

Andrzej Rutkiewicz*

POMIAR SZYBKOŚCI PRZENIKANIA TLENU PRZEZ ŚCIANKI RUR Z TWORZYW SZTUCZNYCH

Rury z tworzyw sztucznych mogą być stosowane w instalacjach ogrzewczych pod warunkiem posiadania w swojej strukturze warstwy barierowej, zabezpieczającej skutecznie przed dyfuzją tlenu, zapewniając w ten sposób ochronę stalowych elementów instalacji przed korozją. W artykule opisano budowę nowego stanowiska badawczego oraz metodę pomiaru szybkości przenikania tlenu przez ścianki rur wielowarstwowych w całym zakresie temperatur pracy instalacji ogrzewczych. Wyniki badań wykonanych w tym stanowisku wykazały, że duża część rur z tworzyw sztucznych stosowanych w Polsce w instalacjach ogrzewczych nie jest w dostatecznym stopniu zabezpieczona przed dyfuzją tlenu.

1. Wprowadzenie

Zastosowanie rur z tworzyw sztucznych do instalacji ogrzewczych spowodowało zainteresowanie zjawiskiem przenikania tlenu do wody instalacyjnej cyrkulującej tymi rurami. Siłą napędową tego procesu jest duża różnica cząstkowych ciśnień tlenu w powietrzu i prawie całkowicie odtlenionej wodzie instalacyjnej. W sytuacji, gdy przez ściankę rury może dyfundować obecny w powietrzu tlen, przenika on do wody do chwili osiągnięcia stężenia równowagowego (np. w 80°C jest to 2,5 mg O₂/dm³). Przenikający do wody tlen stwarza niebezpieczeństwo korozyjnego zniszczenia metalowych elementów instalacji, głównie grzejników stalowych, aluminiowych i żeliwnych. Stąd wynika potrzeba określenia granicznej szybkości przenikania tlenu przez ściankę rury jako kryterium przydatności rur z tworzyw sztucznych do stosowania w instalacjach ogrzewania. Zgodnie z propozycją podaną po raz pierwszy w normie DIN 4726 [1] przyjęto powszechnie jako wartość maksymalną szybkość 0,1 mg/l na dobę. Norma ta dotyczy zastosowania rur do ogrzewania podłogowego, dlatego pomiar szybkości przenikania tlenu należy wykonywać w temperaturze 40°C.

Na rynek polski trafiają rury z oznakowaniem: „zabezpieczone przed dyfuzją tlenu zgodnie z DIN 4726”, co oznacza, że badania w temperaturze 40°C potwierdziły przydatność rur do ogrzewania podłogowego. Oznakowanie to nie mówi nic o skuteczności zabezpieczenia przed przenikaniem tlenu w warunkach pracy grzejnikowych in-

* mgr inż. – specjalista w Zakładzie Fizyki Ciepłej, Instalacji Sanitarnych i Środowiska ITB

stalacji ogrzewczych, czyli w temperaturach dochodzących do 80°C. Mimo to rury te są często zalecane do stosowania w instalacjach z grzejnikami, gdyż wiedza sprzedawców, a także wiedza projektantów o wpływie temperatury na szybkość przenikania tlenu przez bariery antydyfuzyjne jest na ogół niewielka. Wprowadzona niedawno PN-EN ISO 15875 [2], która zastąpiła normę DIN 4726, powinna przyczynić się do poszerzenia tej wiedzy.

W nowej normie rury do instalacji ogrzewczych podzielono na klasy według ich zastosowania:

- rury klasy 4 (ogrzewanie podłogowe), które należy badać w 40°C, o szybkości przenikania tlenu nie przekraczającej 0,32 mg/dm² na dobę,
- rury klasy 5 (ogrzewanie grzejnikowe), które należy badać w 80°C, o szybkości przenikania tlenu nie przekraczającej 0,36 mg/dm² na dobę.

Wyrażenie w tej normie szybkości przenikania tlenu w mg/dm² na dobę jest ściślej niż stosowane dawniej (w DIN 4726) mg/dm³ na dobę, gdyż jest niezależne od średnicy i grubości ścianki rury. Na przykład 0,36 mg/dm² na dobę równa się 0,073 mg/dm³ na dobę w przypadku rury o wymiarach 16 mm × 2 mm i 0,092 mg/dm³ na dobę w przypadku rury o wymiarach 20 mm × 2,5 mm.

