

engagiert wirtschaftlich kompetent sicher

EWKS

Der Partner für Ihr Wasser



WASSERHANDBUCH



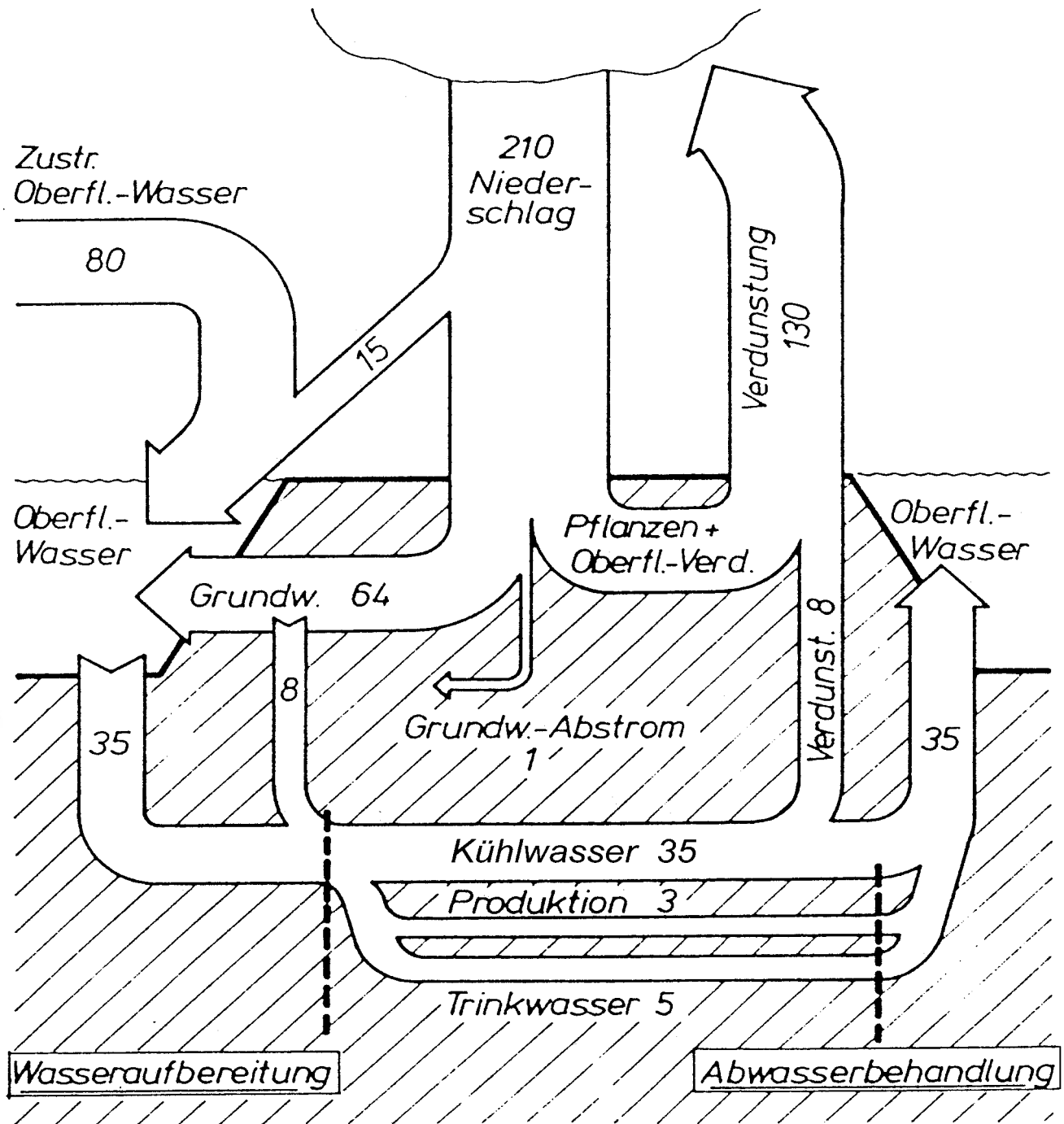
Inhaltsverzeichnis

1. Allgemeine Grundlagen	4
1.1 Wasserkreislauf in der Bundesrepublik Deutschland (Jahresmittel)	4
1.2 Eigenschaften des Wassers	5
1.3 Wasserinhaltsstoffe.....	6
1.4 Physikalische Eigenschaften des reinen Wassers	7
2. Wasseraufbereitungsverfahren	8
2.1 Vorbehandlungsverfahren	9
• Enteisenung	9
• Entmanganung.....	9
• Filtration	9
• Entkeimung	9
• Sonstige Maßnahmen.....	9
3. Äußere Aufbereitung	10
3.1 Ionenaustauschverfahren	10
3.1.1 "Enthärtung" durch Natriumionenaustausch mit einem stark sauren Ionenaustauscher in der Na-Form.	12
3.1.2 Kationenaustausch mit einem stark sauren Ionenaustauscher in der H-Form.....	12
3.1.3 Kationenaustausch mit einem schwach sauren Ionenaustauscher in der H-Form	12
3.1.4 Anionenaustausch mit einem stark basischen Ionenaustauscher in der OH-Form	12
3.1.5 Anionenaustausch mit einem schwach basischen Ionenaustauscher	12
3.2 Ionenaustauscher-Anlagen.....	13
3.3 Steuerungsarten von Ionenaustauscheranlagen am Beispiel der Enthärtung	14
3.3.1 Zeitsteuerung	14
3.3.2 Wasserzählergesteuerte Enthärtungsanlagen.....	14
3.3.3 Wassermengengesteuerte Enthärtungsanlagen mit Qualitätsüberwachung bzw. Qualitätsgesteuerte Enthärtungsanlagen mit Mengenüberwachung	15
3.4 Umkehrosmoseverfahren	15
3.5 Umkehrosmose und Enthärtungsanlage	18
4. Innere Wasseraufbereitung und Korrekturbehandlung	19
4.1 Mineralische Ablagerungen in wasserführenden Systemen	19
4.1.1 Kohlensäuregleichgewicht	20
4.1.2 Stabilisierung und Threshold-Aufbereitung.....	21
4.1.3 Threshold - Inhibitoren	22
4.2 Korrosionsschutz in wasserführenden Systemen.....	23
4.2.1 Passivierung.....	23
4.2.2 Stahlkorrosion	24
4.2.3 Siderit-Mechanismus.....	25

4.3 Inhibierung der Stahlkorrosion	26
4.3.1 Zink-haltige Inhibitoren.....	27
4.3.2 Phosphat-Inhibitoren.....	28
4.3.3 Molybdathaltige Inhibitoren	28
4.3.4 Amine und Alkylammoniumverbindungen.....	28
4.4 Inhibierung von Kupferlegierungen.....	29
4.5 Korrosionsschutz in geschlossenen Systemen.....	30
4.5.1 Produktlinien für geschlossene Systeme.....	31
4.6 Speisewasseraufbereitung für Dampferzeuger.....	32
4.7 Korrekturbehandlung für Dampferzeuger.....	34
4.8 Kondensatbehandlung	35
4.9 Speisewasser für Raumklima-Wäscher.....	36
4.10 Mikrobiologische Kontrolle	38
4.10.1 Hygienische Forderungen.....	38
4.10.2 Mikrobiologische Ablagerungen.....	39
4.10.3 Physikalische Entkeimungsverfahren	40
4.10.4 Chemische Entkeimungsverfahren	40
4.10.5 Oxidierende Biozide	41
4.10.6 Nicht-oxidierende Biozide	41
5. Abwasserbehandlung	43
5.1 Korrekturbehandlungen.....	44
5.2 Reinigungsoperationen.....	45
5.2.1 Fällung.....	45
5.2.2 Entgiftung	45
5.2.3 Biochemischer Abbau	45
5.2.4 Flockung, Sedimentation, Flotation.....	46
5.2.5 Adsorption und Ionenaustausch	46
5.2.6 Thermische Trennverfahren.....	47
5.3 Weiterverarbeitung und Entsorgung	47
6. Ein Unternehmen zeigt Leistung.....	49

1. Allgemeine Grundlagen

1.1 Wasserkreislauf in der Bundesrepublik Deutschland (Jahresmittel)



Die Zahlenangaben beziehen sich auf $\text{Mrd. m}^3/\text{Jahr}$. Das gesamte Wasserangebot beträgt ca. 290 $\text{Mrd. m}^3/\text{Jahr}$, wovon 210 $\text{Mrd. m}^3/\text{Jahr}$ als Niederschlag anfallen und ca. 80 $\text{Mrd. m}^3/\text{Jahr}$ über Oberflächenwasser zugeführt werden.

Von der Niederschlagsmenge fließen 15 Mrd. m^3 sofort als Oberflächenwasser ab. 64 Mrd. m^3 füllen zunächst das Grundwasserreservoir auf, während 1 Mrd. m^3 über den Grundwasser-

strom in tieferen Schichten versickert. Der weitaus größte Teil des natürlichen Wasserangebots mit 130 Mrd. m³/Jahr verdunstet von Pflanzen oder Erd- und Wasseroberflächen.

Der derzeitige Bedarf für die gesamte Wasserversorgung ist mit ca. 43 Mrd. m³ während der letzten Jahre in etwa konstant geblieben. Davon werden ca. 35 Mrd. m³ aus Oberflächenwasser und 8 Mrd. m³ dem Grundwasserreservoir entnommen. Der größte Teil dient als Kühlwasser, wovon 75% in der Elektrizitätswirtschaft und 25% in Industriebetrieben verwendet werden. Davon verdunsten 8 Mrd. m³, während 27 Mrd. m³ dem Oberflächenwasser zugeführt werden.

3 Mrd. m³ werden in der Industrie als Prozesswasser verwendet. 5 Mrd. m³ werden von den öffentlichen Versorgungsunternehmen als Trinkwasser bereitgestellt, wovon sich 70% aus Grundwasser und 30% aus Oberflächenwasser rekrutieren. Vor der Abgabe in öffentliche Gewässer muss dieses Wasser auf den jeweils erforderlichen Reinheitsgrad gebracht werden.

1.2 Eigenschaften des Wassers

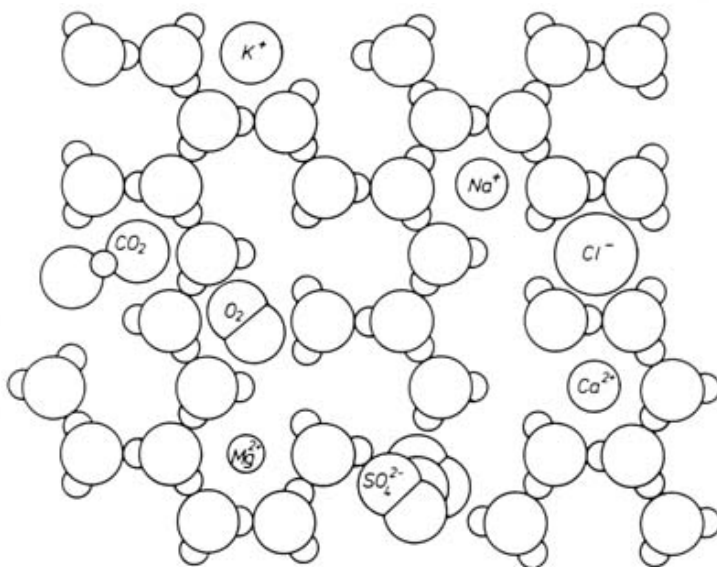
Die überragende Bedeutung des Wassers für das Leben auf der Erde, aber auch für die Verwendung als Brauch- und Betriebswasser liegt in seinen Eigenschaften begründet.

Trotz des geringen Molekulargewichtes (MG H₂O = 18) ist Wasser in seinem breiten Bereich auf relativ hohem Temperaturniveau flüssig. Ursache hierfür ist die besondere Struktur des Wassers.

Das Wassermolekül H₂O ist gewinkelt und aufgrund der elektropositiven Wasserstoffatome und des elektronegativen Sauerstoffatoms polar. Dies führt zu einer elektrostatischen Anziehung zwischen einzelnen Molekülen und zur Bildung von kettenförmigen Aggregaten.

Infolge dieser Anordnung entstehen Hohlräume, umgeben von elektrischen Ladungen (Löchermodell). Diese sind für das außerordentliche gute Lösevermögen des Wassers, v.a. für eine große Zahl von Salzen verantwortlich, wobei die Salze in positiv und negativ geladene Teilchen, die Ionen, dissoziieren.

Eine schematische Darstellung einer wässrigen Lösung von Mineralsalzen und Gasen zeigt die folgende Abbildung:



Auch die hohe Schmelz- und Verdampfungswärme und das gute Wärmespeichervermögen sind auf die Struktur des Wassers zurückzuführen.

Diese Eigenschaften sorgen nicht nur für seine regulative Wirkung auf das natürliche Klima, sondern begründen auch seine Eignung für eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen als Betriebswasser.

1.3 Wasserinhaltsstoffe

Reines Wasser ist eine Laboratoriumskuriosität. Natürliche Wässer sind niemals rein, sondern enthalten eine Reihe von echt gelösten oder dispergierten Stoffen, deren wichtigste in folgender Tabelle zusammengefasst sind:

KATIONEN

Natrium	Na^+
Kalium	K^+
Ammonium	NH_4^+
Magnesium	Mg^{2+}
Calcium	Ca^{2+}
Strontium	Sr^{2+}
Barium	Ba^{2+}
Aluminium	Al^{3+}
Eisen	$\text{Fe}^{2+/3+}$
Mangan	Mn^{2+}
Kupfer	Cu^{2+}
Zink	Zn^{2+}
Blei	Pb^{2+}

ANIONEN

Hydrogencarbonat	HCO_3^-
Karbonat	CO_3^{2-}
Silikat	SiO_3^{2-}
Nitrit	NO_2^-
Nitrat	NO_3^-
Phosphat	PO_4^{3-}
Sulfat	SO_4^{2-}
Sulfid	S^{2-}
Fluorid	F^-
Chlorid	Cl^-

GELÖSTE GASE

Sauerstoff	O_2
Stickstoff	N_2
Kohlensäure	CO_2

ANORGANISCHE UND ORGANISCHE TRÜBSTOFFE

GELÖSTE ORGANISCHE STOFFE

MIKROORGANISMEN

Wasserarten werden nach ihrem Mineralsalzgehalt klassifiziert. Dabei wird folgende Zuordnung getroffen:

Süßwasser	bis 1 g/kg Wasser
salzhaltiges Wasser	1 - 25 g/kg Wasser
Meerwasser, meerwasserähnliches Wasser	25 - 50 g/kg Wasser
Salzwasser	über 50 g/kg Wasser

Die wichtigsten Quellen für die Trink-, Brauch- und Betriebswasserversorgung sind Grundwasser, Oberflächenwasser oder Uferfiltrate, die aus Süßwasser bestehen.

Manche leicht salzhaltigen Brunnen- oder Quellwasser werden als bevorzugtes Trinkwasser genutzt (Mineralwasser).

In Gebieten mit einem Mangel an natürlichen Süßwasservorkommen wird auch Meerwasser als Betriebswasser genutzt oder für die Verwendung als Trink- und Brauchwasser zu Süßwasser aufbereitet.

Salzwasser fällt oftmals im Zusammenhang mit der Förderung von Kohle, Erzen oder Erdöl aus großen Tiefen an und ist für die Wasserversorgung nicht nutzbar. Eine Aufbereitung von gefördertem Salzwasser kann erforderlich sein, um ein störungsfreies Verpressen zu ermöglichen.

1.4 Physikalische Eigenschaften des reinen Wassers

Temperatur °C	Dichte g/cm ³	Dampfdruck bar	Viskosität cP	Verdampfungsenthalpie kJ/kg
0 Eis	0,917	0,006107	---	2834,0
0 fl.	0,999868	0,006107	1,792	2500,5
20	0,998234	0,02337	1,004	2465,1
40	0,992247	0,07374	0,653	2406,2
60	0,983226	0,1992	0,466	2357,9
80	0,97153	0,4736	0,355	2307,8
100	0,9584	1,0132	0,282	2255,5
200	0,8645	15,551	0,139	1941,9

Schmelzenthalpie	(0°C)	332,2 kJ/kg
Spezifische Wärme	(20°C)	4,180 kJ/kg/°C
Dielektrizitätskonstante	(20°C)	80,18
Wärmeleitfähigkeit	(20°C)	5,97 mJ·sec ⁻¹ ·cm ⁻¹ ·°C ⁻¹
Kompressibilität α	(20°C)	4,58 10 ⁻⁵ bar ⁻¹
Ionenprodukt	(20°C)	10 ^{-14,167}
Standardbildungsenthalpie	H° (25°C,g)	241,8 kJ/mol
	(25°C,fl)	285,9 kJ/mol
Umrechnungen:	1kg Wasser =	55,525 Mol
	1kJ =	0,23901 kcal
	1 bar =	10 ⁵ Nm ⁻² = 10 ⁵ Pa
molare Gefrierpunktserniedrigung	Eo	1,858 °C/mol
molare Gefrierpunktserhöhung	Eo	0,521 °C/mol

2. Wasseraufbereitungsverfahren

Unter dem Begriff der „Wasseraufbereitung“ wird allgemein jede chemische oder physikalisch-chemische Behandlung eines Wassers zu einem bestimmten Zweck verstanden. Der Verwendungszweck ist stets mit spezifischen Qualitätsanforderungen verbunden. Wasseraufbereitung beinhaltet also sowohl einen Entzug bestimmter Wasserinhaltsstoffe, als auch das Hinzufügen bestimmter Additive.

Zweckmäßig ist eine Einteilung von Wasseraufbereitungsmaßnahmen unter dem Gesichtspunkt nacheinander ablaufender Verfahrensschritte, auch wenn eine scharfe Trennung nicht immer möglich ist.

Die wichtigsten Wasseraufbereitungsverfahren:

a) VORBEHANDLUNG

Enteisung

Entmanganung

Nitratentfernung, Entfluoridierung

Filtration

Entkeimung

Entsäuerung

b) ÄUSSERE AUFBEREITUNG

Enthärtung

Entkarbonisierung

Entmineralisierung

Entgasung

c) INNERE AUFBEREITUNG UND KORREKTURBEHANDLUNG

pH-Wert-Korrektur

Dosierung von Ablagerungs- und Korrosionsinhibitoren, Netzmitteln

Dosierung von Sauerstoffbindemitteln

Kontrolle des Keimwachstums

In-Betrieb-Reinigungsoperationen

d) ABWASSERBEHANDLUNG

Neutralisation

Fällung, Flockung

Chemische, mechanische und thermische Reinigungsoperationen

2.1 Vorbehandlungsverfahren

Wasseraufbereitung beginnt nach der Entnahme des Rohwassers aus Brunnen oder Oberflächenvorkommen. Die anschließenden Verfahrensschritte lassen sich unter dem Stichwort „Wasservorbehandlung“ zusammenfassen.

Das Ziel der Vorbehandlung ist die Bereitstellung eines Wassers mit einer für den jeweiligen Verwendungszweck ausreichenden Reinheit. In den meisten Fällen entsprechen die Reinheitsanforderungen der in DIN 2000 und DIN 2001 festgelegten Trinkwasserqualität. Die wichtigsten Reinigungsoperationen seien in Kürze zusammengefasst:

• Enteisenung

Eisenionen sind in vielen Brunnenwassern in Konzentrationen enthalten, die den Geschmack des Wassers beeinträchtigen, störende Braunfärbung verursachen, zur Trübung beitragen und zur Verockerung von wasserführenden Systemen führen können. Die Entfernung des Eisens erfolgt mechanisch durch Flockung und Sedimentation oder Filtration nach vorheriger Oxidation des 2-wertigen Eisens zu 3-wertigem. Gebräuchliche Oxidationsmittel sind Sauerstoff (Luft), Ozon, Chlor und Permanganat. Ein oftmals durchaus erwünschter Nebeneffekt bei der Enteisenung ist die Entfernung von beträchtlichen Mengen an gelösten organischen Verunreinigungen.

