Výskyt na běžných ocelích znamená pokročilé korozní procesy, a jejich přítomnost na teplosměnné ploše zhoršuje přestup tepla.

3.6 Kombinované nánosy

Prakticky většina úsad, vyskytujících se na teplosměnných plochách, je v různé míře kombinací výše popsaných. V počáteční fázi tvorby úsad může některý typ začít převažovat a může urychlit tvorbu úsady dalších typů.

Tvorba úsad závisí nejen na čase, ale i na podmínkách, které vznik úsad ovlivňují :

- Rychlost a pravidelnost proudění
- Teplota teplosměnného média
- Jakost povrchu teplosměnné plochy
- Přítomnost nečistot, které jako zárodky urychlují vznik krystalů

Nutno mít na paměti spojitost, že vrstva úsad ve výměníku znamená zvýšené riziko korozního vlivu.

4. Vliv úsad a nánosů z hlediska dimenzování výměníků

Důsledky zanášení teplosměnné plochy úsadami a nánosy mohou být následující :

- **Pokles tepelného výkonu** – Nános na teplosměnné ploše zvyšuje tepelný odpor plochy, na které se uskutečňuje přestup tepla. Má za následek snížení součinitele prostupu tepla a tak pokles předávaného výkonu, nedostatečné dochlazování (ohřevu) topné (ohřívávané) vody) v dalších širokých souvislostech s výrobou a dopravou tepla.
- **Vyšší vynaložená čerpací práce** – Snížení průchodnosti průtočného průřezu výměníku vede k vyšší tlakové ztrátě, a tím vyšším nárokům na čerpací práci, což souvisí s jejich provozními náklady a životností čerpadel.
- **Zvýšení rizik vzniku koroze** – Může docházet k tzv. stínění - znemožnění obnovy pasivní vrstvy oxidů na povrchu oceli. Nejvíce korozně exponované místo může být právě hranice čistého povrchu oceli a úsady.

4.1 Faktor zanášení

Vliv nečistot a úsad je reprezentován ve výpočtu tepelných aparátů tzv.: **Faktorem zanášení (Fouling factor) R_f** .

Tepelný tok na čisté přestupní ploše :

$$q = \frac{t_w - t_o}{\alpha}$$

Tepelný tok na přestupní ploše s nánosem :

$$q = \frac{t_w - t_o}{\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{S_N}{\lambda_N}\right)}$$

kde t_w – teplota teplosměnné plochy
 t_o – teplota ohřívávaného média

Tzn. zlomek S_N/λ_N nazýváme **Faktor zanášení**

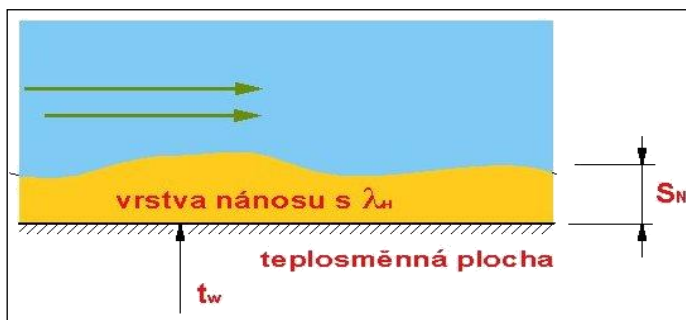
$$R_f = S_N / \lambda_N \quad (\text{m}^2\text{K/W})$$

S_N -- tloušťka vrstvy nánosu (m)

λ_N – tepelná vodivost nánosu (W/m.K)

Příklady hodnot tepelné vodivosti :

ocel	- 46-52 W/m K
uhličitán vápenatý	- 1,4-2,9 W/m K
biofilm	- 0,5-0,7 W/m K
korozní produkty	- 0,7-0,8 W/m K



Obr.26: Parametry vrstvy nánosu

⁽⁸⁾ - Čistý síran vápenatý (sádrovec) je obtížně rozpustitelný, proto je jeho odstraňování může být problematické. Díky snadné rozpustnosti CaCO_3 jenž je také součástí kotelního kamene, lze většinou odstranit i CaSO_4 ze systému.

⁽⁹⁾ - Tyto přípravky většinou obsahují různé smíšené oxidanty především kyselinu chlornou a chlornan sodný (HClO , ClO_2 , HClO_3 , HClO_4 , H_2O_2 , O_2 , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , O^- , HO_2^- , OH^- - účinné látky), které propůjčují biocidu vysoce baktericidní, fungicidní, virucidní a sporocidní účinnost.

4.2 Vliv nánosu na prostup tepla

Nános může vzniknout na jedné nebo na obou stranách teplosměnné plochy.