2. Sposoby zabezpieczenia rur przed dyfuzją tlenu

Jednorodnie materiałowo rury z polietylenu (PE), polibutenu (PB), sieciowanego polietylenu (PEX) i polipropylenu (PP) przepuszczają tlen w 40°C z szybkością około 15 mg/dm² na dobę (kolejność od najmniej przepuszczającego tlen tworzywa), co wyklucza oczywiście stosowanie ich w instalacjach ogrzewczych. Aby można było zastosować rury z tworzyw w instalacjach ogrzewczych, a więc spełnić wymagania wymienionych wcześniej norm, uruchomiono produkcję rur wielowarstwowych, w których jedna z warstw spełnia rolę bariery utrudniającej przenikanie tlenu.

Kolejna grupa rur to rury wielowarstwowe, w których oprócz podstawowego tworzywa znajduje się dodatkowo cienka warstwa aluminium. Przepuszczalność tlenu przez ten materiał można pominąć, ale wrażliwym miejscem jest wzdłużne połączenie warstwy aluminium (stosuje się zgrzewanie lub łączenie „na zakładkę”). Do budowy instalacji ogrzewczych używane są także rury z polipropylenu z perforowaną taśmą aluminiową.

W innej kategorii rur wielowarstwowych jako barierę antydyfuzyjną zastosowano warstwę alkoholu etyleno-winyłowego EVOH (kopolimer etylenu i alkoholu winyłowego). Tworzywo to stanowi doskonałą barierę dla tlenu – szybkość dyfuzji przez warstwę EVOH jest około $1,1 \times 10^4$ mniejsza niż przez polietylen o dużej gęstości PE-HD [3]. Szybkość dyfuzji tlenu przez EVOH zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury ścianki rury.

Materiały barierowe są stosowane w postaci bardzo cienkich warstewek umieszczonych trwale na zewnątrz lub wewnątrz ścianki rury, a zatem nie stykają się bezpośrednio z płynącą w rurze wodą.

Warstwy barierowe z EVOH znalazły zastosowanie w rurach z polietylenu i polibutenu. Nie ma na rynku rur z polipropylenu z barierą tlenową z EVOH, ani z innego polimeru.

3. Cel pracy badawczej

Celem pracy było zbudowanie stanowiska do pomiaru szybkości przenikania tlenu przez ścianki rur z tworzyw sztucznych, które umożliwi wykonanie wiarygodnych badań barier antydyfuzyjnych rur stosowanych w Polsce do instalacji ogrzewczych. Planowano wykonanie badań, które dałyby odpowiedź na szereg istotnych dla eksploatacji instalacji ogrzewczych pytań, dotyczących:

- wpływu temperatury na efektywność warstw barierowych,
- wpływu złączy do rur na bilans przenikania tlenu do instalacji,
- zasadności stosowania rur z perforowaną warstwą aluminium,
- oceny zagrożenia korozyjnego elementów stalowych stosowanych w instalacjach z rurami z tworzyw sztucznych.

4. Stanowisko badawcze i metoda pomiaru

W normie PN-EN ISO 15875 zalecono, aby badania szybkości przenikania tlenu przeprowadzać metodą opisaną w ISO 17455 [4].

W Polsce nie było dotychczas stanowiska badawczego do przeprowadzenia pomiaru szybkości przenikania tlenu przez ścianki rur, co uniemożliwiło zbadanie przydatności rur z barierą tlenową sprzedawanych w Polsce i wykorzystywanych do wykonywania podłogowych i grzejnikowych instalacji ogrzewczych pod względem właściwości barierowych.