• Entmanganung

Manganionen kommen häufig in Begleitung von erhöhten Eisengehalten vor. Durch erhöhte Mangangehalte verursachte Störungen ähneln denen durch Eisengehalte hervorgerufenen. Die Reinigungsmaßnahmen sind ebenfalls ähnlich.

• Filtration

Ein wesentliches Qualitätsmerkmal ist die Klarheit eines Wassers. Vorhandene Trübstoffe und Kolloid-dispers gelöste Stoffe können durch Filtration entfernt werden. Art und Teilchengrößenverteilung der Trübstoffe bestimmen die Auslegung und das Filtermaterial.

• Entkeimung

Trinkwasser muss keimarm und frei von Krankheitserregern sein. Übliche Maßnahmen zur Entkeimung sind die Behandlung des Wassers mit Ozon, Chlordioxid, Chlorgas oder Chlorabspaltenden Chemikalien, sowie UV-Bestrahlung als physikalisches Aufbereitungsverfahren. Diese Verfahren sind gemäß Trinkwasseraufbereitung zugelassen. Welches Verfahren gewählt wird, hängt u.a. von der Wasserqualität, der Menge und weiteren Aufbereitungsmaßnahmen ab.

• Sonstige Maßnahmen

In einzelnen Rohwassern können vorgegebene Grenzwerte gesundheitsschädlicher Wasserinhaltsstoffe überschritten sein. Beispiele sind Fluorid F^- oder Nitrat NO_3^- . Für die Lösung derartiger Problemstellungen sind Verfahren auf der Basis adsorptiver Filtration oder selektiven Ionenaustausches entwickelt worden. Eine Nitratreduzierung wird in neuerer Zeit auch durch biologisch arbeitende Verfahren erreicht.

3. Äußere Aufbereitung

"Reines" Wasser, wie es von den kommunalen Wasserversorgungsunternehmen angeboten, oder bei Eigenversorgung aus geeigneten Wasservorbehandlungsanlagen erhalten wird, ist, wie vorstehend dargelegt, eine wässrige Lösung von verschiedenen Salzen und Gasen. Viele dieser Wasserinhaltsstoffe wirken bei bestimmten Verwendungszwecken störend und müssen entfernt werden.

Mit "äußerer Aufbereitung" sind Verfahren bezeichnet, die zur Bereitstellung eines Wassers mit besonderen Güteanforderungen oder für einen wirtschaftlichen und richtlinien-gemäßen Betrieb unterschiedlichster Anlagen geeignet sind. Dabei werden die Konzentrationen gelöster Wasserinhaltsstoffe verändert.

Zu diesen Aufbereitungsmaßnahmen gehören:

- Trinkwasser mit besonderen Güteanforderungen (Getränkeindustrie, Brauereien)
- Wasser für Reinigungs- und Spülvorgänge
- Speisewasser für Dampf- und Heißwassererzeuger
- Speisewasser für Kühlkreisläufe und Klimawäscher
- Reinstwasser zur Produktion in unterschiedlichen Industriezweigen

Diese Aufzählung enthält die wichtigsten Anwendungsbereiche, ist aber bei weitem nicht vollständig.

Die Aufbereitungsverfahren für die unterschiedlichen Anwendungsbereiche sind weitgehend gleich. Von Bedeutung für die Auslegung von Behältern, Reaktoren, Filtermaterialien, Leitungen und Armaturen ist, ob für das aufbereitete Wasser Trinkwasserqualität gefordert ist.

3.1 Ionenaustauschverfahren

Die wichtigsten Verfahren zur äußeren Wasseraufbereitung sind Ionenaustauschverfahren. Vorwiegend kommen dabei synthetische, organische Ionenaustauscher mit einer Matrix aus Polystyrol oder Polyacrylat und funktionellen Säure- oder Basegruppen zur Anwendung. Die funktionellen Gruppen sind Sulfonsäure -SO₃H, Carboxyl-COOH, quartäres Ammoniumhydroxid - NR₃OH oder tertiäres Amin - NR₂.

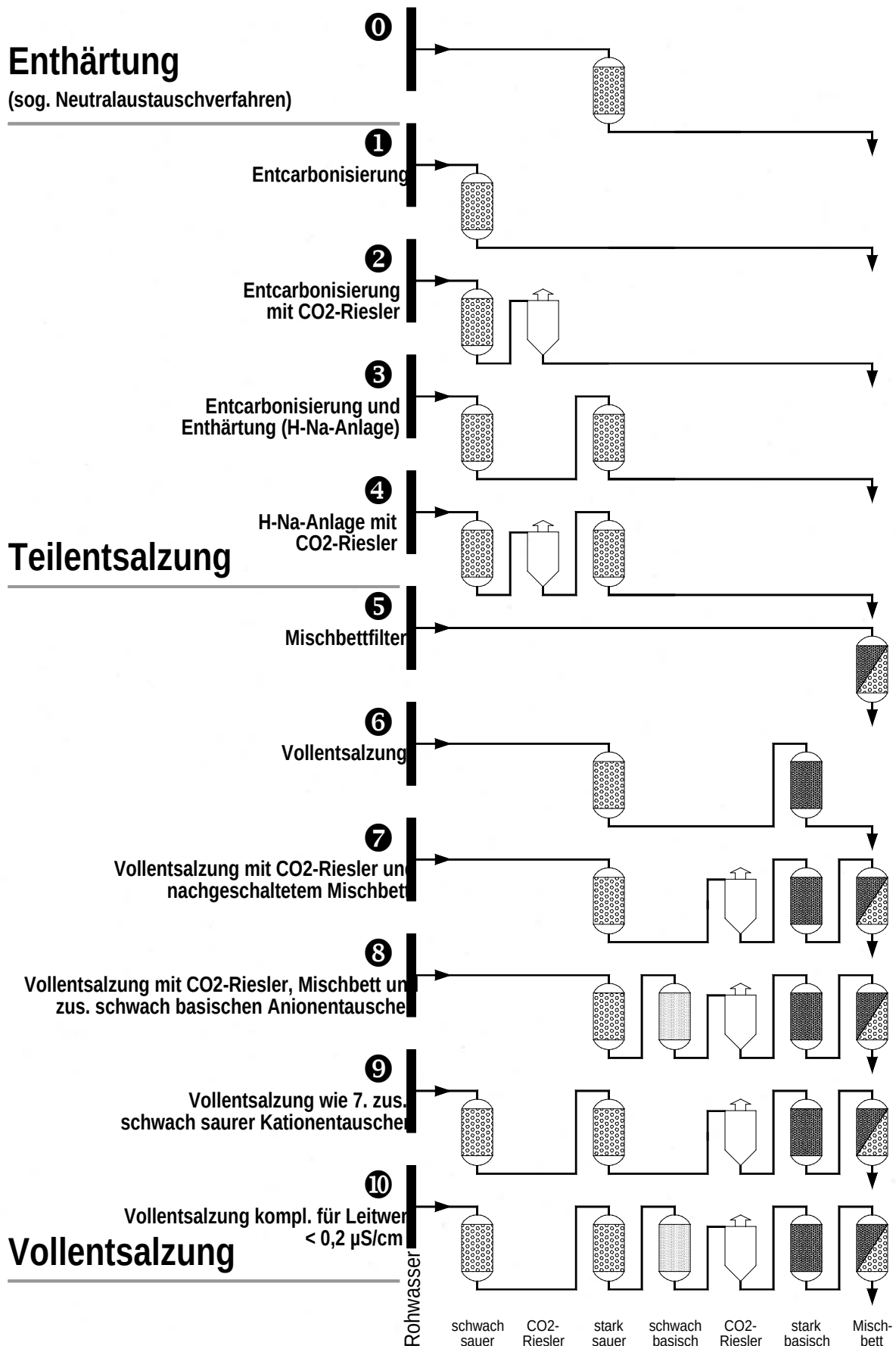
An diesen Gruppen finden die grundlegenden Ionenaustauschreaktionen statt, die im folgenden beispielhaft dargestellt werden:

Enthärtung

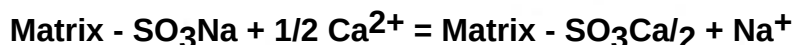
(sog. Neutralaustauschverfahren)

Teilentsalzung

Vollentsalzung



3.1.1 "Enthärtung" durch Natriumionenaustausch mit einem stark sauren Ionenaustauscher in der Na-Form.



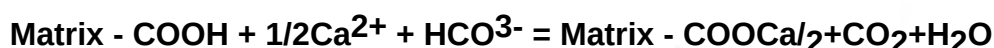
Bei diesem Vorgang werden sämtliche im Wasser enthaltenen Kationen gegen Natriumionen ausgetauscht, während Anionen am Austauschvorgang nicht teilnehmen. Der Gesamtsalzgehalt und der pH-Wert bleiben daher praktisch unverändert. Nach Erschöpfung der Austauschkapazität des Harzes muss eine Regeneration erfolgen, wobei die Austauschreaktion durch Spülung mit einer Kochsalzlösung umgekehrt wird.

3.1.2 Kationenaustausch mit einem stark sauren Ionenaustauscher in der H-Form



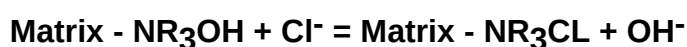
Hierbei werden sämtliche Kationen gegen Hydroniumionen H_3O^+ ausgetauscht, während die Konzentrationen der Anionen unverändert bleiben. Aus Chloriden, Sulfaten, Nitraten etc. werden folglich Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure etc.. Die Regeneration erfolgt mit starken Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure.

3.1.3 Kationenaustausch mit einem schwach sauren Ionenaustauscher in der H-Form



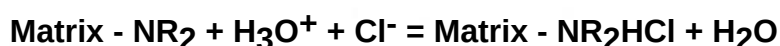
Der Austauschvorgang läuft prinzipiell wie unter b) beschrieben ab, jedoch können schwach saure Ionenaustauscher keine starken Säuren produzieren. Der Kationenaustausch läuft daher nur in Gegenwart von Basen ab. Das Hydrogencarbonat HCO_3^- ist eine Base, aus der die (schwache) Kohlensäure entsteht. Der Austauschvorgang mit Kationen in natürlichen Wässern läuft daher nur im Äquivalent zu der vorhandenen Hydrogencarbonatkonzentration ab. Gleichzeitig wird eine "Entkarbonisierung" erreicht. Die Regeneration erfolgt mit Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure), ist aber prinzipiell auch mit schwachen Säuren (z.B. Kohlensäure) möglich. Der erforderliche Regeneriermittelüberschuss ist erheblich geringer, als bei stark sauren Ionenaustauschern.

3.1.4 Anionenaustausch mit einem stark basischen Ionenaustauscher in der OH-Form



Bei diesem Vorgang werden sämtliche im Wasser enthaltenen Anionen gegen Hydroxidionen OH^- ausgetauscht, während Kationen am Austauschvorgang nicht teilnehmen. Aus den Natrium-, Kalium-, Calciumsalzen etc. werden folglich die entsprechenden Laugen. Werden Säuren diesem Austauschvorgang unterzogen, so entsteht entmineralisiertes Wasser. Die Regeneration erfolgt mit starken Basen, wie Natronlauge.

3.1.5 Anionenaustausch mit einem schwach basischen Ionenaustauscher



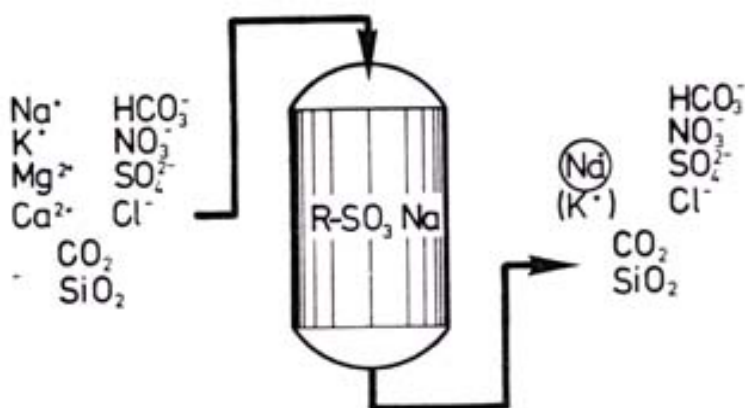
Ein schwach basischer Ionenaustauscher kann keine starken Basen produzieren, folglich läuft ein zu d) analoger Ionenaustausch nur in Gegenwart von Säuren ab, so dass entstehende OH^- neutralisiert werden. Die Anionen schwacher Säuren (die selbst basisch wirken, z.B. Hydrogencarbonat HCO_3^- , Silikat SiO_3^{2-}) werden nicht ausgetauscht. Die Regeneration erfolgt üblicherweise mit starken Basen, jedoch ist prinzipiell auch die Regeneration mit schwachen Basen, (z.B. Hydrogencarbonat HCO_3^-) möglich. Der erforderliche Regeneriermittelüberschuss ist erheblich geringer, als bei stark basischen Ionenaustauschern.

derliche Regeneriermittelüberschuss ist erheblich geringer, als bei basischen Ionenaustauschern.

3.2 Ionenaustauscher-Anlagen

In vielen Fällen wird zur Herstellung der geforderten Wasserqualität eine Kombination in Reihe geschalteter Ionenaustauschfilter verwendet. Ist keine vollständige Entfernung der betr. Ionenarten beabsichtigt, wird das Produktwasser in dem gewünschten Verhältnis mit unbehandeltem Wasser verschnitten.

Eine kurze schematische Darstellung soll die am häufigsten gewählten Anordnungen verdeutlichen und zeigen, welche gelösten Wasserinhaltsstoffe bei dem jeweiligen Verfahrensschritt entfernt oder in deren Konzentration verändert werden. Mit einem Kreis umgebene Ionenarten erfahren eine beträchtliche Konzentrationserhöhung, während runde Klammern eine Verringerung kennzeichnen.



Beispiel 1: Enthärtung über einen sauren Ionenaustauscher in der Natrium-Form. Solche Reaktionen werden oft als Natriumaustauscher, Basenaustauscher, Neutralaustauscher oder Enthärtungsfilter bezeichnet.

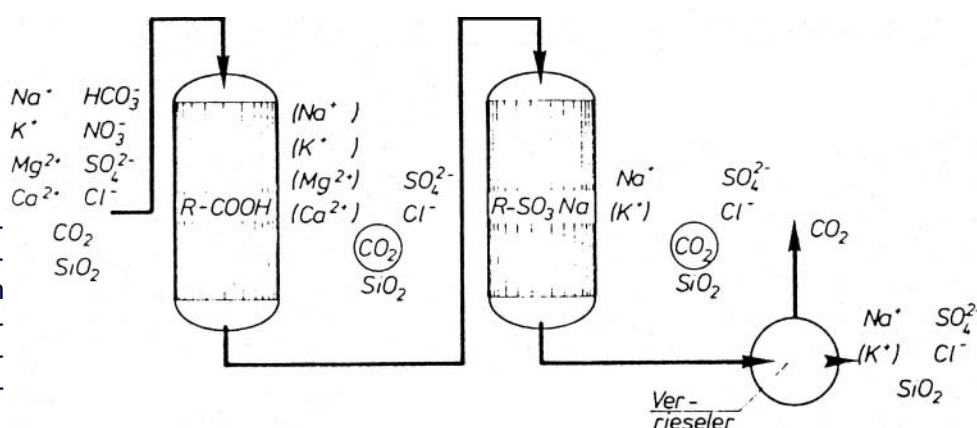
0

siehe 3.1 Übersicht
Ionenaustauschverfahren

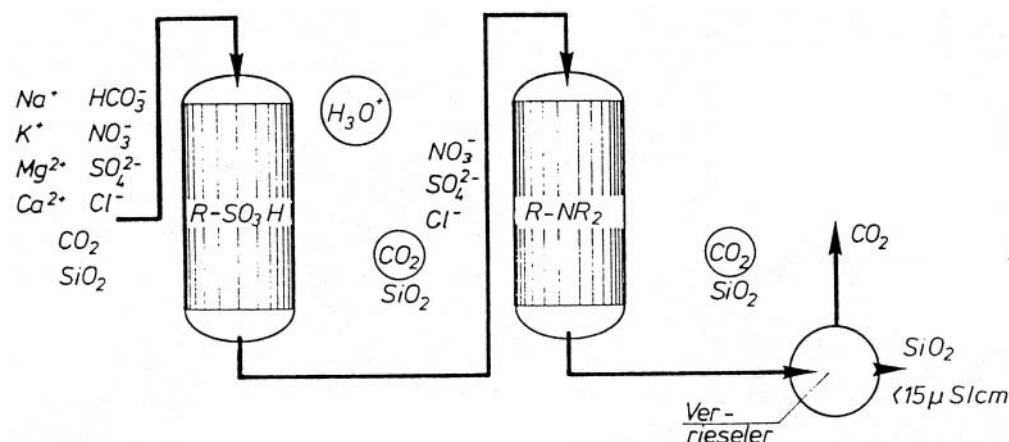
4

siehe 3.1 Übersicht
Ionenaustauschverfahren

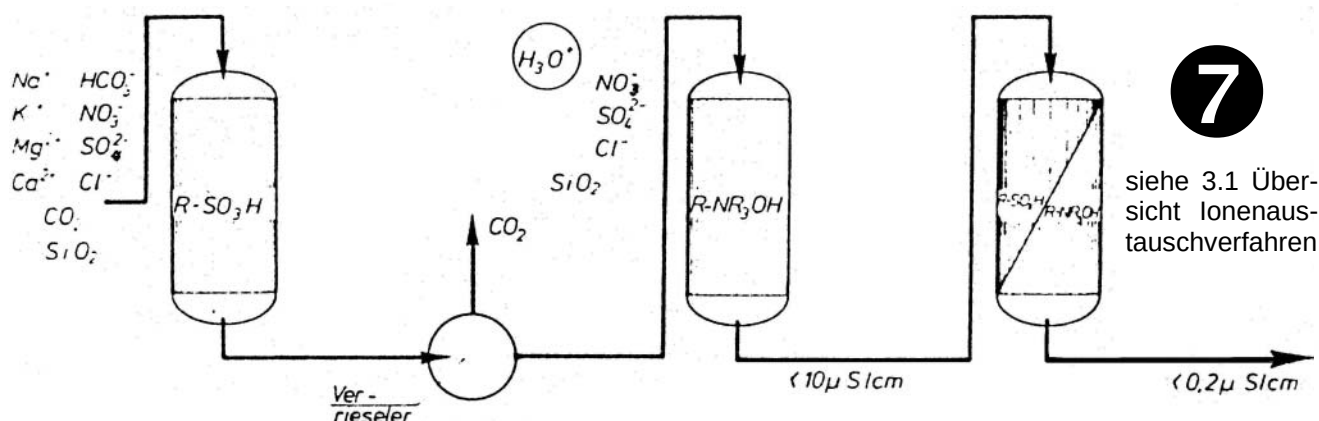
Beispiel 2: Teilenthärtung und Entkarbonisierung über einen schwach sauren Ionenaustauscher mit nachgeschaltetem Enthärtungsfilter und Verrieseler.



In der Betriebspraxis ist es meist unumgänglich, zu jeder Zeit über ein Wasser mit den vorgegebenen Spezifikationen zu verfügen. Da ein Filter während der Regenerierungsphase kein Produktwasser erzeugen kann, muss dann ein Ersatzfilter bereitstehen. Deshalb werden Ionenaustauschanlagen meistens nicht als Einstraßenanlagen, sondern als Doppelanlagen (Pendelbetrieb, Tandembetrieb) ausgelegt, wobei eine automatische Umschaltung auf das jeweils betriebsbereite Filter erfolgt.



Beispiel 3: Entmineralisierung über einen stark sauren Ionenaustauscher in der H-Form und nachgeschaltetem schwach basischen Ionenaustauscher und Verrieseler. Sämtliche dissoziierten Salze, sowie gelöste Gase werden dabei entfernt, Kieselsäure SiO₂ verbleibt überwiegend im Wasser, das eine Reinheit von weniger als 15 µS/cm Leitfähigkeit aufweist.



