

Chemikalien zur Kühlwasserbehandlung

Die Abkühlung des Kühlwassers in Kühlkreisläufen geschieht heute vorwiegend in Verdunstungskühlern. Im Kühlturm verdunstet ein Teil des Wassers und entzieht dabei dem zu kühlenden Wasser die Verdampfungswärme.

Zur Deckung der Verdunstungs-, Spritzwasser- und Absalzverluste wird Zusatzwasser eingesetzt, dessen Zusammensetzung für andere Verwendungszwecke oft durchaus zufriedenstellend ist und keine besonderen Probleme verursacht. Im Kühlkreislauf verändert sich die Zusammensetzung des Zusatzwassers jedoch erheblich, so daß Schwierigkeiten durch Kalkablagerungen, Korrosionen und Inkrustationen auftreten können. Diese Veränderungen müssen bei der Behandlung des Kühlwassers unbedingt berücksichtigt werden.

- 1.) Im Kühlturm verdunstet nur chemisch reines Wasser, die Salze und damit auch die Härtebildner bleiben im Kreislauf zurück. Durch das Zusatzwasser werden laufend neue Salze eingetragen, es kommt also zu einer "Eindickung". Sind die Salze bis zu Ihrer jeweiligen Löslichkeitsgrenze eingedickt, scheiden sie sich in fester Form ab. Im allgemeinen fällt zuerst die Karbonathärte aus, es kommt zur Bildung von festem Kalziumkarbonat. Die Neigung zu Kalkablagerungen wird zudem noch durch das Austreiben der Kohlensäure im Kühlturm verstärkt, so daß bereits bei Karbonathärten von ca. 6°d KH Kalkausfall zu beobachten ist. Dieser Vorgang kann durch Dosierung von härtestabilisierenden Chemikalien und durch eine Steuerung der Eindickung verhindert werden. Bei Einsatz geeigneter Härtestabilisatoren, deren Wirkungsweise später beschrieben wird, kann die Karbonathärte im Kreislaufwasser bis auf ca. 20°d KH eingedickt werden.
- 2.) Im Kühlturm wird das Wasser verrieselt und im Gegenstrom die 400 - 1200-fache Luftmenge gefördert. Die in der Luft enthaltenen Verunreinigungen werden dabei zum Teil vom Wasser aufgenommen, wodurch eine erhebliche Verschmutzung des Kühlwassers, z.B. durch Staub und Insekten, eintreten kann. Durch den Einsatz geeigneter Filter, durch Dosierung von Dispergiermitteln und durch eine Begrenzung der Eindickung muß diesen Problemen begegnet werden.
- 3.) Das Kühlwasser wird durch die starke Belüftung mit Sauerstoff gesättigt, wodurch die korrosiven Eigenschaften verstärkt werden. Durch die Eindickung steigt der Salzgehalt und damit auch die Leitfähigkeit des Kühlwassers an. Da es sich bei den im Kühlkreislauf auftretenden Korrosionen meist um elektrochemische Reaktionen handelt, können mit steigendem Salzgehalt stärkere Korrosionsströme fließen, wodurch die Korrosionsgeschwindigkeit erhöht wird.

Abhilfe schaffen folgende Maßnahmen:

- Begrenzung der Eindickung
- Dosierung korrosionsinhibierender Chemikalien und geeignete Wasseraufbereitung
- Auswahl geeigneter Werkstoffe im Kühlkreislauf
- konstruktive Maßnahmen, z.B. Vermeidung strömungsungünstiger Stellen im Kreislauf

- 4.) Die im Kühlwasser befindlichen Schmutzteilchen können sich in Rohrleitungen und Kühlstellen ablagern. Diese Ablagerungen können die Durchgänge verstopfen. Vor allem sind sie aber die Ursache für die Bildung von Belüftungselementen, die dann Lochkorrosionen verursachen können. Dabei wird der Werkstoff an einer bestimmten Stelle

punktförmig in relativ kurzer Zeit zerstört.

Die Bildung solcher Ablagerungen wird durch den Einsatz von Dispergiermitteln und durch genügend große Absalzung verhindert. Mit der Absalzung werden dann die dispergierten Schwebestoffe aus dem Kühlkreislauf ausgetragen.

5.) Kühltürme sind für Algen ein idealer Lebensraum. Die benötigten Salze und Spurenelemente sind im Wasser enthalten, auch Energie in Form von Licht ist vorhanden.

Außerdem liegen die Temperaturen mit 20°C - 30°C im günstigen Bereich.

Als weitere Mikroorganismen können im Kühlwasser Bakterien und Pilze auftreten. Pilze spielen jedoch nur eine untergeordnete Rolle, sie verursachen vor allem in Holzkühltürmen Probleme.

