

Grundlagen Wasserchemie

Die bessere Anlage.

DAMPFTECHNOLOGIE MIT ZUKUNFT

spirax
sarco

Grundlagen Wasserchemie

Kessel- und Speisewasser
Korrosion und Beläge
Wasseraufbereitung

Weitere Dokumentationen von Spirax Sarco:

- Leitfaden für die Praxis
- Arbeitsblätter (Auslegungsdiagramme) für die Dampf- und Kondensattechnologie
- Grundlagen der Dampf- und Kondensattechnologie
- Grundlagen des Einsatzes von Wärmetauschern in Dampfanlagen
- Grundlagen für Wartung und Betrieb von Dampfanlagen

Bestellungen über doku@de.spiraxsarco.com

© „Vortragsmanuskript Wasserchemie“ der SPIRAX SARCO GmbH Konstanz.

Nachdruck, auch auszugsweise, Kopie, Vervielfältigung und Verbreitung gleich welcher Art nur nach ausdrücklicher Genehmigung von SPIRAX SARCO.

Wasser und seine Qualität sind wichtig für uns. Ohne Wasser ist kein Leben auf unserem Planeten möglich und ohne Wasser könnten wir kein so hervorragendes Betriebsmedium wie den (Wasser-) Dampf verwenden.

Aber Wasser ist nicht gleich Wasser. Natürliche und „unnatürliche“ Inhaltsstoffe können ganz schön zu schaffen machen. In diesem Manuskript beschäftigen wir uns mit den beiden großen Themen der Heizungs- und Dampftechnik,

- den Belägen wie Kalk und Kesselstein
- und der Korrosion

Unser Skript führt ganz systematisch vom Generellen hin zur technischen Anwendung:

- Wasser und seine Inhaltsstoffe
- Auswirkungen z. B. Korrosion oder Beläge
- geforderte Wasserqualitäten
- die Behandlung von Wasser (und Behandlung meint meist „säubern und entfernen“)
- technische Ausrüstung von Entgasern, Dampferzeugern, Kondensatgefäßen.

Auf hygienische Betrachtungen, z. B. für Trinkwasser, haben wir weitestgehend verzichtet.

Wir haben versucht, ein gut lesbares Skript zu erstellen und dabei auch manchmal die eine oder andere wissenschaftliche Ungenauigkeit in Kauf genommen. Die Hinweise in kleiner Kursivschrift können Sie dabei gern überlesen, sie gehen auf die Details ein, die nur für den Chemiker interessant sind. Und bitte sehen Sie es uns nach, dass wir uns an einigen Stellen wiederholen, aber um die Zusammenhänge zu verstehen ist das sehr hilfreich.

Für Sie zum genussvollen Lesen und zum bedarfsgerechten Nachschlagen.

SPIRAX SARCO GmbH

Originalmanuskript: Heino Zimmermann
1. Redigierung: Klaus Rümmler
2. Redigierung: Rainer Fiebelmann, 11.2017

1. Wasser und seine Inhaltsstoffe	5	Anhänge	65
1.1 Das Gleichgewicht	5	Anhang 1: typische Parameter der Wasseranalyse . .	65
1.2 „Reines“ Wasser	8	Anhang 2: Substanzen und chemische Formelzeichen	66
1.2.1 Der pH-Wert	9	Anhang 3: Andere Richtwerte für Kesselwasser und Kesselspeisewasser	69
1.2.2 Die Leitfähigkeit	11	Anhang 4: Speisewasser nach DIN, VDI	70
1.2.3 Probenahme	14	Anhang 5: Reindampferzeuger	71
1.3 Wasser als Lösungsmittel für Salze	15	Anhang 6: Trinkwasserverordnung Trinkw 2001	72
1.3.1 Eisen, Kupfer und Mangan (Kationen)	15	Anhang 7: Pharmazeutische Wasser nach Pharmacopoeia Ph Eur	72
1.3.2 Karbonat und Hydrogenkarbonat, oder auch „Wasserhärte“	16	Anhang 8: Normen und Vorschriften	73
1.3.3 Alkalimetalle und Erdalkalimetalle (Kationen) . .	18	Anhang 9: Ausgewählte Begriffserläuterungen	74
1.3.4 Anionen (Chloride, Nitrate, Sulfate)	19	Anhang 10: Literaturhinweise	75
1.4 Säuren und Laugen	20		
1.4.1 p-Wert und m-Wert	22		
1.4.2 Kieselsäure	24		
1.4.3 Natronlauge	24		
1.5 Wasser als Gasspeicher	25		
1.5.1 Sauerstoff	26		
1.5.2 Kohlendioxid	27		
1.5.3 Andere Gase	27		
1.6 Kohlendioxid/Karbonatsystem	28		
2. Auswirkungen der Wasserinhaltsstoffe	31		
2.1 Der Dampfkessel als thermischer Reaktor	31		
2.2 Korrosion	33		
2.3 Beläge	41		
3. Technische Wasseraufbereitung	43		
3.1 Übersicht über die Wasseraufbereitung	44		
3.2 Der technische Wasserkreislauf	45		
3.3 Apparative Wasseraufbereitung	46		
3.3.1 Enthärtung	46		
3.3.2 Teilentsalzung, Umkehrosiose	47		
3.3.3 Vollentsalzung	47		
3.3.4 Weitere apparative Verfahren	48		
3.4 Thermische Wasseraufbereitung	50		
3.5 Chemische Wasseraufbereitung	52		
3.5.1 Sauerstoffbindemittel	55		
3.5.2 Härtebindung, Härtestabilisierung	56		
3.5.3 Alkalisierung und Neutralisation	57		
3.5.4 Dispergiermittel	57		
3.5.5 Sonstiges	58		
4. Dampfkesselausrüstung	59		
4.1 Fahrweise	59		
4.2 Absalzung (Verdünnung)	60		
4.3 Abschlammung	63		
4.4 Füllstand	63		
4.5 Sonstige Ausrüstung	64		

1. Wasser und seine Inhaltsstoffe

1.1 Das Gleichgewicht

Dass Wasser aus der chemischen Verbindung Sauerstoff und Wasserstoff besteht, wissen Sie vermutlich: H_2O . Dieses tolle Molekül hat es in sich, denn es ist polar, d.h. die elektrische Ladung ist im Molekül verschoben, eine Seite ist mehr positiv, die andere negativ. Dadurch erhält das Wasser viele seiner Eigenschaften wie z. B.

- Oberflächenspannung; die Moleküle eines Wassertropfens bleiben zusammen und laufen nicht völlig auseinander
- Salze und andere Stoffe lösen sich im Wasser gut auf; wertvolle Salze lieben wir im Mineralwasser, andere aber stören uns, wie z. B. Kalk und Kesselstein
- Wasser ist elektrisch leitfähig; das hilft uns in der Messtechnik und bei vielen chemischen Prozessen

Bevor wir ins Detail gehen und Sie Angst vor der Wasserchemie bekommen, hier eine kleine Übersicht:

Parameter	Beschreibung	Trinkwasserwerte
Wasserhärte	Summe Erdalkalien (Gesamthärte)	0,7.....5,7 mmol/l 4..... 32 °dH
Kalk und Kesselstein	Kalziumkarbonat und Magnesiumkarbonat ist der Teil der Wasserhärte, der beim Erhitzen als Kalk ausfällt Faustformel: 1 °dH entspricht ca. 18 g Kalk pro Liter	
pH	Maß für Säuren und Laugen	6,5.....9,5
Elektrische Leitfähigkeit	Maß für gelöste Stoffe Faustformel für Dampfkessel: 90 µS/cm = 2,8 °dH 1 ppm = 1 mg/l = 0,5 µS/cm (Fremdstoffanteil)	500.....1500 µS/cm
Chlor	„Freies Chlor“ wird zur Wasserdesinfektion verwendet.	
Sauerstoff	Diffusion aus der Luft ins Wasser; verantwortlich für viele Korrosionsvorgänge	
Kohlendioxid, Kohlensäure	Als Gas gelöst (CO_2), als Karbonat gebunden (HCO_3^-), als Kohlensäure (H_2CO_3) im Wasser vorhanden. Kohlendioxid bringt den Kalk d.h. die Wasserhärte ins Regenwasser!	
Chloride	Im Wasser gelöste Chlorionen können Schutzschichten zerstören und sogar Edelstahl zum Rosten anregen.	250 mg/l
Eisen	Eisenionen fallen als rotbraune Niederschläge aus und bilden weiche Beläge. Sie können auch der Auslöser für Rosteffekte sein.	0,2 mg/l
Kupfer	Kupferionen sind nach der Trinkwasserverordnung nur beschränkt erlaubt. In der industriellen Anwendung können sie zusammen mit anderen Stoffen Korrosion fördern.	2 mg/l
Andere Stoffe	Im Wasser gibt es viele andere Inhaltsstoffe, meist in geringsten Mengen. In der industriellen Technik sind viele dieser Stoffe vernachlässigbar, sie werden in der apparativen Wasseraufbereitung sowieso mit entfernt. Für Trinkwasser gibt es klare Grenzwerte, siehe dazu Anhang 6.	
Feststoffgehalt	Sand, Schlamm, Biologie	

1 – Wasser und seine Inhaltsstoffe

Das Prinzip des Gleichgewichtes ist in der Natur weit verbreitet. Wo etwas nicht im Gleichgewicht ist, kommt es zu Veränderungen. Auch der Mensch merkt immer wieder schmerzhaft, dass auch er dem Gleichgewichtsbestreben der Natur unterworfen ist. Tritt in einem Bereich eine Lebensform zu häufig auf, kommt es meist zur Nahrungsverknappung und die Lebensform muss sich anpassen, oft wird sie danach weniger häufig auftreten. In der Physik gilt der Satz, dass zu jeder Kraft eine Gegenkraft gehört. Wo das nicht zutrifft, kommt es zu Bewegung.

Viele Vorgänge in Chemie und Naturwissenschaft beruhen auf Gleichgewichten. Viele Vorgänge, die wir in diesem Skript besprechen, sind dann leicht verständlich, wenn man das Gleichgewichtsbestreben berücksichtigt.

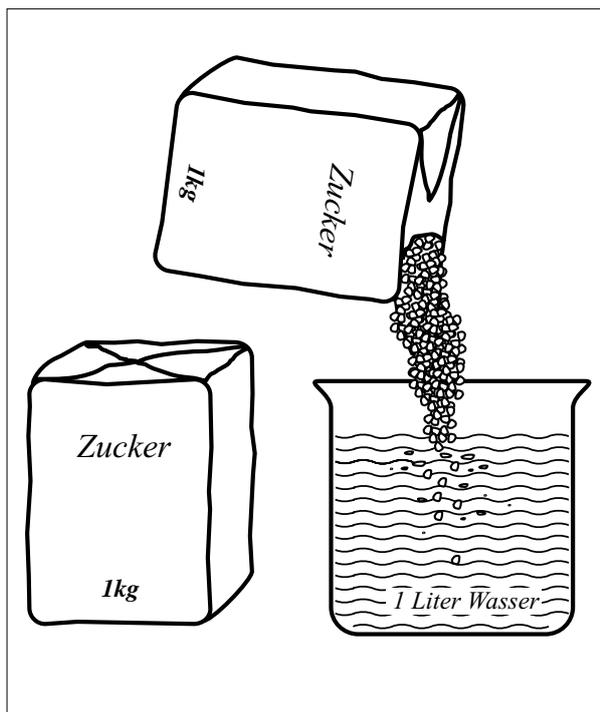
Ein Beispiel dazu:

Lösen wir Zucker im Kaffee auf, geht das nur bis zu einem bestimmten Punkt. Ist das Gleichgewicht erreicht, löst sich kein weiterer Zucker mehr auf bzw. zusätzlicher Zucker fällt auf den Boden der Tasse. Da bleibt er liegen, der gelöste Zucker und der Zuckerbodensatz sind im Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht wird mit der Lösungskonstante beschrieben. Der zweiseitige Pfeil drückt das Gleichgewicht aus.



Zucker + reiner Kaffee \rightleftharpoons gelöster Zucker + süßer Kaffee

Übrigens sollte man sich nicht von der eigenen Erfahrung täuschen lassen. Tatsächlich kann man große Mengen Zucker in Wasser auflösen:



Bei 20 °C sind 2,039 Kilogramm Zucker in 1 Liter Wasser löslich.

Gleichgewicht ist erreicht, wenn genau so viel Zucker aufgelöst ist wie möglich. Die Lösungskonstante lautet:

$$K = \text{gelöster Zucker/Kaffee} = 2,039 \text{ kg/l}$$

Schütten wir reinen Kaffee in die Tasse, wird das Gleichgewicht gestört, die linke Seite bekommt Übergewicht. Das Gleichgewichtsbestreben will das ausgleichen und muss deswegen die rechte Seite stärken. Das geht nur, indem mehr Zucker aufgelöst wird.



Lassen wir Wasser verdunsten, steigt die Zuckerkonzentration über das Gleichgewicht an, Zucker fällt aus.



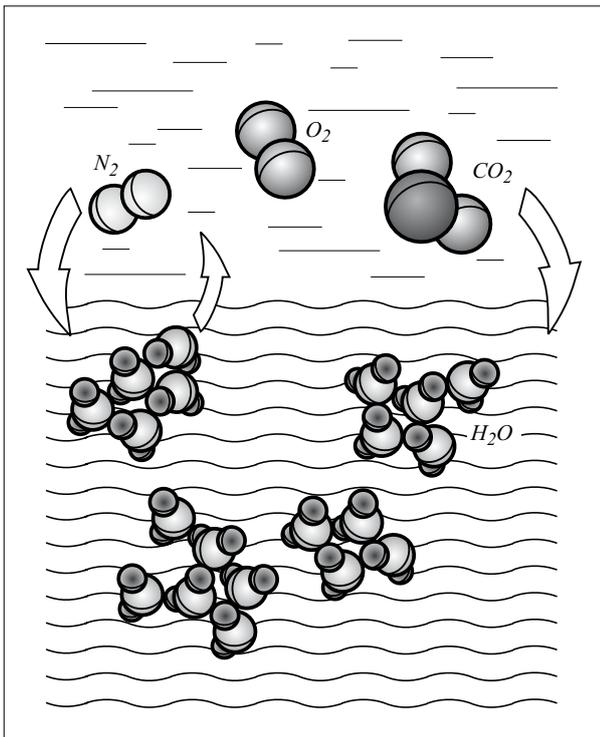
Gleichgewichte beschreiben immer einen stabilen Endzustand. Tatsächlich dauert es aber oft geraume Zeit, bis sich dieser Zustand einstellt. Auch wenn wir wissen, dass sich über 2 kg Zucker in 1 Liter Wasser lösen lassen, wissen wir aus Erfahrung, dass das Zeit und viel Rühren in Anspruch nimmt.

Manchmal „verkleben“ auch Stoffe so miteinander, dass der weitere Ablauf behindert ist. Wenn andererseits mechanische Effekte dazukommen, lassen sich solche Prozesse gut beschleunigen. Beim Zucker hilft das schon erwähnte Rühren. Viele Oxidationsreaktionen kommen z. B. zum Stillstand, weil das entstehende Oxid so dicht ist, dass kein weiterer Sauerstoff an das Metall gelangen kann. Beim Rosten von Eisen ist das leider nicht der Fall.

Metallische Korrosionsprodukte sind oft spröde und starke Strömung kann das Oxid davontragen und somit die Reaktion wieder anfachen. Obwohl also ein Stoff möglicherweise gut gegen Angriff geschützt ist, führt die Kombination verschiedener Effekte doch zur Schädigung.

Das Zucker-Beispiel kennen wir alle aus unserer täglichen Erfahrung. Noch ein Beispiel, das wir kennen und das uns schon weit zur Kesseltechnik führt: beim Verdunsten von kalkhaltigem Wasser wird das Lösungsgleichgewicht unterbrochen, Kalk fällt aus.

Dass der Vorgang bei Kalk noch andere Gleichgewichtszustände beinhaltet, werden wir später noch sehen. Ganz wichtig ist nämlich, dass sich beim Erhitzen die Wasserinhaltsstoffe verändern können und richtiger Kalk dabei erst entsteht.



Und noch ein Beispiel: Gase verteilen sich in sich selbst völlig ohne Beschränkung. Sie haben auch das Bestreben, in Flüssigkeiten einzudringen. Deshalb findet man alle Gase der Luft auch im Wasser wieder. Nur kann das Gas sich im Wasser nicht so frei verteilen wie außerhalb, denn da gibt es ja noch die Wasseratome, die ebenfalls Platz benötigen und die auch noch miteinander Cluster bilden. Also kommt es zu einem Gleichgewicht. Ist das Gas ein Stoff, der auch noch Verbindungen mit anderen Wasserinhaltsstoffen eingeht, hat das Einfluss auf das Lösungsverhalten. Genau dies trifft auf eines unserer wichtigsten Gase, das Kohlendioxid, zu. Das Kohlendioxid verändert sich nämlich im Wasser, es bleibt nicht gasförmig, sondern wandelt sich in Kohlensäure um oder geht Verbindungen mit Kalk ein. Es gibt in diesem Fall mehrere Gleichgewichte, die sich gegenseitig beeinflussen: die Gaslöslichkeit, die Kohlensäurereaktion, die Reaktion mit Kalk.

Auch die Flüssigkeit Wasser strebt nach Ausgleich. Selbst bei niedrigerer Temperatur versucht immer eine kleine Menge Wasser in den gasförmigen Zustand überzugehen. Deshalb gibt es auch bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes einen Dampfdruck.

10 °C, Wasserdampfdruck 0,0123 bar

20 °C, Wasserdampfdruck 0,0234 bar

99,6 °C, Wasserdampfdruck 1 bar

Hinweis: Alle Angaben beziehen sich auf Standardbedingungen

1.2 „Reines“ Wasser

Umgangssprachlich sind Wasser oder Quellwasser „reines Wasser“, auch „neutrales Wasser“ genannt. Chemisch aber ist „natürliches“ Wasser fast immer ein Gemisch aus vielen Substanzen und diese Mischung erzeugt den Geschmack. Dabei machen alle diese Substanzen höchstens 0,1 % des Wassers aus, der große „Rest“ ist wirklich H₂O. Anders ausgedrückt: 1 Gramm Substanz ist in 1000 Gramm Wasser gelöst.

Lassen wir mal alles beiseite, was Wasser für den Menschen so wertvoll macht und betrachten wir zuerst nur die reine Substanz H₂O.