Beispiel 4: Vollentsalzung über einen stark sauren Ionenaustauscher in der H-Form mit nachgeschaltetem Verrieseler, gefolgt von einem stark basischen Ionenaustauscher in der OH-Form und anschließendem Mischbettionenaustauscher. Durch diese Anordnung erhält man ein sehr reines Wasser mit einer Leitfähigkeit unter 0,2 µS/cm.

Bei automatisch arbeitenden Anlagen kann die Steuerung der Umschaltung von Betrieb/Bereitschaft auf Regeneration auf unterschiedliche Weise vorgenommen werden:

3.3 Steuerungsarten von Ionenaustauscheranlagen am Beispiel der Enthärtung

3.3.1 Zeitsteuerung

Zeitgesteuerte Enthärtungsanlagen werden im allgemeinen als Einzelanlagen hergestellt. Tag und Uhrzeit der Regeneration sind frei wählbar. Sinnvollerweise wird die Uhrzeit so gewählt, dass kein Weichwasserbedarf zu erwarten ist. Gleichbleibender Weichwasserbedarf und gleichbleibende Rohwasserqualität sind Voraussetzung für den Einsatz von zeitgesteuerten Einzelanlagen. Dabei wird in der Regel darauf verzichtet, die volle Austauschkapazität zu nutzen.

3.3.2 Wasserzählergesteuerte Enthärtungsanlagen

Wasserzähler- oder Wassermengengesteuerte Anlagen bieten den Vorteil der genaueren Ausnutzung der Kapazität K unter Voraussetzung konstanter Rohwasserqualität. Ein Wasserzähler im Weichwasserausgang misst die entnommene Wassermenge und gibt das Messergebnis in Form von Impulsen an das Mikroprozessor-Steuergerät weiter.

Der Impulsvorwahlzähler im Steuergerät, der die Leistung der Anlage aufgrund der Voreinstellung errechnet hat, wird durch die Impulse zurückgestellt. Ist der Zähler abgelaufen, ist auch die Austauschermasse erschöpft und die automatische Regeneration wird eingeleitet. Der Zähler springt auf die eingestellte Vorwahl zurück.

Unterschiedlicher Weichwasserbedarf beeinträchtigt die Funktionsbereitschaft der Anlage nicht. Wassermengengesteuerte *Einzelanlagen* jedoch haben den Nachteil, dass die Regeneration über die Entnahme von Weichwasser eingeleitet wird und während dieser Zeit dann nur Rohwasser zur Verfügung steht. Für besondere Anwendungen, bei denen nur härtefreies Wasser nachgespeist werden darf, ist der Einsatz eines optionalen Betriebsventils vorzusehen.

In der Praxis haben sich wasserzählergesteuerte Doppelanlagen bestens bewährt. Sie nutzen nicht nur die volle Kapazität des Harzbettes, sondern liefern unabhängig vom Regenerationszyklus jederzeit Weichwasser.

3.3.3 Wassermengengesteuerte Enthärtungsanlagen mit Qualitätsüberwachung bzw. Qualitätsgesteuerte Enthärtungsanlagen mit Mengenüberwachung

Ein Optimum an Betriebssicherheit bietet die qualitätsüberwachte Enthärtungsanlage.

Je nach Anwendungsfall kann die Qualitätsüberwachung, wenn bei der Auswertung Härte im Weichwasserausgang ermittelt wird, entweder eine Signal- oder Alarmgebung ansteuern oder sie veranlasst die Regeneration des erschöpften Filters. Die Steuerung arbeitet exakt und unabhängig von Wasserqualität und Weichwasserverbrauch. Qualitätsabhängige Steuerungen ermöglichen stets eine maximale Nutzung der verfügbaren Kapazität. Dabei erfolgt die Steuerung über die Messung jeweils geeigneter Wasserparameter. Diese Steuerung ist einsetzbar für Einzel- und Doppel-Enthärtungsanlagen.

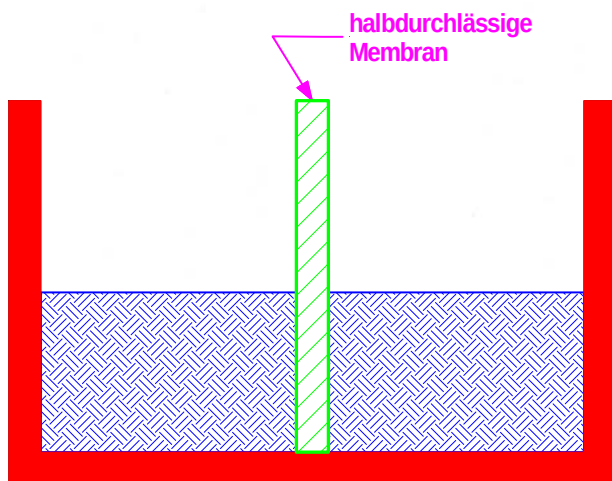
Anbetracht der Kürze der gewählten Darstellung kann nur eine Übersicht der grundsätzlichen Funktionsweise von Ionenaustauschverfahren vermittelt werden. Für ein konkretes Aufbereitungsproblem steht immer ein Optimum an Wirtschaftlichkeit bei maximal zulässigen Ionenschlupf im Vordergrund der Betrachtungen.

Ansatzpunkte für eine Optimierung bieten eine Reihe von unterschiedlichen Verfahrenstechniken und -abläufen, die zum Ziel haben, mit geringst möglichem Regeneriermittelaufwand und minimaler Abwasserbelastung über ein Maximum an nutzbarer Austauschkapazität zu verfügen.

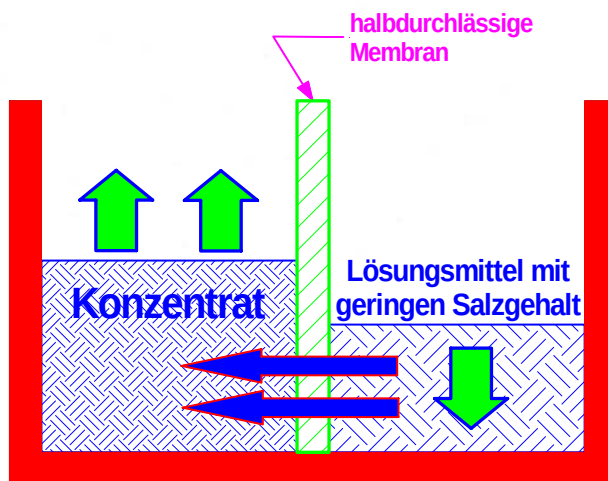
Hierzu gehören verschiedene Gegenstromtechniken, Festbett- oder Schwebebettverfahren, Mehrkammersysteme mit gleichen oder verschiedenen Harztypen etc.. Die Auswahl und Planung des jeweils geeigneten Verfahrens ist die Aufgabe des darauf spezialisierten Wasseraufbereitungsunternehmens EWKS Wassertechnik GmbH.

3.4 Umkehrosmoseverfahren

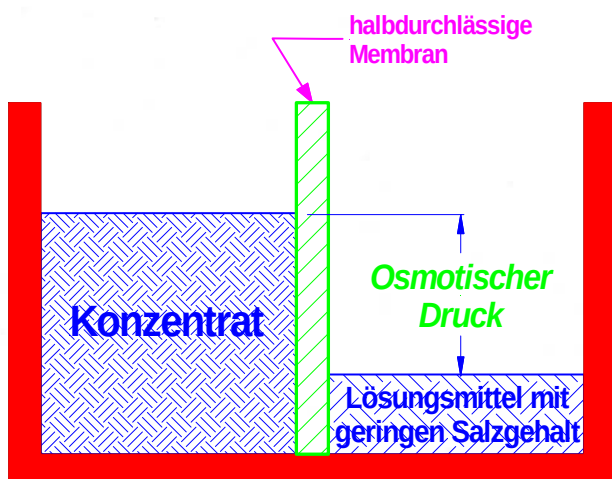
Eine zunehmend wirtschaftliche Alternative zu Ionenaustauschverfahren, auch in Kombination mit diesen, stellt in vielen Fällen die sogenannte umgekehrte Osmose, die Umkehrosmose oder auch als Reversosmose benannte Verfahrenstechnik, dar. Das zugrundeliegende Prinzip ist dabei die Trennung von Lösungsmittel und gelösten Stoffen durch Aufwendung von Arbeit.



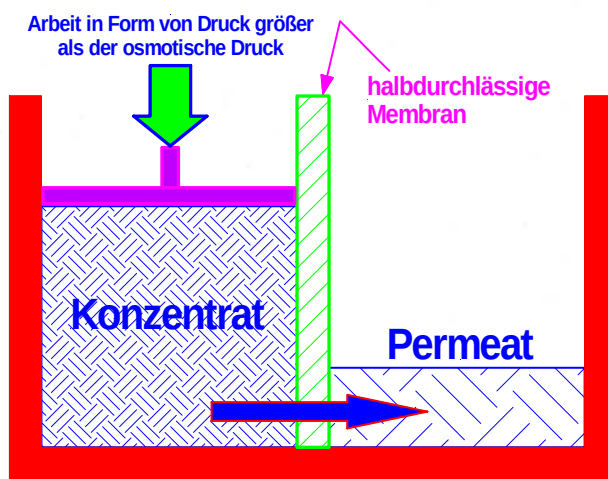
osmotisches Gleichgewicht bei
Lösungen gleicher Konzentration



Osmose: Lösungsmittel fließt in das Konzentrat
("dünne" Lösung fließt in konzentrierte Lösung, da Konzentrate mit hohem Salzgehalt bestrebt sind, sich zu verdünnen.)



Osmotisches Gleichgewicht
(dynamisches Gleichgewicht zwischen dem hydrostatischen Überdruck bedingt durch die Volumenvergrößerung auf der Konzentratseite einerseits und dem Verdünnungsbestreben des Konzentrates andererseits.)



Umkehrosmose bzw. Reversosmose
(das Lösungsmittel, hier Wasser, fließt aus dem Konzentrat durch die semipermeable Membran als sogenanntes Permeat ab. Die im Wasser gelösten Salze, ungelöste Trübstoffe und Biologie wird im Konzentrat zurückgehalten.)

Die vorstehenden Skizzen verdeutlichen die Grundlagen dieses Verfahrens. In der Praxis lässt sich das Verhalten des osmotischen Druckes einfach am Verhalten von normalem Kochsalz (NaCl) erläutern. Dieses konzentrierte Salz ist bestrebt, sich zu verdünnen. Aus der Umgebungsluft saugt dieses „Konzentrat“ sämtliche in der Nähe befindliche Feuchtigkeit auf. Das Ergebnis ist bekannt: feuchtes Salz verklumpt im Salzstreuer und ist nicht mehr streufähig. Gibt man Salz jedoch in einen Kochtopf mit Wasser, kann man während des Umrührens erkennen, wie schnell sich dieses Salz mit dem „dünnen“ Wasser in Lösung begibt. Die Umkehrung des osmotischen Verhaltens wurde in der Natur abgeschaut. So bestehen Zellen, auch unseres menschlichen Körpers, unter anderem aus Wandungen mit semipermeabler Eigenschaften und ermöglichen hierdurch erst die Entstehung und Fortführung von Leben.

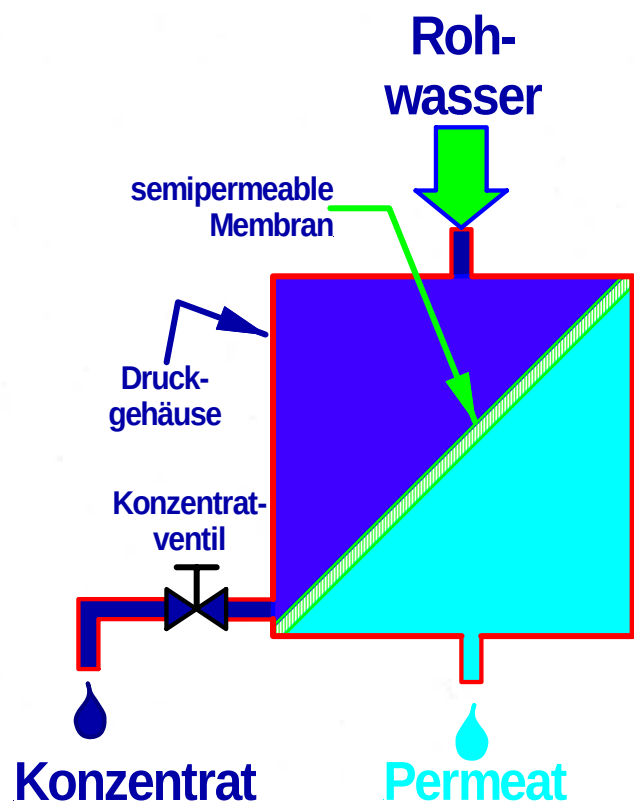
Der Trennvorgang – die umgekehrte Osmose - findet dabei an ähnlichen, jedoch technisch hergestellten, speziellen Membranen statt, die die Eigenschaft haben, das Lösungsmittel zu

lösen (in diesem Fall Wasser), nicht aber die gelösten Inhaltsstoffe (in diesem Fall Mineralsalze). Die Arbeit wird von einer Pumpe verrichtet. Der Pumpendruck muss dabei größer sein, als der osmotische Druck der aufkonzentrierten Lösung an der Oberfläche der Membrane.

Um dem Pumpendruck standzuhalten, ist die Membrane auf ein entsprechend druckfestes Trägermaterial aufgezogen. Gebräuchlich sind heute Membranen aus Polyamid, Polysulfon oder Celluloseacetat.

Eine Einheit mit der Anordnung von Membranen heißt Permeator oder Umkehrosmose-Modul. Durchgesetzt haben sich Hohlfasermodule und Wickelmodule. Eine Anlage besteht meistens aus mehreren Modulen. Das erhaltene Reinwasser heißt Permeat, die aufkonzentrierte Lösung Konzentrat. Die prinzipielle Arbeitsweise eines Permeators soll nebenstehende Skizze verdeutlichen.

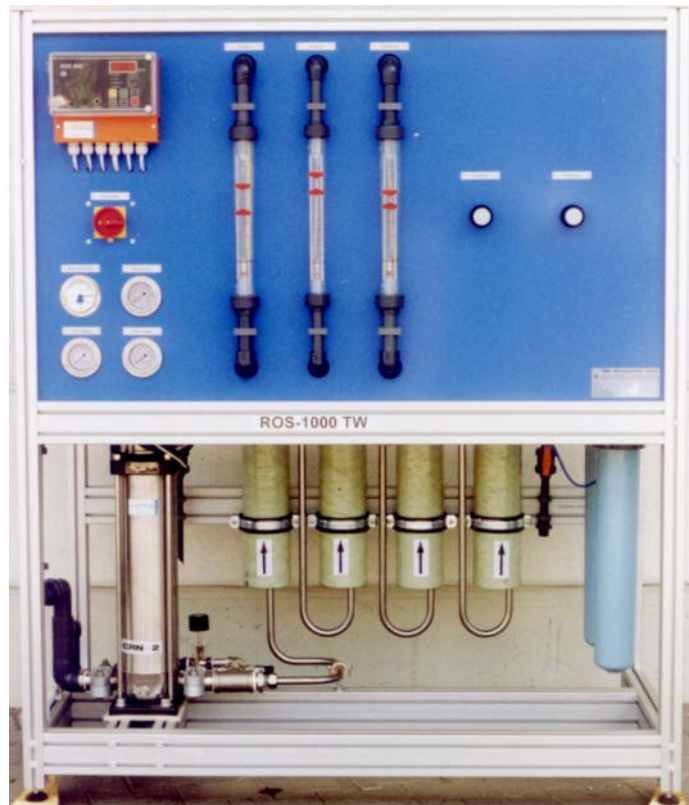
Je nach Permeatortyp und Zusatzwasserqualität wird ein Salzzückhaltevermögen von 85 - 98 % und teilweise darüber, sowie eine Permeatausbeute von 50 - 90 % erreicht. Die Permeatausbeute wird primär durch die Tendenz des Konzentrates zur Bildung von Ablagerungen begrenzt, was zur Verblockung der Membranen führen kann. Die Verhinderung der Membranverblockung ist einer der Hauptpunkte, der bei der Projektierung und Auslegung einer Anlage besonders zu berücksichtigen ist.



Umkehrosmoseanlagen decken heute einen sehr unterschiedlichen Leistungsbereich ab: Im Betrieb sind Anlagen mit einer Permeatausbeute von einigen Litern pro Stunde für den häuslichen oder Laborbedarf bis zu Meerwasserentsalzungsanlagen mit einer Leistung von einigen hundert Kubikmetern pro Stunde.

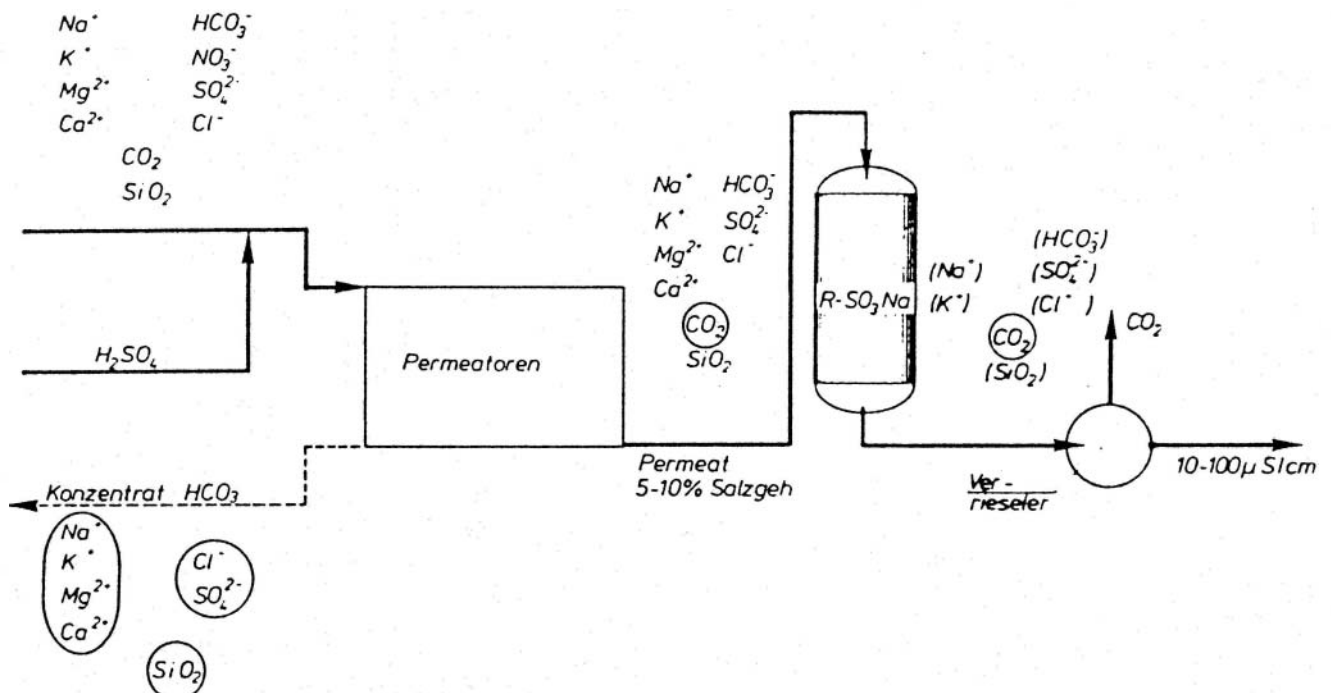
Die Auswahl der Membranen, des Permeatortyps und der Anordnung erfolgt unter Berücksichtigung der erforderlichen Leistung, der Zusatzwasserqualität und den Reinheitsanforderungen.

Beispiel einer EWKS-Umkehrosmose in einem Standgestell mit einer Permeatleistung von 1.000 l/h bei einer Wassertemperatur von 10 °C. Erzielt wird eine Entsalzungsrate von > 98 %.



3.5 Umkehrosmose und Enthärtungsanlage

Ein Beispiel für eine Kombination von Umkehrosmoseanlagen mit einem Ionenaustauschverfahren soll die folgende schematische Aufstellung verdeutlichen.