Situaci lze naznačit řazením tepelných odporů v serii ve směru tepelného toku stěnou :



$$\frac{1}{\alpha_i \cdot A_i} + \frac{R_{fi}}{A_i} + \frac{R_w}{A_w} + \frac{R_{fo}}{A_o} + \frac{1}{\alpha_o \cdot A_o}$$

- α_i - součinitel přestupu tepla na vnitřním povrchu rozhraní teplosměnné médium-stěna

- α_o - součinitel přestupu tepla na vnějším povrchu rozhraní teplosměnné médium-stěna

- R_{pi} - tepelný odpor nánosu na vnitřním povrchu stěny

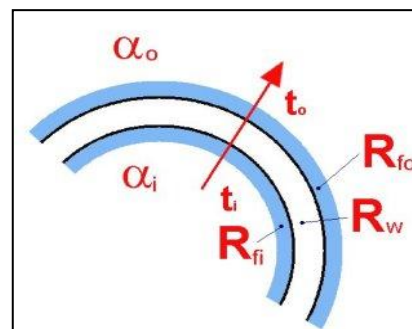
- R_{po} - tepelný odpor nánosu na vnějším povrchu stěny

- R_w - tepelný odpor čisté ocelové stěny

- A_i - plocha vnitřního povrchu stěny

- A_o - plocha vnějšího povrchu stěny

- A_w - průměr z ploch vnitřního a vnějšího povrchu stěny (pro tenkostěnné trubky) (lépe plocha na středním průměru)



Obr.27: stěna trubky s nánosy po obou stranách teplosměnné plochy,

Výkon výměníku :

$$Q = A_o \cdot k_o \cdot \Delta t_{\log}$$

Součinitel přestupu tepla (OHTC koeficient) :

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{\alpha_o} + \frac{A_o}{A_i} \cdot \frac{1}{\alpha_i} + \frac{R_w A_o}{A_w} + R_{to} + \frac{R_{fi} A_o}{A_w}$$

Příklad : Porovnání součinitele prostupu tepla čisté a zanesené teplosměnné plochy.

Uvažujme nános uhlíkatu vápenatého loušťky : $S_N = 0,1; 0,2$ a $0,5$ mm

$$R_f = (S_N / \lambda_N) = 1,0 \cdot 10^{-4} / 1,4 = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ W m}^2/\text{K}$$

$k_{\text{čistý}} = 5096 \text{ W/m}^2\text{K}$ (ve výpočtu je uvažován jen tepelný odpor ocelové stěny trubky)

$$k_{\text{zanesený}} = 1 / ((1/5096) + 7,1 \cdot 10^{-5}) = 3736 \text{ W/m}^2\text{K}$$

Tzn. hodnota součinitele prostupu při uvažování úsady CaCO_3

- o tloušťce 0,1mm představuje **snížení o 26%** ($k = 3736 \text{ W/m}^2\text{K}$)
- o tloušťce 0,2mm představuje **snížení o 42%** ($k = 2949 \text{ W/m}^2\text{K}$)
- o tloušťce 0,5mm představuje **snížení o 64%** ($k = 1807 \text{ W/m}^2\text{K}$)

Vliv nánosu na prostup :

- důvod k zavedení tzv. **Fouling faktoru** do výpočtu pro návrhu výměníku tepla. Representuje referenční hodnotu zanesení pro zamýšlenou aplikaci a zavádí tak určitou rezervu výměníku na požadovaný výkon.
- větší vliv u systému *kapalina – kapalina* než např. u *spaliny – kapalina*,
- vliv bude větší tam, kde je větší α ,
- vliv bude menší u hladkých či leštěných teplosměnných povrchů.

4.3 Vliv nánosu na hydraulický odpor trubky

Vlivem zmenšování průtočného průřezu dochází ke vzrůstu rychlosti proudění a zvýšení hydraulického odporu. Současně dochází i k zvýšení drsnosti povrchu stěny.

Vnitřní průměr d trubky po zanesení :

$$d_f = d_{\text{čistý}} \cdot e^{-\frac{2 \cdot \lambda \cdot R_f}{d_{\text{čistý}}}}$$

Příklad : Změna průtočného průřezu :

Tepl.plocha je tvořena 10ks trubkami o $d_i = 8,8$ mm, a jejich délce $l = 4$ m,

Při nánosu uhličitanu vápenatého o tloušťce vrstvy $S_N = 0,1$ mm :

Průtočný průřez se zmenší o 4,5%, rychlost proudění naroste o 4,5% a tlaková ztráta třením v trubkách naroste o 11,5%.