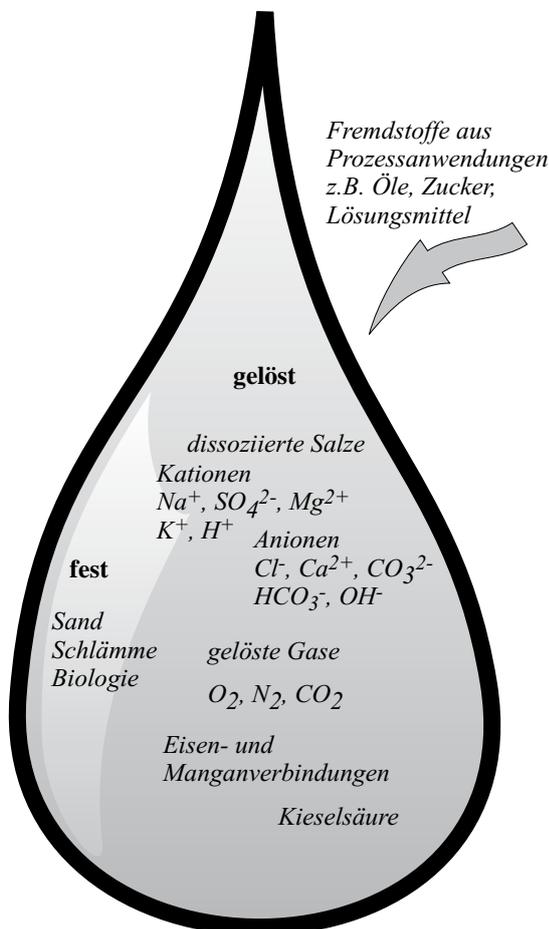
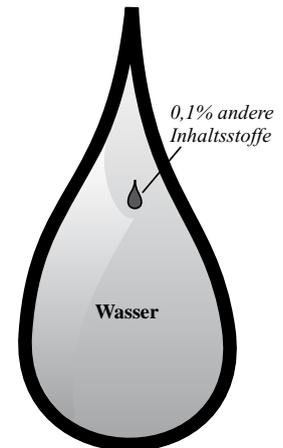
Das ganz reine Wassermolekül ist nicht völlig stabil, es „zerfällt“ immer wieder in zwei seiner Bestandteile. Der Chemiker sagt dazu Dissoziation.



Wasser zerfällt also in ein positiv geladenes Wasserstoffatom und ein negativ geladenes Hydroxidion.

Sie haben sicher den Doppelpfeil bemerkt. Die Reaktion läuft nämlich in beide Richtungen und hält sich im stetigen Gleichgewicht. Der Schwerpunkt des Gleichgewichtes liegt dabei eindeutig beim Wassermolekül H₂O. In einem Anteil neutralem Wasser sind nur 10⁻⁷ Anteile H⁺ und 10⁻⁷ Anteile OH⁻ vorhanden.

Hinweis: Chemisch ist die Reaktionsgleichung nicht ganz richtig, H⁺ gibt es eigentlich nicht, korrekt müsste es H₃O⁺ heißen; dies können wir jedoch außer Acht lassen. Und in der Fachsprache spricht man übrigens auch nicht von Anteilen, sondern verwendet dafür „mol“, die Maßeinheit für die Stoffmenge.



Im Wasser enthalten sind auch Algen, Bakterien, Öle, Fette, Humansäuren, Reste abgestorbener Pflanzen und Tiere. Das alles sind organische Bestandteile. Auch Pestizide fallen darunter, obwohl sie chemisch hergestellt wurden.

Alle möglichen Salze wie Nitrate, Silikate, Phosphate, Sulfate, Chloride. Diese anorganischen Salze liegen aufgelöst in ihrer Ionenform vor inklusive der zugehörigen Metalle und Erdalkalien: Ammonium, Kalzium, Eisen, Kupfer, Kalium, Magnesium, Mangan. Wasser löst auch Gase, z. B. aus der Luft oder „Abgase“ aus Pflanzen und von Tieren, vor allem Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff.

Die typischen Parameter einer Wasseranalyse finden Sie in Anhang 1.

Die Zusammenstellung all der o.g. Stoffe und ihrer Formelzeichen finden Sie in Anhang 2.

Wir haben bereits gesehen, dass Wasser mit meist lediglich ca. 0,1 % der Wasserinhaltsstoffe eigentlich ziemlich rein ist. Aus unserem Alltagsleben wissen wir aber auch, dass wenige Inhaltsstoffe schon ausreichen, um das Wasser für den menschlichen Gebrauch un verwendbar werden zu lassen. Geringe Salzmengen verändern den Geschmack, ein Tropfen Öl macht einen Kubikmeter Trinkwasser für den menschlichen Gebrauch ungeeignet – obwohl tragischerweise viele Menschen auf der Erde damit eines ihrer größten Probleme haben.

1.2.1 Der pH-Wert

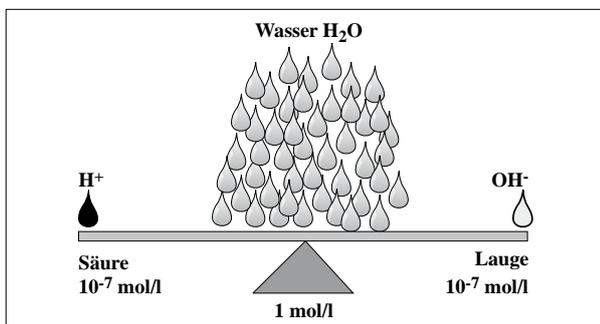
Im vorherigen Abschnitt haben wir von „neutralem“ Wasser gesprochen. Das Wort neutral kommt dabei ebenfalls aus der Chemie und bezeichnet wirklich reines Wasser, das vor allem weder wie eine Säure noch wie eine Lauge wirkt. Das Maß für Säure und Lauge ist der pH-Wert. Er ist so definiert:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad \text{oder in Worten:}$$

Der pH-Wert ist der negative Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration.

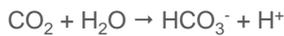
Der pH-Wert hat keine eigene Einheit, einfach nur „pH“.

Im neutralen Wasser liegen 10^{-7} H⁺ Ionen vor, der pH-Wert ist also $-\lg 10^{-7} = 7$. Die positiv geladenen Wasserstoffionen H⁺ stehen im Gleichgewicht mit den Hydroxidionen OH⁻, nebenstehend als Schaukel im Gleichgewicht dargestellt.



- Wasser mit einem pH-Wert von 7 ist neutral.
- Wasser mit einem pH-Wert kleiner 7 ist sauer.
- Wasser mit einem pH-Wert größer 7 ist basisch.

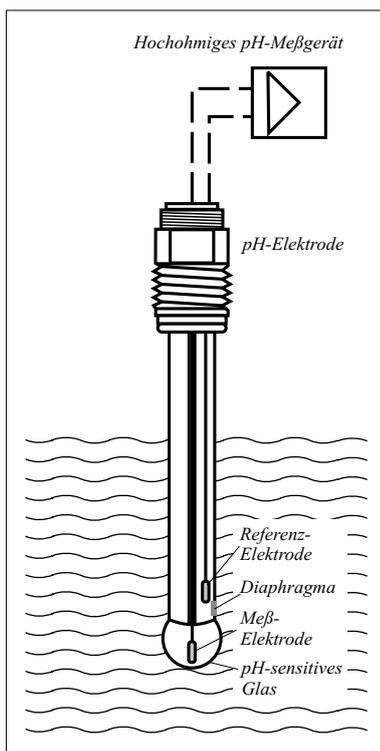
Kohlendioxid aus der Luft löst sich in Wasser und bildet Kohlensäure



Bei reinem Wasser wird durch die Kohlensäure ein pH-Wert von ca. 5 erreicht. Je nach Temperatur sind ca. 0,1 bis 1 mg/l Kohlendioxid gelöst.

pH-Wert-Messung

Die pH-Wert-Messung erfolgt meist mit Glaselektroden, in neuer Zeit auch mit ISFET-Sensoren. Alle diese Messsysteme bestehen aus zwei Teilen: dem eigentlichen Messelement und der Referenzelektrode. Der elektrische Stromfluss erfolgt von der Messelektrode durch einen Elektrolyten zum Glas, von dort durch das zu messende Medium (ebenfalls mit elektrolytischen Eigenschaften) zum Diaphragma und dann wieder per Elektrolyt zur Referenzelektrode.



In besonders reinen Wassern sind wenig Ionen vorhanden, so dass der elektrische Stromfluss der pH-Messung behindert ist. Der Anwender merkt das an schwankenden Messwerten oder an Messwertveränderungen, wenn das Messmittel oder das Kabel berührt werden. In solchen Fällen sind, trotz allen Fortschritts bei den gelgefüllten Elektroden, flüssige Referenzelektroden zu verwenden, die eine Ionenwolke um das Messinstrument herum erzeugen.

Glaselektroden sind sorgfältig, vor allem feucht, aufzubewahren. Leicht saure AgCl-Lösungen haben sich bewährt. Vor jeder Messung sollte die Elektrode abgewischt und kurz mit destilliertem d.h. neutralem Wasser abgespült werden, um eine Verunreinigung des zu messenden Mediums zu vermeiden. pH-Elektroden gehören regelmäßig kalibriert und Nullpunkt (pH 7) und Steigung (z. B. pH 4) sind einzustellen.

Da die pH-Messung an sich temperaturabhängig ist, muss sie unbedingt temperaturkompensiert sein – qualitativ hochwertige Messeinrichtungen sind das auf jeden Fall. Nicht kompensiert werden kann allerdings, wenn sich der pH-Wert des zu messenden Mediums aufgrund der Temperatur ändert!

Hinweis: Die genaue chemische Definition für den pH-Wert lautet $\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+]$ und damit ist die Aktivität und nicht die Konzentration gemeint. In ver dünnter Lösung ist das aber vernachlässigbar.

1 – Wasser und seine Inhaltsstoffe

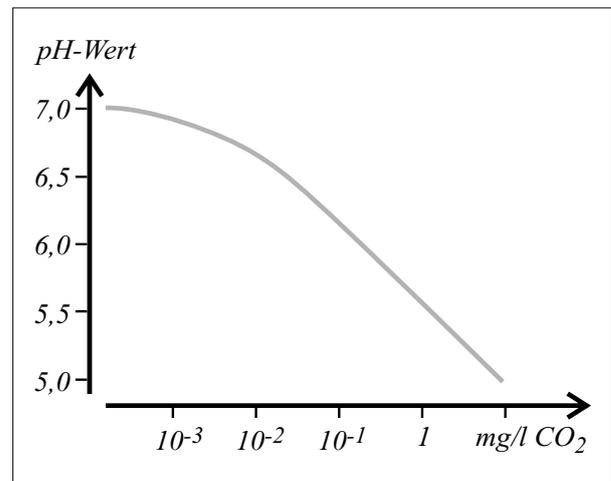
Für salzarmes Speisewasser gilt nach EN 12953-10:2003 folgende Anforderung an den pH-Wert (bei 25 °C, Betriebsdruck bis 20 bar):

Wassertyp	pH-Wert
Speisewasser	> 9,2
Kesselwasser	10,5 - 12,0
Kondensat*	> 9

* Keine Vorschrift, aber empfohlener Richtwert aus der Praxis.

Eine besonders wichtige Stellung nimmt das Kohlendioxid ein. Es ist in unserer Luft immer vorhanden. Löst sich das Kohlendioxid in Wasser entsteht Kohlensäure und der pH-Wert verändert sich.

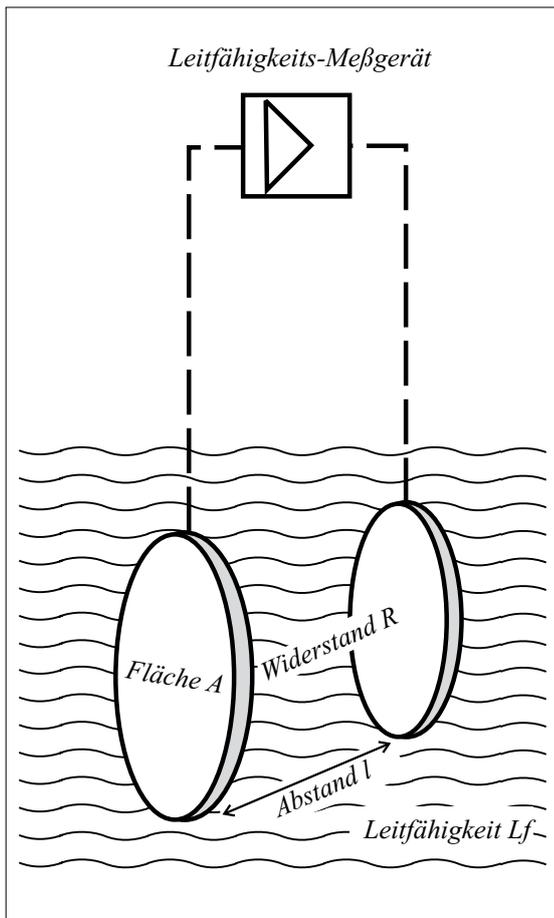
Wird der pH-Wert durch andere Wasserinhaltsstoffe verändert, dann wird auch das Löslichkeitsverhalten des Kohlendioxids verändert. Wir kommen in Kapitel 1.5.1 nochmals darauf zurück. Bei der Probenahme und pH-Wert-Messung sehr reiner Wasser muss der Einfluss des Kohlendioxids berücksichtigt werden, siehe dazu Kapitel 1.2.3.



1.2.2 Die Leitfähigkeit

Wasser zerfällt also immer in geringem Umfang in Ionen – und die sind positiv oder negativ geladen. Weil das so ist, kann Strom auch durch reines Wasser fließen.

Das Maß, wie viel Strom fließen kann, ist die Leitfähigkeit. Das umgekehrte Maß wäre der spezifische elektrische Widerstand. Auch in reinem Wasser gibt es Leitfähigkeit, allerdings sehr gering und mit normalem Messzeug kaum messbar (Leitfähigkeit 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$).



Die elektrische Leitfähigkeit wird meist mit zwei Messelektroden gemessen. Der elektrische Widerstand ist umso größer,

- je weiter die Elektroden auseinander sind,
- je kleiner (Fläche) sie sind,
- je weniger Strom durch das Medium fließen kann oder anders ausgedrückt, je höher der elektrische Widerstand ist.

Messung der Leitfähigkeit

$$L_f = I/U \quad I/A = 1/R \quad I/A$$

- I Stromstärke
- U elektrische Spannung
- l Abstand der Messelektroden
- A Fläche der Messelektroden
- R elektrischer Widerstand

Typische Werte

voll entsalztes Wasser:	< 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Leitungswasser:	100-1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Seewasser:	50.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Noch besser wird die Leitfähigkeit des Wassers, wenn weitere Inhaltsstoffe dazu kommen. So zerfallen Salze in Wasser in positiv geladene Kationen und negativ geladene Anionen. Wenn sich solche elektrischen Ladungsträger im Wasser befinden, wird die elektrische Leitfähigkeit natürlich besser.

Hinweis: Weitere Messverfahren für die Leitfähigkeit sind

- die 4-Elektroden-Messung, die Verschmutzungen kompensiert
- die induktive Messung ist zwar völlig verschmutzungsunabhängig, aber weniger geeignet für die Messung bei niedrigen Leitfähigkeiten.

Temperatur

Da sich die Leitfähigkeit mit der Temperatur verändert, muss eine genaue Leitfähigkeitsangabe immer die Temperatur, bei der gemessen wurde, angeben. Viele Angaben beziehen sich auf 25 $^{\circ}\text{C}$.

$$\sigma_x = \sigma_{25} \cdot (1 + \alpha/100 \cdot (T_x - 25 \text{ } ^{\circ}\text{C}))$$

σ_x Leitfähigkeit bei Temperatur T_x

σ_{25} Leitfähigkeit bei 25 $^{\circ}\text{C}$

α Temperaturfaktor in %

T_x Temperatur, bei der gemessen wird

1 – Wasser und seine Inhaltsstoffe

Der Temperaturfaktor α ist spezifisch für das zu messende Medium. Er ist nicht konstant über den ganzen Bereich der Leitfähigkeit.

	vollentsalztes Wasser				Säuren	Laugen	NaCl
Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	0,05	0,1	0,15	0,2	-	-	-
α [%/K]	6	4,3	3,5	3	1,6	1,9	2,2

Kohlensäure

Die Leitfähigkeit wird auch durch die Kohlensäure d.h. durch das Kohlendioxid aus der Luft beeinflusst: 1 mg CO_2/kg erhöht die Leitfähigkeit reinen Wassers um ca. 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Werden sehr reine Wasser wie z. B. Speisewasser für Reindampferzeuger gemessen, so darf die Wasserprobe nicht zu lange an der Luft stehen gelassen werden, da sonst die CO_2 -Aufnahme aus der Luft die Leitfähigkeitsmessung verfälscht.

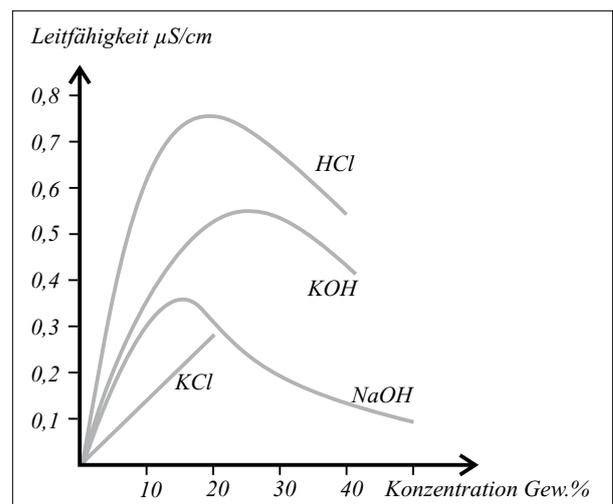
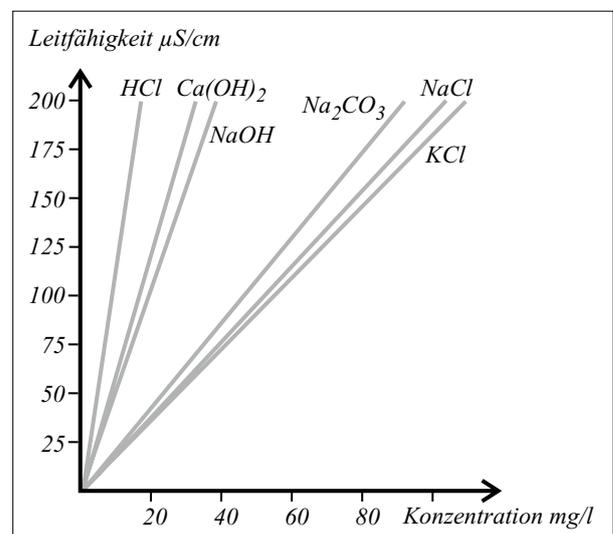
Konzentration

Bei bekannten Stoffgemischen kann mit der Leitfähigkeit auch die Konzentration bestimmt werden: 11 mg/l Kochsalz NaCl in reinem Wasser ergeben eine Leitfähigkeit von 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Im Dampfkessel ist die Leitfähigkeit ein direktes Maß für die Salzkonzentration. Beim Verdampfen des Wassers bleiben die Salze zurück, das Wasser wird „eingedickt“. Der Dampf selbst enthält, sofern kein Wasser mitgerissen wird, keine Salze. Kesselhersteller und Gesetzgeber geben Grenzwerte für den Salzgehalt vor. Warum das so ist, kann man am eigenen Kochherd ausprobieren: gibt man in bereits sehr heißes Wasser eine Portion Salz, fängt es an zu Schäumen. Im Dampfkessel würde das zum Mitreißen von Schaum und Salzen im Dampf führen. Außerdem führt ein hoher Salzgehalt zu einer immer stärkeren Alkalisierung des Kesselwassers und begünstigt so Materialbruch und Korrosion. Ein Inhaltsstoff ist dabei besonders gefährlich weil er Lochfraßkorrosion hervorruft: das Chlorid, das bei der Leitfähigkeitsmessung ebenfalls mit erfasst wird.