Beispiel 5: Anlage zur Erzeugung von härtefreiem Reinwasser z.B. als Speisewasser für Dampfzeuger durch Umkehrosmose mit nachgeschalteter Enthärtung und Verrieselung. Im Unterschied zu Beispiel 2 und 3 wird auch Kieselsäure weitgehend entfernt.

4. Innere Wasseraufbereitung und Korrekturbehandlung

Aufgabe der Verfahren zur Wasservorbehandlung und äußeren Aufbereitung ist es, wie oben dargelegt, eine für den jeweiligen Verwendungszweck geeignete Wasserqualität zu erzeugen. Art und Umfang der Aufbereitungsmaßnahmen folgen dabei wirtschaftlichen Überlegungen, sowie Rahmenbedingungen, die durch Verordnungen, Richtlinien und Empfehlungen vorgegeben sind.

Derart aufbereitetes Wasser gewährleistet in der Regel noch keinen effizienten und störungsfreien Betrieb von wasserführenden Anlagen: Um dem Wasser bestimmte Eigenschaften zu verleihen, z.B. gute Benetzungsfähigkeit, erhöhtes Dispergiervermögen, geringe Grenzflächenspannung, ist der Zusatz von bestimmten Additiven erforderlich.

Während des Betriebes verändert sich die Beschaffenheit des Wassers z.B. durch Kontamination mit bestimmten Produkten, Eintragung von Schmutz, Belastung mit Korrosionsprodukten, Eindickung, Ausgasung oder der Population von Mikroorganismen. Die innere Wasseraufbereitung hat zum Ziel, durch In-Betrieb-Maßnahmen einen wirtschaftlichen und störungsfreien Betrieb aufrechtzuerhalten. Die wichtigsten Aufgaben sind dabei:

- ☐ **Verhinderung der Bildung von mineralischen Ablagerungen**
- ☐ **Vermeidung von Werkstoffkorrosion**
- ☐ **Kontrolle des biologischen Wachstums**

Auf derartige Problemstellungen und Behandlungsmöglichkeiten soll im folgenden näher eingegangen werden:

4.1 Mineralische Ablagerungen in wasserführenden Systemen

Die Löslichkeit der meisten Stoffe in Wasser ist begrenzt. Man unterscheidet leicht- und schwerlösliche Stoffe. Die Löslichkeit schwerlöslicher Salze ist durch das sogenannte Löslichkeitsprodukt bestimmt, das als Produkt der Kationen- und Anionaktivitäten eines dissoziierten Salzes in gesättigter Lösung (über einem Bodenkörper) definiert ist.

Das Löslichkeitsprodukt ist temperaturabhängig. Wird das Löslichkeitsprodukt überschritten, besteht die Tendenz zur Bildung von Ablagerungen. Löslichkeitsprodukte können überschritten werden durch

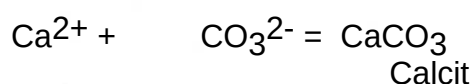
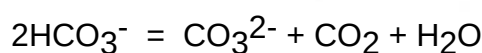
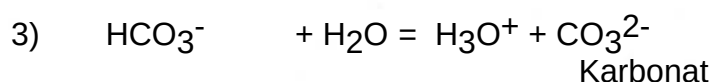
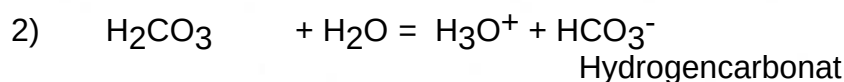
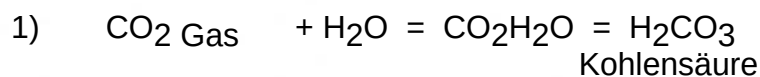
- ☐ **Eindickung (Verdunstung)**
- ☐ **Temperaturänderung**
- ☐ **Chemische Reaktionen**

Die wichtigsten mineralischen Ablagerungen in wasserführenden Systemen sowie deren Ursache zeigt die folgende Zusammenstellung:

Kesselstein, Wasserstein, Calcit, Kalk, Calciumcarbonat	CaCO_3	Entweichen von Kohlensäure, Eindickung
Gips, Calciumsulfat	$\text{CaSO}_4\text{-ag}$	Eindickung, SO_2 -Aufnahme
Bariumsulfat	BaSO_4	Eindickung, SO_2 -Aufnahme
Phosphatstein, Calciumphosphat	Ca_2OHPO_4	Phosphatierung, pH-Wert-Erhöhung, Eindickung
Magnesiumsilikat	MgSiO_3	hohe Eindickung, pH-Wert-Anstieg (Kesselbetrieb)
Oker, Rost, Eisenoxid	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-aq}$	Fe(II)/Fe(III)-Oxidation, Werkstoff-Korrosion
Braunstein, Mangandioxid	MnO_2	Mn(II)/Mn(IV)-Oxidation
Sand, Kieselsäure	SiO_2	Verschmutzung durch äußere Einflüsse, Dampflichkeit (Kesselbetrieb)

4.1.1 Kohlensäuregleichgewicht

Eine häufige Störungsursache ist die Abscheidung von Kesselstein (Wasserstein). Dabei wirken Temperaturerhöhung, Eindickung und ein Zusammenspiel chemischer Reaktionen begünstigend. Der Chemismus im Zusammenhang mit den verschiedenen Kohlesäureformen ist durch die folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt:



Sämtliche der aufgeführten Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, d.h. sie können in beide Richtungen ablaufen. Man sieht, dass ein kompliziertes Wechselspiel zwischen gasförmigem und gelöstem Kohlendioxid (Kohlensäure), der H_2O^+ -Konzentration (pH-Wert) und der Hydrogencarbonatkonzentration zu einem Anstieg der Karbonatkonzentration führt, so dass das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat überschritten wird.

Kesselstein bildet sehr harte Inkrustierungen oder Beläge mit geringem Wärmeleitvermögen, sodass nicht nur das Zuwachsen von Leitungen, Armaturen oder Verteilern, sondern auch die Verschlechterung des Wärmeüberganges an Wärmetauschern zu Betriebsstörungen oder zur Leistungsminderung führt.

Die Tendenz eines Wassers zur Bildung von Calciumcarbonat-Ablagerungen wird durch den sogenannten Sättigungsindex SI (auch: Langelier-Index) beschrieben (siehe Anhang 2), der auf der Basis einer Wasseranalyse berechenbar ist.

Eine gesättigte wässrige Lösung über einem Bodenkörper aus Calciumcarbonat hat einen SI von Null. Kalk-lösendes Wasser hat einen negativen Sättigungsindex, Kalk-abscheidendes einen positiven. Die Größe des positiven Wertes kennzeichnet, wie stark die Tendenz zur Abscheidung von Calciumcarbonat ist.

Ausgehend von einer bekannten Zusammensetzung eines Speisewassers und bekannten Betriebsbedingungen (Eindickung, Temperatur, Verweilzeit), lässt sich meistens gut berechnen, welcher Sättigungsindex sich im Betriebswasser einstellt. Damit sind die Voraussetzungen gegeben, gezielte Maßnahmen zu ergreifen, die Ablagerungsbildung sicher zu verhindern. Eine wirkungsvolle und gebräuchliche Technologie zu diesem Zweck ist die sogenannte Threshold-Aufbereitung.

4.1.2 Stabilisierung und Threshold-Aufbereitung

Die Bildung einer festen Phase aus einer übersättigten Lösung bedeutet einen Kristallisationsvorgang. Dabei ist es für die weiteren Betrachtungen unerheblich, ob kristallografisch wohl geordnete Teilchen (wie bei Calcit oder Gips) oder eher amorphe Teilchen (wie bei Eisenoxiden oder Braunstein) entstehen.

Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Kristallisation sind außerordentlich komplex, dennoch soll an dieser Stelle ein kurzer Einstieg in die Kristallisationskinetik vorgenommen werden, um die prinzipielle Wirkungsweise der Threshold-Aufbereitung verstehen zu können.

Eine übersättigte Lösung ist ein Ein-Phasen-System, in unserem Fall flüssig. Sie ist thermodynamisch nicht stabil, sondern bestrebt, durch Ausscheidung des betreffenden Lösungsbestandteils in den energieärmeren stabilen Zustand überzugehen. Dabei muss eine neue, in unserem Fall feste Phase entstehen, was die Schaffung einer Phasengrenzfläche fest/flüssig zur Folge hat.

Die Überwindung der Grenzflächenspannung erfordert aber Arbeit, so dass als Übergangszustand vorübergehend ein noch energiereicheres System geschaffen werden muss. Kleine Teilchen haben im Verhältnis zu ihrer Masse eine relativ große Oberfläche, so dass gerade diese besonders instabil sind und sich spontan wieder auflösen müssten, (was in der Regel auch geschieht).

Derartige Keime haben eine sogenannte "unterkritische" Größe. Erst wenn diese Keime eine "überkritische" Größe erreicht haben, sind sie thermodynamisch stabil und können weiterwachsen. Man unterscheidet daher in der Kristallisationskinetik die Vorgänge Keimbildung - Ausbildung von Keimen kritischer Größe - und Keimwachstum - Vergrößerung der Keime überkritischer Größe.

Bedenkt man ferner, dass gelöste Teilchen sich im Wasser als isolierte, hydratisierte Ionen ungeordnet bewegen und im Kristall einen hohen Ordnungszustand, bestehend aus einer Vielzahl von Teilchen, aufweisen, so wird deutlich, wie kompliziert, aber auch unwahrscheinlich das Entstehen von Teilchen kritischer Größe ist.

An diesem Punkt setzt die Threshold-Aufbereitung an. Dabei kommen sogenannte Threshold-Inhibitoren zum Einsatz. Diese sind wasserlösliche, ionische Verbindungen, mit der Eigenschaft, an der Oberfläche von bestimmten mineralischen Teilchen stark absorbiert zu werden.

Die Adsorption bewirkt eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit und verhindert, stört oder verzögert das weitere Wachstum. Bilden derartige Threshold-Inhibitoren mit Keimen unterkritischer Größe einen Adsorptionskomplex, so verringert sich die Wahrscheinlichkeit, überkritische Größe zu erreichen drastisch, was wieder zur spontanen Auflösung führt. Auf diese Weise können hochübersättigte wässrige Lösungen von mineralischen Bestandteilen stabilisiert werden, ohne dass Trübungen oder Ausfällungen auftreten.

Ein weiterer Effekt bezieht sich auf das Wachstum von Keimen überkritischer Größe. Durch oberflächliche Adsorption wird das weitere Wachstum verzögert und so stark gestört, dass sich keine geordneten kristallografischen Oberflächen ausbilden, sondern unregelmäßig geformte Kristalle entstehen, die die Fähigkeit zur Verfilzung und Bildung eines festen, harten Belages verlieren.

Es gibt Threshold-Inhibitoren, die besonders geeignet sind, die Keimbildung zu unterdrücken und andere, die vorwiegend das Keimwachstum stören. In der Praxis werden meistens unterschiedlich wirkende Threshold-Inhibitoren miteinander kombiniert, um die besten Ergebnisse zu erzielen.

Die Wirkungsweise einzelner Threshold-Inhibitoren ist spezifisch für bestimmte schwerlösliche Mineralsalze: So sind z.B. zur Inhibierung der Calciumcarbonatbildung andere Substanzen wirksam, als zur Inhibierung der Ablagerung von Gips und wieder andere zur Verhinderung von Calciumphosphat, Bariumsulfat, Eisenverbindungen etc.

4.1.3 Threshold - Inhibitoren

Die wichtigsten Substanzklassen zur Threshold-Inhibierung sind:

- *Organophosphate (Phosphonsäuren)*

Hierzu gehören Verbindung mit einer Phosphonsäure-Gruppe $R-PO_3H_2$, die über ein Kohlenstoffatom an einen organischen Rest gebunden sind, z.B.

Hydroxyethylidendiphosphonsäure, $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3\text{H}_2$

Aminotrimethylenphosphonsäure, $\text{N}(\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)_3$

Hexamethylendiamintetramethylenphosphonsäure,
 $(\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{CH}_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{CH}_2-\text{PO}_3\text{H}_2)_2$

und andere mehr.

• Salze von Polycarbonsäure

Zu den wirksamen Polycarbonsäuren zählen "niedermolekulare" (Molekulargewicht ca. 1000 bis 10000) Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, Polymaleinsäuren und Mischpolymerisate aus diesen.

• Phosphono- und Phosphinocarbonsäuren

Hierzu zählen Verbindungen, die neben den Carboxylgruppen $\text{R}-\text{COOH}$ (wie in Polycarbonsäuren) die Phosphonsäuregruppe $\text{R}-\text{PO}_3\text{H}_2$ oder die Phosphinogruppe $-\text{PO}(\text{OH})$ -enthalten, z.B. Phosphonobutantricarbonsäure.

Aus den Darlegungen zur Threshold-Inhibierung wird deutlich, dass unterschiedliche Stabilisierungsprobleme in der Betriebspraxis auch unterschiedliche Produktformulierungen erfordern. Ähnliche, oftmals auftretende Problemstellung lassen sich mit einer Standard-Produktpalette abdecken. Spezielle Problemstellungen erfordern die Formulierung von Spezialprodukten.

4.2 Korrosionsschutz in wasserführenden Systemen

Wasser mit gelöstem Sauerstoff ist für viele metallische Werkstoffe ein außerordentlich korrosives Medium. Dabei wirkt Sauerstoff als Oxidationsmittel, während Wasser als Lösungsmittel die bei Korrosionsreaktionen ablaufenden Transportvorgänge ermöglicht und auch direkt an den elektrochemischen Reaktionen teilnimmt.

In geschlossenen wasserführenden Systemen kann die Entfernung von gelöstem Sauerstoff bereits eine ausreichende Schutzmaßnahme darstellen (z.B. Betrieb von Dampferzeugern), offene Systeme sind dagegen stets mit Sauerstoff belastet.

Aufgabe der inneren Wasseraufbereitung ist es, Korrosionsschäden und Betriebsstörungen durch Korrosionsprodukte zu vermeiden, wenn nicht bereits durch äußere Maßnahmen, wie Verwendung von korrosionsbeständigen Legierungen oder Beschichtungen ausreichende Schutzmaßnahmen getroffen werden. (Zur Begriffserklärung: Korrosion, Korrosierungerscheinung und Korrosionsschaden sei auf die DIN-Norm 50 900 verwiesen).

Die wichtigsten von Korrosionsvorgängen betroffenen Werkstoffe in wasserführenden Systemen sind Stahl, Buntmetalle, Zink und Aluminium. Blanke, metallische Oberflächen werden augenblicklich angegriffen und durch Oxidation zu Korrosionsprodukten umgesetzt.

4.2.1 Passivierung

Die Eigenschaften der Korrosionsprodukte sind entscheidend für den Fortgang der Reaktion. Bildet sich dabei eine feste Deckschicht, so kann sich der Korrosionsvorgang verlangsamen und allmählich nahezu zum Stillstand kommen. Sind die entstandenen Kor-

Korrosionsprodukte dagegen löslich oder für den ablaufenden Stofftransport gut durchlässig, so schreitet die Korrosion weiter fort.

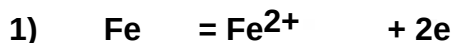
Zahlreiche Metalle und Legierungen bilden bei der anfänglichen Sauerstoff-Korrosion eine schützende Oxidschicht. Beispiele hierfür sind Aluminium, Chrom, Zink, Titan und korrosionsbeständige Edelstahllegierungen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Passivierung. Auch salzartige Verbindungen können eine derart schützende Deckschicht bilden. Beispiele hierfür sind basisches Kupfercarbonat, (das v.a. in Trinkwasserrohrleitungen von Bedeutung ist) oder Eisenphosphat.

Unter günstigen äußeren Bedingungen kann auch unlegierter Stahl eine passivierende Oxidschicht aus sog. - Fe_2O_3 bilden. Rost hat dagegen keine schützenden Eigenschaften.

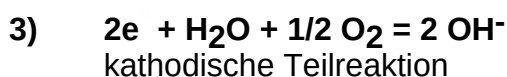
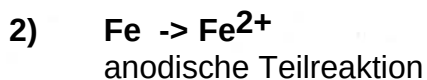
4.2.2 Stahlkorrosion

Korrosionsvorgänge und mögliche Schutzmaßnahmen sollen am Beispiel der Stahlkorrosion dargelegt werden. Unlegierter Stahl (Vergütungsstähle nach DIN 17 200) besteht im wesentlichen aus Eisen, mit geringen Gehalten an Kohlenstoff von 0,2 bis 0,6 % und Spuren von Si, P, S und Mn.

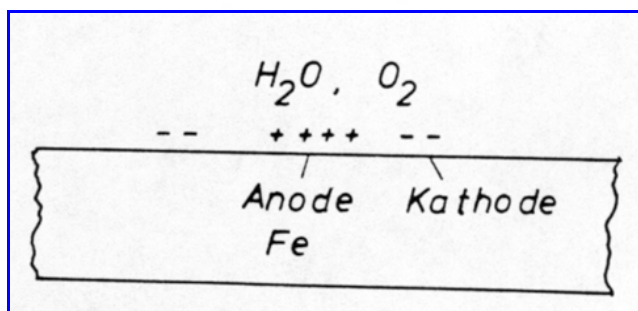
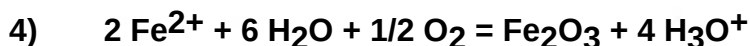
Die grundlegende Korrosionsreaktion ist eine Oxidation des Eisens, d.h. eine Abgabe von Elektronen:



Diese Reaktion kann in sauerstoffhaltigem Wasser getrennt als anodische und kathodische Teilreaktion betrachtet werden:



Als Folgereaktion findet z.T. eine Oxidation des Fe (II) zu Fe (III) statt:



Metallische Werkstoffoberflächen sind in sich nicht homogen, sondern bestehen aus Kristalliten mit unterschiedlich ausgerichteten kristallografischen Oberflächen. Hieraus ergeben sich örtlich unterschiedliche Korrosionspotentiale, die zu einer Polarisation führen, wie in nebenstehender Abbildung schematisch dargestellt ist:

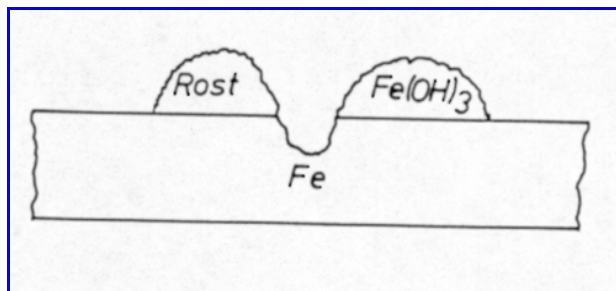
Diese Bereiche mit unterschiedlicher Oberflächenladung bilden die Ausgangspunkte für die anodisch und kathodisch ablaufenden Teilreaktionen.

Prinzipiell würde die Unterdrückung einer der beiden Teilreaktionen ausreichen, um die Werkstoffkorrosion zu verhindern, also eine anodische oder eine kathodische Inhibierung.

Jedoch sind Maßnahmen, die gleichzeitig für eine anodische und kathodische Inhibierung sorgen, stets sicherer.

Eine anodische Inhibierung allein kann sogar außerordentlich gefährlich werden: durch vereinzelte Störungen in der anodisch gebildeten Schutzschicht und einen ungehinderten kathodischen Angriff konzentriert sich der Materialabtrag auf wenige lokal begrenzte Bereiche. Die Folge ist eine Lochkorrosion, verbunden mit einer raschen Zerstörung von Rohrleitungen, Behältern etc.

Schematische Darstellung
der Lochkorrosion:



Sauerstoff-haltiges Wasser kann, in Abhängigkeit von den gelösten Inhaltsstoffen, sehr unterschiedlich korrosiv sein: hohe Mineralsalzgehalte begünstigen im allgemeinen die Korrosion; die Tendenz zur Kalkabscheidung (positiver Sättigungsindex) trägt dagegen zur Passivierung bei.