4.4 Mechanismy ukládání úsad :

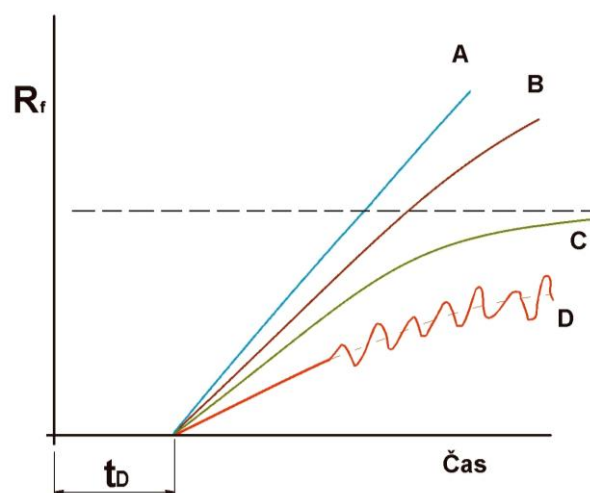
Z charakteru průběhu usazování v závislosti na rychlosti se ukazuje, že při rychlosti proudění větší než 2m/s je tvorba úsad neměnná. Z toho vyplývají následná doporučení pro trubkové výměníky. ⁽¹⁰⁾

- Nejnižší doporučená rychlost proudění $w_{\min} = 1$ m/s
- Optimální rychlost proudění 1,5 – 2,3 (– max. 4,0) m/s
- Maximální rychlost proudění pro zabránění vzniku eroze w_{\max}
 - ocel 4,5 m/s
 - měď 2 m/s
 - mosaz 1,5 – 2,5 m/s

I při různosti uvedených hodnot lze vyvodit, že rychlost v ocelových trubkách by neměla překročit cca 2,3 m/s, protože vyšší rychlost nezmenšuje usazování nánosů, ani nezvyšuje přestup tepla úměrně průtočným odporům.

Tab.3 : Příklad některých typů vod a informativní hodnoty odpovídajících faktoru zanášení (za předpokladu teploty topné vody $t_t < 100^\circ\text{C}$ a teploty ohřivané vody $t_o < 50^\circ\text{C}$)

Faktor zanášení R_f z odvozený z různých typů vod	rychlost proudění vody	
	$< 1,0 \text{ ms}^{-1}$	$> 1,0 \text{ ms}^{-1}$
tvrdá voda nad 10°dH	0,000528	0,000528
pitná(vodovodní, studniční) voda	0,00018	0,00018
recirkulační voda z chladicí věže upravená	0,00018	0,00018
recirkulační voda z chladicí věže neupravená	0,00053	0,00053
říční voda (střední hodnoty)	0,00053	0,00035
napájecí voda pro kotle	0,00018	0,00009



Obr.28 : Odlisný charakter úsad

Různé druhy ukládání úsad mohou být charakterizovány následně :

A – lineární (tvrdé nánosy),

B – klesající tendence (nefunguje odplavování, ale roste působení sil zpomalujících ukládání, působí zvyšující se rychlost proudění,

C - asymptotický průběh (měkké nánosy jejichž šupinky se oddělují a jsou odplavovány působením smykových napětí proudícího média, vrstva se dále nezvětšuje),

D – nepravidelný průběh (voda chladících věží, mořská voda),

t_D – čas před počátkem ukládání úsad, formují se zárodky jádra krystalů

Při toku v jednom kanále se po jisté době vytvoří stav dynamické rovnováhy mezi tvorbou úsad a intenzitou jejich odplavování.

⁽¹⁰⁾ - Pro deskové výměníky jsou doporučené hodnoty **Fouling Faktoru** nižší, než u trubkových výměníků. Rychlostní poměry mezi teplosměnnými deskami pro dosažení turbulence jsou také jiné,

Příkladem fungování tohoto mechanismu může být pokus s průtokem ve dvou paralelních trubkách. Viz Obr.29. Do určitého okamžiku probíhá zanášení obou trubek shodně. V okamžiku dosažení rychlosti kritické pro odplavování úsad vznikl v systému nestabilní stav, který vyústil v důsledek :

- v jedné trubce se tloušťka nánosu dále zvětšovala, zvětšoval se tak i hydraulický odpor a zmenšoval se průtok,
- v druhé trubce dochází vlivem vyšší rychlosti proudění (dané zmenšením průtočného průřezu v druhé paralelní trubce) k zastavení tvorby úsad a dokonce k jejich odplavování.

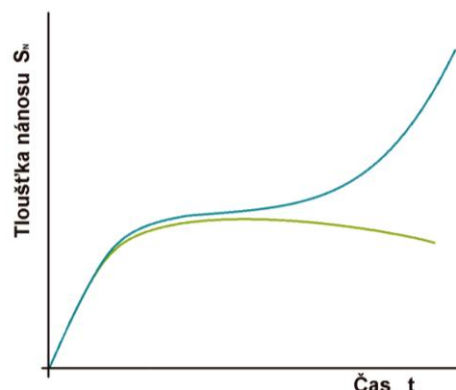
Takové **samočistící účinky** závisí na :

- na smykovém napětí : (Smykové síly jsou přímo úměrné velikosti tlakové ztráty na 1 m průtoku)

Pozn.: Pokud porovnáme deskový výměník a trubkový výměník (po straně trubek) pro stejnou tlakovou ztrátu, vyvozenou stejným průtokem vody (uvažujeme-li tepelnou délku trubek 6 m, u deskového bude délka 0,6m) tzn. u deskového budou 10x větší smykové síly (napětí) než u trubkového.