Da sich die Leitfähigkeit so einfach messen lässt, kann sie als Parameter für eine kontinuierliche Regelung dienen. Geringe Mengen Wasser werden kontinuierlich aus dem Kessel entfernt. Der kontinuierliche Betrieb ist dabei wichtig, um nicht durch die schlagartige Zufuhr von großen Mengen Speisewasser den Kesseldruck einbrechen zu lassen. Die kontinuierliche Regelung ist deshalb auch energetisch sinnvoller.

Später im Skript sprechen wir noch über die Abschlammung. An dieser Stelle sei erwähnt, dass es mit Hilfe der Abschlammung ineffizient ist, den Salzgehalt zu regeln.

Auch im Kondensatsystem wird oft die Leitfähigkeit gemessen. Dort ist sie ein Summenparameter, der zur Detektion schlechter Kesselfahrweise (Mitreißen von Wasser) oder dem Einbruch unerwünschter Inhaltsstoffe (z. B. aus einem undichten Wärmetauscher) geeignet ist. Je verunreinigter das Kondensat aber schon von sich aus ist, desto schwerer ist der Einbruch von Fremdmedien zu detektieren. Auch der Einfluss von Kohlendioxid (Kohlensäure) ist nur bei sehr reinen Kondensaten messbar.



Für das Kesselwasser von Dampfkesseln kann man in deren typischen Arbeitsbereichen folgende Faustformel für den Zusammenhang zwischen $\mu\text{S/cm}$ und ppm anwenden. Der exakte Wert muß stets mit einer Analyse ermittelt werden:

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/l} = 0,5 \mu\text{S/cm}$$

Der Zusammenhang zwischen Härte und Leitfähigkeit lässt sich bei 25 °C ebenfalls in eine **Faustformel** fassen:

$$90 \mu\text{S/cm} = 2,8 \text{ °dH}$$

Typische Leitfähigkeitswerte:

Reinstwasser:	0,055 $\mu\text{S/cm}$
Destilliertes Wasser:	0,5 $\mu\text{S/cm}$
Wasser für analytische Zwecke:	typisch 0,1 $\mu\text{S/cm}$
salzfreies Speisewasser:	< 0,2 $\mu\text{S/cm}$
salzarmes Speisewasser:	< 50 $\mu\text{S/cm}$
salzhaltiges Speisewasser:	> 50 $\mu\text{S/cm}$
Kesselwasser bei salzfreiem Betrieb:	< 20...80 $\mu\text{S/cm}$
Kesselwasser bei salzhaltigem Betrieb:	1500...3000 $\mu\text{S/cm}$ (typisch)
Kondensat aus Dampfanlagen:	10-20 $\mu\text{S/cm}$
Trinkwasser:	100-1000 $\mu\text{S/cm}$
Oberflächenwasser:	100 $\mu\text{S/cm}$ – 1000 $\mu\text{S/cm}$
Meerwasser:	0,2...10 mS/cm
Konzentrierte Säuren und Laugen:	50-1000-... mS/cm
Abwasser:	1-10 mS/cm

1.2.3 Probenahme

4 Hinweise zur Probenahme und zur Messung:

1. Selbstverständlich muss die Messprobe in einem sauberen Gefäß genommen werden. Speziell Speisewasser aber auch Kondensat oder Reindampf-Kesselwasser sind sehr sauber. Kleinste Verunreinigungen können schon zur Veränderung der Leitfähigkeit oder des pH-Wertes führen.
2. Nimmt man Proben aus dem Kessel sind sie meist heiß und ein Teil der Probe verdampft an der Atmosphäre. Durch den Verdampfungsverlust kommt es zu einer „Eindickung“ des Wassers. Das kann die pH-Wert-Messung beeinflussen, ganz sicher hat es aber Einfluss auf die Leitfähigkeitsmessung.
3. Die pH-Wertmessung ist normalerweise temperaturkompensiert. Diese Kompensation berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit des Messmittels, vor allem der pH-Elektrode. Ändert sich durch die Änderung der Temperatur jedoch der pH-Wert im Medium selbst, kann das nicht kompensiert werden. Vergleicht man verschiedene Messungen miteinander, ist das zu berücksichtigen. Nach EN 12953-10:2003 sollte die Messung daher immer bei 25 °C vorgenommen werden. Die Leitfähigkeitsmessung selbst ist nicht temperaturabhängig, dafür ändert sich die Leitfähigkeit des Messmediums. Die Temperaturkompensation der Leitfähigkeitsmessung berücksichtigt das. In weiten Bereichen ist dies durch den α -Wert kompensierbar. Besonders bei kleinen Leitfähigkeiten ist die Temperaturabhängigkeit zusätzlich abhängig von der Konzentration und nicht mehr linear. Bei genauen Messungen im niedrigsten Leitfähigkeitsbereich (Speisewasser) ist dies zu berücksichtigen, bei Kesselwasser oder Trinkwasser spielt es keine Rolle.
4. Wird eine Wasserprobe sehr sauberen Wassers aus einem Kessel oder einem anderen System gezogen und einige Zeit an der Luft stehen gelassen, so verringert sich der pH-Wert merklich und zwar um so mehr, je reiner d.h. salzreicher das Wasser ist. Der Grund ist die Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft und die damit verbundene Bildung von Kohlensäure. Je höher der ursprüngliche pH-Wert der Probe war, desto stärker ist dieser Einfluss. Unter pH 5 ist kein Einfluss mehr vorhanden, da im Wasser Kohlensäure d.h. gelöstes CO₂ lediglich eine pH-Absenkung auf pH 5 bewirkt. Es gilt also: die pH-Wert-Messung sollte bei reinen Wassern möglichst schnell erfolgen.
Die Leitfähigkeit ändert sich um ca. 1 μ S/cm bei 1 mg gelöstem CO₂/kg.

Aus Punkt 3 und 4 ergibt sich die Forderung, die Messprobe sofort zu kühlen d.h. einen Probenahmekühler zu verwenden und die Messung ohne großen Zeitverzug durchzuführen.

Wird Kesselwasser ohne Probenentnahmekühler entnommen, kommt es wie oben beschrieben zu einer teilweisen Verdampfung des Wassers d.h. zu einer Eindickung. Die Leitfähigkeitsmessung kann durch Korrekturfaktoren korrigiert werden:
 $L_{f_{\text{korrigiert}}} = L_{f_{\text{gemessen}}} \cdot \text{Faktor}$

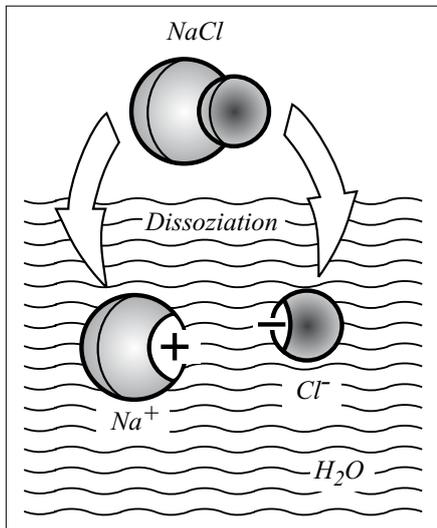


Kesseldruck [bar]	Korrekturfaktor
5	0,91
6	0,90
7	0,88
8	0,87
9	0,86
10	0,85
11	0,84
12	0,83
13	0,82
14	0,81
15	0,80
16	0,79
17	0,79
18	0,78
19	0,78
20	0,77
21	0,77
22	0,76

Kesseldruck [bar]	Korrekturfaktor
23	0,76
24	0,75
25	0,75
26	0,74
27	0,74
28	0,74
29	0,73
30	0,73

1.3 Wasser als Lösungsmittel für Salze

„Aufgelöst und zerlegt“, flapsig formuliert ist es das, was mit den meisten Salzen im Wasser passiert. Chemisch korrekt: Salze zerfallen im Wasser in ihre Ionen, noch genauer, sie „dissoziieren“:



Im Wasser tummeln sich also eine ganze Menge Ionen, vor allem Metalle wie z. B. Eisen, Erdalkalien wie Kalzium, Natrium, Magnesium und ihre ursprünglichen Reaktionspartner wie die Sulfate, Nitrate, Karbonate.

Ändern sich die Wasserbedingungen z. B. durch Erhitzung oder das Entfernen des einen oder anderen Stoffes, kann es zu unerwünschten Reaktionen kommen. Die wichtigsten „Störenfriede“ - der Chemiker sagt „Reaktionspartner“ dazu - wollen wir uns in den nächsten Kapiteln genauer ansehen.

1.3.1 Eisen, Kupfer und Mangan (Kationen)

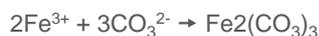
Tabelle 1 in Kapitel 1 zeigt die typischen Werte für Trinkwasser. Die Konzentration von Eisen, Mangan und Kupfer ist also normalerweise recht klein. Tatsächlich findet man in der industriellen Anwendung jedoch eigene Wasserbrunnen, die durchaus höhere Werte aufweisen können. In solchen Fällen kommt es verstärkt zu Belagsbildungen, entweder in den Apparaten zur Wasseraufbereitung oder aber im Dampfzeuger.

Eisen bildet unter sauren Bedingungen Eisenoxid, auch bekannt als Rost. Zuerst muss das Eisen jedoch in Lösung gehen (Fe²⁺). Das wird begünstigt durch einen niedrigen pH-Wert und es bildet sich ein elektrochemisches Element aus. Mehr dazu in Kapitel 2.2.

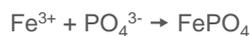


Ist das Wasser sauerstofffrei oder ist der pH-Wert kleiner als 3, dann existiert gelöstes Eisen nur in seiner zweiwertigen Form als Eisen-II (Fe²⁺). Bei pH größer 3 oder bei Sauerstoffgegenwart entsteht dreiwertiges Eisen-III (Fe³⁺), das in Wasser schwer löslich ist und deshalb ausfällt. Es entstehen eisenhaltige Schlämme.

Mit Kohlensäure bildet sich schwer lösliches Eisenkarbonat:



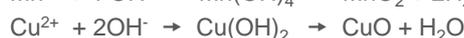
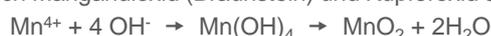
Ebenfalls schwer löslich und im Dampfkessel schlammbildend ist Eisenphosphat. Das Phosphat dazu stammt aus den zudosierten Chemikalien, die eigentlich durch das Phosphat den Sauerstoff binden sollen:



Auf die Methoden zur Entfernung von Eisen in der technischen Wasseraufbereitung gehen wir in Kapitel 3 noch genauer ein. Hier sei nur soviel verraten:

Das Rohwasser wird mit Sauerstoff (Luft) berieselt. Die Metalle werden so oxidiert, fallen dann aus und werden anschließend über Kiesfilter ausgefiltert. Dabei sind Restkonzentrationen von unter 0,1 mg/l erreichbar.

Auch Mangandioxid (Braunstein) und Kupferoxid sind in Wasser unlöslich und entstehen unter alkalischen Bedingungen:



1 – Wasser und seine Inhaltsstoffe

Hinweis: Kationen sind diejenigen Ionen, die ein Ladungsdefizit aufweisen. In der chemischen Schreibweise steht ein Plus: Kation⁺. Bei galvanischen Elementen wandern die Kationen zur Kathode, da dort Elektronenüberschuss herrscht. Das ist der physikalische Minuspol des galvanischen Elements.

1.3.2 Karbonat und Hydrogenkarbonat, oder auch „Wasserhärte“

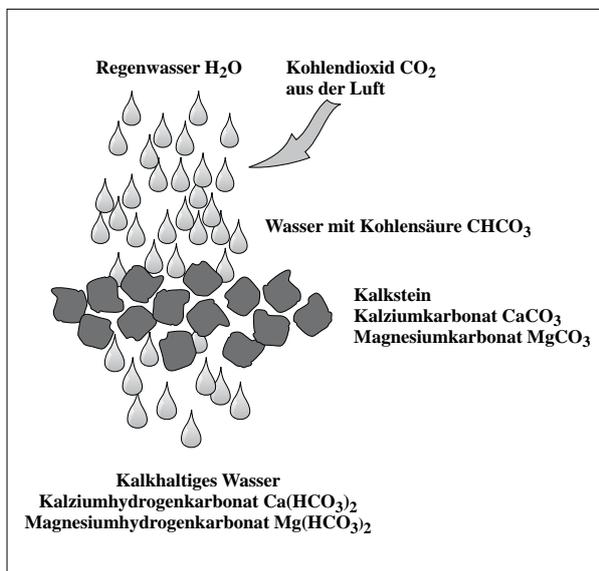
Ganz selten gibt es soviel Durcheinander wie beim Begriff Wasserhärte. Ständig wird etwas anderes gemeint. Für die Konsumenten von Waschmitteln wird dann noch eine eigene Einteilung verwendet. Und international gibt es auch noch gravierende Unterschiede.

Die Härte wird in Deutschland und Österreich in °dH (Grad deutscher Härte) gemessen:

Härtebereich nach der alten deutschen Einteilung		Härtebereich nach der aktuellen deutschen Einteilung	
0-4 °dH	sehr weich	bis 7,3 °dH	1 (weich)
4-8 °dH	weich	7,3...14 °dH	2 (mittel)
8-12 °dH	mittelhart	14...21,3 °dH	3 (hart)
12-18 °dH	ziemlich hart	> 21,3 °dH	4 (sehr hart)
18-30 °dH	hart		
> 30 °dH	sehr hart		

Entstehung der Härte

Wasser in der Natur fließt durch Gesteinsschichten und Böden, die Magnesium- oder Kalziumionen enthalten. Der am meisten verbreitete Ionenspende ist Kalk (CaCO_3) oder Dolomit (eine Mischung aus Kalziumkarbonat CaCO_3 und Magnesiumkarbonat MgCO_3). Deshalb gibt es, geologisch bedingt, in Süddeutschland, Österreich und der Schweiz auch härteres Wasser als in Norddeutschland oder den Niederlanden.



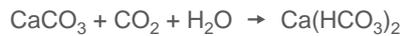
Wasser allein löst die Erdalkalimetalle Kalzium und Magnesium nicht aus dem Erdreich sondern es ist dazu eine Säure. Wichtigster Parameter ist dabei das Kohlendioxid aus der Luft (oder auch aus biologischen Prozessen). Mit seiner Hilfe enthält das Wasser eine leichte Säure, die Kohlensäure. Kalzium- und Magnesiumkarbonat werden als Hydrogenkarbonate im Wasser gelöst. Wird dieses Wasser im Dampfkessel stark erhitzt, wird dieser Vorgang rückgängig gemacht und das Kohlendioxid entweicht. Die wieder entstehenden Karbonate sind im Wasser wesentlich weniger löslich und fallen als Niederschläge aus, es entsteht Kalk bzw. Kesselstein (Kalziumkarbonat/Aragonit), mehr dazu in Kapitel 2.3.

Wesentlich am Lösungsvorgang ist dabei das Kohlendioxid CO_2 beteiligt. CO_2 kommt aus der biologischen Atmung und der Luft. Auch der saure Regen (Schwefelsäure H_2SO_4 und Salpetersäure HNO_3) führt zu einem

Anstieg der Wasserhärte. Einen weiteren die Härte erhöhenden Einfluss in intensiv landwirtschaftlich genutzten Gegenden hat die Stickstoffdüngung der Felder, bei der durch das enthaltene Ammonium (NH_4^+) über den Prozess der Nitrifikation, Salpetersäure entsteht.

Kohlensäuregehalt im Oberflächenwasser: < 10 mg/l.
 Kohlensäuregehalt in Quellwassern: typisch 10-50 mg/l.

Kalkstein mit Kohlendioxid und Wasser löst sich auf und ergibt Kalziumhydrogenkarbonat (auch Kalziumbikarbonat genannt):



Im Wasser verbleibt $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ als Ionen: $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$

Auch Gips ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) kann Kalziumionen liefern. Die maximale Wasserhärte, die durch Gips hervorgerufen werden kann ist 78,5 °dH.

Kalk ist reines Kalziumkarbonat CaCO_3 . Kalk wird als Zusatzstoff für viele Baustoffe verwendet, er ist im Marmor vorhanden und tritt in der Natur oft als Kreide (Kreidefelsen) in Erscheinung. Kalk und Kreide sollten nicht mit Gips (Kalziumsulfat) verwechselt werden.

Calcit (Kalzit, Kalkspat): weiches, in der Natur vorkommendes Mineral, chemisch CaCO_3 . Kalzit ist in Marmor und Kalkstein enthalten, es wird zur Produktion von Zement, Kunstdünger und in der Verhüttung von Metallerzen eingesetzt. Dolomit: mineralisches Gestein aus den chemischen Verbindungen CaCO_3 und MgCO_3 (Kalzium-Magnesium-Karbonat). Es ist spröder und härter als Kalkspat. Hauptgestein der Dolomiten.

Auch Pyrit und Eisenspat lösen sich in Wasser mit Kohlensäure.

Gesamthärte

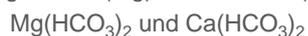
Die Härte wird in die permanente und die temporäre Härte unterteilt:

$$\begin{aligned} \text{Gesamthärte} &= \text{temporäre Härte} &+& \text{permanente Härte} \\ \text{Gesamthärte} &= \text{Karbonathärte} &+& \text{Sulfathärte} \\ &= \text{CO}_3^{2-} &+& \text{SO}_4^{2-} \end{aligned}$$

Die temporäre Härte

Temporäre Härte, vorübergehende Härte, Karbonathärte sind Begriffe die dasselbe bezeichnen.