Zur Kontrolle muß ein Biozid eingesetzt werden, das möglichst gegen alle Mikroorganismen wirkt. Weiterhin müssen übermäßig lange Verweilzeiten des Wassers im Kühlkreislauf durch zu hohe Eindickungszahlen vermieden werden.

Um den vielfältigen Problemen beim Betrieb von Kühlkreisläufen zu begegnen, steht eine Vielzahl von Konditionierungsmitteln zur Stabilisierung der Härte und zum Schutz vor Korrosionen zur Verfügung. Zunächst wurden Chromate, Borate und Silikate verwendet. Vor ca. 50 Jahren kamen dann die organischen Polyphosphate hinzu, während sich heute der Einsatz von Produkten auf der Basis von organischen Phosphorverbindungen durchgesetzt hat. Diese Phosphonate sind z.B. in den AV-Dosierlösungen der H-Typen (z.B. H30-N, HK 150, H30-P) enthalten und werden vorwiegend bei der alkalischen Fahrweise von Kühlkreisläufen eingesetzt. Bevor diese neue Verfahrenstechnik näher erläutert wird, soll auf den folgenden Seiten ein Überblick über die bisher gebräuchlichsten Konditionierungsmittel und deren Einsatzbedingungen gegeben werden:

Saure Fahrweise

Dieses Verfahren kommt nur für große Kühlkreisläufe in Frage. Die einwandfreie Dosierung und dauernde Überwachung müssen gewährleistet sein. Dieses ist besonders wichtig, wenn Schwankungen in der Zusammensetzung des Zusatzwassers auftreten können.

Bei der sauren Fahrweise wird durch die Zugabe von Salz- oder Schwefelsäure der pH-Wert im Kühlwasser auf 6 - 6,5 abgesenkt. Die Karbonathärte wird durch die Säureimpfung in Nichtkarbonathärte umgewandelt. Der Betrag der Gesamthärte verändert sich jedoch nicht. Die Nichtkarbonathärte ist wesentlich besser löslich als die Karbonathärte. Kalkablagerungen sind nicht mehr möglich.

Die bei der Umsetzung der Karbonathärte freiwerdende Kohlensäure wird im Kühlturm ausgetrieben.

Neutrale Fahrweise

Bei der neutralen Fahrweise wird im pH-Bereich von 7 - 8 gearbeitet.

Durch eine Säureentkarbonisierung des Zusatzwassers über Ionenaustauscher oder durch eine Säureimpfung wird die Karbonathärte im Kühlkreislauf auf 3-5°d KH reduziert und ein pH-Wert von 7 - 7,5 eingestellt.

Als Inhibitoren und Härtestabilisatoren werden Phosphonate und anorganische Polyphosphate eingesetzt. Die inhibierende Wirkung wird durch zusätzlichen Einsatz von Zinkverbindungen noch wesentlich verstärkt.

Der Einsatz von anorganischen Polyphosphaten wird durch die Hydrolyse zu Orthophosphat eingeschränkt. Orthophosphat besitzt keine stabilisierenden Eigenschaften mehr. Längere Verweilzeiten, hohe pH-Werte und damit hohe Alkalität erhöhen die Hydrolysegeschwindigkeit ebenso wie höhere Temperaturen. Bei härterem Kühlwasser kann es zur Bildung von Kalziumphosphatschlamm kommen.

In Kühlkreisläufen kann die Karbonathärte mit Polyphosphaten bis ca. 12°d KH stabilisiert werden.

Immer noch interessant ist die Verwendung der anorganischen Polyphosphate bei einer Durchlaufkühlung und bei nur gering eingedickten Kühlkreisläufen mit geringem Wasserinhalt, da die Hydrolyse zu Orthophosphat hier keine große Bedeutung erlangen kann. Bei einer Durchlaufkühlung können bis hin zu einer Karbonathärte von ca. 16 - 18° dH KH und bei kurzzeitig auftretenden Wassertemperaturen von bis zu 60°C gute Ergebnisse erzielt werden.

Gegen den Einsatz der anorganischen Polyphosphate kann in Einzelfällen die Begünstigung einer Eutrophierung sprechen.

Die Härtestabilisierungswirkung der anorganischen Polyphosphate tritt schon bei geringen Dosiermengen von 2 - 3 g Polyphosphat /m³ Zusatzwasser auf, also bei unterstöchiometrischen Zugaben. Diese Stoffe gehen also keine chemische Verbindung mit den Härtebildnern ein, sondern hemmen das Kristallwachstum. Diese Erscheinung wird als " Threshold - Effect " oder " Schwelleneffekt " bezeichnet.