- na charakteru (tvrdosti, soudržnosti, hutnosti) nečistot :
- na koncentraci nečistot :

Písek a prach se obvykle mohou usazovat při malých rychlostech proudění.



Obr.29: Závislost průběhu zanášení ve dvou paralelních trubkách.

4.5 Prostředky omezení rizika ukládání nánosů na teplosměnných plochách :

- 1) Pokud se ohřívá neupravená, surová voda, **omezit teplotu topné strany** na 60-70°C.
- 2) Možnost použití úpravy vody založené na **dynamickém působení elektromagnetického pole**, za účelem získání vody, která má po určitou dobu pozitivní vlastnosti vody měkké. Efektivita aplikace je závislá na bezpodmínečném odvedení (odfiltrování) vzniklých kalů tvořených jemnými krystaly solí CaCO_3 a CaSO_4 . ⁽¹¹⁾
- 3) Přidáním chemických látek k rozpouštění úsad – biocidy pro likvidaci biologických úsad.
- 4) Pro uzavřené vodní topné systémy použití zařízení pro iontovou výměnu-změkčení vody (**KATEX**) ⁽¹²⁾ ČSN 07 7401 doporučuje použití KATEXU
 - u vod tvrdších než 7 mmol/l
 - pro soustavy s velkým vodním objemem
 - pro elektrokotle a radiační kotle.
- 5) Možnost použití **Inhibitorů** (např. na bázi polykarbonových kyselin⁽¹³⁾) jako prostředku proti usazování vodního kamene a jiných úsad ⁽¹⁴⁾ Brání tvorbě kotelního kamene např. blokadou růstu krystalu (Thresholdův efekt). Při překročení **stabilizačního prahu** se tvoří amorfni sraženina, která je rozptýlitelná a netvoří tvrdý kotelní kámen. Lze ji odstranit z kotelního systému prostým odkalením.
- 6) **Reverzní osmóza** je proces na polopropustné membráně, která průchod rozpouštědla dovoluje, zatímco rozpuštěné soli membrána zachycuje.



Obr. 30: Zanesení kotelním kamenem a následky koroze v mezitrubkovém prostoru výměníku při ohřevu systému ÚT parou, v místě největšího rozdílu teplot.

(Příklad z praxe - Po třech či čtyřech měsících, po úspěšném odstranění úniku na sekundárním rozvodném potrubí, následuje zjištění, že dva ze tří trubkových parních výměníků (3x2MW) jsou netěsné. Katexová úprava vody nebyla mimo provoz a žádné technologické poruchy, které by mohly být dány do souvislosti se nevyskytly. Až teprve pátrání a

ověřování potvrdilo, že únik otopné vody byl tak rozsáhlý, že úprava nestačila kapacitně doplňovat upravenou vodu, a tak v havarijní situaci byl systém doplněn vodou surovou, která má jiné pH a tvrdost 5 °dH (proti doporučené hodnotě 0,5°dH). Takové zjištění souvislosti je potom nepříjemným překvapením.)

5. Čistění úsad

Aby zařízení fungovalo s požadovaným výkonem, je nezbytné provoz výměníků průběžně sledovat a při zjištění dílčího zanesení vyčistit.

Na růst úsad lze usuzovat např. :

- 1) ze vzrůstající tlakové ztráty ohřívání TUV – (dříve se projeví vliv na hydrauliku : zanesení průtočného průřezu vlivem růstu úsad na straně ohřívání vody)
- 2) zhoršeného dochlazení topného média a z toho vyplývajícího požadavku na vyšší průtok, nebo ze snížení předávaného výkonu. – (dříve se projeví vliv tepelného odporu úsad)

Způsob čistění lze realizovat :

- proplachem proti směru proudění (jen měkké nánosy),
- proplachem chemickými činidly (*detergenty*) (obecně tvrdé nánosy, které lze narušit jen chemicky).

Tzn. pokud nepostačuje propláchnutí výměníku vodou proti smyslu pohybu pracovního média, je třeba výměník čistit chemicky.

5.1 Chemické čištění a použitelné prostředky :

Tepelné výměníky se chemicky čistí proplachováním látkami, které **nereagují s nerezavějící ocelí nebo použitou tvrdou pájkou (měď)**. Proplachovat nutno vždy opět opačným směrem než je pohyb pracovního média.

Informace o vhodnosti čistícího roztoku získáte buď přímo od výrobce nebo prodejce, který se zabývá prodejem podobných látek. ⁽¹⁵⁾

Jako vodítko by mělo posloužit porovnání vlastností komerčního činidla a následujících údajů : ⁽¹⁶⁾

- slučitelnost s **nerezavějící ocelí**
- přijatelnost pro použití v potravinářském průmyslu (pokud je vyžadováno),
- schopnost odstraňovat specifikované kaly, usazeniny, nečistoty a tvrdé vodní usazeniny,
- je snadno vypláchnutelný ze zařízení,
- nemá žádné nežádoucí výpary či korozní vlivy.