Magnesium (Mg) und Kalzium (Ca) sind an das Hydrogenkarbonation (HCO_3^-) gebunden:



Ein Wasser ist im Gleichgewicht, wenn es genau so viel Kohlendioxid CO_2 enthält, dass es gerade keinen Kalk abscheidet, aber auch keinen Kalk lösen kann. In der Wasserchemie spricht man vom Kalk-Kohlensäure Gleichgewicht. Wird dem Wasser Kohlendioxid entzogen, werden Stoffe wie Kalzit und Dolomit gebildet. Sie fallen aus und bilden Beläge, die man als Kesselstein oder Seekreide bezeichnet.

Beim Erhitzen entstehen aus den Hydrogenkarbonaten die Karbonate. Wird dann das Lösungsgleichgewicht überschritten, fallen Magnesiumkarbonat und Kalziumkarbonat aus dem Wasser aus und bilden die extrem schwer auflösbaren Verbindungen Calcit und Dolomit. Die Mischung dieser beiden Stoffe (Mischkarbonat) nennen wir Kesselstein. Umgangssprachlich sagen wir auch Kalk dazu (z. B. verkalkter Teekessel) oder Seekreide. Auch der Begriff des „Wassersteins“ ist manchmal zu finden. Dieser Begriff wird für Kalkbeläge von Wasser bei Temperaturen unter 100 °C verwendet, während Kesselstein für Temperaturen über 100 °C verwendet wird.

Die permanente Härte

Permanente Härte, bleibende Härte, Nichtkarbonathärte sind Begriffe, die das Selbe bezeichnen.

Nichtkarbonate sind z. B. Sulfate (CaSO_4 , MgSO_4), Chloride (CaCl_2 , MgCl_2) oder Nitrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$).

Die permanente Härte ist für den Kesselbetrieb nur insoweit von Einfluss, als sie die Leitfähigkeit des Kesselwassers erhöht. Direkte negative Auswirkungen gibt es aber nicht.

Magnesium- bzw. Kalziumhärte

Nur der Vollständigkeit halber: die chemische Bestimmung der Magnesium- und Kalziumkonzentration ergibt in guter Annäherung die Gesamtwasserhärte.

1 – Wasser und seine Inhaltsstoffe

Internationale Härtegrade

Die Gesamthärte ist die Konzentration der Erdalkali-Ionen (Magnesium, Kalium, Kalzium...). Gemäß dem SI-Maßsystem wird die Gesamthärte in Mol pro Liter bzw. mmol/l angegeben (MilliMol pro Liter).

Die alte Einheit °dH (Grad deutsche Härte) basiert auf der Konzentration des Kalziumoxids CaO.

1 °dH entspricht 10mg/l Kalziumoxid (bzw. Magnesiumoxid)

Andere Länder verwenden andere Bezugsgrößen. In der (wissenschaftlich nicht ganz korrekten) Übersicht:

	Einheit	°dH	ppm	mmol/l
Deutsche Grad	1 °dH =	1	17,8	0,1783
Englische Grad	1 °e =	0,798	1,43	0,142
Französische Grad	1 °fH =	0,56	10	0,1
USA: ppm CaCO ₃	1 ppm =	0,056	1	0,01
mmol/l Erdalkali-Ionen	1 mmol/l =	5,6	100	1

Kalksättigung

Zwischen Kalk (Kalzit) und Kohlensäure besteht ein Gleichgewicht im Wasser (Kapitel 1.6). Wenn das Wasser kein weiteres Kalziumkarbonat auflösen kann, spricht man von Kalksättigung. Das entstandene Reaktionsprodukt aus Wasser, Kohlensäure und Karbonat ist das Hydrogenkarbonat.

Ist Kohlensäure im Überschuss im Wasser vorhanden, kann es weiteres Karbonat lösen und z. B. Beton schädigen. Nach der Trinkwasserverordnung soll Wasser nicht calcitlösend sein. Wird der pH-Wert dagegen erhöht, entsteht wieder Karbonat, die Löslichkeit wird unterschritten und Kalk fällt aus, Kohlendioxid entweicht als Gas.

1.3.3 Alkalimetalle und Erdalkalimetalle (Kationen)

Natrium Na und Kalium K gehören zu den Alkalimetallen. Sie kommen als im Wasser gelöste Salze vor.

Am bekanntesten ist das Kochsalz NaCl (Steinsalz), das auch zur Regeneration von Ionenaustauschern bei der Wasserenthärtung verwendet wird. Natriumkarbonat (Soda) spielt bei der Sodaspaltung im Kessel eine wichtige Rolle. Dabei entsteht auch Natronlauge NaOH, die auch als Alkalisierungsmittel dem Speisewasser zugegeben wird.

Kalium ist mit dem Natrium ein wesentlicher Bestandteil des Meerwassers. Kaliumanteile im Wasser kommen durch die Auslösung von Mineralien wie Sylvin (KCl) durch Regenwasser.

Die Elemente der „Berylliumgruppe“ Magnesium Mg und Kalzium Ca werden oft als Erdalkalimetalle bezeichnet. Für Magnesium ist das allerdings nicht korrekt.

Magnesium- und Kalzium-Verbindungen haben wir schon in Kapitel 1.3.2 näher kennen gelernt als diejenigen Stoffe, die als Hydrogenkarbonate die Wasserhärte ausmachen.

Nach EN 12953-10:2003 gelten für Speisewasser folgende Grenzwerte für die Erdalkalien (Ca+Mg) bei salzreicher Fahrweise:

Summe Erdalkalien [mmol/l]	
Kesseldruck > 0,5 bis 20 bar	Kesseldruck > 20 bar
> 0,01	< 0,01

Hinweis: Kationen sind diejenigen Ionen, die ein Ladungsdefizit aufweisen. In der chemischen Schreibweise steht ein Plus: Kation⁺. Bei galvanischen Elementen wandern die Kationen zur Kathode, da dort Elektronenüberschuss herrscht. Das ist der physikalische Minuspol des galvanischen Elementes.

Andere Natrium-Verbindungen:

Natriumnitrat: Natronsalpeter, Chilesalpeter

Natriumhydroxid NaOH: Alkalisierungsmittel und Produkt bei der Sodaspaltung.

Natriumsulfat: Glaubersalz

Meerwasser: 2,7 % NaCl

1 l Meerwasser enthält 10,6 g Na⁺

In 1 l Wasser sind bei 20 °C ca. 35,8 g NaCl löslich.

Andere Kalium-Verbindungen:

Ätzkali, Kalilauge KOH

Kalisalpeter KNO₃

Kaliumkarbonat K₂CO₃, Pottasche

Meerwasser: 1 l Meerwasser enthält 0,28 g K⁺

Andere Magnesiumverbindungen:

Bittersalz: MgSO₄ mit Kristallwasser

Dolomit: eine Mischung aus Magnesium- und Kalziumkarbonat

Magnesit: MgCO₃

Magnesiumoxid in Mischung mit Silikat: Talk, Asbest, Speckstein

1 l Meerwasser enthält 1,27 g Mg⁺⁺

Andere Kalziumverbindungen:

Kalkspat, Kalkstein, Marmor, Kreide: Kalziumkarbonat

Mergel: Kalkstein und Ton

Branntkalk, Ätzkalk: Kalziumoxid CaO

Löschkalk, Ätzkalk: Kalziumhydroxid Ca(OH)₂

Anhydrid: Kalziumsulfat CaSO₄

1 l Meerwasser enthält 0,4 g Ca⁺⁺

1.3.4 Anionen (Chloride, Nitrate, Sulfate)

Wie sind Anionen definiert? In Kapitel 1.2.1 haben wir gesehen, dass Stoffe wie z. B. Eisen ins Wasser gelangen. Aber natürlich löst sich Eisen nicht einfach so im Wasser auf. Das wäre auch schlimm, kein Schiff könnte mehr beruht die weiten Meere befahren. Eisen und andere Metalle kommen vielmehr meistens in Verbindung mit Stoffen wie z. B. Nitrat ins Wasser. Eisen als Metall in Verbindung mit Nitrat ist also in Wasser löslich und die Ausgangssubstanz Eisennitrat nennt man ein Salz.

Salz + Wasser → Kation⁺ Anion⁻ + Wasser

Salz + Wasser → K⁺ + A⁻ + Wasser

Kationen sind diejenigen Ionen, die einen Ladungsüberschuss aufweisen. In der chemischen Schreibweise steht ein Minus: Anion-. Bei galvanischen Elementen wandern die Anionen zur Anode, da dort Elektronenmangel herrscht. Das ist der physikalische Pluspol des galvanischen Elementes.

1.4 Säuren und Laugen

Säuren sind Stoffe, die Wasserstoffionen abgeben. Das entstehende Medium ist sauer, man spricht von Acidität als Maß für die Säurestärke.



X steht für den „Säurerest“, z. B. NO_3^- für Salpetersäure, SO_4^{2-} für Schwefelsäure, Cl^- für Salzsäure.

Laugen sind Stoffe, die Hydroxidionen abgeben. Das entstehende Medium ist basisch, man spricht von Alkalität als Maß für die Laugenstärke.



Y steht für die Lauge, z. B. Na^+ für Natronlauge, K^+ für Kalilauge.

Der Doppelpfeil \leftrightarrow zeigt, dass die Reaktion in beide Richtungen laufen kann. Tatsächlich stellt sich im Wasser ein Gleichgewicht zwischen beiden Seiten ein. Je mehr das Gleichgewicht auf der rechten Seite liegt, desto stärker ist die Säure bzw. Lauge. Diese Stärke wird mit Konstanten beschrieben:

K_s	Gleichgewichtskonstante für das Säuregleichgewicht
$\text{p}K_s$ (englisch $\text{p}K_a$)	$= -\lg K_s$
K_b	Gleichgewichtskonstante für das Laugengleichgewicht
$\text{p}K_b$ (englisch $\text{p}K_b$)	$-\lg K_b$

Das Bild dieser Kondensatleitung zeigt einen deutlichen Materialabtrag an der Rohrunterseite, fast wie ein kleines Bachbett sieht das aus, was sich da gebildet hat. Ursache ist die zu hohe Konzentration an Kohlensäure im Kondensat. In normalen Stahlleitungen ist es hoch schädlich, wenn Kohlensäure vorhanden ist. In manchen Anlagen kann das aber nicht gänzlich vermieden werden. Wird z. B. sehr reines Wasser eingesetzt, wie das in Reindampfanwendungen bei der Dampfsterilisation der Fall ist, steigt die Gefahr der Kohlendioxidansäuerung, weil das sehr reine Wasser sehr gut Kohlendioxid aus der Luft löst. In solchen Fällen ist dringend zur Verwendung von Edelstahl als Werkstoff zu raten. Grund für diese Korrosion ist die Veränderung des pH-Wertes.

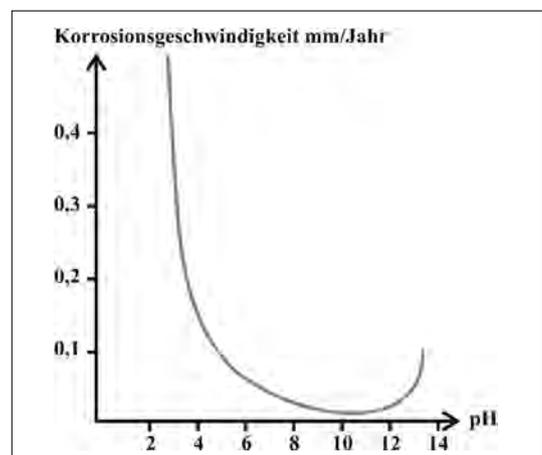


Diese Art der Korrosion wird Wasserstoff- oder Säurekorrosion genannt. Eine Säure liegt dann vor, wenn die Aktivität der Wasserstoffionen (H^+) im Wasser groß ist. Daher kommt auch der Begriff des pH-Wertes. Die Wasserstoffionen reduzieren elementares Eisen zu Eisenionen, die dann wieder leicht Sauerstoff binden: Rost.

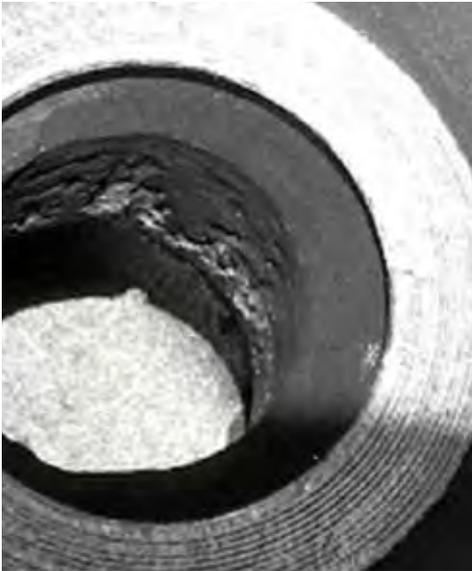
Erst bei pH-Werten über ca. 9,5 erreicht der Korrosionsangriff ein Minimum. pH-Wert über 12 sind erneut kritisch, da es zur Spannungsrisskorrosion durch Laugenversprödung kommen kann.



Viele Werkstoffe bilden mit Sauerstoff eine Schutzschicht aus. Diese Oxidschicht ist oft undurchlässig und stoppt so den



weiteren chemischen Angriff. Nicht so bei Eisen, Rost ist wasserdurchlässig und damit dringt auch Sauerstoff immer wieder vor. Bei entsprechend hoher Kondensatgeschwindigkeit wird der Korrosionsvorgang dadurch verstärkt, dass die schon angegriffene Oberfläche immer wieder abgetragen wird und frisches Material von neuem angegriffen werden kann. In Armaturen sieht das dann so aus, wie im folgenden Bild:



Der pH-Wert im Speisewasser bzw. Dampfkessel wird durch Zugabe von Alkalisierungsmitteln eingestellt:

Natronlauge NaOH oder Natriumphosphat Na_3PO_4 sind feste Alkalisierungsmittel und gehen nicht in die Dampfphase über. Sie gelangen nur dann in die Dampf- oder Kondensatleitungen, wenn Wasser aus dem Kessel mitgerissen wird.

Hydrazin oder Ammoniak sind flüchtige Alkalisierungsmittel und gelangen mit dem Dampf in die nachfolgenden Anlagenteile.

Dadurch, dass dampfflüchtige Alkalisierungsmittel in die nachgeschalteten Anlagenteile gelangen, können dort anfallende Kondensate, die sonst Kohlensäure im pH-Wert stark abgesenkt werden, neutralisiert werden. Die Rohrleitung sind damit vor Korrosion geschützt. Wird der Hydrogencarbonatanteil allerdings bereits in der Aufbereitung des Rohwassers durch Entkarbonisierung, Vollentsalzung oder Umkehrosiose reduziert und ist eine gut funktionierende Entgasung eingesetzt, muss lediglich der Restgehalt an Kohlensäure neutralisiert werden, der Chemikalienbedarf ist entsprechend gering.

Säuren entstehen auch durch den Eintrag von Kohlendioxid CO_2 in Wasser. Im Kesselwasser spielt das kaum eine Rolle, denn

1. die Kesselchemikalien sind unter anderem dazu da, den pH-Wert zu erhöhen
2. durch die Sodaspaltung (Kapitel 2.2) entsteht sowieso Natronlauge NaOH, die den pH-Wert erhöht
3. das Kesselwasser ist im Betrieb normalerweise etwas stärker salzbeladen (höhere Leitfähigkeit), dadurch werden pH-Wertänderungen abgepuffert

Anders sieht es in den Rohrleitungen aus. Das dort anfallende Kondensat ist Wasser mit niedriger Leitfähigkeit. Das Kohlendioxid CO_2 ist reichlich vorhanden, denn es entsteht durch die Sodaspaltung und gelangt mit dem Dampf in alle Anlagenteile. In reinem Wasser reicht ein geringer Anteil Kohlendioxid um den pH-Wert merklich abzusenken, es kommt zur Kohlensäurekorrosion. Kohlensäure würde auch zur Bildung von Eisenkarbonat führen, das gut löslich ist und keine korrosionsschützende (passivierende) Wirkung hat.

Zwei Arten der Gegenmaßnahmen werden eingesetzt:

Dampfflüchtige Kesselchemikalien gelangen mit dem Dampf ins Leitungssystem und führen dort zur Alkalisierung; gelangt das so „behandelte“ Kondensat wieder in den thermischen Entgaser zurück, wird das gebundene CO_2 wieder frei und kann durch die Wrasenleitung entweichen. Das Behandlungskemikalien gelangt wieder in den Dampfkessel zurück, der Kreislauf beginnt von vorne. Lediglich Wasserverluste (entweichender Dampf oder verworfenes Kondensat) führen zu einer Nachspeisung von Zusatzwasser und damit zu einer neuen Chemikalienzudosierung.

Als Werkstoff für die Rohrleitungen, Armaturen und Apparate wird **Edelstahl** eingesetzt. Was für die Rohrleitungen gilt, kann auch Bedeutung für den Dampferzeuger haben. Wird dieser mit sehr sauberem Wasser (mit geringer Leitfähigkeit) betrieben, reichen geringe Mengen Kohlensäure bereits zur merklichen pH-Wertabsenkung aus. Unter anderem aus diesem Grund werden zum Beispiel Reindampferzeuger, die auch nicht mit dampfflüchtigen Kesselchemikalien beschickt werden dürfen, nur Edelstahlapparate eingesetzt. Ähnliches gilt für Lebensmittelanlagen.

In Kapitel 3.5 werden wir noch darauf eingehen, dass bei der Verwendung von Ammoniak zur pH-Werterhöhung keine kupferhaltigen Werkstoffe verwendet werden dürfen.

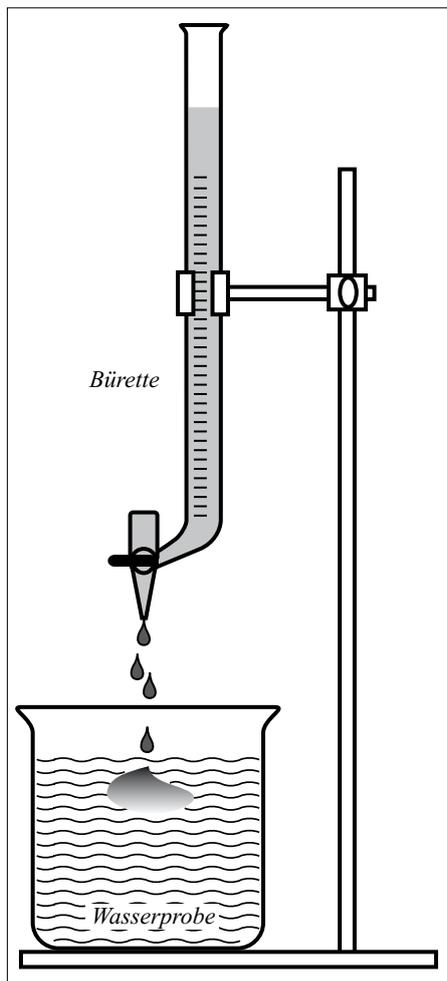
Anorganische Säuren wie Salzsäure oder Kohlensäure sind nicht dampfflüchtig. Säuren aus organischen Verbindungen könnend dagegen einen niedrigen Verdampfungspunkt aufweisen. Sie können daher vom Kessel mit dem Dampf in das Rohrleitungssystem gelangen.