Beim Einsatz von Silikaten muß beachtet werden, daß diese zwar gute inhibierende, aber keinerlei härtestabilisierende Eigenschaften besitzen. Bei zu hohen Dosiermengen können im Kühlkreislauf festhaftende Ablagerungen entstehen, die nur sehr schwer zu beseitigen sind.

Alkalische Fahrweise

Bei der alkalischen Fahrweise ist keine Einstellung des pH-Wertes durch Säurezugabe erforderlich. Die sich im Kühlwasser einstellenden pH-Werte werden ohne weitere Korrektur übernommen. In den meisten Fällen liegt dann der pH-Wert im Bereich zwischen 8 und 9.

Bei dieser Fahrweise neigt das Kühlwasser im wesentlichen zu Härteablagerungen und hat nur geringe korrosive Eigenschaften, vorausgesetzt, daß die Gesamtsalz- und Chloridgehalte nicht zu hohe Werte erreichen. Durch Zugabe von stabilisierenden organischen Verbindungen wird dann die Härte in Lösung gehalten und am Ausfallen gehindert. Wird jedoch trotzdem an kritischen Stellen die Stabilisierungsgrenze überschritten, so bildet das Kalziumkarbonat im Normalfall nicht feste Ablagerungen, sondern fällt in Schlammform aus und kann meist mit der Absalzung aus dem Kühlkreislauf entfernt werden.

Ähnliche stabilisierende Eigenschaften zeigten bereits die anorganischen Polyphosphate. Diese haben jedoch den Nachteil, daß sie vor allem bei höheren Temperaturen und höheren Alkalitäten sehr stark zu unwirksamen Orthophosphaten zerfallen und dann zusätzlich Schlamm Bildung hervorrufen können.

Die von uns bei der alkalischen Fahrweise eingesetzten Produkte sind auf der Basis von organischen Phosphorverbindungen, den Phosphonaten, aufgebaut. Bei den Phosphonaten ist der " Threshold- Effect " wesentlich stärker ausgeprägt als bei den anorganischen Polyphosphaten. Die Stabilisierungswirkung ist daher wesentlich größer. Auch bei Temperaturen

über 80°C kann die Karbonathärte bis ca. 18 - 20°d KH stabilisiert werden.

Die Phosphonate sind praktisch hydrolysenstabil. Auch bei hohen Temperaturen und längeren Einwirkzeiten ist kaum eine Hydrolyse zu Orthophosphat zu beobachten. Die auf Phosphonat-Basis aufgebauten AV-Dosiermittel liegen in flüssiger Form vor. Sie können somit leicht dosiert werden.

Ein Teil der AV-Dosierlösungen besitzt pH-Werte im neutralen Bereich. Die bei der Handhabung mit sauren Mitteln vorgeschriebenen Vorsichtsmaßnahmen brauchen also nicht angewendet zu werden. Die Produkte sind ungiftig. Die Biologie des Vorfluters oder eine Wasserbehandlung werden nicht beeinflusst.

Der wesentliche Vorteil neben der hohen Härtestabilisierungswirkung und der praktisch unbegrenzten Hydrolysestabilität dieser Produkte liegt darin, daß sie unabhängig vom pH-Wert des Kühlwassers eingesetzt werden können. Somit wird keine Säuredosierung benötigt. Die mit der Handhabung von Säure auftretenden Gefahren entfallen. Eine zusätzliche Anreicherung des Kühlwassers mit Chloriden und Sulfaten tritt nicht ein.

Die Phosphonate können als Derivate der phosphorigen Säure H_3PO_3 aufgefaßt werden. Die P - C - P-Bindung ist äußerst stabil. Hierauf beruht ihre hohe Wirksamkeit bei der Kühlwasserbehandlung im Vergleich zu den anorganischen Polyphosphaten, die eine thermisch wenig stabile P - O - P-Bindung auszeichnet.

Bei Einsatz von geringen Phosphonatmengen ist bereits eine ausgezeichnete Härtestabilisierung gegeben. Korrosionsinhibierende Eigenschaften zeigen die reinen Phosphonate jedoch erst bei höheren Einsatzmengen. Durch die Kombination mit bestimmten Korrosionsinhibitoren wird jedoch auch bei geringen Einsatzmengen ein entsprechender Korrosionsschutz erzielt.

Eine wesentliche Ergänzung ist die Kombination von Phosphonaten mit Dispergiermitteln. Das Dispergiermittel hält eingetragene Schmutzteilchen in Schwebelage und verhindert deren Ablagerung an Stellen mit geringerer Strömungsgeschwindigkeit. Durch Schmutzablagerungen können sich Belüftungselemente bilden und hierdurch erhebliche Korrosionen auftreten. Zudem können die an überhitzten Stellen eventuell ausfallenden Karbonate durch das Dispergiermittel daran gehindert werden, feste Ablagerungen zu bilden.