Při provozu tepelného zařízení, vyrobeného z korozivzdorné oceli, je nezbytné se řídit doporučeními výrobce a nepřipustit nadměrnou (výrobce povoleno) přítomnost chloru a jeho sloučenin v teplotně odolné látce nebo činidle !

Následující látky jsou obecně pro **použití (a čištění)** ve výměníku z nerezové oceli **vyloučené** :

- **kyselina chlorovodíková** HCl a její roztoky,
- **volný chlor** v koncentraci vyšší než 0,5 ppm; ($\text{Cl}_2 < 0,5 \text{ ppm}$)
- **chloridy** v teplotně odolné látce v koncentracích vyšších než je uvedeno :
 - při teplotě vody 50 - 60°C $\text{Cl}^- < 150 \text{ ppm}$
 - při teplotě vody 70 až 80°C $\text{Cl}^- < 100 \text{ ppm}$
 - při teplotě vody 100°C a více $\text{Cl}^- = 0 \text{ ppm}$
- jakákoli látka, z které by se ukládaly alkalické zbytky.

⁽¹¹⁾ - Dochází při tomto k uvolňování iontů z elektrostatické vazby na molekulách vody. Uvolněné kladné a záporné ionty spolu vzájemně kolidují a vytvářejí neškodné, velmi jemné krystalky **aragonitu**, s vazbou pevnější než je vazba na molekuly vody. Aragonitové krystaly nevytvářejí tvrdé usazeniny, ale vytvářejí koloidní suspenze, podobné pudru rozpuštěnému ve vodě, které jsou průběžně odplavovány nebo v uzavřených systémech pravidelně odkalovány. Rychlost změn intenzity pole musí být dostatečná k narušení všech elektrostatických vazeb, ale nesmí dosáhnout hodnot, kdy narušuje vazby v již vzniklých krystalech aragonitu. Vliv magnetického pole na rychlost a způsob krystalizace solí ve vodě nebyl doposud přijatelně teoreticky objasněn.

⁽¹²⁾ - **POZOR!** NaCl k regeneraci pryskyřičných filtrů, kde je proces promývání řízen automatickou. Nedokonalé vymytí chloridu sodného zvyšuje pak jeho obsah v kotelní resp. v oběhové vodě. Chloridy obecně způsobují důlčkovou korozi a při špatném odstranění kyslíku je jejich působení zvláště výrazné.

POZOR! na volbu velikosti zařízení = výpočet množství upravené měkké vody, která je k dispozici mezi dvěma regeneracemi. Při provozu je žádoucí pravidelný servis a seřizování tohoto zařízení.

⁽¹³⁾ - **Degussa CEE** Vídeň, distributor Radka Pardubice.

⁽¹⁴⁾ - např. výrobky **Henkel ČR, s.r.o., divize Surface Technologies** :

P3-ferrolix 8355 - Pohlčovač kyslíku a stabilizátor tvrdosti pro úpravu kotelní vody, (je kapalný směšený výrobek na bázi fosfoniových kyselin, kyseliny polykarboxylové) Všechny díly dávkovacího systému, které přicházejí do styku s výrobkem, musí být zhotoveny z kyselinovzdorného materiálu.

P3-ferrofos 8426 - Inhibitor koroze a tvorby vodního kamene pro chladicí a výrobní vodní systémy v rozmezí pH od 7,5 do 9,0, (je kapalný složený výrobek na bázi organických a anorganických fosforečnanů, kyseliny polykarbonové a netěkavého pohlčovače kyslíku (siřičitan). Zabraňuje korozi pohlčováním kyslíku obsaženého v kotelní, případně napájecí vodě pomocí siřičitanu. Obecně má být obsah PO_4^{3-} v kotelní vodě 10 - 20 g/m^3 . Neobsahuje – li napájecí voda soli, může být obsah PO_4^{3-} do 6 g/m^3).

Chci upozornit, že v žádném případě nelze zde uvedené informace použít jako návod pro čištění výměníků chemickými detergenty. Jistě je lépe se obrátit na odbornou firmu, která přijme i nezbytnou odpovědnost, nejen za úplné odstranění úsad, ale i za svěřený výměník. Provozovatelům bych tímto doporučil, vyžádat si a seznámit se s technologickým postupem chemického proplachování, než k samotnému čištění dojde.