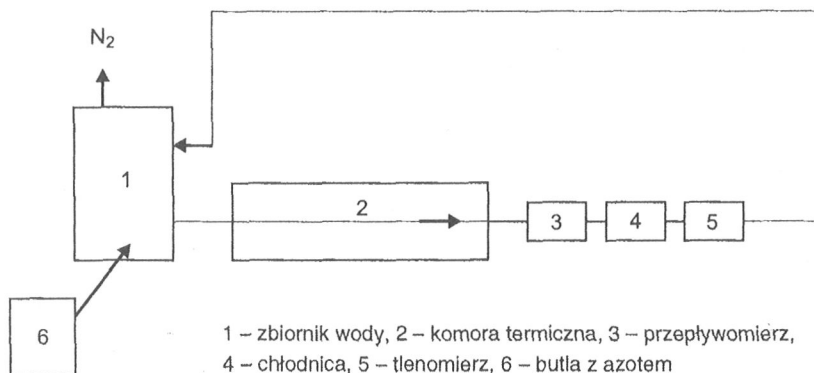
W ramach projektu badawczego rozwojowego nr R04012 01 realizowanego w Zakładzie Fizyki Ciepłej i Instalacji Sanitarnych Instytutu Techniki Budowlanej zostało wykonane stanowisko pomiarowe, w którym zbadano różnego typu rury wielowarstwowe z tworzyw sztucznych stosowane w instalacjach ogrzewczych w Polsce.

Stanowisko, zbudowane zgodnie z zaleceniami normy ISO 17445, składa się ze:

- zbiornika o pojemności 80 l do przygotowania i magazynowania wody odtlenionej o zawartości tlenu poniżej 0,01 mg/l (10 µg/l) wyposażonego w grzałki elektryczne zapewniające utrzymanie zadanej temperatury wody w zakresie (40–80)°C z dokładnością do $\pm 1^\circ\text{C}$,
- pętli badawczej (zamkniętego obiegu wykonanego z rur, łączników i zaworów ze stali odpornej na korozję, obejmującego badaną próbkę – min. 20 m rury wielowarstwowej),
- zamkniętej komory powietrznej zdolnej do pomieszczenia 20 m rury z tworzywa i utrzymania zadanej temperatury powietrza w zakresie (40–80)°C z dokładnością do $\pm 1^\circ\text{C}$,
- tlenomierza zdadnego do pracy w granicach (20–80 $\pm 0,5$)°C, o zakresie pomiarowym od 1 µg/l do 1 mg/l, włączonego w system rejestracji wyników,
- pompy cyrkulacyjnej ze stali odpornej na korozję, o zmiennej wydajności od 0,15 l/min do 1,5 l/min,
- przepływomierza o zakresie (0,15–1,0) l/min i dokładności $\pm 0,05$ l/min, włączonego w system rejestracji wyników,
- czujników temperatury do wody i powietrza, włączonych w system regulacji i rejestracji temperatury, przepływu wody i stężenia tlenu w wodzie,
- układu automatycznej regulacji temperatur i rejestracji wyników.

Ważnym elementem stanowiska jest tlenomierz. W tym przypadku zastosowano przyrząd Oxy Guard Hygenic o dwóch zakresach pomiarowych: (0–100) $\mu\text{g/l}$ i (0–1000) $\mu\text{g/l}$, który mierzy zawartość tlenu z dokładnością $\pm 2\%$ zakresu pomiarowego. Jak większość tlenomierzy, pracuje on prawidłowo do temperatury nie wyższej niż 40°C , dlatego przy badaniach w 80°C konieczne jest chłodzenie wody przed sondą pomiarową.

Poniżej przedstawiono schemat obiegu wody w stanowisku pomiarowym (rys. 1).



Rys. 1. Schemat obiegu wody w stanowisku pomiarowym
Fig. 1. Scheme of water circulation in measuring position

Wstępne próby wykazały prawidłową pracę zbudowanego stanowiska: możliwość odtlenienia wody w całym obiegu poniżej $10 \mu\text{g/l}$, utrzymanie stabilnej temperatury wody w badanej rurze i powietrza wokół tej rury oraz stabilnego przepływu wody przez rurę. Odtlenianie wody przeprowadzano przepuszczając czysty azot od dołu do góry zbiornika z wodą.

Po opracowaniu metodyki prowadzenia pomiarów szybkości przenikania tlenu do wody wewnątrz rur wielowarstwowych zbadano różne rodzaje rur stosowanych w Polsce do budowy instalacji ogrzewczych podłogowych i grzejnikowych.

W normie ISO 17445 opisano dwie równoważne metody wykonania pomiarów:

- statyczną, zgodnie z którą woda jest przetrzymywana bez przepływu w badanej rurze przez kilka godzin, a szybkość przenikania tlenu oblicza się na podstawie różnicy stężeń tlenu na końcu i na początku próby,
- dynamiczną, gdzie woda krąży w obiegu zbiornik–badana rura przez kilka godzin, a szybkość przenikania tlenu jest obliczana na podstawie wzrostu stężenia tlenu w określonym czasie.