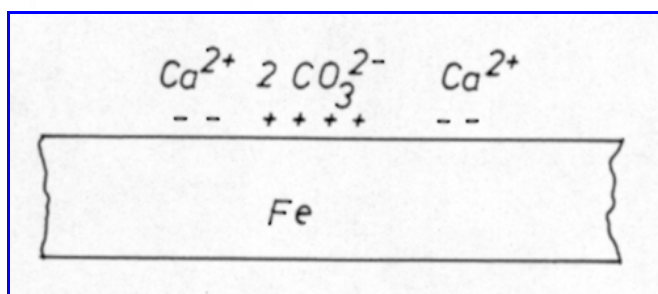
4.2.3 Siderit-Mechanismus

Diese Tatsache versuchte man lange Zeit mit der sog. "Kalk-Rost-Schutzschicht" - Theorie zu erklären. Danach sorgte ein auf der Stahloberfläche gebildeter Belag aus Kalk für eine mechanisch feste und für die mit dem Korrosionsvorgang verbundenen Transportreaktionen undurchlässige Schicht.

Andererseits konnte aufgrund von zahlreichen Analysen untersuchter Korrosionsrückstände kein strenger Zusammenhang zwischen dem Calciumcarbonatgehalt und der Korrosionsgeschwindigkeit hergestellt werden, sodass die ursprünglichen Vorstellungen modifiziert wurden.

Die heute bevorzugte Theorie gründet sich auf den sog. "Siderit-Mechanismus". Danach wirken Carbonat-Ionen zunächst anodisch inhibierend unter Bildung von Siderit (FeCO_3). Kathodisch findet gleichzeitig eine Anreicherung von Calcium-Ionen statt, was zur Calciumcarbonatabscheidung führt.

Anodisch gebildeter Siderit unterliegt als Folgereaktion der Oxidation von Fe (II) zu Fe (III), wobei das erwähnte $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gebildet wird, welches einen wirksamen Passivator darstellt. Die folgende Abbildung zeigt schematisch die primär anodisch und kathodisch ablaufenden Vorgänge der Passivierung nach dem Siderit-Mechanismus:



Auf diese Weise gebildete Korrosionsschutzschichten enthalten demnach FeCO_3 , Fe_2O_3 und CaCO_3 , die sich auch analytisch nachweisen lassen. Die Dicke dieser Schutzschichten ist dabei kein entscheidendes Kriterium für die Wirksamkeit. Wirksame Schutzschichten können so dünn sein, dass an der Stahloberfläche lediglich eine Verfärbung eintritt, der metallische Glanz aber sichtbar bleibt.

Erhöhte Chlorid- und Sulfatgehalte können zur teilweisen Zerstörung der Fe_2O_3 -Schicht führen. Findet keine genügend schnelle Ausheilung statt, so besteht Gefahr des sog. Lochfraßes (pitting-corrosion). Diese Gefahr ist stets bei vollenthärtetem Wasser gegeben, da ohne Calcium-Ionen keine kathodische Inhibierung erfolgt.

4.3 Inhibierung der Stahlkorrosion

In der Betriebspraxis ist es meistens nicht möglich, die Wasserqualität so einzustellen, dass ideale Bedingungen für die Passivierung von Stahl nach dem Siderit-Mechanismus vorliegen.

So müssen z.B. Dampferzeuger härtefrei betrieben werden. Offene Kühlkreisläufe (Rückkühlwerke) erfordern eine Optimierung der Eindickung aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen. Dadurch kommt es zu einer Aufkonzentrierung der Chlorid- und Sulfationen-Konzentration.

Kalkablagernde Bedingungen beinhalten die Gefahr der Belagbildung auf Wärmeaustauscheroberflächen. Um dennoch Korrosionsschäden zu vermeiden, müssen daher andere Schutzmaßnahmen ergriffen werden.

In den meisten Anlagen, die nicht vollständig korrosionsbeständig ausgelegt sind, ist daher eine Dosierung von Korrosionsinhibitoren unumgänglich. Welcher Aufwand dabei notwendig und vertretbar erscheint, ist spezifisch für unterschiedliche Anlagen.

So erfordern z.B. geschlossene Kreisläufe einen optimalen Korrosionsschutz, da wegen der großen Verweilzeit des Wassers im System praktisch keine Entfernung der Korrosionsprodukte erfolgt. Diese werden im System angereichert und fördern die weitere Korrosion. Andererseits ist ein erhöhter Aufwand durchaus vertretbar, da keine Absatzung erforderlich ist und folglich weder wertvolle Wirkstoffe verloren gehen, noch das Abwasser belasten.

In offenen Kühlkreisläufen muss dagegen eine regelmäßige Absatzung erfolgen. Der Vorteil dabei aus korrosionschemischer Sicht ist, dass das Umlaufwasser ständig erneuert wird, der Nachteil aber, dass über das eingedickte Absatzwasser auch ständig Wirkstoffe verloren gehen und obendrein zur Belastung der Abwässer beitragen können, sodass eine möglichst sparsame Dosierung mit möglichst umweltfreundlichen Chemikalien angezeigt ist.

Zum Korrosionsschutz von Stahl in wasserführenden Systemen, die nicht Sauerstoff-frei betrieben werden können, haben sich nur wenige grundsätzlich verschiedene Technologien durchgesetzt, die aber ständig optimiert wurden. Die wichtigsten sollen im folgenden zusammenfassend beschrieben werden, wobei zunächst Bezug auf den Korrosionsschutz in offenen Rückkühlwerken genommen werden soll. Korrosionswerte für unlegierten Stahl können dabei folgendermaßen bewertet werden:

gute Inhibierung	- $< 0,8 \text{ g/m}^2$	Tag; 0,02 mm/y
mäßige Inhibierung	- $0,8\text{-}2,0 \text{ g/m}^2$	Tag; 0,02 mm/y
schlechte Inhibierung	- $> 2,0 \text{ g/m}^2$	Tag; 0,05 mm/y

Außerdem darf bei einer guten Inhibierung der pitting-Faktor nicht größer als 2 sein.

4.3.1 Zink-haltige Inhibitoren

Zink(II)-Ionen wirken kathodisch inhibierend, sind jedoch im Vergleich zu Calcium-Ionen nach dem Siderit-Mechanismus wesentlich wirksamer. Im Zusammenwirken mit geeigneten anodischen Inhibitoren sind Konzentrationen von 1 bis 5 mg/l im Umlaufwasser ausreichend.

Anodische Inhibitoren, die mit Zinksalz kombiniert werden sind z.T. Verbindungen, die als Threshold-Inhibitoren oder anionenaktive Dispergatoren eingesetzt werden und daher eine Doppelfunktion erfüllen. Die wichtigsten sind:

- Organophosphate
- Phosphono- und Phosphinocaroxylate
- Salze von Polycarbonsäuren
- Phosphatester
- anorganische Phosphate

Als weitere zinkhaltige Inhibitorkombinationen sind noch Formulierungen mit Tannin und Ligninsulfonat zu erwähnen. Diese sehr billigen Kombinationen verlieren aber allmählich an Bedeutung, da sie, trotz relativ guter Wirksamkeit, mit einer Reihe von Nachteilen behaftet sind.

Neben der Förderung des bakteriologischen Wachstums ist das vor allem der sog. "Zinkschwund". Diese Bezeichnung ist zwar geläufig aber verharmlosend, da Zink nicht verschwindet, sondern sich in Form von schwerlöslichem, zinkhaltigen Schlamm im System ablagert.

Weil dennoch der Zinkgehalt im Kühlwasser oftmals als Kontrollparameter für die richtige Dosierhöhe empfohlen wurde, führte dies in manchen Kühlkreisläufen zu Ablagerungen kaum vorstellbaren Ausmaßes.

Geradezu schon klassische Formulierungen enthalten die Kombinationen Zink/anorg. Phosphat oder Zink/Organophosphat. Auch diese Produkte beinhalten die Gefahr des Zinkschwundes, wenn nicht sorgfältig pH-Wert und Zinkgehalt im Umlaufwasser überwacht werden.

Ein sicherer Korrosionsschutz mit derartigen Kombinationen erfordert relativ hohe Zinkgehalte von ca. 5 mg/l und neutrales Umlaufwasser.

Neue Produktentwicklungen mit speziellen Polycarbonsäuren und Phosphine/Phosphono - Copolymerisaten besitzen ein höheres Stabilisierungsvermögen für Zinkverbindungen, erlauben eine Betriebsweise über einen breiten pH-Bereich und kommen mit geringeren Zinkkonzentrationen aus, so dass in der Regel keine Schwierigkeiten mit der Einhaltung eines Grenzwertes von 4 mg/l im Abwasser bestehen. Dennoch wird in zunehmendem Maße auf den Einsatz zinkhaltiger Inhibitorkombinationen in offenen Kühlkreisläufen aus ökologischen Gründen verzichtet.

4.3.2 Phosphat-Inhibitoren

Eine Alternative zu Zink-haltigen Kombinationen bietet eine ständig verbesserte Phosphat-technologie. Orthophosphate wirken auf Stahl anodisch inhibierend und zusammen mit Calcium-Ionen als kathodischer Korrosionsschutz. Schwierigkeiten mit dieser Aufbereitungstechnik bestanden jedoch ebenfalls in der Tendenz, Ablagerungen zu bilden, da Calciumphosphat im basischen pH-Wert-Bereich nur wenig löslich ist, andererseits aber eine Mindestkonzentration gelöster Phosphate im Umlaufwasser für einen ausreichenden Korrosionsschutz aufrecht erhalten werden muss.

Einen Ausweg bietet eine verbesserte Phosphattechnologie, die im wesentlichen zwei unterschiedliche Lösungsansätze verfolgt: einerseits der Ersatz von anorganischem Phosphat durch spezielle organische Phosphatester, die in ihrer anodischen Korrosionsschutzwirkung äquivalent sind, jedoch eine erheblich bessere Löslichkeit in Gegenwart von Calcium-Ionen aufweisen, andererseits durch den Zusatz von neu entwickelten Polymeren mit einem guten Threshold-Stabilisierungsvermögen speziell gegen Calciumphosphat-Ablagerungen. Da diese Verbindungen die Verfügbarkeit gelöster Phosphate beträchtlich erhöhen, wirken sie stark synergistisch.

Phosphate tragen wegen ihrer eutrophierenden Wirkung ebenfalls zur Belastung der Abwässer bei. Aus diesem Grunde sollte eine gut entwickelte Phosphataufbereitung auch darauf abzielen, mit möglichst geringer Konzentration an anorganischem, wie organischem Phosphat auszukommen.

Nicht zuletzt ökologische Gründe haben in den letzten Jahren verhindert, dass sich Aufbereitungstechniken mit sehr hohen Phosphatkonzentrationen durchsetzen konnten. Gut entwickelte Produkte ermöglichen heute einen zuverlässigen Korrosionsschutz, auch in kritischen Anlagen, mit weniger als 5 mg/l P_2O_5 im Umlaufwasser.

4.3.3 Molybdathaltige Inhibitoren

Eine weitere Aufbereitungstechnik, die in den letzten Jahren an Bedeutung zugenommen hat, ist die Molybdat-Aufbereitung. Diese Technik nahm ihren Aufschwung, nachdem Chromate wegen ihrer Giftigkeit nicht mehr eingesetzt werden durften.

Molybdate gelten dagegen in den üblichen Anwendungskonzentrationen als ökologisch unbedenklich. Molybdat ist ein sehr wirksamer anodischer Inhibitor. Zunächst kamen Molybdat-Produkte wegen der hohen Kosten und der hohen erforderlichen Anwendungskonzentration nur in geschlossenen wasserführenden Systemen zum Einsatz.

Erst eine Optimierung mit synergistisch wirkenden Komponenten ebnete den Weg für den Einsatz in offenen Rückkühlwerken, wobei mit Konzentrationen von nur 2 mg/l Mo bei sachgerechter Anwendung gute Ergebnisse erzielt werden können. Der Einsatz von Molybdaten ist auf relativ saubere und schwach basische Umlaufwasser mit nicht zu hohen Salzgehalten begrenzt.

4.3.4 Amine und Alkylammoniumverbindungen

Quartäre Ammoniumverbindungen und einige spezielle Amine wirken als kathodische Inhibitoren und kommen in neutralen bis schwach sauren Prozeßwässern, sowie als Beizinhibitoren in sauren Reinigungslösungen zum Einsatz. Gelegentlich werden diese Ver-

Verbindungen auch in Kombination mit anodischen Inhibitoren in offenen Rückkühlwerken, jedoch nur in begrenztem Umfang eingesetzt.

4.4 Inhibierung von Kupferlegierungen

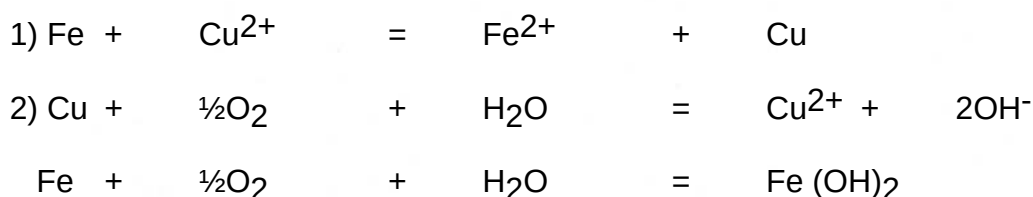
Kupferhaltige Legierungen wie die verschiedenen Messingsorten, Bronzen und Kupferwerkstoffe werden gemeinhin als Buntmetalle bezeichnet. Buntmetalle sind in offenen Kühlkreisläufen als Wärmeaustauscher, Bestandteil von Armaturen und Pumpen durchaus gebräuchlich.

In Trinkwasserleitungen stellt die "natürliche" Bildung von Kupferoxiden oder basischem Kupfercarbonat oftmals einen ausreichenden Schutz dar. In den stärker belasteten Kühlwässern müssen dagegen Korrosionsschutzmaßnahmen durch Dosierung geeigneter Inhibitoren ergriffen werden.

Dabei kommt es nicht auf den Schutz der Werkstoffe vor Flächen- oder Lochkorrosion oder Entzinkung (Messing) an, sondern auch auf eine möglichst geringe Belastung des Umlaufwassers mit Kupferhaltigen Korrosionsprodukten.

Schon geringe Kupferionenkonzentrationen (ab ca. 0,3 mg/l) können sich durch galvanisch induzierte Korrosion verheerend auf den Schutz von Zink und Stahl auswirken. Dabei werden zunächst Kupfer-Ionen kathodisch wegen des edleren Charakters von Kupfer metallisch an der Oberfläche von Stahl oder Zink abgeschieden, wobei Eisen oder Zink gelöst wird.

In Gegenwart von Sauerstoff findet eine rasche Oxidation des metallischen Kupfers statt und die gleiche Reaktion beginnt aufs Neue, wie durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben wird:



Kupfer-Ionen werden bei dieser Reaktion nicht verbraucht, sondern wirken als Katalysator. In Anlagen mit Mischinstallationen ist demnach der Schutz von Buntmetallen für den Schutz von Stahl von großer Bedeutung.

Der Korrosionsschutz von Buntmetallen gelingt durch Dosierung von geringen Mengen geeigneter organischer Inhibitoren nahezu vollständig. Als besonders günstig hat sich dabei die Dosierung von 1-2 mg/l eines Triazol-Derivates, vorzugsweise des Tolyltriazols, erwiesen, das als Filmbildner fungiert und den Vorteil hat, Chlor-stabil zu sein.

An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass aufgrund von Kupferkorrosion in Frischwasserleitungen das Speisewasser für Kühlkreisläufe schon stark mit Kupferionen belastet sein kann. Nach der Eindickung im Kühlkreislauf werden dann oftmals Kupfer-Konzentrationen von mehr als 0,3 mg/l gefunden. In solchen Fällen sorgt eine entsprechend höhere Dosierung von Triazol-Derivaten für einen Schutz vor galvanisch induzierter Korrosion.

Die Dosierung von Buntmetall-Inhibitoren stellt keinen ausreichenden Schutz gegen mechanische Einwirkungen, wie Kavitations- oder Erosionskorrosion dar. Die Installation von Werkstoffen, die gegen derartige Korrosionseinflüsse empfindlich sind (z.B. einige Messingsorten an entsprechend exponierten Systemsektionen) muss daher unbedingt vermieden werden.

4.5 Korrosionsschutz in geschlossenen Systemen

Korrosionsgeschwindigkeiten, die in offenen Kühlkreisläufen noch ausreichend gering sind, können in geschlossenen Systemen wegen des Verbleibens der Korrosionsprodukte nicht toleriert werden. Da andererseits keine oder nur geringe Wasserverluste auftreten, ist ein erhöhter Aufwand an Korrosionsschutzmaßnahmen gerechtfertigt. Dies bezieht sich auf äußere und innere Wasseraufbereitungsverfahren.

An inneren Aufbereitungsmaßnahmen kommen zwei grundsätzlich verschiedene Techniken in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen zur Anwendung: Sauerstoff-freie Betriebsweise und Inhibierung in Gegenwart gelösten Sauerstoffs.

Eine Sauerstoff-freie Betriebsweise bietet sich für geschlossene Heißwasserkreisläufe an, bei denen eine Belastung mit Luftsauerstoff, etwa über Zwischen- und Ausgleichsbehälter, Pumpen etc. weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Die erforderlichen Maßnahmen der inneren Aufbereitung beschränken sich dann auf die Dosierung von sog. Sauerstoffbindemitteln (nicht mehr auf Hydrazinbasis), Einstellen und Puffern eines bestimmten pH-Wert-Bereiches im schwach basischen und einer vorsorglichen Passivierung von Stahl und Buntmetallen für den Fall, dass ein unvorhergesehener Sauerstoffeinbruch stattfindet.

Zweckmäßigerweise wird ein Kombinationsprodukt dosiert, das all diesen Erfordernissen gerecht wird. Grundsätzlich kann als Speisewasser für Heißwasserkreisläufe sowohl Erdalkali-haltiges Wasser, als auch enthärtetes oder entmineralisiertes Wasser verwendet werden, jedoch sind dabei unbedingt die VdTÜV-Richtlinien für den Betrieb von Heißwassererzeugern zu beachten.

Als Kontrollparameter für die Beschaffenheit des Umlaufwassers sind der Gehalt an Sauerstoffbindemitteln, der pH-Wert und ggf. der Phosphatgehalt zu erfassen. Geschlossene Kreisläufe, die als Werkstoff Aluminiumlegierungen enthalten, erfordern besondere Aufbereitungsmaßnahmen, auf die später eingegangen wird.

Geschlossene Kreisläufe, bei denen von einer Belastung mit Luftsauerstoff auszugehen ist, z.B. Primärkreisläufe in Kühlsystemen, Heizungskreisläufe mit niedrigen Vorlauftemperaturen, Anlagen mit Fußbodenheizungen etc. erfordern eine nahezu vollständige und sichere

wasserseitige Passivierung sämtlicher nicht korrosionsbeständiger Anlagenteile. Im allgemeinen sind dies unlegierter Stahl und Buntmetalle.

Von großer Bedeutung ist bereits der Zustand des Speisewassers bei der Erstbefüllung, also während der Spülung und Inbetriebnahme. Systeme mit bereits fortgeschrittenen Korrosionserscheinungen müssen vor einer inneren Aufbereitung saniert werden.

Bestandteil von Sanierungsmaßnahmen ist eine gründliche Reinigung des Systems, die sich oftmals schwierig gestaltet. Dabei müssen stärkere Inkrustierungen und schlammartige Ablagerungen aus dem System entfernt werden.

Der Speisewasserbeschaffenheit kommt in geschlossenen, sauerstoffhaltigen Kreisläufen besondere Bedeutung zu. Günstig ist ein mineralsalzhaltiges Wasser. Nachteilig sind höhere Chlorid- und Sulfatgehalte. Ideal ist die Verwendung von entmineralisiertem Wasser.

Vollständig enthärtete, salzhaltige Wässer dürfen nicht verwendet werden. Maßnahmen zur äußeren und inneren Wasseraufbereitung müssen aufeinander abgestimmt sein, wobei Anlagen-spezifische und wirtschaftliche Gegebenheiten zu berücksichtigen sind.