Wir haben bisher durch die Gefahr bei zu niedrigem pH-Wert (Säure) gesprochen. Auch bei zu hohem pH-Wert kann es zu Anlagenschäden kommen, siehe mehr dazu in Kapitel 1.4.1 und 2.1. Zu hohe pH-Werte sind jedoch recht unwahrscheinlich, außer es gelangt Sekundärmedium (z. B. Reinigungsflüssigkeit) über einen undichten Wärmetauscher ins Dampfsystem oder es wird (zuviel) Natronlauge oder Ammoniak zudosiert.

Alkalisierende Kesselchemikalien haben normalerweise keine sauerstoffbindende Wirkung. Sauerstoff muss daher anderweitig beseitigt werden (siehe Kapitel 3.4 und 3.5).

1.4.1 p-Wert und m-Wert

Der pH-Wert ist nicht immer ganz einfach ermittelbar, vor allem bei sehr reinen Wassern und großen Temperaturunterschieden kommt es zu Messfehlern (siehe Kapitel 1.1.1). Außerdem interessieren auch die Alkalität und der Gehalt an Kohlensäure.



In der Kesseltechnik wird daher oft die Alkalität bestimmt. In das alkalische Wasser wird dabei soviel Säure (0,1N Salzsäure) zutitriert, bis der Indikator Phenolphthalein seine Farbe von rötlich-pink nach farblos wechselt, der Umschlagspunkt liegt genau bei pH 8,2. Die Menge der Säurezugabe in ml ist dabei der p-Wert [mmol/kg]. Eine andere Bezeichnung dafür ist $K_{S8,2}$.

Zeigt das Wasser bei Phenolphthaleinzugabe keine Färbung, so ist keine p-Alkalität vorhanden (p-Wert = 0 mmol/l), man kann dann den negativen p-Wert als Maß für die Kohlensäure bestimmen: es wird solange Natronlauge (0,1N) zutitriert, bis der Umschlag nach rosa erfolgt. Die Menge der Laugezugabe in ml ist der negative p-Wert [mmol/l].

Titriert man solange Säure zu, bis pH 4,3 erreicht ist (Umschlagspunkt des Indikators Methylorange von rot nach gelb-orange) erhält man den m-Wert. Eine andere Bezeichnung dafür ist $K_{S4,3}$, auch Säurekapazität genannt. Die Säurekapazität berechnet sich zu

$$K_{S4,3} = V \cdot c / V_P$$

$K_{S4,3}$ Säurekapazität bei pH 4,3 in mol/l

V zudosierte Salzsäuremenge in ml

c Salzsäurekonzentration in mol/l

V_P Probevolumen in ml

Um einen pH-Wert von 4,3 zu erreichen, muss Säure entsprechend des eigentlichen pH-Werts und des Hydrogenkarbonatanteils zudosiert werden. Die Säuremenge für die Senkung des pH-Wertes beträgt 0,05 mmol/l. Dieser Wert muss vor der Berechnung des Hydrogenkarbonatanteils erst abgezogen werden.

$$HCO_3^- = K_{S4,3} \cdot 61,017 \cdot 1000$$

HCO_3^- Hydrogenkarbonatkonzentration in mg/l

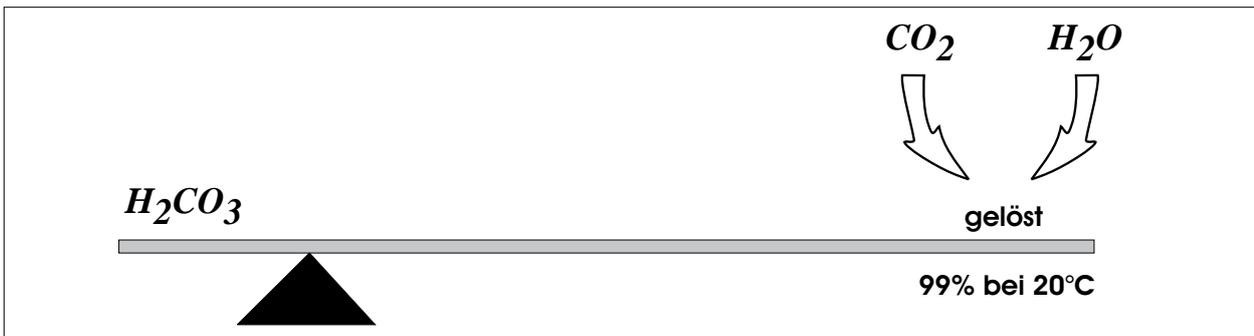
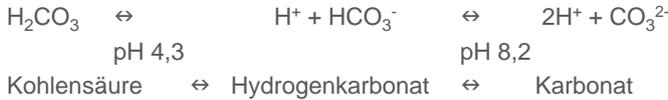
61,017 Molare Masse von Hydrogenkarbonat

Die beiden pH-Werte 8,2 und 4,2 entsprechen genau der Abspaltung von Wasserstoffionen der Kohlensäure. Es gilt daher (bei Anwesenheit von Natronlauge):

Der **p-Wert** ist das Maß für den Karbonatanteil: über pH 8,2 liegt nur Karbonat vor.

Der **m-Wert** ist das Maß für den Hydrogenkarbonatanteil: zwischen pH 4,3 und 8,2 liegt Hydrogenkarbonat vor.

Unter pH 4,3 liegt Kohlensäure vor.



Aus dem vorher Genannten ergibt sich, dass es einen direkten Zusammenhang von $K_{s4,3}$ und dem Grad deutscher Härte gibt – die **Faustformel: $1 \text{ }^\circ\text{dH} = K_{s4,3} \cdot 2,8$** .

Der m-Wert ist ein Maß für die Karbonathärte.

Der p-Wert ist ein Maß für den Gehalt an freiem Kohlendioxid.

Um den Angriff auf Stahl durch die Abspaltung von Wasserstoffionen zu verhindern, muss ein pH-Wert von über 8,2 eingestellt werden, da dann kein freies Hydrogenkarbonat mehr vorliegt. In unserem Kapitel 2.2 Korrosion kommen wir nochmals darauf zu sprechen.

Für die p-Werte der verschiedenen Kessel-Wasser gilt daher:

Wassertyp	p-Wert [mmol/l]
Speisewasser	> 0,1
Kesselwasser	1-6
Kondensat	> 0,1

Im Kessel liegt Natriumhydrogenkarbonat (Soda) vor, oft entstanden aus dem Ionenaustausch des härtebildenden Kalziums Ca (Kalziumhydrogenkarbonat CaHCO_3) durch Natrium. Unter Hitze spaltet sich das Natriumhydrogenkarbonat in Soda, Wasser und Kohlendioxidgas. Der p-Wert erhöht sich im Kessel normalerweise durch die dann folgende Sodaspaltung (Na_2CO_3) von selbst, da dabei Natronlauge NaOH entsteht. Kohlendioxidgas entweicht und gelangt mit dem Warmwasser oder dem Dampf in die Rohrleitungen:



Liegt der p-Wert bei über 12 mmol/l kommt es zu zwei Effekten:

- Zu hohe Alkalität führt genau wie zu hoher Salzgehalt generell zur Schaumbildung und als Folge zum Mitreißen von Schaum, Wasser und Salzen im Dampf. Ablagerungen im Rohrleitungssystem und in Verbrauchern sind die Folge.
- An spannungsbelasteten Teilen des Kessels kommt es zur Spannungsrisskorrosion (Kapitel 2.2). Bei dieser Korrosion muss Natronlauge NaOH oder Kalilauge KOH vorhanden sein. Man spricht auch von der Laugenversprödung.

Der p-Wert kann durch die Zufuhr von Zusatzwasser beeinflusst werden:

1. Erhöhte Abschlamm- bzw. Absalzrate (senkt die Leitfähigkeit)
2. Niedrigere Leitfähigkeit
3. Sind die beiden vorgenannten Maßnahmen zu teuer, muss die Speisewasserqualität verbessert werden z. B. durch Entkarbonisierung oder den Einsatz einer Umkehrosmoseanlage

Hinweis: Um das Ganze noch etwas weiter in Richtung Chemie zu treiben:

Addiert man den positiven und den negativen m-Wert, erhält man die Summe der Kationen.

Addiert man den positiven und negativen m-Wert und den negativen p-Wert und den Gehalt an SiO_2 , erhält man die Summe der Anionen.

Bestimmungsmethode für die Gesamthärte: Titration mit einer wässrigen Lösung des Dinatriumsalzes der Ethylendiamintetraessigsäure.

1.4.2 Kieselsäure

Kieselsäure ist die Sauerstoffsäure des Siliziums, z. B. Monokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$. Sie ist in Kesselanlagen mit Drücken kleiner 40 bar kein Problem. Bei höheren Drücken geht sie in die Dampfphase über und gelangt so als Belag in das nachfolgende Dampfsystem. Besonders Kieselsäure-Ablagerungen auf den Turbinenschaufeln im Kraftwerk führen zu erheblichen Störungen. In der thermischen Verfahrenstechnik führen bereits kleine Beläge auf Wärmetauscherflächen zu starker Behinderung des Wärmeübergangs. Die Beläge selbst sind sehr hart.

Kieselsäure neigt, abhängig vom pH-Wert zur Bildung verzweigter Moleküle. Diese Polykieselsäuren sind kugelförmige Kristalle und nicht mehr wasserlöslich. Das Wasser wird milchig und kann gelartige Konsistenz annehmen. Kritisch sind pH-Werte unter 2, die aber im Kessel nicht vorkommen. Besonders schnell ist die Kristallbildung aber bei pH-Werten zwischen 8 und 9 und damit schon im Bereich der Kesselbetriebswerte.

In der EN 12953-10:2003 wird der maximal zulässiger Kieselsäuregehalt des Kesselwassers angegeben. Er ist vom Betriebsdruck und von der Alkalinität des Kesselwassers abhängig.

1.4.3 Natronlauge

Beim Karbonatzerfall entsteht Natronlauge NaOH. Wird salzarmes Speisewasser verwendet, kann es in den Verdampfungszonen des Kessels zu zeitweise hohen Konzentrationsspitzen von Natronlauge kommen. Der Stahl, der ständig solchen Konzentrationen ausgesetzt wird, kann verspröden und es kann sogar zu Materialbruch kommen (Laugenversprödung). Das alkalische Milieu greift Dichtungsmaterialien wie Gummi oder Hanf an.

Natronlauge NaOH wird als nicht-flüchtiges Alkalisierungsmittel in Dampfkesseln eingesetzt. Da sie in die Ionen Na^+ und OH^- zerfällt, verbleibt sie, wenn kein Wasser im Dampf mitgerissen wird, im Kessel. Während der pH-Wert des Kessels damit angehoben wird und so vor Korrosion schützt, sind die nachfolgenden Dampf- und Kondensatleitungen nicht geschützt. Das muss dann bei Bedarf durch dampfflüchtige Mittel passieren.

1.5 Wasser als Gasspeicher

Stehen ein Gas und eine Flüssigkeit in Kontakt, z. B. Wasser mit Luft, strebt die Natur auch hier nach einem Ausgleich: Das Gas versucht, in die Flüssigkeit einzudringen und wird dabei von den Wassermolekülen behindert. Das Wasser versucht, in die Luft zu gelangen, besitzt aber nicht genügend Energie dazu, so dass das nur in geringer Menge erfolgt. Trotzdem gibt es über jeder Wasserfläche auch gasförmiges Wasser und einen dazugehörigen Partialdruck (siehe auch Kapitel 1.1).

Gase lösen sich in Wasser, aber nicht beliebig, sondern nur in bestimmter Menge. Diesen Vorgang beschreibt das Henry'sche Gesetz:

$$p = k \cdot c$$

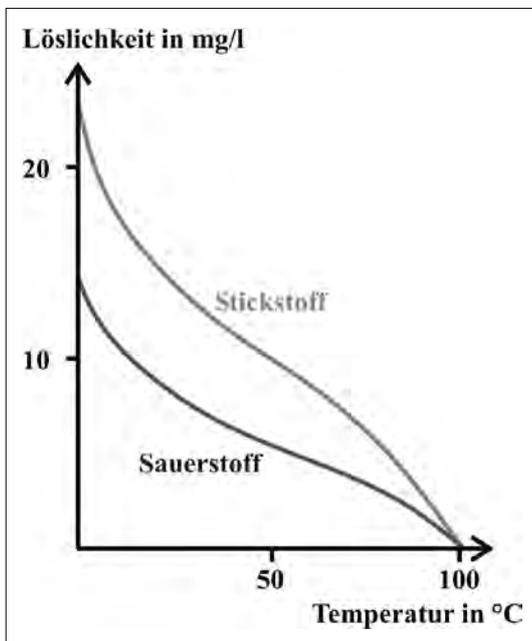
- p Partialdruck des Gases [bar]
- k Henry-Konstante [$l \cdot \text{bar} / \text{mol}_{\text{Gas}}$]
- c Konzentration des Gases in der Lösung [mol/l]

Die Konzentration im Wasser ist also immer proportional zum Druck in der Gasphase. Steigt der Druck, steigt die Konzentration.

Der Bunsen-Absorptionskoeffizient hat besondere Bedeutung bei der Bestimmung des Gaslösevermögens von Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Betriebsdruck.

$$V_G = V_L \cdot p / P_O \cdot \alpha$$

- V_G Volumen des gelösten Gases
- V_L Volumen der Lösung
- P_O atmosphärischer Druck
- p absoluter Druck
- α Bunsen-Absorptionskoeffizient



Gas (20 °C)	Henry-Konstante [$N \cdot m / \text{mol}$]	Bunsen-Absorptionskoeffizient [$l_{\text{NGas}} / (\text{bar} \cdot l_{\text{Wasser}})$]
Sauerstoff	734,43	3,05 %
Stickstoff	1473,68	1,52 %
Wasserstoff	1265,54	1,77 %
Kohlendioxid	25,32	85,10 %

Die Löslichkeit der Gase in Wasser ist abhängig von der Temperatur, mit zunehmender Temperatur sinkt sie.

Auch der Absolutdruck hat Einfluss: die oben genannten Konstanten gelten nur in bestimmten Druckgrenzen: Sauerstoff ca. 20 bar, Stickstoff ca. 30 bar, Kohlendioxid ca. 5 bar.

Hinweis: Weitere Konstanten für die Löslichkeit sind

- die Ostwald'sche Löslichkeit; der Ostwald'sche Absorptionskoeffizient beschreibt das Verhältnis zwischen der Konzentration des Gases in der Flüssigkeit und der Gasphase. Er setzt den Bunsen'schen Koeffizienten in Zusammenhang mit der Temperatur und der Absoluttemperatur.
- der Kuenen'sche Absorptionskoeffizient; bezieht sich auf die Dichte
- der Löslichkeitskoeffizient λ , den man in älteren Tabellenwerken noch findet

1.5.1 Sauerstoff

Neben dem Kohlendioxid und dem pH-Wert ist der Einfluss eines weiteren "natürlichen" Stoffes besonders wichtig für Dampf- und Heizungsanlagen: Sauerstoff.



Diese beiden Bilder zeigen sehr anschaulich, welche Auswirkungen Sauerstoff hat, angefangen von kleinen kraterähnlichen Oberflächenbeeinträchtigungen bis hin zu richtigen Löchern. Diese Bilder sind typisch für die Sauerstoffkorrosion und haben keineswegs etwas mit mangelhaftem Werkstoff zu tun. Der Sauerstoff führt zu einer Potentialverschiebung und es läuft eine elektrochemische Reaktion ab, an deren Ende Eisenhydroxid steht. Ähnliche Bilder liefert übrigens auch die andere Lochfraßkorrosion, die damit zu tun hat, dass eine schützende Oxidschicht durch Chlorid beschädigt wird: ein Prozess, der langsam beginnt und sich dann immer schneller fortsetzt.



Eisenoxid entsteht sehr oft, Ablagerungen auf Armaturen weisen durch ihre rötliche Färbung auf die Eisenoxidation irgendwo in der Anlage, normalerweise im Kondensatteil, hin.

Mit wenigen Ausnahmen, z. B. der reinen Wasserstoffkorrosion, ist Sauerstoff an allen Korrosionserscheinungen, die uns interessieren, beteiligt. Aber er hat nicht nur negative Auswirkungen: mit Sauerstoff bilden sich schützende Oberflächen (Passivierung), d.h. zur Regeneration solcher Schutzschichten ist die Anwesenheit von Sauerstoff wichtig.

Mehr zum Thema Korrosion in Kapitel 2.2.

Am sinnvollsten lässt sich Sauerstoff, zusammen mit anderen Gasen, durch eine thermische Entgasung (Kapitel 3.4) aus dem Speisewasser entfernen. Zusätzliche Sauerstoffbindemittel (Kapitel 3.5) entfernen bei Bedarf den Restgehalt und – sofern diese Stoffe dampfflüchtig sind – können auch die dem Kessel folgenden Anlagenteile, Rohrleitungen und Kondensatsysteme schützen.

Sauerstoff ist nicht nur Lieferant für die Oxidation, Sauerstoff kann auch schützen. Passivierung bei Edelstählen z. B. bedeutet die Ausbildung einer schützenden Chromoxidschicht. Abhängig ist die korrodierende Wirkung von Sauerstoff aber von den Umgebungsbedingungen, in der Kesseltechnik wird nicht umsonst zwischen salzhaltiger und salzärmer Fahrweise unterschieden:

- Sauerstoff und salzhaltiges Wasser fördern die Korrosion
- Bei Leitfähigkeiten unter $0,25 \mu\text{S}/\text{cm}$ wirkt Sauerstoff korrosionshemmend auf Stahl. Siedewasserreaktoren werden daher oft bei pH-Werten um 6,5 bis 7,5 mit einem Sauerstoffanteil von 50 bis 200 ppb gefahren (Kompromiss: pH 8-8,5 bei 150-300 ppb Sauerstoff).