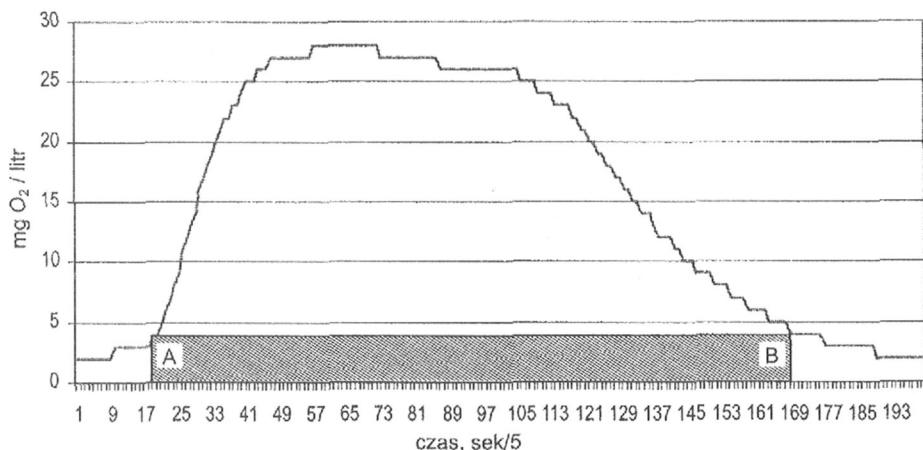
Wstępne próby wykonane w zbudowanym stanowisku wykazały, że w przypadku rur o ściankach przepuszczających tlen z szybkością poniżej $0,5 \text{ mg/dm}^3$ na dobę (w tej kategorii mieszczą się wszystkie rury nadające się do instalacji ogrzewczych), znacznie dokładniejszą metodą pomiarową jest metoda statyczna. W tej metodzie stężenie tlenu wzrasta w ciągu kilku godzin o kilkadziesiąt mikrogramów na litr wody i dlatego błąd przyrządu ($\pm 2 \mu\text{g/l}$) nie jest tak znaczący, jak w metodzie dynamicznej, w której wzrost stężenia tlenu jest znacznie mniejszy, zaledwie kilka mikrogramów na litr wody w podobnym czasie. Wynika to z faktu, że w tym drugim przypadku tlen przenika do całej ilości wody

w obiegu (łącznie ze zbiornikiem to min. ok. 60 l). Przedłużenie czasu próby nie zmienia tej sytuacji, gdyż tlen „ucieka” z wody do wypełnionej azotem przestrzeni nad wodą w zbiorniku.

Badania, których wyniki podano w tym artykule, wykonano metodą statyczną.

Czas stagnacji, czyli czas, w którym tlen przenikał do stojącej w rurze wody, był ustalany po wstępnych próbach i dobierany tak, aby końcowe stężenie tlenu mieściło się w dokładniejszym zakresie pomiarowym tlenomierza (od 0 mg/l do 0,1 mg/l). Dzięki temu różnica ciśnień cząstkowych tlenu pomiędzy atmosferą a wodą w rurze była we wszystkich próbach podobna.

Na rysunku 2 pokazano przebieg zmian stężenia tlenu w funkcji czasu w wodzie wypływającej z badanej rury po próbie statycznej. Poza tlenem rejestrowana jest też szybkość przepływu wody, co pozwala określić ilość wody, w której mierzony jest wzrost stężenia tlenu. Całkowitą ilość tlenu, która przeniknęła do wody, obrazuje pole pod krzywą pomiędzy punktami A i B (bez pola wyróżnionego kolorem szarym, które odpowiada ilości tlenu w wodzie przed próbą).



Rys. 1. Zmiana stężenia tlenu, w g/m^3 , w wodzie wypływającej z rury wielowarstwowej PB/EVOH po stagnacji w temperaturze $80^\circ C$

Fig. 1. Change of oxygen concentration in (g/m^3) in water flowing out the multilayer PB/EVOH pipe after stagnation at $80^\circ C$