4.5.1 Produktlinien für geschlossene Systeme

Die wichtigsten Produktlinien zur inneren Aufbereitung sollen zusammenfassend beschrieben werden:

- **Phosphat / Borat / Triazol**

Diese, mittlerweile schon klassische, Kombination ermöglicht eine preisgünstige Behandlung, wenn entmineralisiertes oder weiches Wasser mit geringem Salzgehalt zur Verfügung steht. Da erdalkalihaltiges Wasser Calciumphosphatablagerungen bildet, ist in diesem Fall die Anwendung auf Anlagen mit nur geringen Wasserverlusten beschränkt. Schwankungen in der Produktkonzentration sind unkritisch.

- **Nitrit / Borat / Triazol oder**

- **Nitrit / Benzorat / Triazol**

Diese, ebenfalls schon seit vielen Jahren verwendeten Kombinationen, bewirken einen hervorragenden Schutz von Stahl, jedoch ist auf die Einhaltung gewisser Parameter zu achten: das System muss frei von schlammartigen Ablagerungen sein. Bei älteren System kann der Zusatz geeigneter Dispergatoren, verbunden mit einer Teilstromfiltration Abhilfe schaffen.

Eine Überdosierung beinhaltet die Gefahr lokaler Korrosion und ist gefährlich. Da in Systemen mit größeren Mengen an Korrosionsrückständen, aber auch durch bakteriologische Aktivität ein beträchtlicher Nitritschwund eintreten kann, ist eine regelmäßige analytische Überwachung unbedingt erforderlich.

Nitrit fördert in geringem Maße die Korrosion von Buntmetallen, so dass auf ausreichende Triazolkonzentration zu achten ist. Da nitrihaltiges Wasser eine beträchtliche Toxizität hat, ist die Anwendung auf Systeme mit geringen Wasserverlusten beschränkt.

Bei Entleerung des Systems muss das Wasser aufgefangen und das Nitrit zerstört werden. Wegen dieser Nachteile verlieren Nitritformulierungen allmählich an Bedeutung.

- Molybdatprodukte

Die Molybdataufbereitung stellt eine neuere Entwicklung dar, deren Optimierung noch keineswegs abgeschlossen ist. Molybdat ist für sich ein wirksamer Inhibitor für Stahl, hat aber obendrein die Eigenschaft, mit einer Vielzahl von Komponenten einen starken Synergismus einzugehen. So haben sich Kombinationen mit geringen Mengen an Phosphat, speziellen Phosphincarboxylaten oder Nitrit durchgesetzt.

Molybdatprodukte können sehr vielseitig formuliert werden und damit einen breiten Bereich spezieller Problemstellungen abdecken. Beim Einsatz von Molybdatprodukten ist darauf zu achten, dass im Umlaufwasser keine reduzierenden Bedingungen vorliegen und die Aktivität von Schwefelwasserstoff-bildenden Mikroorganismen unterdrückt wird. Dies kann mit einfachen Maßnahmen erreicht werden.

Spezielle Molybdatformulierungen sind besonders zur Aufbereitung von Systemen geeignet, die Aluminiumwerkstoffe enthalten, z.B. für die in neuerer Zeit häufiger installierten Fassadenheizungen. Diese können auch bei vorhandener Mischinstallation zuverlässig geschützt werden.

4.6 Speisewasseraufbereitung für Dampferzeuger

Der Betrieb von Dampferzeugern ist in der Bundesrepublik weitgehend durch entsprechende TÜV-Richtlinien geregelt. Dabei kommen äußeren Aufbereitungsmaßnahmen besondere Bedeutung zu, während die innere Aufbereitung den Charakter einer Korrekturbehandlung hat.

In der Regel ist eine Vollenthärtung und eine Sauerstoff-freie Betriebsweise zwingend vorgeschrieben. Weitere begrenzende Parameter sind der Eisengehalt im Speisewasser, sowie die Alkalität und der Kieselsäuregehalt im Kesselwasser. Die TÜV-Richtlinien über Speisewasser- und Kesselwasserbeschaffenheit für die wichtigsten Anlagentypen sind auf der nächsten Seite wiedergegeben.

Die Richtlinien über die Speisewasserbeschaffenheit lassen unterschiedliche Verfahren der äußeren Aufbereitung zu. Die Auswahl sollte aufgrund wirtschaftlicher und betriebstechnischer Überlegungen erfolgen, wobei Rohwasser- und anlagenspezifische Faktoren ausschlaggebend sind:

- Kosten für Rohwasser und Abwasserabgabe
- Betriebskosten für die Speisewasseraufbereitung
- Kosten für Investition und Erhaltung der Aufbereitungsanlagen
- Kosten für die Korrekturbehandlung, ggfs. Reinigung
- Kosten für Betreuung und Service
- Energiekosten

Betriebstechnische Aspekte sind:

- Dampfqualität
- Schutz der Anlagen

Eine Optimierung der Betriebsbedingungen muss daher in jedem Einzelfall vorgenommen werden. Im Planungsstadium ist dabei auch die Verfügbarkeit aufbereiteten Wassers für weitere Anwendungsbereiche zu berücksichtigen. Daher können im folgenden nur die wichtigsten Aspekte zu Vor- und Nachteilen der unterschiedlichen Behandlungsverfahren gegeben werden.

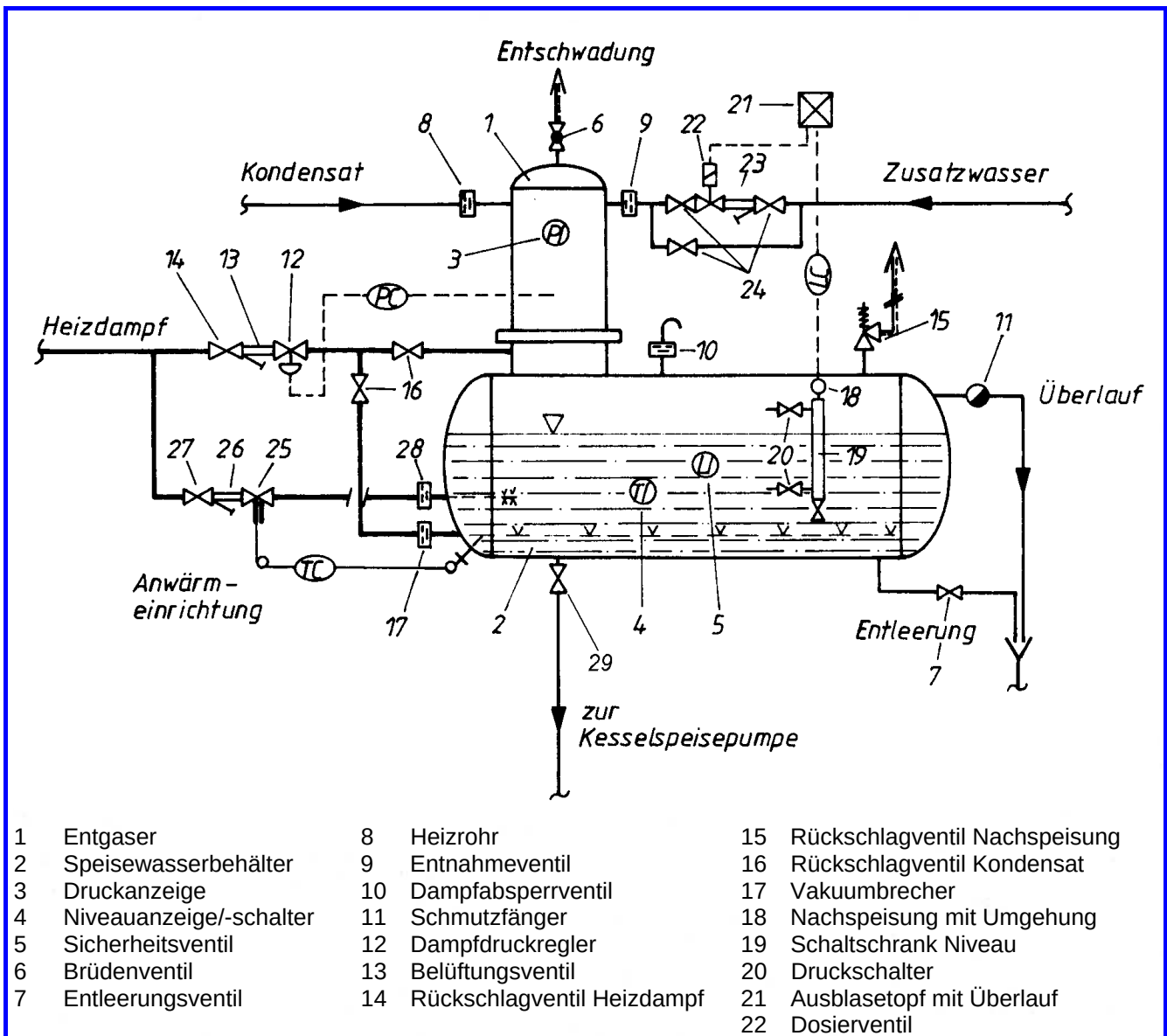
❑ Enthärtung über Natriumionenaustauscher ist bezüglich Investitions- und Betriebskosten zur Bereitstellung eines Speisewassers besonders preisgünstig. Die Nachteile liegen darin, dass in der Regel die Alkalität zum eindickungsbegrenzenden Faktor wird und der Dampf Kohlensäure enthält, die sich im Kondensat löst und dessen Korrosivität erhöht.

❑ Entkarbonisierung über einen schwach sauren Ionenaustauscher mit anschließender Vollenthärtung erfordert höhere Investitions- und Betriebskosten zur Speisewasserherstellung, ermöglicht jedoch in der Regel eine höhere Eindickung, da nicht die Alkalität, sondern der Gesamtsalzgehalt oder der Silikatgehalt eindickungsbegrenzend werden. Der Dampf ist nicht mit Kohlensäure belastet. Hohe Kieselsäurekonzentrationen im Rohwasser können allerdings zur Folge haben, dass geringere Eindickungen als bei einer einfachen Enthärtung über Natriumionenaustauscher zulässig sind.

❑ Teilentsalzung über Umkehrosmose mit nachgeschalteter Vollenthärtung stellt oftmals eine wirtschaftliche Alternative dar, da aufgrund des geringen Restsalzgehaltes und der weitgehenden Entfernung von Kieselsäure hohe Eindickungen bei guter Dampfqualität erzielbar sind.

❑ Vollentsalzung über Kationen- und Anionenaustauscher, ggf. mit nachgeschaltetem Mischbettionenaustauscher ist bezüglich der Kosten für die Bereitstellung des Speisewassers am aufwendigsten. Die Vorteile sind geringste Wasserverluste und sehr reiner Dampf bzw. Kondensat.

❑ Thermische Entgasung bei 102 - 105 °C zur weitgehenden Entfernung gelösten Sauerstoffs und ggf. freier Kohlensäure sollte die Regel sein.



4.7 Korrekturbehandlung für Dampferzeuger

Eine Korrekturbehandlung hat die Aufgabe, störende Bestandteile von Wasserinhaltsstoffen, die durch äußere Aufbereitung nicht entfernt werden können, in ihrer Wirkung unschädlich zu machen.

Außerdem sollten kurzfristige Störungen der äußeren Wasseraufbereitung aufgefangen werden können. Störende Bestandteile sind Resthärte, Restsauerstoff, sowie Korrosionsprodukte.

Zur Verminderung von mineralischen Ablagerungen wird ein sog. Kesselsteingegenmittel dosiert, das geprüft und genehmigt sein muss.

In der Vergangenheit wurden zu diesem Zweck vorwiegend anorganische Phosphate, häufig als "Spezialphosphate" bezeichnet, kontinuierlich dosiert. Dabei bildet sich stets Kesselstein

(Calciumcarbonat), ein im alkalischen Bereich noch schwerer lösliches Calciumphosphat, das, frisch gebildet, keine steinbildenden Eigenschaften hat, sondern sich am Boden des Kessels schlammartig anreichert und regelmäßig über die "Abschlammung" entfernt werden muss.

Nebenbei tragen anorganische Phosphate zum wasserseitigen Korrosionsschutz der Kesselanlage bei. Die Entwicklung sehr wirksamer organischer Polymere zur Threshold-Stabilisierung und Dispergierung während der letzten Jahre, sowie andererseits die Notwendigkeit, mit der Heizenergie möglichst sparsam umzugehen, Kesselanlagen also mit dem höchstmöglichen Wirkungsgrad zu betreiben, hat die entscheidenden Anstöße zu wesentlichen Produktverbesserungen von Kesselsteinmitteln geliefert.

Dabei wird auch verstärkt Wert auf die Dispergierwirkung für Eisenverbindungen zur Vermeidung von Verockerungen und dem Anwachsen von Korrosionsrückständen gelegt. Kesselsteingegenmittel verhindern die Belagbildung von Flamm- oder Wasserrohren vollständig und sind in der Lage, vorhandene Ablagerungen im Betrieb abzubauen. Die früher periodisch erforderliche Kesselreinigung wird überflüssig.

Zur chemischen Reduktion des noch vorhandenen Restsauerstoffs werden sog. Sauerstoffbindemittel dosiert. Marktübliche Produkte basieren auf Sulfit oder Hydrazin. Sulfitprodukte haben den Vorteil, dass sie weder giftig noch gesundheitsschädlich sind und die Handhabung daher unproblematisch ist. Nachteilig ist dagegen eine Aufsalzung des Kesselwassers unter Bildung von Sulfat.

Hydrazin-Produkte stehen im Verdacht, krebserregend zu sein, und erfordern daher besondere Sicherheitsmaßnahmen bei der Handhabung und Dosierung. Andererseits entsteht bei der Reaktion von Hydrazin mit Sauerstoff nur Stickstoff und Wasser, so dass keine zusätzlichen Inhaltsstoffe zur Aufsalzung beitragen.

Wegen der Dampflichkeit des Hydrazin sollte auf dessen Einsatz grundsätzlich verzichtet werden, wenn Menschen oder Lebensmittel mit dem Dampf in Berührung kommen. Der Aufsalzeffekt durch Sulfit-Produkte ist nach einer thermischen Entgasung gering und in der Regel nicht nachteilig. Bei Drücken über 40 bar dürfen Sulfit-Produkte wegen der beginnenden Zersetzung zu Sulfid und Sulfat nicht eingesetzt werden.

In vollkommen geschlossenen Systemen, z.B. bei ausschließlicher Verwendung des Dampfes zu Heizzwecken mit vollständiger Kondensatrückführung kann die Flüchtigkeit von Hydrazin bzw. entsprechender Ersatzstoffe zur Verbesserung der Kondensateigenschaften durchaus vorteilhaft sein.

4.8 Kondensatbehandlung

Der Schutz von Dampf- und Kondensatsystemen vor Werkstoffkorrosion kann in manchen Fällen problematisch sein. Die Ursachen für die Korrosivität des Kondensats können einerseits in gelöstem Sauerstoff, andererseits in der Übersäuerung durch gelöste Kohlensäure liegen.

Eine der Hauptursachen für die Sauerstoffkorrosion in Kondensatsystemen liegt in einer vollständigen Sauerstoffbindung im Kesselwasser. Eine zuverlässige Dosierung und Über-

wachung des Überschusses an Sauerstoffbindemittel im Kesselwasser liegt daher im Interesse des Korrosionsschutzes für das Kondensatsystem.

Wird als Speisewasser karbonathaltiges Wasser verwendet, ist aufgrund der sog. Sodaspaltung die Belastung des Kondensats mit Kohlensäure unvermeidbar. Mögliche Schutzmaßnahmen für Rohrleitungen und Kühler aus Stahl sind dann durch eine Dosierung von Ammoniak, neutralisierenden flüchtigen Aminen oder Filmbildern gegeben.

Die Zulässigkeit derartiger Dosierungen hängt von der Verwendung des Dampfes ab: zwar wird in den USA von der Food and Drug Administration (FDA) eine Reihe von neutralisierenden und filmbildenden Aminen für die Dampfbehandlung zugelassen, auch wenn diese mit milchfreien Lebensmittel in Kontakt kommen, jedoch ist ratsam, in solchen Fällen auf eine derartige Dosierung generell zu verzichten. Ammoniak darf keinesfalls verwendet werden, wenn das Kondensatsystem Buntmetalle enthält.

Wenn anlagebedingt mit korrosivem Kondensat zu rechnen ist und eine Dosierung flüchtiger Inhibitoren unterbleiben muss, sollte das Kondensatsystem nach Möglichkeit von vornherein korrosionsbeständig ausgelegt sein.

Auf eine Kondensatrückführung in den Speisewassertank kann im allgemeinen aus wirtschaftlichen Gründen nicht verzichtet werden. Zu diesem Zweck muss das Kondensat ausreichend rein sein. Erhebliche Verunreinigungen durch Korrosionsprodukte oder Ölbestandteile können nicht toleriert werden und sind im Rahmen einer Kondensatreinigung zu entfernen. Dabei kommen Filtrations-, Adsorptions- und Ionenaustauschverfahren zur Anwendung.

Die Auswahl des Verfahrens erfolgt in Abhängigkeit von Art und Ausmaß der Verunreinigung.

4.9 Speisewasser für Raumklima-Wäscher

Luftwäscher und sog. Kontaktbefeuchter werden in der Klimatechnik zur Regelung eines geeigneten Raumklimas verwendet. Die Ansprüche an die Wasserbeschaffenheit richten sich nach der erforderlichen Luftreinheit und den Wäschertypen. Aufgabe der Wasseraufbereitung ist:

- ☐ Gewährleistung eines störungsfreien Betriebes
- ☐ Schutz der Anlagen vor Korrosion
- ☐ Einhaltung der erforderlichen Luftreinheit

Zur Aufrechterhaltung eines störungsfreien Betriebes gehört die Verhinderung von Ablagerungen. Je nach Wäschertyp können bei unzureichender Aufbereitung verschiedene Systemsektionen von Ablagerungen betroffen sein. Bei üblichen Wäschertypen sind vor allem die Tropfenabscheider (Prallabscheider) von der Bildung mineralischer und organischer Ablagerungen bedroht.

Die Ursache für die Bildung von mineralischen Ablagerungen gerade in diesem Bereich ist die lokal erhöhte Eindickung durch die teilweise Verdunstung abgeschiedener Tropfen und Aerosole. Ein Anwachsen der Rückstände führt zu einer Verringerung der Leistung und zu einem Durchschlagen von Feuchte-Aerosolen.

Bevorzugt von Ablagerungsbildung betroffen sind auch Spritzwasserbereiche, die selbst bei optimaler Justierung der Spritzdüsen vorhanden sein können. Sowohl aus hygienischen Gründen, als auch wegen der möglichen Düsenverstopfung durch abgelöste Rückstände sollte die Bildung solcher Ablagerungen möglichst vermieden werden.

Wenn Ablagerungen im eigentlichen Naßbereich (Wäscherwannen, Umlaufleitung, Düsenstöcke) auftreten, zeugt dies von einer völlig unzureichenden Aufbereitung. Zur Verhinderung der Ablagerungsbildung werden sowohl äußere Aufbereitungsmaßnahmen (Enthärtung, Entmineralisierung), als auch innere Verfahren durchgeführt. Als innere Aufbereitungsverfahren kommen die Dosierung von Treshold-Inhibitoren, Dispergier- und Netzmitteln zur Anwendung.

Bei der Behandlung mit Netzmitteln ist unbedingt darauf zu achten, dass keine Verringerung der Oberflächenspannung des Wassers stattfindet, bei der Schaumbildung und Aerosolabscheidung die Folge sind.

Klimawäscher werden heute vorwiegend korrosionsfest angelegt. Beim Vorhandensein nicht korrosionsbeständiger Anlagenteile müssen Korrosionsinhibitoren dosiert werden. Da Wäscher vorwiegend mit relativ salzarmen Umlaufwasser betrieben werden, ist dabei vorwiegend die Anwendung der Molybdattechnik (siehe oben) zu empfehlen.