Bei der Verwendung von Chromnickelstählen (z. B. 1.4404, 1.4571) ist normalerweise keine Sauerstoffkorrosion zu erwarten – wenn nicht andere Stoffe wie Chloride hinzukommen.

Sauerstoffgehalte bei Sättigung

Temperatur °C	10	25	50	80	90	95	100	101	103
Sauerstoffgehalt mg/l	11	8,2	5,5	2,8	1,5	0,8	0,2	0,1	0,04

1.5.2 Kohlendioxid

Neben Sauerstoff ist Kohlendioxid das wichtigste Gas. Es ist in der Luft nur in geringer Menge vorhanden (ca. 0,4 %, steigend!). Seine besondere Eigenschaft besteht darin, sich im Wasser in Kohlensäure zu verwandeln oder – je nach pH-Wert – mit anderen Stoffen zu verbinden. Kohlensäure beeinflusst den pH-Wert und ist stark an vielen Rosteffekten beteiligt. Der Kohlensäurekreislauf ist so wichtig, dass wir ihm ein eigenes Kapitel (1.6) gewidmet haben. Siehe dazu auch Kapitel 1.3.2.

1.5.3 Andere Gase

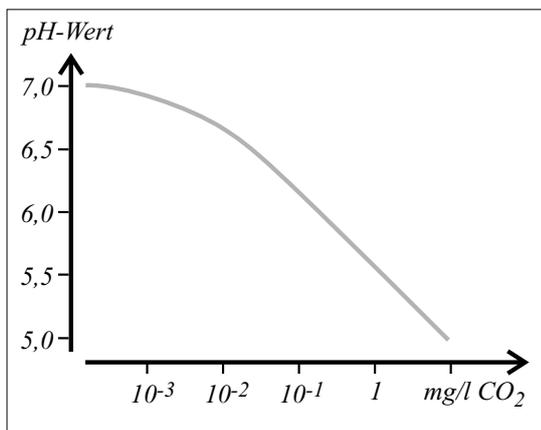
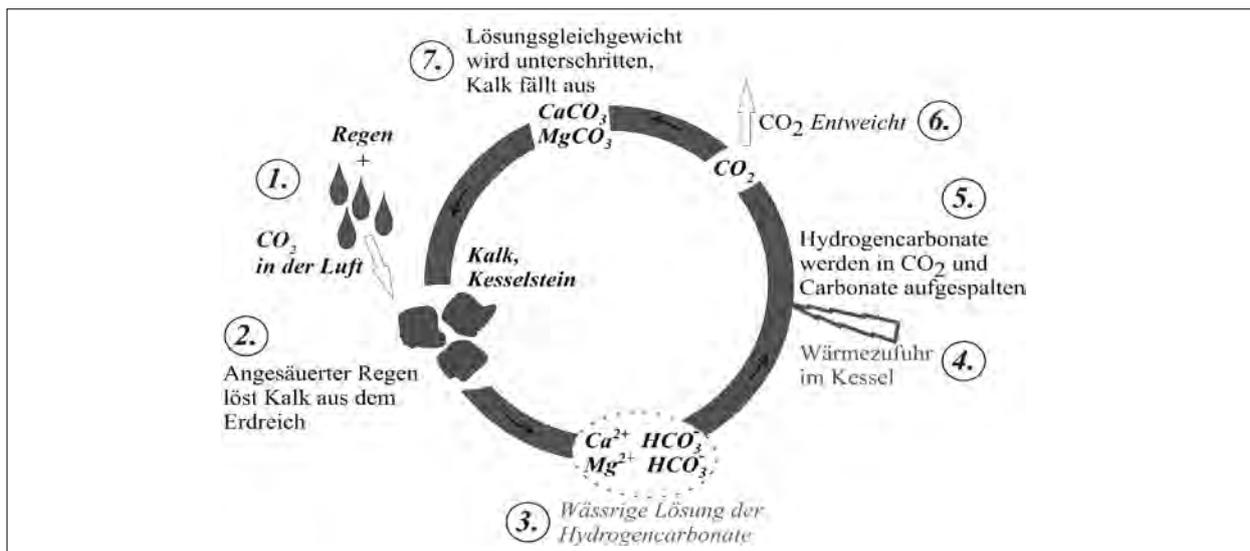
Auch alle anderen Gase der Luft, wie der Stickstoff oder die Edelgase Argon und Helium, lösen sich im Wasser. Sie haben jedoch keinen Einfluss auf die chemischen Reaktionen und wir können sie daher vernachlässigen.

1.6 Kohlendioxid / Karbonatsystem

Einer unserer Luftinhaltsstoffe ist seit jeher das Kohlendioxid. Es ist ein wichtiger Bestandteil vieler biologischer Vorgänge und es entsteht vor allem durch Verbrennen fossiler Energieträger und als Produkt der Zellatmung. Das CO_2 spielt auch in der Wasserchemie eine große Rolle und ist einer der wichtigsten Einflussparameter in der Dampf- und Heizungstechnik. Korrosionseffekte, Kalkausfall, Alkalität und pH-Wert, alle haben mehr oder weniger mit dem Kohlendioxid und der im Wasser entstehenden Kohlensäure zu tun. Deshalb haben wir dem Kohlendioxid dieses Kapitel gewidmet.

Der Kohlensäurekreislauf

In der Technik besonders wichtig ist der Kohlensäurekreislauf. Er verdeutlicht sehr anschaulich, was mit dem Wasser und seiner temporären Härte passiert:



Wasser löst die Erdalkalimetalle aus dem Erdreich. Wichtigster Parameter ist dabei das Kohlendioxid aus der Luft. CO_2 -Gehalt der Luft: 0,03 %. Mit seiner Hilfe enthält das Wasser eine leichte Säure, die Kohlensäure. Kalzium- und Magnesiumkarbonat werden als Hydrogencarbonate im Wasser gelöst. Wird dieses Wasser im Dampfkessel stark erhitzt wird dieser Vorgang rückgängig gemacht und das Kohlendioxid entweicht. Die wieder entstehenden Carbonate sind im Wasser wesentlich weniger löslich und fallen als Niederschläge aus, es entsteht Kalk bzw. Kesselstein (Kalziumkarbonat/Aragonit).

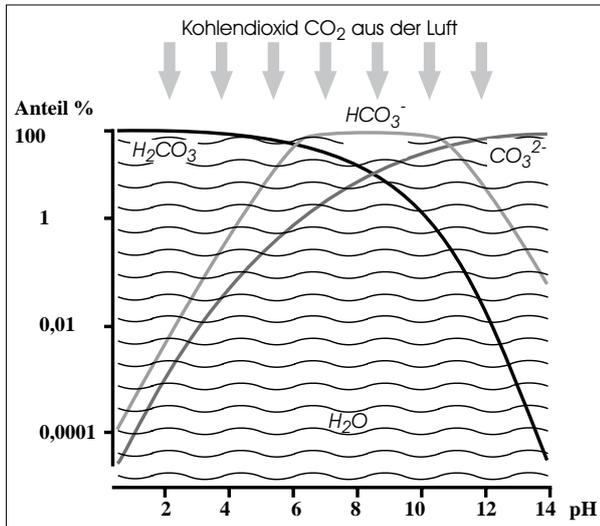
Wird Kohlendioxid in Wasser gelöst entsteht also Kohlensäure. (Das CO_2 selbst ist nicht die Kohlensäure, auch wenn

das umgangssprachlich so oft falsch verwendet wird). Das hat zur Folge, dass sich weiteres Kohlendioxid im Wasser löst, denn das bereits gelöste Gas ist ja schon wieder verschwunden, weil es sich in Kohlensäure umgewandelt hat. Das Ganze geht so lange, bis ein Gleichgewichtszustand zwischen Kohlensäure und gelöstem Gas erreicht ist. Dieser Gleichgewichtszustand liegt allerdings sehr weit auf Seiten des Gases. Da ca. 0,2 % des Kohlendioxides mit Wasser zu Kohlensäure reagiert, ist auch der pH-Wert der Kohlensäure nur ungefähr 5-6.

Will man mehr Kohlendioxid im Wasser lösen, fügt man etwas Säure dazu: da der pH-Wert kleiner wird, muss zum Beibehalten des Gleichgewichtes mehr Kohlendioxid in Kohlensäure umgewandelt werden.

- Bei pH-Wert von 4 liegen 99 % freie Kohlensäure, d.h. kein Karbonat oder Hydrogencarbonat vor.
- Bei einem pH-Wert von 6,5 liegt gleich viel Kohlensäure wie Hydrogencarbonat vor.
- Bei einem pH-Wert zwischen 6 und 7 entsteht keine Kohlensäure sondern Hydrogencarbonat. Bei pH 8,3 liegen ca. 98 % Hydrogencarbonat vor.

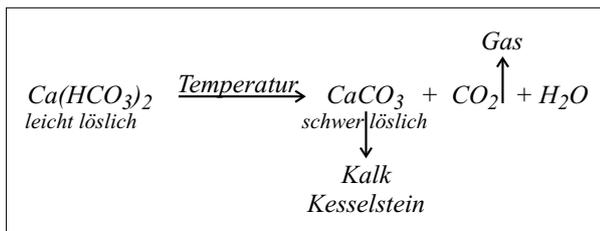
- Bei pH 10,5 liegen gleich viel Hydrogenkarbonat und Karbonat vor. Gelöstes Kohlendioxid ist nicht mehr vorhanden.
- Ab pH 12,5 liegt der Karbonatanteil bei 99 %.



Auch andere Stoffe haben einen Einfluss, vor allem Kalk. Je mehr Kohlensäure vorhanden ist, desto mehr Kalk löst sich und verbindet sich mit den „Kalkionen“ Kalzium und Magnesium zu Kalzium- und Magnesiumhydrogenkarbonat.

Hinweis: Kalk und Kohlensäure stehen im Gleichgewicht miteinander. Die Kohlensäuremenge, die gerade noch nicht das Löslichkeitsprodukt des Kalziumkarbonats überschreitet, nennt man „zugehörige Säure“. Liegt mehr Kohlensäure vor als für dieses Gleichgewicht notwendig, spricht man von „überschüssiger“ Kohlensäure und – da sie weiteren Kalk auflösen könnte – auch von „kalk-aggressiver“ Kohlensäure.

Der Anteil der zugehörigen freien Kohlesäure steigt überproportional mit dem Kalziumkarbonatanteil. Bei der Mischung von Wassern mit unterschiedlichem Kalkgehalt kommt es deswegen zur Bildung von aggressiver Kohlensäure.

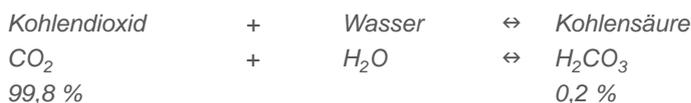


Dass solche Vorgänge auch von der Temperatur abhängig sind, wissen wir schon. In diesem Fall wird durch Erhitzen Kohlendioxid ausgetrieben, die Karbonate bleiben zurück und wenn das Lösungsgleichgewicht überschritten wird, fallen sie aus und bilden Kesselstein/Wasserstein/Kalk.

Gesamte Kohlensäure			
Gebundene Kohlensäure		Freie Kohlensäure	
<u>Carbonate</u> CaCO ₃ , MgCO ₃	<u>Natürliche Alkalität</u> Na ₂ CO ₃	<u>Gelöstes Gas</u> CO ₂	<u>Kohlensäure</u> H ₂ CO ₃
<u>Hydrogencarbonate</u> Ca(HCO ₃) ₂ , Mg(HCO ₃) ₂	NaHCO ₃		

Hinweis:

Kohlendioxid löst sich im Wasser:



Dissoziation im Wasser, pH > 4:



Dissoziation im Wasser, pH > 8:



Die vollständige Gleichung zeigt die drei verschiedenen Gleichgewichtsreaktionen in wässriger Lösung:



1 – Wasser und seine Inhaltsstoffe

Im Trinkwasser kommt Kohlensäure üblicherweise nur in geringen Konzentrationen vor, der weitaus größte Anteil ist als Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 oder in geringen Mengen auch als Natriumcarbonat Na_2CO_3 (Soda) gebunden. Also nicht nur der Kalk, d.h. die Kalzium- und Magnesiumionen haben einen Einfluss auf das Kohlensäuregleichgewicht, sondern auch das Natrium (und andere Erdalkali-Ionen). Einen ganz wichtigen Einfluss hat das auf die apparative Wasseraufbereitung: in Enthärtungsanlagen werden die „Kalkionen“ Kalzium und Magnesium durch Natrium ersetzt. Damit ist zwar der Kalk entfernt und die Kesselsteinbildung unterbunden, aber es entsteht Natriumhydrogencarbonat, ebenfalls eine Reaktionspartner der Kohlensäure.

Durch eine einfache Enthärtung wird also Kohlensäure nicht entfernt. Gelangt sie als Salz d.h. als Carbonat CO_3^{2-} oder Hydrogencarbonat HCO_3^- ins Speisewasser, spricht man in der Kesseltechnik von salzhaltiger Fahrweise. Ist das nicht gewünscht, werden zur Entfernung der Kohlensäure weiterführende Wasseraufbereitungsschritte eingesetzt: Entkarbonisierung, Vollentsalzung, Umkehrosmose.

Wird die Kohlensäure zuerst durch Alkalisierungsmittel (Laugen) als Soda gebunden, typischer pH-Wert 9, kann sie im Entgaser nicht mehr entfernt werden! Alkalisierungsmittel werden daher nach dem Entgaser zudosiert.

Im Dampfkessel, unter Druck und Temperatur, erfolgt die Sodaspaltung, es entstehen Natronlauge und Kohlendioxidgas, das sofort mit dem Dampf in die Rohrleitungen entweicht:



Ein Produkt dieser Sodaspaltung ist NaOH (Natronlauge). Der pH-Wert steigt, die Bedingungen sind somit alkalisch. Die erfolgte Anreicherung der Natronlauge und anderer Salze, muss durch die Absalzeinrichtung entfernt werden. Der ganze Spaltungsvorgang ist vom Kesseldruck (Temperatur) und der Verweildauer abhängig.

Durch die entstehende NaOH (Natronlauge) wird die Kesselwasseralkalität unkontrolliert erhöht und es kann zum Schäumen des Kesselwassers und damit zum „Spucken“ des Kessels kommen: Wasser und Schaum werden in die Dampfleitungen mitgerissen, es kommt zu Ablagerungen und Lochfraß. Ein typisches Beispiel zeigt das Bild dieses Regelventils, bei dem die Ablagerungen auf den Dichtflächen die Stopfbuchspackung stark beschädigt haben und Feststoffe schaumartig aus dem Ventil austreten.



Das entstehende gasförmige CO_2 gelangt in das Dampf- und Kondensatsystem, wo es sich wieder als Kohlensäure löst. Kondensat ist verdampftes und wieder kondensiertes Wasser, man könnte auch destilliertes Wasser dazu sagen. Eine wesentliche Eigenschaft dieses Wassers ist, dass es wesentliche Wasserbestandteile, die Salze nämlich, im Dampfkessel zurückgelassen hat. Salze haben aber eine Pufferwirkung im Wasser, d.h. die Veränderung des pH-Wertes ist geringer, je salzhaltiger das Wasser ist. Im Kondensat gibt es kaum noch Salze. Kommt jetzt die Kohlensäure, obwohl sie doch eigentlich eine schwache Säure ist, ändert sich der pH-Wert sehr schnell, das Wasser wird sehr sauer ($\text{pH} < 7$) und entsprechend korrosiv. Das ist der Grund, warum es im Kondensatsystem zur Säurekorrosion kommen kann.

Noch einmal die Anmerkung aus Kapitel 1.2.3 in diesem Zusammenhang: wird eine Wasserprobe sehr sauberen Wassers aus einem Kessel oder einem anderen System genommen und einige Zeit an Luft stehen gelassen, so verringert sich der pH-Wert merklich und zwar um so mehr, je reiner d.h. salzärmer das Wasser ist. Der Grund ist, dass sich Kohlendioxid aus der Luft im Wasser löst und Kohlensäure bildet, der pH-Wert sinkt. Es gilt also: die pH-Wert-Messung sollte bei reinen Wassern möglichst schnell erfolgen.

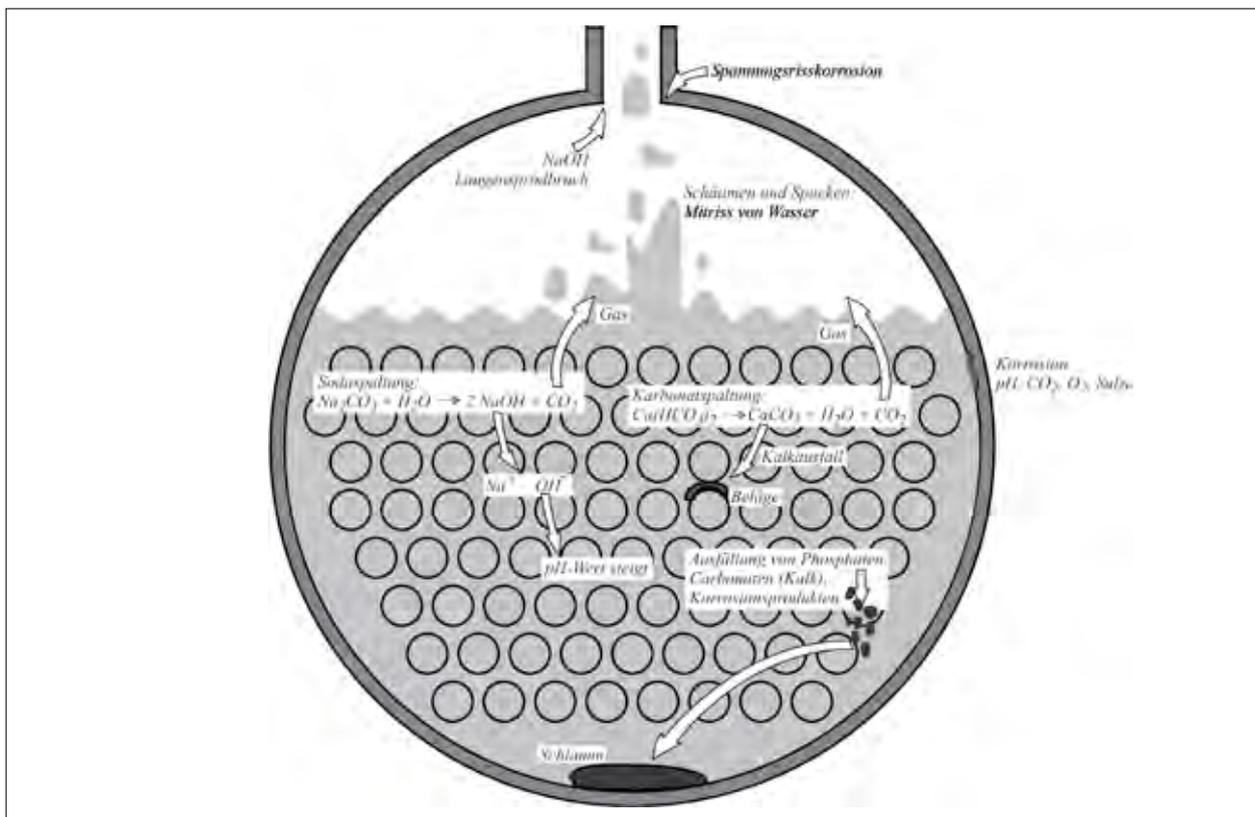
2. Auswirkungen der Wasserinhaltsstoffe

2.1 Der Dampfkessel als thermischer Reaktor

Wir haben im ersten Kapitel einiges zu den wichtigsten Wasserinhaltsstoffen gesagt und auch die üblichen Werte und Konzentrationen kennen gelernt.