5. Badania rur w zbudowanym stanowisku

Po opracowaniu metody pomiaru szybkości przenikania tlenu dostosowanej do zbudowanego stanowiska wykonano badania szeregu opisanych wcześniej rur wielowarstwowych z tworzyw sztucznych. Badania prowadzono w temperaturach $40^\circ C$ i $80^\circ C$, czyli sprawdzano ich przydatność do pracy w instalacjach ogrzewczych podłogowych i grzejnikowych. Wszystkie badane rury są zalecane przez producentów do stosowania w instalacjach ogrzewczych podłogowych i grzejnikowych. Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1. Wyniki pomiarów szybkości przenikania tlenu dla różnych typów rur wielowarstwowych
 Table 1. Results of tests of the rate of oxygen permeability for different types of multilayer pipes

Temperatura próby, °C	Jednostka	A	B	C	D	E	F	G
40	mg/dm ² d	0,083	–	0,087	0,073	0,567	8,90	0,008
	mg/dm ³ d	0,034	–	0,038	0,033	0,219	4,24	0,003
80	mg/dm ² d	1,081	1,052	0,410	1,072	3,357	31,35	0,053
	mg/dm ³ d	0,443	0,320	0,179	0,485	1,296	14,93	0,023

A – rura z PE-X z wewnętrzną warstwą barierową EVOH (PE-X/EVOH/PE-X)
 B – rura z PE-X z zewnętrzną warstwą barierową EVOH (PE-X/EVOH)
 C – rura z PE-RT z zewnętrzną warstwą barierową EVOH (PE-RT/EVOH)
 D – rura z PB z zewnętrzną warstwą barierową EVOH (PB/EVOH)
 E – rura z PP z ciągłą warstwą aluminium łączoną „na zakładkę” (PP/Al/PP)
 F – rura z PP z perforowaną warstwą aluminium (PP/ Al/PP)
 G – rura z PE-X z ciągłą, zgrzewaną warstwą aluminium (PE-X/Al/PE-X)

Zgodnie z wymaganiami PN-EN ISO 15875 szybkość przenikania tlenu do odtlenionej wody płynącej wewnątrz tych rur nie powinna przekraczać 0,32 mg/dm²d w 40°C i 0,36 mg/dm²d w 80°C. Badania wykonane zgodnie z ISO 17445, przedstawione w tabelicy 1, wykazały, że:

- rury z warstwą barierową EVOH i ciągłą zgrzewaną warstwą aluminium spełniają wymagania dla instalacji podłogowych (praca w temperaturze 40°C),
- rury z perforowaną i ciągłą, ale połączoną „na zakładkę” warstwą aluminium nie spełniają wymagań stawianych instalacjom podłogowym i grzejnikowym,
- w temperaturze 80°C warstwa barierowa EVOH w trzech przypadkach (rury z PE-X i PB) nie chroni dostatecznie przed przenikaniem tlenu, a w przypadku rury z PE-RT przekroczenie dopuszczalnej wartości jest niewielkie.

Podobne wyniki otrzymano w MPA (Urzędzie Badań Materiałowych Nadrenii-Westfalii) w badaniach rur z PEX z warstwą barierową z PVDC [5]:

- w 40°C szybkość przenikania tlenu wynosiła 0,244 mg/dm²d,
- w 80°C szybkość przenikania tlenu wynosiła 4,76 mg/dm²d.

Badania te wykonano metodą przepływową, mierząc stężenie tlenu na początku i na końcu rury o długości 25 m.

6. Badania korozyjne

Badania polegały na umieszczeniu płytek ze stali niestopowej S235 JR w wodzie o temperaturze 80°C cyrkulującej rurami wielowarstwowymi i wyznaczeniu szybkości korozji stali na podstawie ubytku masy płytek po 10-dniowej próbie. Celem przeprowadzenia takich badań było skonfrontowanie wyników pomiarów szybkości przenikania tlenu z efektem korozyjnym spowodowanym obecnością tlenu w wodzie. Warunki badań korozyjnych były ostrzejsze niż w instalacjach ogrzewczych: tlen wnikał do wody przy

przepływie przez odcinek rury o długości 20 m działa korozyjnie na 300 cm² powierzchni płytek stalowych. Do badań użyto wody o dużej korozyjności, zawierającej: 75 mg/l Cl⁻, 28,8 mg/l SO₄²⁻; twardość ogólna: 0,2 mmol/l; zasadowość ogólna: 0,4 mmol/l; odczyn pH – 7,5.