Die Einhaltung der erforderlichen Luftreinheit gebietet mitunter eine Begrenzung des Salzgehaltes im Umlaufwasser, da Spuren von Feuchtaerosolen durch Prallabscheider und nachgeschaltete Filter durchschlagen können. Die Menge der durchschlagenden Aerosole ist anlagenspezifisch und im Einzelnen messtechnisch nur unter großem Aufwand zu erfassen.

Aus Sicherheitsgründen sind daher maximal zulässige Salzgehalte im Wasser für unterschiedliche Reinheitsanforderungen der Klimaluft zu empfehlen, in Übereinstimmung mit Richtwerten des TÜV Bayern, sowie internen Richtlinien einiger Ingenieurgesellschaften und Betreiber.

Nimmt man als Maß für den Gesamtsalzgehalt die elektrolytische Leitfähigkeit bei 25 °C, so empfehlen wir die Einhaltung folgender Grenzwerte:

Klimaanlagen für Normalanforderungen	1200 µS/cm
Klimaanlagen für EDV-Räume	200 µS/cm
Klimaanlagen für Krankenhäuser	200 µS/cm
Klimaanlagen im Bereich Halbleiterfertigung	100 µS/cm
Klimaanlagen im Steril-Bereich (OP-Räume)	100 µS/cm

Luftwäscher können zur Be- und Entfeuchtung eingesetzt werden. Während der Sommermonate können längere Entfeuchtungsperioden auftreten, die keine Aufkonzentrierung des Umlaufwassers, sondern eine Beaufschlagung mit Kondensat, also eine Verdünnung, zur Folge haben, sodass keine automatische Absalzung über eine Begrenzung der Leitfähigkeit

stattfindet. Um dennoch eine zu große Belastung mit Verunreinigungen aus der Luft zu vermeiden, kann ein zusätzlicher zeitgesteuerter Wasseraustausch sinnvoll sein.

Zu bakteriologischen Anforderungen an Umlaufwasser im Klimawäscher wird im Kapitel über mikrobiologische Kontrolle Stellung bezogen.

4.10 Mikrobiologische Kontrolle

Mikroorganismen, wie Algen, Bakterien und Pilzen, finden in vielen wasserführenden Systemen ideale Lebensbedingungen vor. Ein ungehindertes Wachstum dieser niederen Organismen führt meistens zu erheblichen Betriebsstörungen und Schäden.

Algenwachstum und Vermehrung läuft über die Photosynthese ab und ist daher an Licht-einstrahlung gebunden. Probleme mit Algenwachstum gibt es daher im wesentlichen nur in Kühltürmen und offenen Zwischenbehältern. Durch geeignete Lichtabschirmung kann bereits weitgehende Abhilfe geschaffen werden.

Pilze sind allgegenwärtig und benötigen für ihr Wachstum lediglich stets im Überschuss vorhandene mineralische Bestandteile und organische Verbindungen. Jedoch ist deren ungehindertes Wachstum, das stärkere Probleme mit sich bringt, im allgemeinen an das Vorhandensein von Holzeinbauten in Kühltürmen gebunden.

Bakterien können wegen ihrer großen Anpassungsfähigkeit unter sehr verschiedenartigen Bedingungen existieren. Der Stoffwechsel der meisten Bakterienarten ist aerob, d.h. an das Vorhandensein von gelöstem Sauerstoff gebunden. Manche Arten sind jedoch auf anaerobe Lebensbedingungen spezialisiert. Außer in besonders gereinigtem Wasser stellt das Nahrungsangebot auch bei hohen Bakterienpopulationen von 10^5 bis 10^6 Keimen pro ml keinen begrenzenden Faktor dar.

4.10.1 Hygienische Forderungen

Durch Bakterien verursachte Störungen und Schäden können vielfältig sein, wobei der Verwendungszweck des Wassers und die Art des wasserführenden Systems entscheidend sind. Für die Erzeugung von Trink- und Brauchwasser, aber auch im Bereich der Klimatechnik stehen hygienische Forderungen im Vordergrund.

Trinkwasser muss keimarm und frei von pathogenen Keimen sein. Als keimarm ist ein Wasser mit weniger als 100 kolonien-bildenden Einheiten (KBE) pro ml zu bezeichnen. Vereinzelt auftretende pathogene Keime im Wasser sind in der Praxis analytisch kaum erfassbar.

Als Indiz für die Möglichkeit der Übertragung von Krankheiten nimmt man daher das Vorhandensein von Koli- und koliformen Bakterien, die Bestandteil der Darmflora und selbst nicht pathogen sind. Trinkwasser muss daher frei von Koli- und koliformen Bakterien sein. Für Wasser, das zur Produktion von pharmazeutischen Produkten u.a.m. dient, wird völlige Keimfreiheit gefordert.

Von Klimawäschern darf generell keine zusätzliche Belastung des Raumklimas mit Mikroorganismen ausgehen. Luftwäscher werden durch Speisewasser und Luft mit

Mikroorganismen beaufschlagt. Ohne mikrobiologische Kontrolle findet im Wäscher eine rasche Vermehrung statt.

Durch geeignete Maßnahmen ist eine Begrenzung von etwa 1000 KBE/ml in Klimaanlage für Normalanforderungen anzustreben. Noch strengere Forderungen sind an Klimawäscher für Steril-Bereiche zu stellen: in solchen Umlaufwässern sollte die KBE-Zahl im Bereich von 0-100/ ml liegen. Entscheidend ist eine rasche Abtötung.

Forderungen nach einer Begrenzung der Gesamtkeimzahl in diesen Anlagen auf 10/ml sind dagegen aus folgendem Grund unsinnig: wegen der permanenten Belastung der Wäscher mit Mikroorganismen aus der Außenluft einerseits und der andererseits geforderten raschen Abtötung, muss das Wasser stark bakterizide und fungizide Eigenschaften haben, sodass zwischen dem Zeitpunkt der Probenahme und der Behandlung zur Keimzahlanalyse (der erste Schritt ist eine Membranfiltration) eine analytisch nicht erfassbare Keimzahlverminderung stattfindet.

4.10.2 Mikrobiologische Ablagerungen

Für Betriebswässer gelten primär nicht hygienische, sondern andere betriebstechnische Forderungen bezüglich der mikrobiologischen Beschaffenheit. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass von einer hohen Bakteriendichte in Betriebswässern auch ein gesundheitliches Risiko ausgehen kann: So wurde in einigen Fällen der epidemische Ausbruch der sog. Legionärskrankheit (mit zahlreichen Todesfällen) auf eine unkontrollierte Verteilung von Kühlwasser-Aerosolen zurückgeführt.

Wichtigste Aufgabe der mikrobiologischen Kontrolle in Betriebswässern ist die Verhinderung von Ablagerungen. Diese werden von sog. schleim-bildenden Bakterien verursacht. Das sind Glycogen-produzierende, sesshafte Bakterienarten, die sich oberhalb einer gewissen Bakteriendichte im Wasser an Werkstoffoberflächen anlagern. Allein derartige Ablagerungen können die Ursache von Betriebsstörungen sein.

Als Folge der Ablagerungen ist mit Werkstoffschädigungen zu rechnen, da belegte Materialoberflächen der Korrosionsinhibierung nicht zugänglich sind und obendrein Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen korrosiv wirken. Unter den Belägen von aeroben Schleimbildnern herrschen wegen deren Sauerstoffverbrauchs anaerobe Bedingungen, so dass sich dort anaerob lebende Mikroorganismen ausbreiten können.

Gefürchtet sind dabei Sulfat-reduzierende Bakterien (z.B. *Desulfovibrio desulfuricans*), die als Stoffwechselprodukt Schwefelwasserstoff produzieren. Die Folge kann eine rasche Werkstoffzerstörung von Stahl sein. Um die Ablagerung von bakteriellen Belägen in Kühlkreisläufen zu verhindern, sind die Gesamtkeimzahlen unter 10^5 KBE/ml zu halten.

Die Gefahr der Bildung anaerober Mikroorganismen ist besonders in geschlossenen wasserführenden System gegeben. Die Notwendigkeit einer bakteriologischen Kontrolle in solchen Systemen wird oftmals unterschätzt.

Ablagerungen von Glycogen-produzierenden Bakterien in wasserführenden Systemen werden üblicherweise als "bio-fouling" bezeichnet. Entstehen diese Ablagerungen auf Stahloberflächen, so sind Gehalte von bis zu 15% an Korrosionsprodukten typisch.

Eine weitere Aufgabe der mikrobiologischen Kontrolle ist der Schutz von im Wasser enthaltenen Wirkstoffen vor bakteriologischem Abbau. Besondere Bedeutung hat dabei die Konservierung von Bohr- und Schneidölemulsionen.

4.10.3 Physikalische Entkeimungsverfahren

In der Wasseraufbereitung sind z.Zt. nur zwei unterschiedliche physikalische Verfahren zur Entkeimung von Bedeutung: die Filtration und die Bestrahlung mit ultravioletem Licht.

Die Filtration ist ein mechanischer Trennvorgang. Filter mit Porenöffnungen von weniger als 0,3 µm sind für Mikroorganismen undurchlässig. Zur Erzeugung von größeren Mengen entkeimten Wassers kommen Ultra-Filtrationsanlagen zum Einsatz, bei denen der Trennvorgang über Kunststoffmembranen oder aber Kompaktfiltrern mit Einsetzen von keramischen Filterkerzen stattfindet.

Einen breiteren Anwendungsbereich hat die UV-Entkeimung. Die UV-Strahlung bewirkt eine Zellschädigung durch Veränderung lebenswichtiger Enzyme und der DNS. Dadurch werden Stoffwechselvorgänge, sowie eine Replikation unterbunden. Der Mikroorganismus stirbt innerhalb kurzer Zeit. Voraussetzung für die Wirksamkeit der UV-Entkeimung ist klares Wasser, mit geringer Absorption im UV-Bereich. Damit sind auch die Grenzen der Anwendbarkeit vorgegeben.

Die UV-Entkeimung kommt vorwiegend bei der Trinkwasseraufbereitung, sowie bei der Nachentkeimung für Produktwasser in der Getränkeindustrie zur Anwendung. Aber auch Umlaufwasser von Luftwäschern im Bereich der Reinraumtechnik sind schon erfolgreich mit UV-Sonden behandelt worden.

4.10.4 Chemische Entkeimungsverfahren

Die chemische Wasserentkeimung erfolgt durch Dosierung von bioziden Wirkstoffen. Die verwendeten sog. Mikrobiozide (Algizide, Fungizide, Bakterizide) wirken keimtötend durch Schädigung der Zellmembranen oder Blockierung lebensnotwendiger Stoffwechselvorgänge.

Die Verwendung von Mikrobioziden erstreckt sich nicht allein auf den Bereich der Wasserbehandlung, sondern auch auf eine Vielzahl von unterschiedlichen Anlagen, Stoffen und Produkten, die dem Angriff von Mikroorganismen ausgesetzt sein können oder hygienischen Anforderungen genügen müssen. Aus diesem Grund sind eine Vielzahl von Technologien und Wirkstoffen zur Kontrolle der Algen-, Bakterien- und Pilzpopulation entwickelt worden.

Der schwerwiegende Nachteil der meisten Biozide ist deren Mangel an Selektivität. Nicht nur Mikroorganismen, sondern auch Zellen höherer Organismen können angegriffen werden. Die Wirkstoffe sind daher, in Abhängigkeit von deren Konzentration, meist gesundheitsschädlich oder giftig.

Ein weiteres Problem liegt in der anzustrebenden lokalen Wirksamkeit: so muss z.B. im Kühlwasser eine ausreichende biozide Wirksamkeit gewährleistet sein, ohne dass die Mikroflora in Kläranlagen oder Vorflutern geschädigt wird. Viele Wirkstoffe, die in der Vergangenheit eingesetzt wurden, finden wegen dieser Problematik heute keine Verwendung mehr.

Gegenstand einer Aufbereitungsempfehlung mit Bioziden ist es daher, eine den Anforderungen gemäße Wirksamkeit bei hoher Wirtschaftlichkeit und Vermeidung jeglicher gesundheitsschädlicher und ökologischer Risiken zu erzielen.

Die unterschiedliche Wirkungsweise verschiedener Mikrobiozide ermöglicht eine Einteilung in verschiedene Gruppen, die gemeinsam behandelt werden können. Eine wichtige Gruppe bilden dabei die Biozide mit starker Oxidationsbildung.

4.10.5 Oxidierende Biozide

Hierzu gehören Chlor- und Brom-absplattende Verbindungen, Chlordioxid, Ozon, Permanganat und Peroxide. Diesen Wirkstoff ist gemeinsam, dass sie Enzyme und Informationsträger der Mikroorganismen oxidativ verändern oder zerstören. Ein Maß für deren Wirksamkeit ist das Redoxpotential.

Chlorabsplattende Verbindungen: Gasförmiges Chlor, anorganische und organische Chlorabsplattende Verbindungen (Chlorbleichlauge, Chlorkalk, Chloramine, Chlorisocyanrate) bilden in wässriger Lösung Hypochlorige Säure, HOCl, den eigentlichen Wirkstoff.

Dieser oxidiert bevorzugt Aminogruppen in Zellmolekülen zu Chloraminen. Wegen der pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials ist eine effektive und wirtschaftliche Anwendung auf pH-Werte unter 8 beschränkt. Reaktionen mit Chlor sind wenig selektiv, sodass eine Reihe unerwünschter Nebenprodukte entstehen können, insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe.

Dennoch haben Chlor-absplattende Biozide, vor allem wegen der niedrigen Kosten, einen breiten Anwendungsbereich, der sich über Trinkwasserentkeimung, Behandlung von Wasser in Schwimmbädern und Betriebswässer in verschiedenen Bereichen erstreckt.

Die Wirksamkeit in Betriebswassersystemen, z.B. industriellen Kühlkreisläufen, kann durch ergänzende Dosierung sog. Biodispersatoren erheblich gesteigert werden. Zur genauen Regelung der Dosierhöhe ist eine Redoxpotentialsteuerung zu empfehlen.

Chlordioxid: Der Vorteil der oxidativen Entkeimung mit Chlordioxid liegt darin begründet, dass keine Chlorkohlenwasserstoffe entstehen und eine bessere Wirksamkeit bei pH-Werten über 8 gegeben ist. Nachteilig sind die vergleichsweise höheren Kosten.

Chlordioxid kann nicht bevorratet werden, sondern muss vor der Dosierstelle erzeugt werden. Chlordioxid ist ebenfalls als Entkeimungsmittel für Trinkwasser zugelassen.

Ozon: Die Entkeimung mit Ozon ist im wesentlichen auf die Behandlung von Trinkwasser und Schwimmbadwasser beschränkt. Ozon kann ebenfalls nicht bevorratet werden, sondern muss elektrochemisch an der Dosierstelle erzeugt werden.

Wegen der starken Giftwirkung sind bei der Trinkwasserbehandlung, wie mit Chlordioxid, auch spurenweise vorhandene Überschüsse zu beseitigen.

4.10.6 Nicht-oxidierende Biozide

Aldehydische Wirkstoffe: Die Aktivität von Aldehyden als Biozid beruht auf der Reaktionsfähigkeit mit Aminogruppen. Die konservierende Wirkung von Formaldehyd (Formalin) ist seit langem bekannt, jedoch hat dessen Verwendung als Biozid und Desinfektionsmittel wegen des potentiell carcinogenen Charakters an Bedeutung verloren.

Obendrein sind sog. mehrfunktionelle Aldehyde, das sind solche mit mehreren Aldehydgruppen in einem Molekül, als Biozid wirksamer. Neben Glyoxal und Glutaraldehyd haben in neuerer Zeit höhermolekulare Aldehydverbindungen, nicht zuletzt wegen ihrer guten Abbaubarkeit, an Bedeutung gewonnen.

Quaternäre Ammoniumverbindungen: Diese Stoffklasse findet seit langem, vor allem in industriellen Kreisläufen, Verwendung. Die sog. Quats greifen die Zellmembran von Mikroorganismen an und haben wegen ihrer Tensideigenschaften eine gute Reinigungswirkung. Ein rascher und vollständiger Abbau in biologischen Klärstufen ist erwiesen. Nachteilig ist die starke Schaumwirkung.

Isothiazolon-Verbindungen: Zu Produktkonservierung und als Biozid in Betriebswässern haben Isothiazolonderivate während der letzten Jahre einen beträchtlichen Marktanteil erungen. Der Grund liegt in den allgemein niedrigen erforderlichen Einsatzkonzentrationen.

Der genaue Wirkungsmechanismus ist nicht bekannt. Isothiazolonderivate werden in ausreichender Verdünnung langsam biologisch abgebaut, jedoch ist wegen der beträchtlichen Toxizität auch für höhere Wasser-Organismen bei der Abwasserabgabe stets Vorsicht geboten.

Weitere Biozidwirkstoffe: Eine große Zahl von Mikrobioziden wurde für unterschiedliche Anwendungsbereiche entwickelt und viele fanden auch in der Wasserbehandlung Verwendung. Davon sind einige Stoffe wegen ihrer toxikologischen oder ökologischen Bedenklichkeit wieder vom Wasseraufbereitungsmarkt verschwunden (Acrolein, Formaldehyd, Chlorphenole, Schwermetallverbindungen).

Andere jedoch haben einen festen Platz in der Betriebswasserbehandlung. Die wichtigsten sind bromorganische und schwefelorganische Verbindungen, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Immunität von Mikroorganismen: In Kreislaufsystemen kann gegenüber jedem der vorgeannten Wirkstoffe nach einiger Zeit eine gewisse Immunität eintreten. Hierfür gibt es im wesentlichen zwei Gründe.

Selektion: In wasserführenden Systemen können viele Arten von Mikroorganismen auftreten, die auf bestimmte biozide Wirkstoffe unterschiedlich empfindlich reagieren. Die Beseitigung einiger Arten kann für andere mit höherer Widerstandsfähigkeit die Erweiterung ihres Lebensraumes bewirken, sodass langfristig nur eine Veränderung der Artenzusammensetzung erreicht wird.

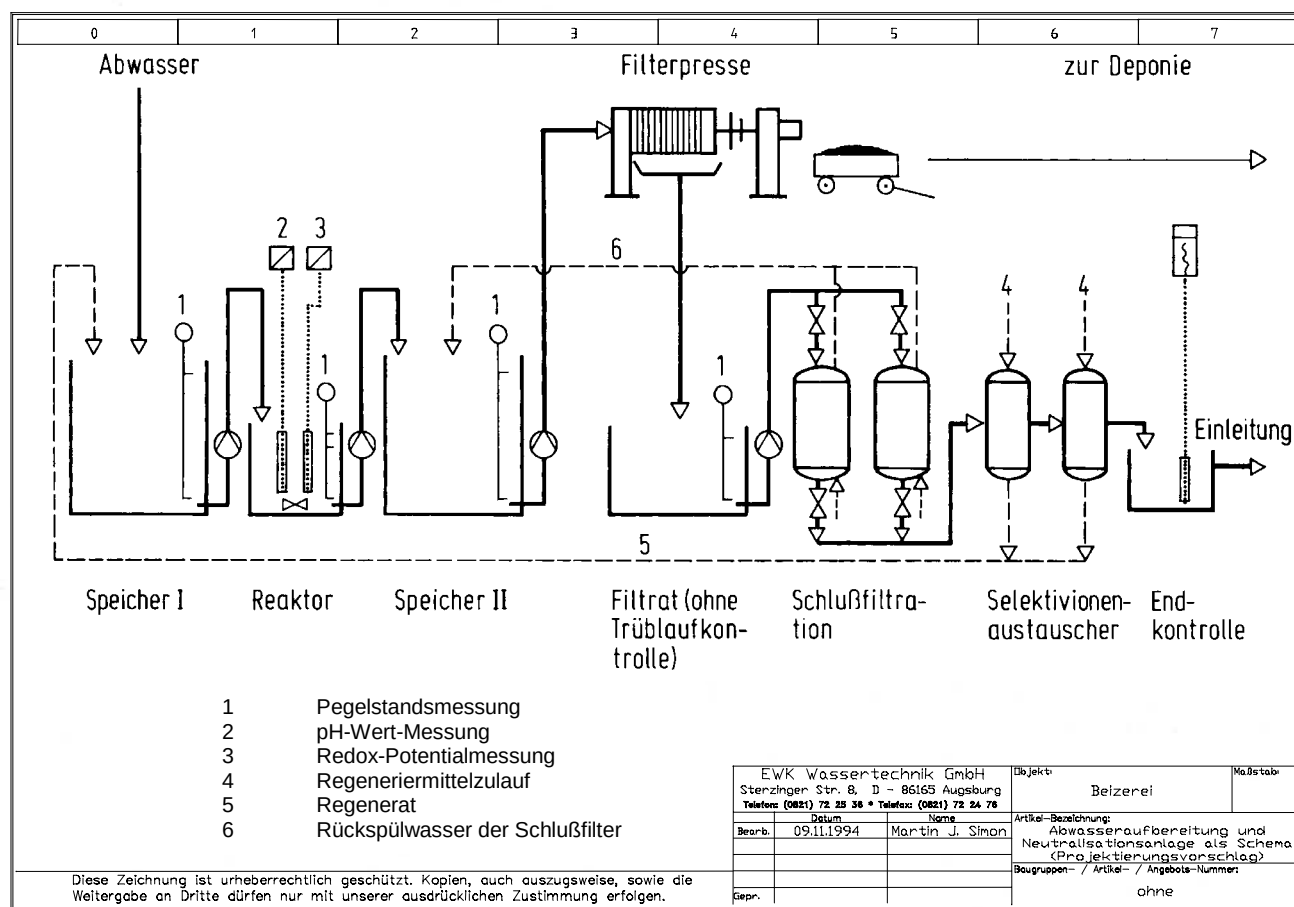
Adaption: Mikroorganismen haben, begünstigt durch ihren kurzen Generationswechsel, eine bemerkenswerte Eigenschaft, sich veränderten Lebensbedingungen anzupassen. So reagieren z.B. manche Bakterienarten auf Zellgifte mit erhöhter Glycogenproduktion und bauen auf diese Weise eine Schutzhülle auf.