Jetzt passiert etwas Ungewöhnliches, wir verändern die Bedingungen. Wir setzen das ganze, in der Natur fein ausgeklügelte Wassersystem im Heizkessel oder im Dampfkessel höherer Temperatur aus und stören damit die Gleichgewichte. Und siehe da, die Wasserinhaltsstoffe ändern sich, es entstehen neue Verbindungen. Andere Parameter bekommen plötzlich eine andere Bedeutung, denn die Reaktionsfähigkeit steigt mit der Temperatur. Die wertvollen technischen Einrichtungen müssen wir vor unnötiger Abnutzung und Gefahren schützen.

Viele natürliche Zusammenhänge, aber auch viele chemische Reaktionen stehen im Gleichgewicht. Je nach Bedingung neigt das Gleichgewicht in die eine oder andere Richtung. Höhere Temperatur heißt z. B. geringere Löslichkeit von Gasen, d.h. bei höherer Temperatur gasst das Wasser aus. Andere Stoffe, viele Salze z. B., lösen sich aber besser. Bei anderen Gleichgewichtszuständen verschwindet ein Partner durch eine chemische Reaktion. Wird z. B. der pH-Wert verändert, entsteht mehr CO_2 aus den Karbonatverbindungen und entweicht bei den hohen Temperaturen. Der bisher im Wasser gelöste Kalk überschreitet seine Löslichkeit – und fällt als Kesselstein aus.



Die wichtigsten Vorgänge im Dampfkessel sind:

- Die Sodaspaltung, die den pH-Wert erhöht und Kohlendioxidgas erzeugt
- Die Karbonatspaltung, die Kalkausfall verursacht und Kohlendioxidgas erzeugt
- Der Ausfall von Schlämmen, Phosphaten und Korrosionsprodukten.

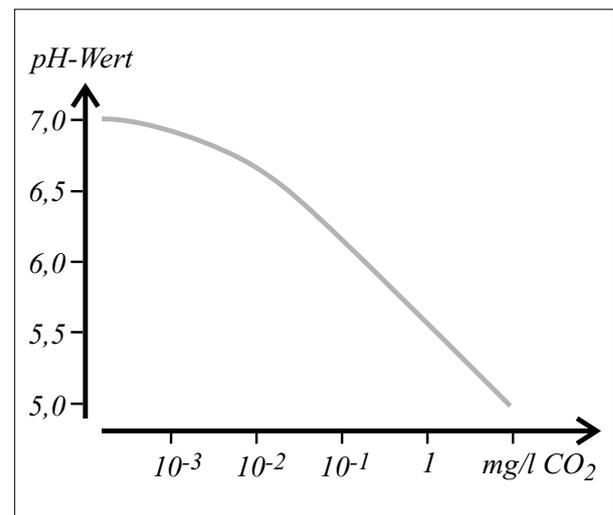
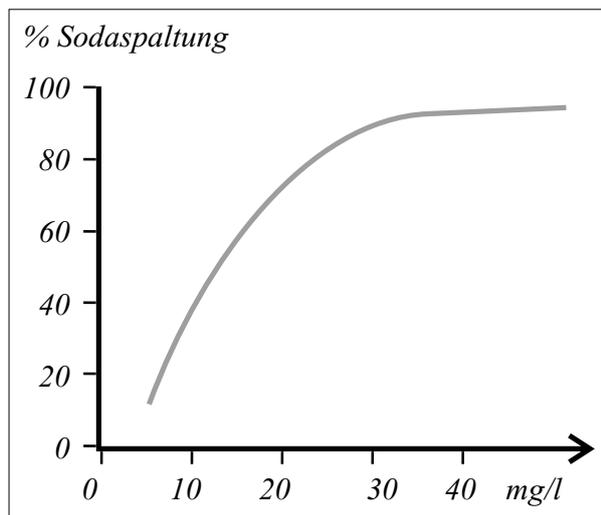
Sodaspaltung

Soda liegt in geringer Menge in den meisten Wassern vor. In der Technik entsteht Soda zusätzlich bei der Enthärtung mittels Ionenaustauschern: Die härtebildenden Ionen Kalzium und Magnesium werden durch Natrium ausgetauscht, es entsteht Natriumhydrogenkarbonat. Wird das im Kessel erhitzt, entsteht Natriumkarbonat: Soda, Na_2CO_3 . Dieses Soda reagiert mit Wasser zu Natronlauge NaOH und Kohlendioxidgas CO_2 .

2 – Auswirkungen der Wasserinhaltsstoffe



Natriumkarbonat kann auch durch die Reaktion von Natriumsalzen mit Kohlensäure entstehen



Die Sodaspaltung hat zwei Auswirkungen:

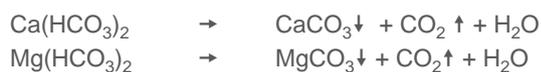
NaOH ist eine Lauge, d.h. der pH-Wert im Kessel steigt und die Alkalität nimmt zu. Die Steigerung des pH-Wertes ist gewünscht und schützt vor Korrosion. Die Zunahme der Alkalität kann im Extremfall zu Laugensprödruch führen. CO₂-Gas entweicht und gelangt mit dem Dampf in die Rohrleitungen und Verbraucher. Dort, wo der Dampf kondensiert, kann das CO₂ wieder ins Wasser gelangen und Kohlensäure bilden. Es besteht die Gefahr der Säurekorrosion.

Wir werden später im Skript noch darauf eingehen, an dieser Stelle sei schon einmal der Hinweise angebracht, dass das Kohlendioxidproblem durch dampfflüchtige Alkalisierungsmittel angegangen wird und die Zunahme der Alkalität durch Absalzeinrichtungen.

Die Karbonatspaltung

Kalzium- und Magnesiumhydrogenkarbonat zerfallen unter Hitzeeinwirkung

- in ihre Karbonate: Kalzium und Magnesiumkarbonat, d.h. Kalk
- in Kohlendioxidgas
- und in Wasser.



Dieser Vorgang hat ebenfalls erhebliche Auswirkungen:

1. Die Karbonate sind nur schwer im Wasser löslich und fallen daher als Niederschlag aus, es entsteht Kesselstein, Wasserstein, Kalkbelag
2. Das Kohlendioxidgas gelangt mit dem Dampf in die nachfolgende Anlage, mit den selben korrosiven Auswirkungen wie zuvor bei der Sodaspaltung beschrieben

Ausfällungen, Schlamm Bildung

Nicht nur Kalk fällt aus dem Wasser als Niederschlag aus, beim Verdampfen bleiben auch andere Inhaltsstoffe zurück. Zusatzstoffe zum Kesselspeisewasser, wie die Phosphate, schützen vor Korrosion. Ihre Reaktionsprodukte fallen als Schlämme aus. In der betrieblichen Praxis begegnen wir der Schlamm Bildung durch regelmäßiges Abschlammen (Kapitel 4.3).

2.2 Korrosion

Die meisten Korrosionseffekte, die sich in Heizungsanlagen, in Dampfkesseln und Dampfsystemen ergeben, hängen direkt mit der Wasserchemie zusammen. Verstärkt werden sie noch durch die erhöhten Temperaturen. Wir haben die korrosiven Einflüsse in den vorherigen Kapiteln immer wieder einmal gestreift. In diesem Kapitel gehen wir jetzt in etwas zusammenhängenderer Fassung darauf ein.

Den idealen Werkstoff, der gleichzeitig korrosionsfest, leicht verarbeitbar, mit den gewünschten mechanischen Eigenschaften versehen und möglichst auch noch kostengünstig ist, gibt es nicht. Zur Korrosion gehören immer

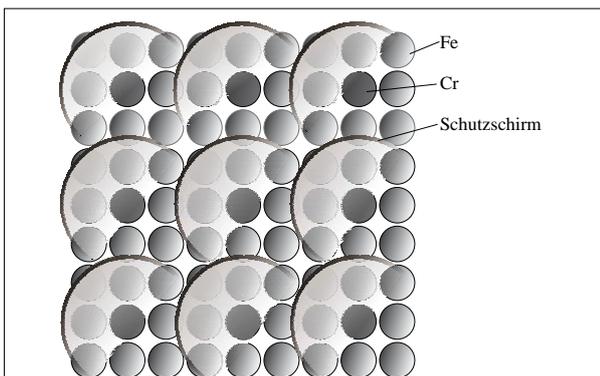
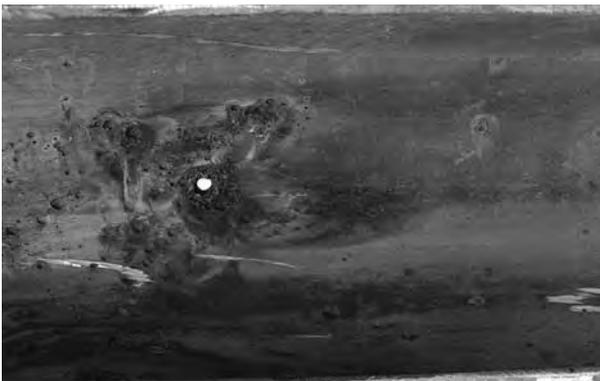
- Sauerstoff (in gelöster Form oder in chemischer Bindung),
- das angreifbare Material
- und oft auch ein Hilfsstoff, der die Korrosion erst ermöglicht. In der Wasserchemie ist meist die Ausbildung eines elektrochemischen Elementes Voraussetzung für die Korrosion.

Chemisch gesehen ist die Korrosion eine Oxidation. Die Verbindung des 3-wertigen Eisens mit Sauerstoff wird als Rost bezeichnet. Aber auch andere „unedle“ Stoffe wie Aluminium oder Natrium können oxidieren. Oxidation ist also ursprünglich eine Reaktion mit Sauerstoff. Die genauere, wissenschaftliche Definition lautet „Die Oxidation ist eine Abgabe von Elektronen“.

Wird ein Stoff oxidiert wird normalerweise ein anderer Stoff reduziert. Man nennt das Reduktion, „Aufnahme von Elektronen“. Beide Reaktionen zusammen betrachtet sind Redoxreaktionen.

Oxidieren kann man z. B. indem man Eisen stark erhitzt und direkt mit Sauerstoff aus der Luft zur Oxidation bringt. Im industriellen Alltag sind so hohe Temperaturen meist nicht gegeben, die Oxidation und das Rosten wird vor allem durch elektrochemische Vorgänge hervorgerufen.

Die meisten Werkstoffe sind chemisch angreifbar bzw. durch Sauerstoff korrodierbar. Je höher sie in der elektrochemischen Spannungsreihe stehen, desto widerstandsfähiger und edler sind sie. Gold, Silber oder Platin rosten bekanntermaßen nicht. Stahl bildet mit Sauerstoff Schutzschichten aus Eisenoxid (Magnetit Fe_3O_4 und Hämatit Fe_2O_3) aus, die vor Korrosion schützen. Edelstahl bildet eine vergleichbare Schutzschicht aus Chromoxid (Passivierung).



Ein weiterer Effekt in der Praxis ist ebenfalls wichtig: manche Stoffe oxidieren zwar, die entstehende Oxidschicht ist aber so dicht, dass kein weiterer Sauerstoff mehr an das noch reine Material gelangt. Das ist z. B. bei Aluminium oder Blei der Fall, nicht jedoch bei Eisen, wo der Rost für Feuchtigkeit durchlässig bleibt. Auch Stoffe mit eigentlich guter Schutzschicht können weiter oxidieren, wenn z. B. mechanische Abnutzung dazu kommt. Beispiel: die schützende Oxidschicht ist spröder und wird daher durch starke Strömung abgetragen. Ursprüngliches Material wird freigelegt und oxidiert, die Schutzschicht wächst bis sie wieder mechanisch abgetragen wird. Ein Vorgang, der sich ständig wiederholt.

Eine besondere Stelle nimmt der durch Chrom veredelte Stahl ein. Ab ca. 13 % Chromanteil bildet sich an der Stahloberfläche eine 0,05-0,1 μm (ca. 10 bis zu 50 Moleküllagen) dünne Oxidschicht aus. Diese Chromoxidschicht wirkt wie eine Art Schirm, die Chromoxidmoleküle überdecken die Fläche lückenlos und schirmen das Eisen vom angreifenden Sauerstoff ab. Diese Art der Schutzschicht wird auch Passivschicht, der zugehörige Vorgang Passivierung genannt.

2 – Auswirkungen der Wasserinhaltsstoffe

Was als „rostfreier“ Stahl bezeichnet wird, sind meist martensitische Stähle, welche mit Chromanteilen von 12 bis 30 % legiert sind. Chrom bildet als Chromoxid bereits die zuvor Schutzschicht gegen Korrosion aus. Besserer Rostschutz, aber auch Beständigkeit gegen Säuren steigt mit dem Anteil der Legierungsbestandteile Chrom und Nickel (austenitische Stähle, Chrom-Nickel-Stähle). Einer der am häufigsten eingesetzten Stähle ist der „rostfreie“ Stahl 18/10 mit 18 % Chromgehalt und 10 % Nickelgehalt.

Da die Passivschicht bei der Edelstahlpassivierung sehr dünn ist, ist sie auch entsprechend angreifbar:

- Mit einem spitzen Stahlstift kann z. B. eine lokale Kontamination hervorgerufen werden, die Chromoxidschicht wird unterbrochen.
- Wer zuhause Nudelwasser aufsetzt und Kochsalz zugegeben hat, wundert sich vielleicht, warum sein Edelstahltopf Fleckenbildung aufweist: Das Kochsalz NaCl ist ein Elektrolyt, der die Oberfläche des passivierten Metalls durch die Verdrängung von Sauerstoff aus der schützenden Oxidschicht beeinflusst.

Die Beständigkeit gegen chemische Angriffe ist nur so lange gegeben, solange die Oberfläche unverletzt ist bzw. nach einer Verletzung muss die Neu-Passivierung ermöglicht werden, z. B. durch ein Medium mit genügend Sauerstoffanteil oder durch chemische Mittel. Schon Luft reicht theoretisch zur Passivierung aus, der Vorgang nimmt jedoch ein paar Tage in Anspruch.

Ist die entstehende Stelle der Metalloberfläche nicht mehr geschützt, bildet sich zwischen ihr und der Umgebung ein elektrochemisches Element, es kommt zur **Lochfraßkorrosion**. Weitere Teilreaktionen führen zur Bildung von H⁺-Ionen, d.h. der pH-Wert sinkt lokal stark ab, der ganze Vorgang erfährt eine sich immer weitere steigernde Beschleunigung. In Dampf- und Heizungsanlagen wird der Vorgang durch die hohe Temperatur noch verstärkt. Laut EN 12953-10:2003 soll der pH-Wert im Speisewasser mindestens 9,2, im Kesselwasser 10,5-12 betragen. Bei diesem pH-Wert ist die Korrosionsrate für Eisen am geringsten. Bei schlechtem Kesselwasser kommt es zu Wassermitteln in die Dampfanlagen, damit zu Salzablagerungen, die ebenfalls Lochfraßkorrosion (elektrochemische Korrosion) bewirken.

Die durch Chlorionen Cl⁻ (oder andere Halogenionen) hervorgerufene Korrosion führt zu einem, sich immer mehr beschleunigenden löchrigen Angriff des Werkstoffs. Im kleinsten lokalen Bereich können dabei starke elektrochemische Stromstärken entstehen. Aufgrund ihres Aussehens wird diese Korrosion Lochfraßkorrosion genannt. Eine Repassivierung der Lochstelle ist behindert, da nicht genügend Sauerstoff an die beschädigte Stelle gelangt. Niedrige pH-Werte fördern die Korrosion, oft ist der neutrale pH-Bereich (6-7) der kritischste, wobei bei pH 12 kaum noch Lochfraß entsteht. Auch die Temperatur hat einen Einfluss. Je nach Stahlart erreicht die Korrosionsgeschwindigkeit bei 60-90 °C ihren Höhepunkt. Die Chloridkonzentration in Kesselwasser für Großsterilisatoren darf z. B. 100 mg/l bei Werkstoff 1.4571 und 50 mg/l bei 1.4541 nicht überschreiten (DIN 58946).

Zwischen dem kleinen Loch und der Oberfläche kommt es zur Ausbildung eines elektrochemischen Elementes mit dem Loch als Anode und der restlichen Fläche als Kathode. Das Eisen im Loch geht in Lösung und bildet mit den umgebenden Ionen ein Salz, in wässriger Lösung wird das als Elektrolyt bezeichnet. Durch die Hydrolyse, d.h. die Reaktion der Eisensalze mit Wasser kommt es zur pH-Absenkung und damit zu einer Erhöhung des Korrosionspotentials und damit der Korrosionsgeschwindigkeit.



Der Vorgang der elektrolytischen Korrosion wird verstärkt durch hohe Temperaturen, niedrige pH-Werte und geringen Sauerstoffanteil im Elektrolyten (niedrige Repassivierung).

Ähnliches wie bei Salzablagerungen passiert auch, wenn sich Eisenpartikel auf Edelstahl ablagern: Es kommt lokal zur Ausbildung von elektrochemischen Elementen, der Edelstahl wird angegriffen und der Lochfraß ist nicht mehr aufzuhalten. Aus diesem Grund empfehlen wir dringend, die Werkstoffe in der Anlagentechnik nicht zu mischen. Vor allem die Rohrleitungen und Einbauten vor einem Verbraucher aus sollten nicht aus „schwarzem“ Material sein, da nie ausgeschlossen werden kann, dass Eisenpartikel mitgerissen werden. Dasselbe gilt für Schweißnähte oder Zunderreste: beides sind eisenoxidhaltige Kontaminationen und führen, je nach Temperatur und anderen Mediumsinhaltsstoffen zu den verschiedenen Korrosionseffekten.