Wyniki badań korozyjnych przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2. Zestawienie wyników badań szybkości korozji stali i szybkości dyfuzji tlenu
Table 2. The results of corrosion rate tests for steel and the rate of oxygen diffusion

Rura wielowarstwowa (RW)	Szybkość korozji		Szybkość dyfuzji tlenu	Wzrost stężenia tlenu przy przepływie przez RW
	mg/cm ² godz.	mm/rok	mg/dm ² d	mg/dm ³
PE-RT/EVOH	0,00135	0,0151	0,410	0,001
PEX/EVOH/PEX	0,00157	0,0176	1,081	0,003
PP/Al perf./PP	0,00678	0,0757	30,62	0,10

Pomimo tego, że żadna z dwóch rur z warstwą barierową EVOH nie spełniała kryterium normy PN-EN ISO 15875 (choć rura PE-RT/ EVOH jest bliska spełnienia tego wymagania), szybkość korozji stali w wodzie, która przepłynęła tymi rurami, była mała nawet w przypadku blisko 3-krotnego przekroczenia wymagań normy.

Nie ulega wątpliwości, że rura z perforowaną warstwą aluminium nie powinna być stosowana w instalacjach ogrzewczych, gdyż ryzyko korozji stali jest w jej przypadku duże. Nawet zastosowanie inhibitora korozji stali może nie przynieść w tym przypadku spodziewanego efektu ochronnego.

Nieco zaskakująca jest natomiast mała różnica szybkości korozji stali w przypadku rur PE-RT/EVOH i PEX/ EVOH/PEX. Być może wynika to z dość krótkiego czasu badań.

7. Wnioski

Zabezpieczenie rur z tworzyw sztucznych przed dyfuzją tlenu przez ich ścianki jest istotnym warunkiem zastosowania tych rur w instalacjach ogrzewczych. Zbudowane w ramach projektu badawczego celowego nr R04012 01 stanowisko badawcze umożliwi wykonywanie badań skuteczności bariery tlenowej rur wielowarstwowych zgodnie z normą ISO 17455.

Badania wykonane w ramach tego projektu wykazały, że duża część rur stosowanych w instalacjach ogrzewczych grzejnikowych nie spełnia ważnego ze względu na trwałość instalacji wymagania PN-EN ISO 15875, aby szybkość przenikania tlenu w 80°C nie przekraczała 0,36 mg/dm²d.

Zbadano także wpływ niezbędnych w instalacjach ogrzewczych typowych łączników z tworzyw sztucznych, które nie są zabezpieczone warstwą barierową przed przenikaniem tlenu. Badania wykazały, że ich udział w bilansie przenikającego tlenu jest niewielki;

w temperaturze 40°C ten udział można pominąć, a w temperaturze 80°C ujawniają się znaczne różnice pomiędzy łącznikami z różnych materiałów:

- polifenylosulfon PPSU przepuszcza umiarkowaną, niegroźną dla trwałości instalacji ilość tlenu,
- łączniki z polipropylenu PP wprowadzają do instalacji znaczącą ilość tlenu, co musi być uwzględnione w ogólnym bilansie tlenu przenikającego do instalacji przez rury i łączniki.

Bibliografia

- [1] DIN 4726 Rohrleitungen aus Kunststoffen für Warmwasser-Fußbodenheizungen – Allgemeine Anforderungen
- [2] PN-EN ISO 15875-2 Systemy przewodów rurowych z tworzyw sztucznych do instalacji wody ciepłej i zimnej. Usieciowany polietylen (PE-X). Część 2: Rury
- [3] EVAL Company of America Technical Bulletin nr 110
- [4] ISO 17445 Plastics piping systems – Multilayer pipes – Determination of the oxygen permeability of the barrier pipe
- [5] Sprawozdanie MPA NRW nr 33 0982 1 88-11 z 8.12.1989

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2006–2008 jako projekt badawczy rozwojowy nr R04012 01.

MEASUREMENT OF OXYGEN PERMEABILITY RATE THROUGH THERMOPLASTIC PIPES WALLS

Summary

Thermoplastic pipe may be used in the heating systems only if it is produced with additional layer which forms oxygen barrier, protecting against oxygen diffusion and hence, against corrosion of steel. The paper describes the structure of new test stand and the test method for measuring the rate of permeability of oxygen through the wall of multilayer pipes at all temperatures occurring in heating systems. Results of tests show that in Poland a big part of thermoplastic pipes used in heating systems is not properly protected against oxygen diffusion.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 II 2009