Eine derartige Ausbildung resistenter Arten und Stämme führt allmählich zu einer Beschränkung der Wirksamkeit von Bioziden. Durch eine Optimierung der Dosierintervalle und gelegentlichem Wechsel der Wirkstoffe können derartige Nachteile weitgehend vermieden werden.

5. Abwasserbehandlung

Die Einsicht, dass die Selbstreinigungskraft der Gewässer begrenzt ist und eine Überbelastung, sowohl mit abbaubaren, als auch mit bleibenden Stoffen schwere ökologische Schäden anrichten kann, begann sich seit einigen Jahrzehnten durchzusetzen. Die Beeinträchtigung der Selbstreinigungskraft von Gewässern durch Abwasser hat in den vergangenen Jahren zu einer Reihe gesetzlicher Auflagen geführt und weitere werden folgen.

Verschmutztes Abwasser muss daher vor der Abgabe in Vorfluter gereinigt werden, wobei je nach Inhaltsstoffen sehr unterschiedliche Reinigungsverfahren erforderlich sein können.



Die Reinigung von Abwässern aus Haushalten und öffentlichen Einrichtungen ist eine Domäne der kommunalen Entwässerungswerke. Die Großindustrie betreibt dagegen in der Regel eigene Kläranlagen und unterliegt als Direkteinleiter gesetzlichen Auflagen, wie dem Abwasserabgabengesetz und dem Wasserhaushaltsgesetz, wonach jede Einleitung von Abwasser in Vorfluter genehmigt sein muss.

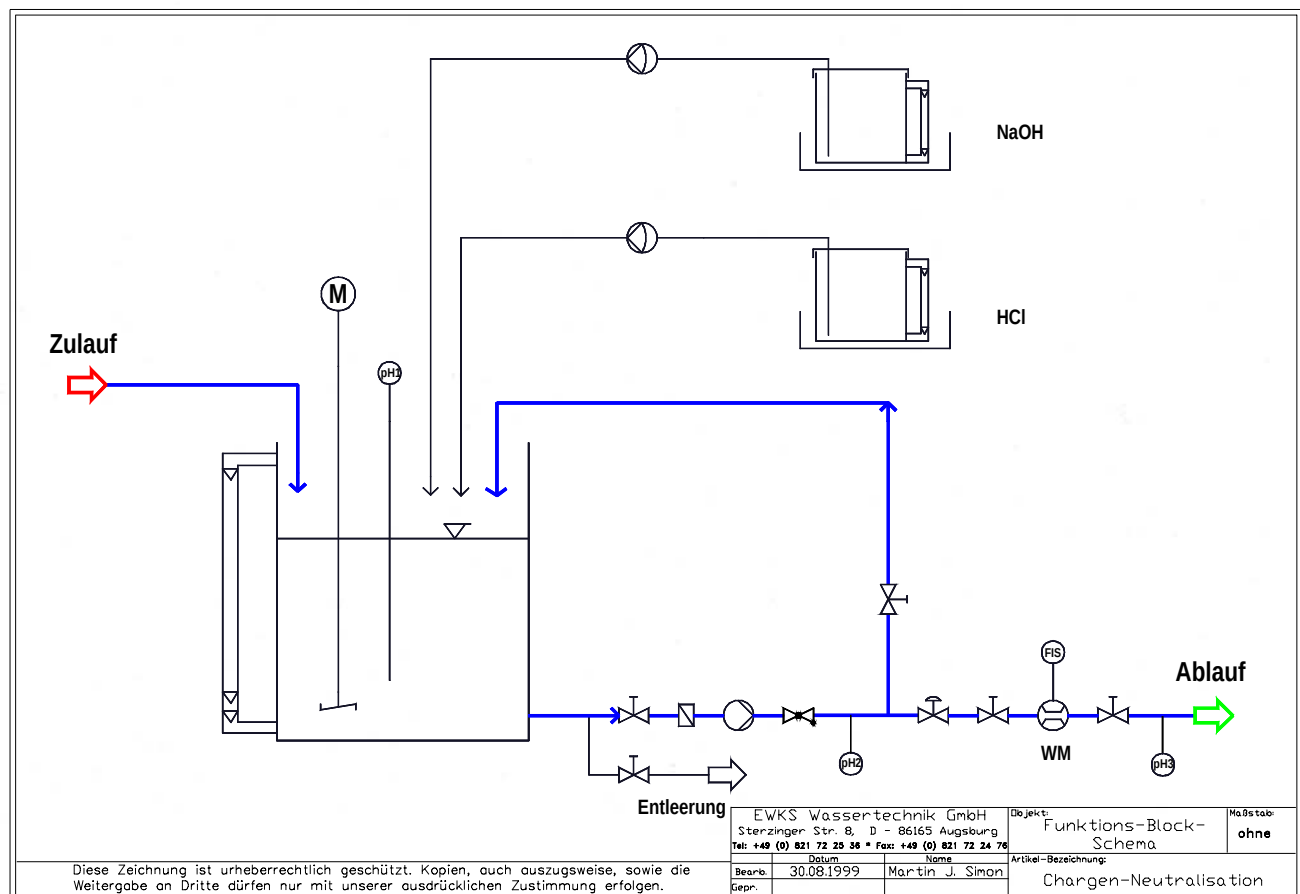
Daneben fallen jedoch große Mengen von Abwasser aus gewerblichen und mittelständischen Unternehmen an, die teils direkt in Vorfluter gelangen, teils öffentliche Kläranlagen belasten.

Für Direkteinleiter gelten dabei die Reinheitsanforderungen an das Abwasser gemäß den gesetzlichen Auflagen; eine Abwasserreinigung kann daher zwingend vorgeschrieben werden. Indirekteinleiter müssen für die Schmutzfracht im Abwasser zusätzliche Gebühren entrichten. Um lediglich die Gebühr für häusliches Abwasser bezahlen zu müssen, kann daher eine Abwasservorbehandlung wirtschaftlicher und besser kalkulierbar sein.

In beiden Fällen sind Konditionierungsmaßnahmen oder Reinigungsoperationen erforderlich, auf die in einer zusammenfassenden Darstellung eingegangen werden soll. Oftmals ist jedoch eine Optimierung der Produktionsabläufe - hierzu gehören Recycling- und Reusing-Maßnahmen - der wichtigste Schritt zur Verringerung von Schmutzfracht und Abwassermenge, sowie zur Senkung der Kosten.

5.1 Korrekturbehandlungen

Eine Korrekturbehandlung (oder Konditionierung) ist von der Verfahrenstechnik her in der Regel am einfachsten durchzuführen. Sie besteht in der Dosierung von Chemikalien zur Veränderung bestimmter Wasserparameter oder Eigenschaften.



Neutralisation: Die Neutralisation ist die am häufigsten durchgeführte Korrekturbehandlung. Dabei werden alkalische oder saure Abwässer durch pH-Wert-Regelung in Verbindung mit Säure- oder Laugendosierung annähernd neutral (pH 6 bis 9) eingestellt.

Als Lauge wird üblicherweise Natronlauge, Kalkmilch oder in Verbindung mit Fällungsreaktionen auch Sodalösung verwendet. Als Säuren werden Schwefelsäure, Salzsäure oder

Kohlensäure dosiert. Als besonders wirtschaftliches Verfahren zur Neutralisation alkalischer Abwässer ist in den letzten Jahren die Verwendung von Rauchgas entwickelt worden.

Die Dosierung von Säuren oder Basen ist auch oftmals Bestandteil von Reinigungsoperationen (Fällen, Entgiftung) und dann nicht als Korrekturbehandlung anzusehen.

Oxidation: Oxidationsverfahren als Konditionierungsmaßnahme sind Belüftung, Ozonbehandlung und Chlorung. Sie dienen dazu, geringe Mengen an leicht oxidierbaren Stoffen zu beseitigen, z.B. Farbstoffe und geruchsintensive Verbindungen sowie Sauerstoffbindemittel.

5.2 Reinigungsoperationen

Die angewandten Reinigungsoperationen lassen sich unter physikalisch-chemischen und verfahrenstechnischen Gesichtspunkten unterteilen. Die wichtigsten sind chemische und biochemische Reaktionen, Adsorptionsverfahren, sowie mechanische und thermische Grundoperationen.

5.2.1 Fällung

Aufgabe der Fällung ist es, gelöste Wasserinhaltsstoffe in schwerlösliche Verbindung zu überführen, um anschließend eine mechanische Abtrennung durchführen zu können. Fällungsreaktionen werden vor allem zur Abtrennung von gelösten Metallionen angewandt. Die häufigste Fällungsform besteht in der Überführung in schwerlösliche Metallhydroxide. Hierzu ist die Einstellung eines optimalen pH-Wertes erforderlich.

Neben dem Löslichkeitsprodukt der jeweiligen Metallverbindung sind auch deren Absetzbarkeit und Volumen (Wassergehalt) zu berücksichtigen. In einigen Fällen werden bessere Ergebnisse durch die Ausfällung als Karbonate erzielt. In manchen schwierigen Fällen, v.a. in Gegenwart von Komplexbildnern, kann eine Fällung in Form der Sulfide erforderlich sein.

Störende Anionen können oftmals in Form ihrer Calcium-, Eisen- oder Aluminiumsalze gefällt werden.

5.2.2 Entgiftung

Innere chemische Reaktionen spielen außerdem bei der Beseitigung anorganischer Giftstoffe eine Rolle. Besonders die Behandlung Cyanid- und Nitrithaltiger Abwässer ist von Bedeutung. Primär werden hierbei Oxidationsverfahren in Verbindung mit einer pH-Wert-Regelung angewandt. Übliche Oxidationsmittel sind Chlorbleichlauge, Peroxide, Ozon oder katalytisch aktivierter Sauerstoff.

5.2.3 Biochemischer Abbau

Die Oxidation von organischen Stoffen durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Mikroorganismen gehört zu den wichtigsten Abwasserreinigungsmaßnahmen. Ziel ist dabei immer eine wesentliche Verringerung des CSB- und des BSB-Wertes. Erfasst werden nur biologisch abbaubare Verbindungen.

Die Oxidation erfolgt im gut belüfteten sog. Belebtschlamm. In den letzten Jahren wurden hierzu Kompaktanlagen entwickelt, die auch für kleinere und mittlere Betriebe eine kostengünstige Abwasserbehandlung ermöglichen.

Neben dem aeroben Abbau spielt in stark belasteten Abwässern auch der anaerobe biologische Abbau eine gewisse Rolle, bei dem brennbare, gasförmige Produkte ("Biogas") entstehen.

5.2.4 Flockung, Sedimentation, Flotation

Zur Entfernung vorhandener, oder nach einer Fällungsreaktion gebildeter Fest- und Trübstoffe ist eine Phasentrennung fest/flüssig erforderlich. Hierzu bedarf es einer genügend guten Absetzbarkeit oder Filtrierbarkeit. Feine Feststoffteilchen werden oftmals durch gleichsinnige elektrische Oberflächenladung an ihrer Agglomeration gehindert. In diesem Fall ist eine Flockung erforderlich.

Der erste Schritt der Flockung besteht darin, die Oberflächenladung durch Dosierung und Adsorption entgegengesetzt geladener Teilchen zu neutralisieren und so eine Koagulation zu ermöglichen. Hierzu werden meist Eisen- oder Aluminiumsalze (primäre Flockungsmittel) verwendet.

Die Agglomeration zu größeren Teilchen mit höherer Absetzgeschwindigkeit kann durch Dosierung hochmolekularer Polymerer erreicht werden, die eine Brückenbindung zwischen kleinen Partikeln bewirken. Diesen Vorgang bezeichnet man als Flocculation. Primäre Flockungsmittel und die sog. Polyelektrolyte werden oftmals gemeinsam eingesetzt. Zur Erzielung einer optimalen Trennleistung bei einer speziellen Problemstellung sind stets Reihenversuche im Labormaßstab erforderlich.

Im allgemeinen haben die entstandenen Feststoffe eine höhere Dichte als Wasser und setzen sich am Boden des Sedimentationsbehälters ab, während klares Wasser oben abläuft. Bei Stoffen ähnlicher oder geringerer Dichte als Wasser, ist nur ein Absetzen an der Wasseroberfläche möglich.

Um den Trennvorgang zu beschleunigen, werden die Agglomerate mit Gasbläschen beladen, während klares Wasser im unteren Behälterteil abläuft. Diesen Vorgang bezeichnet man als Flotation.

Aufgrund der Entwicklung von preisgünstigen Kompaktanlagen zur Flockung haben diese Reinigungsverfahren auch für kleinere und mittlere Betriebe zunehmend an Bedeutung gewonnen.

5.2.5 Adsorption und Ionenaustausch

In der Abwasserbehandlung werden Adsorptions- und Ionenaustauschverfahren zur Entfernung geringer Konzentrationen an Inhaltsstoffen aus relativ reinen Wässern eingesetzt. Auch die Rückgewinnung von Werkstoffen spielt hierbei eine Rolle.

Die verfahrenstechnischen Abläufe sind dabei die gleichen, wie bei Reinigungsoperationen zur Trink- und Betriebswassererzeugung. Kationen- oder Mischebettionenaustauscher werden z.B. zur Entfernung oder Rückgewinnung von Schwermetallspuren eingesetzt.

Adsorberharze finden bei der Entfernung von organischen Verbindungen, wie Farbstoffen, Tensiden, Ölen und Fettsäuren Verwendung. Aktivierte Tonerde (Aluminiumoxid) als Sorbens wird zur Entfernung von polaren, hydrophilen organischen Stoffen eingesetzt. Aktivkohle ist ein bevorzugtes Filtermaterial zur Abtrennung von hydrophoben organischen Verbindung, insbesondere von Chlorkohlenwasserstoffen.

5.2.6 Thermische Trennverfahren

Zur Abtrennung und Rückgewinnung flüchtiger organischer Bestandteile, v.a. Lösungsmittel, werden Destillations- und Stripverfahren in der Abwassertechnik verwendet. Als Strippen bezeichnet man das Austreiben von flüchtigen Bestandteilen aus Flüssigkeiten mit Wasserdampf oder anderen inerten Gasen. Je nach Art und Menge der flüchtigen Bestandteile im Stripgas, werden diese in die Umgebung abgegeben, verbrannt oder durch anschließende Kondensation oder Adsorption aufgefangen und weiterverarbeitet, bzw. entsorgt.

In der Abwasserbehandlung wird das Strippen zur Entfernung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und v.a. von Chlorkohlenwasserstoffen eingesetzt. Die Wirtschaftlichkeit ist in diesem Fall jedoch auf Abwässer mit wenigstens ca. 50 - 100 mg/l CKW bei einer Mindestabwassermenge von einigen Kubikmetern/h beschränkt. Ansonsten sind Adsorptionsverfahren vorzuziehen.

Neben den thermischen Trennverfahren spielen Extraktionsverfahren in der Abwassertechnik eine begrenzte Rolle.

5.3 Weiterverarbeitung und Entsorgung

Die meisten der beschriebenen Verfahren führen zu einem gereinigten Abwasser und einem Konzentrat der entfernten Stoffe. Das Konzentrat erfordert eine Weiterverarbeitung. Bei anfallenden Schlämmen wird im allgemeinen zunächst durch Filtrationsverfahren der Wassergehalt verringert.

Die weitere Behandlung wird, mit Ausnahme von einigen Großbetrieben, nicht vom Betreiber, sondern von darauf spezialisierten Unternehmen durchgeführt. In günstigen Fällen kann eine direkte Verwertung, oder einer Rückgewinnung von Wertstoffen erfolgen. In anderen Fällen ist das Abfallprodukt problemlos deponierbar.

Oftmals müssen jedoch weitere Verfahrensstufen zur Beseitigung der Abfallstoffe erfolgen, die mit beträchtlichen Kosten verbunden sein können. Hierzu zählen: Eindampfung, Verbrennung, Nassoxidation und Vorkehrungen zur Einlagerung in speziellen Deponien.

[illegible]

Wasseraufbereitung

- ☐ Filtration
- ☐ Ultrafiltration
- ☐ Enteisung
- ☐ Enthärtung
- ☐ Entkarbonisierung
- ☐ Teilentsalzung
- ☐ Vollentsalzung
- ☐ Mischbettaustauscher
- ☐ Nanofiltration
- ☐ Ultrafiltration
- ☐ Umkehrosmose
- ☐ UV-Desinfektion
- ☐ Dosieranlagen
- ☐ Absalzanlagen
- ☐ Neutralisationsanlagen
- ☐ Mess- und Regeltechnik
- ☐ Abwasseraufbereitung

Wasserbehandlungskemie

- ☐ Trinkwasser
- ☐ Brauchwasser
- ☐ Luftbefeuchter
- ☐ Rückkühlwerke
- ☐ Kühlkreisläufe
- ☐ Heizungskreisläufe
- ☐ Dampfkesselsysteme
- ☐ Autoklaven
- ☐ Prozesswässer
- ☐ Abwasser
- ☐ alle offenen und geschlossenen wasserführenden Systeme

zur Problemvermeidung u. a. von:

- ☐ Ablagerungen → Betriebskosten
- ☐ Korrosion → Investitionskosten
- ☐ Biologie → Gesundheitsgefahr
Produktionsstörung

Energieoptimierung

- ☐ CIP-Reinigungspumpen
- ☐ CIP-Reinigungschemikalien
- ☐ Inbetrieb-Sanierungen sämtlicher wasserführender Systeme

Sonderanlagen

- ☐ Trennmodule
- ☐ Heiz-/Kühlgeräte
- ☐ Kundenspezifische Kompakt-Wasseraufbereitungsanlagen

Kühlsysteme/-Komponenten

- ☐ Kühltürme und Wärmetauscher
- ☐ Container- und Kompaktlösungen
- ☐ Systemtrennungen
- ☐ Kältemaschinen
- ☐ Kühlkomponenten

Beratung und Informationen:

EWKS Wassertechnik GmbH
Sterzinger Straße 8 • D - 86165 Augsburg
Telefon: +49 (0) 821 - 79 09 66-0
Telefax: +49 (0) 821 - 79 09 66-66
e-mail: ewks@ewks.de

24 Stunden - SERVICE - Telefon • 24 Stunden - SERVICE – Telefon
+49 (0) 171 / 7 76 37 44