6. Ukazatele hodnocení vlivu chem.složení vody

Stav vody z hlediska jejího využití jako teplotnosného média, nebo surové vody určené pro ohřev lze hodnotit velmi zjednodušeně např. podle její celkové tvrdosti (obsahu rozpuštěných vápenatých a hořečnatých solí) a podle obsahu volného CO₂ (acidity) následovně :

a) podle celkové tvrdosti, (kterou reprezentuje obsah vápníku a hořčíku) :

- velmi měkká - celková tvrdost 0 - 0,9 mmol/l, (0 - 5°N)
- měkká - celková tvrdost 0,9 - 1,8 mmol/l, (5 - 10°N)
- tvrdá - celková tvrdost 1,8 - 3,6 mmol/l, (10 - 20°N)
- velmi tvrdá - celková tvrdost více než 3,6 mmol/l, (více než 20°N)

b) podle obsahu volného kysličníku uhličitýho CO₂, (je representován množstvím kyseliny uhličitý H₂CO₃) :

- neagresivní - obsah volného CO₂ : méně než 5 mg/l
- málo agresivní - obsah volného CO₂ : 5 - 10 mg/l
- středně agresivní - obsah volného CO₂ : 10 - 20 mg/l
- velmi agresivní - obsah volného : CO₂ více než 20 mg/l

Kysličník uhličitý CO₂ se váže s vodou a vytváří kyselinu uhličitou H₂CO₃. Mezi vodou, kyselinou uhličitou, vápníkem a hořčíkem probíhají neustále obousměrné chemické reakce. Situace by se dala velice zjednodušeně charakterizovat - obousměrně probíhajícími procesy, kdy ve vodě obsažená kyselina H₂CO₃ uvolňuje vodíkové ionty H⁺ a HCO₃⁻ a rozpouští se vápenec CaCO₃ na Ca²⁺ a CO₃²⁻. Směr reakcí probíhá vždy podle, podle množství obsažených vodíkových iontů H⁺ (podle hodnoty pH). Pokud voda již neobsahuje vápenec, který by rozpustila (za účasti kyseliny uhličitý), zůstává zjednodušeně řečeno agresivní, a působí na ostatní přítomné materiály.

⁽¹⁵⁾ - V ČR jsou dosažitelné např. produkty fy HENKEL, fy LEIBER, fy CORPEX Technologie, fy CHEMSEARCH či fy GEL Hydrotechnology.

⁽¹⁶⁾ - Nejsou-li komerční prostředky dosažitelné, lze improvizovaně použít pro celonerezový výměník vyrobený z chromniklové oceli podle aplikace výměníku některý z následujících postupů čištění :

- a) Vyplachovat 4% roztokem kyseliny dusičné. Po vypláchnutí neutralizovat 0,1% roztokem NaOH.
- b) Vyplachovat 4% roztokem kyseliny dusičné s 0,5% inhibítorem koroze RYPHALGAM DBS.
- c) Vyplachovat 5% roztokem kyseliny citronové C₆H₈O₇ + inhibítorem koroze – QRERTAN (0,2 kg na 30 litrů roztoku).

Použití inhibitorů koroze pro čistící činidla:

Lze použít inhibitory koroze s předepsaným dávkováním :

- 1) KAPTAX (výrobce Slovnaft) Benzothiazole-2-thiol (**kaptax**).
- 2) RYPHALGAM DBS (výrobce Syntesia VUOS Pardubice)

Mísení kyseliny na 4% roztok : na 100kg roztoku použít 4 kg 100% kyseliny HNO₃. Dávkování inhibitoru : Použit koncentraci 0,5 – 1,0 % inhibitoru na použité množství 100% kyseliny HNO₃ v roztoku. Koncentrace inhibitoru se počítá na 100% kyselinu tzn : 1% ze 4 kg 100% HNO₃.

Pozn. :

1. Je výhodné používat kyselinu citronovou, která je vhodná pro hygienickou nezávadnost i pro čištění výměníků pro přípravu TUV a narušuje většinu běžných usazenin,
2. Po každém použití kyselého činidla je nutno provést výplach neutralizační látkou (např.: 1-2% roztok NaOH či NaHCO₃) s inhibitory koroze a na závěr výplach čistou vodou.

Doba čištění je závislá na druhu usazeniny a stupni znečištění a na typu použitého činidla a rychlosti jeho proudění.

⁽¹⁷⁾ Vyhláška č. 252/2004 Sb. s platností od 30. 4. 2004 stanovuje, že upravená pitná voda by neměla působit agresivně vůči materiálům rozvodného systému včetně domovních instalací. Posouzení agresivity vody se má provádět podle TNV 757121- „Jakost vod. Požadavky na jakost vody dopravované potrubím“, která je založená opět na výpočtu Rvznarova indexu stabilitv vodv resp. Langelierova saturačního indexu.

Náhled při sledování tendence vody ke korozi kovových materiálů, respektivě tvorbě úsad, si lze přiměřeně spolehlivě vytvořit použitím výpočtu **Langlierova saturačního indexu** nebo více používaného **Ryznarova indexu stability** vody. ⁽¹⁷⁾

Oba tyto ukazatele porovnávají skutečnou hodnotu **pH** (skutečnou koncentraci vodíkových iontů H^+) vody s rovnovážnou (saturační, teoretickou) hodnotu **pH_s** (teoretickou koncentraci vodíkových iontů H^+ , a charakterizující rovnováhu vápenatých iontů Ca^{2+} a hydrogenuhličitanových aniontů HCO_3^-).

1) Langlierův index nasycení (LSI)

který je definován rovnicí $i_s = pH - pH_s$

2) Ryznarův index stability (RSI)

je definován rovnicí $I_s = 2pH_s - pH$

kde:

pH_s = saturační hodnota pH

pH = skutečná hodnota pH

Hodnotu **pH_s** lze vypočítat z obsahu vápníku (tvrdosti), hodnoty alkality (KNK 4,5), obsahu rozpuštěných solí ve vodě (iontové síly vody) a její teploty. V opačném smyslu výpočtu, lze ze vztahu pro **i_s** (LSI) při použití **pH = pH_s**, získat názor o teplotě, při které by mohl začít precipitovat uhličitán vápenatý $CaCO_3$!

Tab.4. Vyhodnocení tendence vlivu vody podle výsledku Langlierova a Ryznarova indexu

		Sklon k tvorbě vodního kamene	Stabilní	Sklon ke korozi
Langlier index i_s		> 0	= 0	< 0
Ryznarův index I_s		4 - 5	6 - 7	8 - 9

Hodnoty Ryznarova indexu stability (I_s) jsou velmi analogické hodnotám **pH** a podle jeho hodnoty lze určit tendenci vody ke korozi nebo tvorbě úsad podle následující stupnice :

- I_s méně než 4,0 - úsady nelze tolerovat
- $I_s = 4,0 - 5,0$ - silná tvorba úsad
- $I_s = 5,0 - 6,0$ - významná tvorba úsad
- $I_s = 6,0 - 7,0$ - mírná tvorba úsad nebo mírná koroze
- $I_s = 7,0 - 7,5$ - významná koroze
- $I_s = 7,5 - 9,0$ - silná koroze
- I_s více než 9,0 - korozi nelze tolerovat

Pro vyhodnocení vlivu vody pomocí výše uvedených indexů je třeba znát následující parametry :

1) Hodnota pH je míra koncentrace kladných vodíkových iontů (H^+) v roztoku a určuje jeho kyselost nebo alkalitu. pH ⁽¹⁸⁾ vyjadřuje buď kyselou nebo alkalickou reakci vody. *Kyselost* je způsobena nadbytkem vodíkových iontů H^+ a *alkalita* (zásaditost) nadbytkem hydroxidových iontů OH^- .

(pH napájecí vody má být mezi 9 a 10,7, přičemž horní hodnota nesmí být podstatně překročena)

2) Celková zásaditost (TA - Total Alkalinity) Představuje souhrn zásaditých látek ve vodě, který zabraňuje náhlým změnám **pH**. Je to v podstatě stabilizátor **pH**, který tlumí výkyvy v **pH**. Nízká hladina celkové alkality způsobuje prudké kolísání **pH**.

Celková alkalita hydrogenuhličitanů ve vodě se určuje pomocí titrace (objemové analýzy) vody s jednosytnou kyselinou. Tzn. je vyjadřována „Kyselinovou Neutralizační Kapacitou KNK“. (V anglosaské literatuře je uváděna jako ANC - acid neutralizing capacity).

Neutralizační kapacitou KN se rozumí *látkové množství* v ($mmol \cdot l^{-1}$) silné jednosytné kyseliny (HCl) nebo silné jednosytné zásady, kterou spotřebuje 1 litr vody pro dosažení stanovené hodnoty pH (zde pH 4,5).

Lze se setkat také s pojmy : (**p-hodnota**) **zjevná alkalita (KNK 8,3)** a (**m-hodnota**) **celková alkalita (KNK 4,5)** v kotelní resp. v oběhové vodě podle ČSN 07 7401. ⁽¹⁹⁾

⁽¹⁸⁾ - **p** - znamená z němčiny *potenz*, sílu nebo koncentraci, a **H** pro vodíkový iont (H^+).

⁽¹⁹⁾ - **KNK_{8,3}** (p - hodnota, **zjevná alkalita**) udává množství ml 0,1 M HCl, které je nutno přidat k 100 ml vzorku, aby v něm pH kleslo na 8,3.

KNK_{4,5} (m - hodnota, **celková alkalita**) udává množství ml 0,1 M HCl, které je nutno přidat k 100 ml vzorku, aby v něm kleslo pH na 4,5.

3) Tvrdost (Calcium Hardness) (Ca^{2+} v ekvivalentu CaCO_2), je to souhrn vápenatých a hořečnatých solí rozpuštěných ve vodě. Normální Ca tvrdost může být 100-300ppm (vyjádřeno v ekvivalentu CaCO_3), nebo 5,5-17°dH (německého stupně).

Přestože tvrdost vody představuje významný ukazatel mineralizace vody, nebyla nikdy jednotně definována. Obecně se tvrdostí vody rozumí **koncentrace všech vícemocných kationtů kovů alkalických zemin**, což je sice v podstatě suma vápníku (Ca) a hořčíku (Mg), ale přispět mohou též další prvky jako hliník, mangan, zinek, baryum, stroncium, železo.

Stejně jako různých definic pak vzniklo jednotek tvrdosti. Od vyjadřování tvrdosti ve stupních (německých, francouzských, anglických) se již upouští, v anglosaské literatuře se lze stále setkat s vyjádřením tvrdosti jako **ekvivalentu CaCO_3 (mg/l)** nebo vzácněji CaO (mg/l). Stanovuje-li se tvrdost jako suma Ca + Mg, což je i současný český případ, výsledek se vyjadřuje v mmol/l. ⁽²⁰⁾

4) Obsah rozpuštěných pevných částic TDS Voda je „univerzální rozpouštědlo“, protože má schopnost rozpouštět mnoho látek. Voda prosakuje skrz horniny, pramení a dále stéká vodními toky, rozpouští a nabírá sebou mnoho rozpuštěných látek (solí) a částic. Množství rozpuštěných nebo ve vodě rozpustných pevných částic je popisován jako Obsah rozpuštěných pevných částic (solí) zkráceně TDS (Total Dissolved solids) ⁽²¹⁾. TDS je hmotnost těchto látek na jednotku objemu (obvykle je udávána v miligramech na litr).

Protože jednoduchá analýza TDS vyžaduje drahou sušicí troubu, velmi citlivé a drahé analytické váhy, je proto TDS zjišťován jednoduchou a levnou metodou měření parametru charakterizující jakost vody – měřením elektrické vodivosti (EC25 – Electrical Conductivity při 25°C), kterou lze provést relativně přesně elektronickým přístrojem.

Obsah rozpuštěných pevných částic tedy přímo ovlivňuje hodnotu **Elektrické vodivosti vody – (konduktance** - schopnost vody vést elektrický proud). Tzn. čím je vyšší obsah solí ve vodě, tím má voda vyšší vodivost. Jedná se o obsah všech solí ve vodě. Nikoliv jen obsah solí hořčíku a vápníku, které jsou ukazateli tvrdosti vody.

Lze odhadnout koncentraci rozpustných pevných částic (solí) ve vzorku vody násobením hodnoty elektrické vodivosti změřené při dané teplotě součinitelem mezi 0,5 a 1,0 (pro přírodní vody). Hodnota tohoto součinitele závisí na typu rozpuštěných částic (solí). Rozšířená hodnota pro nejlepší odhad je 0,67. Potom rovnice

$$\text{TDS (v mg/lit nebo ppm)} = 0.67 \times \text{EC25 (v } \mu\text{S/cm)}$$

je většinu přírodních vod dostatečně přesná. ⁽²²⁾

5) Teplota – se změnou teploty dochází v roztoku ke změně stavu nasycení rozpuštěnými solemi. (Změně schopnosti rozpouštět soli.) S rostoucí teplotou dochází k **přesycení roztoku a vylučování krystalů solí nad saturačním stavem** (klesá rozpustnost CO_2 ve vodě).

7. Závěr

Cílem je nastínění problematiky v souvislosti s korozí nerezové oceli či vzniku úsad na teplosměnné ploše výměníků tepla. V prezentované úrovni, by mohlo být základem pro získání určitého technického nadhledu. Tato disciplína však vyžaduje hluboký teoretický základ a také praktické znalosti při získávání informací, bez kterých nelze dělat smysluplné závěry. Nebylo zde zmíněno spousta poznatků, které by zasluhovaly pozornost pro ještě ucelenější a komplexnější pohled, např. z metalurgie a chemie vody, dynamiky řídicích systémů, nicméně základní cíl snad přiměřený rozsah článku splňuje.

Vliv zanášení teplosměnných ploch výměníků tepla lze sledovat nejen z hlediska navrhování těchto zařízení, ale zejména z hlediska ekonomiky jejich provozu. Vzhledem k aspektu koroze a snaze vyhnout se těmto vlivům, se ekonomická souvislost nabízí také, jistě porovnáním investičních a servisních nákladů a životnosti zařízení. Věřím, že k takovému náhledu na věc mohl přispět i tento článek.

⁽²⁰⁾ - (1 ppm = 1°TH French = 0,56°dH German = 0,7°eH English = 1 mg/l = 1 g/m³)

Především z technického hlediska bylo navrženo mnoho rozdělení, resp. stupnic tvrdosti vody (např.: velmi měkká – měkká – středně tvrdá – tvrdá – velmi tvrdá). Zatímco obě extrémní oblasti tvrdosti jsou bez diskuse nežádoucí z hlediska zdravotního i technologického, určit optimální koncentraci Ca a Mg v pitné vodě není snadné a požadavek zdravotní se nemusí překrývat s technologickým.

⁽²¹⁾ - Nezaměňovat TDS a TSS – **Total Suspended Solids** – Obsah nerozpuštěných látek = zákal,

⁽²²⁾ - Kalibrace : Jako standardní roztok se obvykle používá roztok chloridu draselného KCl a to o koncentraci 0,01 mol/l. Tento roztok má při 20°C měrnou vodivost $Y = 1278 \mu\text{S/cm}$. Při 25°C je $Y = 1413 \mu\text{S/cm}$.