In der Lebensmittelindustrie und in der Pharmazie ist die CIP-Reinigung von Bedeutung. Das Reinigen mit heißer Lauge führt ebenfalls zu einer Schwächung der schützenden Oxidschicht, die Oberfläche wird wieder aktiviert. Deshalb ist es

so wichtig, nach der alkalischen Reinigung und der folgenden Wasserspülung, z. B. durch Salpetersäure, eine Neupassivierung vorzunehmen.

Die Ausbildung von Schutzschichten kann man dem normalen Luftsauerstoff überlassen (spontane Passivierung), allerdings dauert das mehrere Tage. In der Praxis wird mit Chemikalien gearbeitet, so werden Stahl oder Schweißnähte mit Hilfe von Säuren passiviert.

Eine spezielle Form der Passivierung ist die Veredlung mit anderen Stoffen, z. B. Chrom/Chromoxid in der Oberfläche von rostfreiem Stahl. Schwermetalloxide wie das Bleioxid „Menninge“ oder die Oxide von Chrom und Cadmium haben ebenfalls eine passivierende Wirkung. Sie sind jedoch stark umweltschädlich.

Passivierung gibt es auch bei anderen Metallen, bei Aluminium beispielsweise nennt man das Eloxieren.

Rouging ist ein Phänomen in Edelstahlanlagen der pharmazeutischen Industrie oder in der Lebensmitteltechnik. Dabei handelt es sich um eine flächige Korrosion, die üblicherweise auf eine Störung der Passivschicht hindeutet. Die rötliche bis bräunliche Farbe entsteht durch die Bildung von Eisenoxid. Zum Teil sind die sich bildenden Beläge sogar abwischbar. Eine ernsthafte Anlagenschädigung stellt das Rouging nicht dar, da der Angriff bzw. der sich bildende Belag nur sehr dünn ist.

Besonders sauerstoffarme und heiße Medien wie Reinstampf oder WFI-Wasser (hochreines „Wasser für Injektion“) führen zu einer Verarmung von Chromoxid an der Oberfläche, Depassivierung ist die Folge. Kommt diese Oberfläche dann wieder mit sauerstoffreicherem Medium in Berührung, bildet sich Eisenoxid.

Vor allem bei CIP-Anlagen kommt es auch zu bräunlich-bläulichen Verfärbungen. Im Gegensatz zu Rouging sind diese Beläge nicht abwischbar. Die heiße Natronlauge NaOH hat Eisen aus der Oberfläche gelöst. Das vermindert die Korrosionsbeständigkeit zwar nicht, führt aber zu einer Anreicherung von Eisen bzw. Eisenhydroxid in der Lauge. Kommt Sauerstoff in die Lauge, führt das zu rötlich-braunen Eisenoxidbelägen.

Stehen Apparate unter thermischer Spannung und kommt ein lokaler chemischer Angriff dazu, führt das zur **Spannungsrissskorrosion**. Durch die Spannung wird, bildlich gesprochen, die Oberfläche gedehnt und damit die schützende Oxidschicht geschwächt bzw. beschädigt. Kommen dann z. B. Chloridionen hinzu, setzt sich die Korrosion entlang den Linien der thermischen Spannung fort. Besonders kritisch kann das bei Dampfkesseln im Bereich der Schweißnähte des Dampfauslasses sein: Bei erhöhter Natronlaugekonzentration kommt es in diesen Bereichen zur Spannungsrissskorrosion.

Alle Korrosionseffekte führen nicht nur zur Werkstoffschädigung sondern auch zur Abgabe von Eisenoxidpartikeln. Vor allem in Reinstampf- und WFI-Systemen kann das eine ernsthafte Verschmutzung des Mediums darstellen. Je besser die Oberflächengüte des Edelstahls ist, und die besten Ergebnisse aus Passivierungsschicht erhält man durch die elektrochemische Politur, desto dicker wird die Passivierungsschicht. Nach dem Elektropolieren oder nach dem Beizen wird passiviert: 48h an Luft, mit Deionat 5 h spülen oder mit 3 %er Salpetersäure HNO_3 ca. 60 Sekunden spülen.

Um einem viel verbreiteten Missbrauch des Wortes **Flugrost** vorzubeugen: was wir als Beläge in Rohrleitungen finden, ist üblicherweise kein Flugrost sondern Ablagerungen von Eisenoxiden.

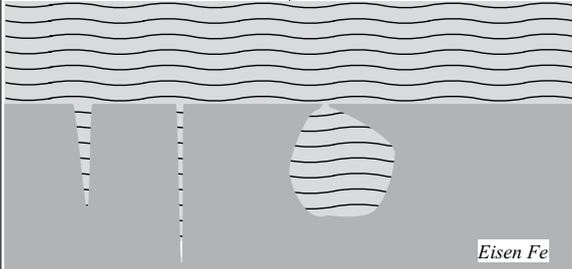
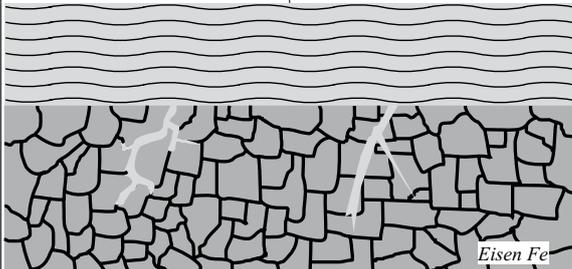
Flugrost im ursprünglichen Sinne des Begriffs geht auf feine Eisenstäube zurück, die sich auf Oberflächen ablagern. Diese Beläge lassen sich meist einfach abwischen. Oft wird als Flugrost aber auch der Belag bezeichnet, den man auf verchromten Metallteilen sieht. Das ist meist echter Rost, der durch Oberflächendefekte zum Rosten des darunter liegenden Metalls führt. Der Rost verteilt sich dann auch auf der eigentlich sonst unbeschädigten, verchromten Fläche und lässt sich nur teilweise abwischen.

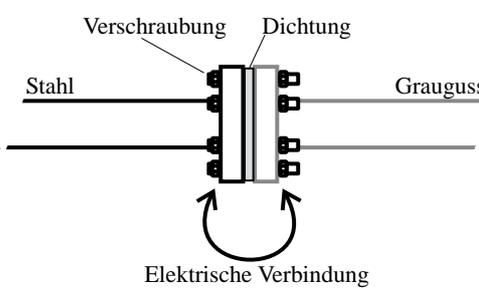
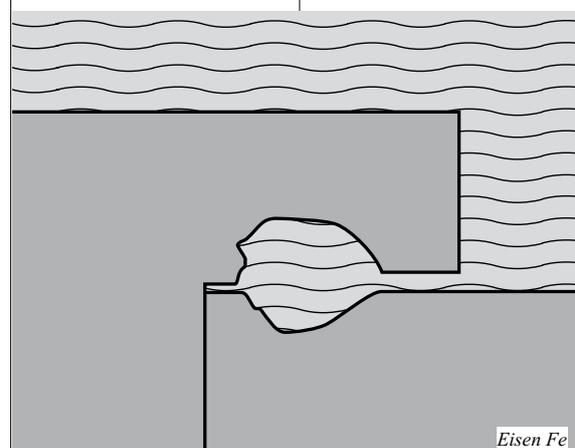
Ein Beispiel für Rostablagerungen zeigt dieses Foto eines Kugelschwimmer-Kondensatbleiters: Unter der dicken Schicht von Rostpartikeln findet sich der weitestgehend unbeschädigte Edelstahl der Innenteile.



2 – Auswirkungen der Wasserinhaltsstoffe

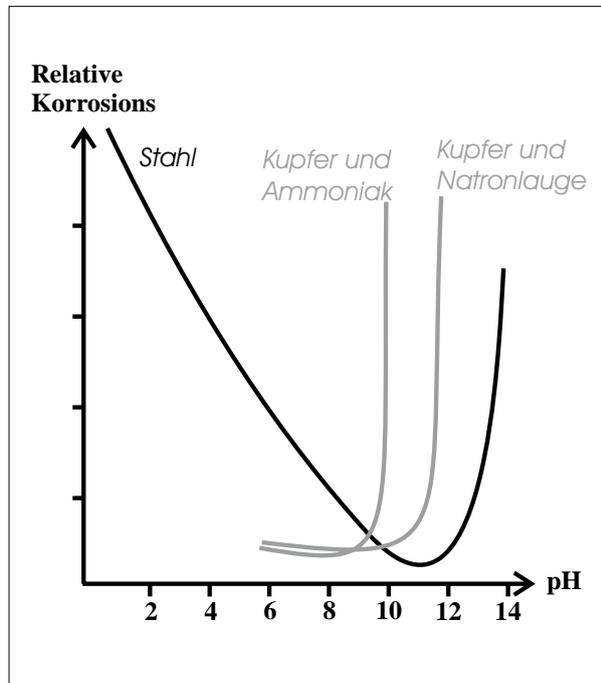
Korrosion im Überblick

	Auswirkung	Farbe	Ursache
Lochfraß-Korrosion	Lochbildung im Werkstoff	Meist rostbraun	Chloridionen oder andere Halogenide durchbrechen punktuell die Passivschicht. Die Korrosion setzt sich, teilweise optisch nicht erkennbar, im Material fort. Bei Anwesenheit von genügend Sauerstoff kann sich die Passivschicht nachbilden. Stahl mit höherem Molybdänanteil ist beständig(er) gegen Halogenidangriff.
			Lochformen bei Lochfraß
Spannungsrisss-Korrosion	Rostbildung entlang thermischer/mechanischer Spannungen	Meist rostbraun	Beschädigung der Schutzschicht (Oxidschicht, Passivschicht bei Edelstahl) durch Dehnung/Ausdünnung; Anwesenheit von KOH oder NaOH (Natronlauge) als Elektrolyt.
Rouging	Flächige Beeinträchtigung	Rötlich-bräunlich; Mattgrau (auf polierten Flächen oder bei Anwesenheit von Phosphat)	Beschädigung der Edelstahl-Passivierungsschicht durch das sauerstoffarme Medium
Interkristalline Korrosion	Korrosionspfade quer durch die kristalline Struktur		Verarmung von Chrom an der Oberfläche, die passivierende Wirkung geht verloren
			Korrosionsverlauf entlang der Kristallgrenzen (links) und quer durch die Kristallstruktur (rechts).
Abtragende Korrosion	Flächiger Angriff eines Mediums auf den Werkstoff		
			Flächiger Werkstoffabtrag

	Auswirkung	Farbe	Ursache
Kontakt-Korrosion	Abtrag eines der beiden Werkstoffe 		Ausbildung eines typischen galvanischen Elementes; Abhilfe: Isolierung z. B. Stahlflansch/Edelstahlflansch durch Isoliermaterial und Schraubenhülsen trennen
Korrosion durch Ablagerungen	Meist punktuelle Korrosion	Oft rostbraun	Fremdstoffe wie Eisenteile, Schrauben, Rostpartikel stören die Passivschicht. Es kommt zu ähnlichen Auswirkungen wie bei der Lochfraßkorrosion
Spaltkorrosion	Korrosion meist im Bereich von Spalten z. B. im Dichtungsbereich oder bei Einsteckschweißmuffen 	Meist rostbraun	Da im sich engen Spalt leicht elektrolytische Verbindungen ausbilden können und Sauerstoff nicht zur Neubildung der Passivschicht eindringen kann, bildet sich ein galvanisches Element, dass sich vom Spalt, oft optisch unbemerkt, durch das Material frisst Korrosion in Spalten zwischen zwei Bauteilen gleichen Materials, Verschraubungen, schlecht gedichteten Flanschen etc.
Sauerstoff-Korrosion	Flächige Korrosion an allen mediumsberührten Flächen	Rostbraun	Hohe Temperatur, hoher Sauerstoffanteil, meist saure oder leicht saure Kondensate/Wasser
Eisenauslaugung (Laugensprödebruch)	Lokaler Angriff durch Lauge, vor allem an spannungsbelasteten Teilen	Bräunlich	Auslösen von Eisen aus der Stahloberfläche durch Natronlauge NaOH (oder auch KOH); Eisenoxidbildung bei Anwesenheit von Sauerstoff; Ablagerung des Eisenoxids an anderer Stelle
Wasserstoff-Korrosion			Saures oder neutrales bis leicht alkalisches Milieu, Sauerstoffmangel
Wasserstoff-Versprödung	Keine eigentliche Korrosion sondern die mögliche Folge von Wasserstoff-Korrosion oder Schweißarbeiten		Atomarer Wasserstoff dringt in das Kristallgefüge ein, bevor er sich als Doppelmolekül ausbilden kann. Die Kristallstruktur wird gestört.

Korrosionsmechanismus

Die beiden Dissoziationsprodukte des Wassers, das Wasserstoffion H^+ und das Hydroxidion OH^- sind eine wesentliche Voraussetzung für die elektrochemische Korrosion. Wie wir bereits aus Kapitel 1.3 wissen, sind diese beiden Ionen auch die bestimmenden Stoffe für Säuren und Laugen. Säuren und Laugen und der pH-Wert als Messgröße spielen daher im Korrosionsprozess eine wichtige Rolle – und sei es auch manchmal, wie bei der Lochfraßkorrosion nur im Mikromaßstab.



Voraussetzung für die Korrosion ist, dass sich ein elektrochemisches Element mit den beiden Polen Kathode und Anode ausbilden kann. Bei reinem Eisen geht das verhältnismäßig einfach. Bei Edelstahl nur dann, wenn die elektrochemisch erst einmal nicht wirksame Chromoxidschicht gestört ist, z. B. durch mechanische Schädigung, durch nicht passivierte Schweißnähte, durch Angriff von Halogeniden oder auch durch Werkstoffspannungen.

Die Korrosion läuft im Wesentlichen in fünf Schritten ab:

1. Dem Eisen werden Elektronen entzogen, z. B. dadurch, dass andere, edlere Elemente mit dem Eisen ein elektrochemisches Element bilden oder durch den Angriff von H^+ -Ionen (Säuren). Der Chemiker nennt das Oxidation. Sind „edlere“ Ionen als Eisen im Wasser vorhanden, z. B. Kupfer, kann das die Bildung des elektrochemischen Elements wesentlich fördern.
2. Eisen löst sich als Ion Fe^{2+} im Wasser, es kommt zu Konzentrationsunterschieden.
3. Der Korrosionsvorgang benötigt den Elektronenfluss. Ist Sauerstoff vorhanden, übernimmt der Sauerstoff den Elektronentransport, ohne Sauerstoff geht das sehr langsam.
4. Im Wasser erfolgt eine zweite Reaktion: Eisen II reagiert mit Hydroxidionen zu Eisen III. Hydroxidionen sind in geringen Mengen immer vorhanden, durch die Reaktion von geladenem Sauerstoff mit Wasser werden sie verstärkt erzeugt.
5. Es bildet sich eine galvanische Zelle aus, Anode ist das Eisen, Kathode die unbeschädigte Oberfläche. Die Reaktion verstärkt sich, es entsteht im Reaktionsbereich Elektrolyt, der den Stromfluss begünstigt. Eisen geht immer schneller in Lösung. Auch dissoziierte Salze können Elektronen transportieren, sie sind ebenfalls gute Elektrolyten.

Die vorhergehenden Betrachtungen zeigen bereits, warum bestimmte Schutzmaßnahmen in Kesseln eingesetzt werden:

Bei wenig Säureionen H^+ und wenig Sauerstoff wird keine Eisen-II-Ion gebildet.

Ohne Salze und Sauerstoff ist der Elektronentransport behindert.

Elektrochemische Korrosion

Wenn man Eisen stark erhitzt, z. B. in einer Schmiede zum Glühen bringt, kann man direkte Oxidation hervorrufen d.h. Eisen und Sauerstoff reagieren lassen. Das Ergebnis ist gemeinhin als Zunder bekannt. Mit entsprechender Energiezufuhr kann man auch Eisenspäne an Luft reagieren lassen. Diese direkte Korrosion kommt in der normalen thermischen Verfahrenstechnik kaum vor, die Temperaturen sind zu niedrig.

Oxidation von Eisen ist wie oben beschrieben, in aller Regel ein elektrochemischer Effekt. Eisen oder Stahl bilden mit Wasser und seinen Inhaltsstoffen ein elektrochemisches Element (Batterie), das die Reaktion durch Stromfluss (Elektronenfluss) am Laufen hält. Besonders gute elektrochemische Reaktionen kommen zustande, wenn unterschiedliche Werkstoffe durch ein elektrisch leitendes Medium verbunden werden:

- Direkte Verbindung durch Schrauben, Rohrleitung oder direkte Berührung
- Indirekte Verbindung durch das Prozessmedium: Elektrolyt (Wasser + gelöste Stoffe)

Das Standardpotential

Stoff	Standardpotential [V]	Stoff	Standardpotential [V]
Gold	+ 1,36	Eisen	- 0,44
Platin	+ 1,2	Chrom	- 0,56
Silber	+ 0,8	Zink	- 0,76
O ₂ / OH ⁻	+ 0,4	Mangan	- 1,05
Kupfer	+ 0,35	Aluminium	- 1,67
Wasserstoff	0	Magnesium	- 2,34
Blei	- 0,12	Kalzium	- 2,67
Zinn	- 0,14	Natrium	- 2,71
Nickel	- 0,23		

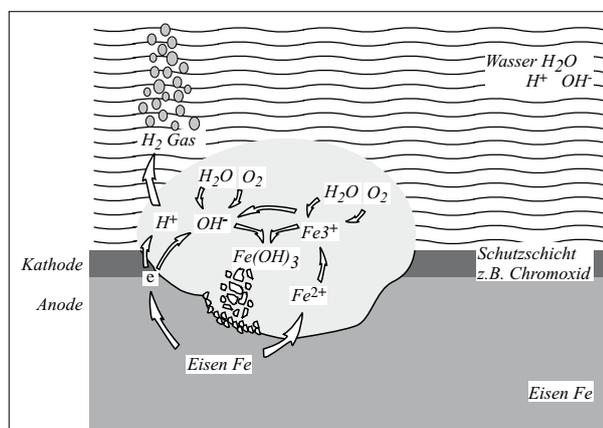
Die elektrochemischen Standardpotentiale sind gegen die als Nullpunkt festgelegte Wasserstoffelektrode gemessen. Die Potentiale in der Praxis weichen davon natürlich ab, weil die beteiligten Stoffe und die Umgebungsbedingungen andere sind. Trotzdem zeigt die Tabelle deutlich, warum einige Stoffe als „edel“, andere als „unedel“ bezeichnet werden.

In der Praxis bedeutet das, dass beim Zusammenreffen zweier Stoffe der edle erhalten bleibt, während sich der unedle auflöst.

Welche Metalle eine Schutzschicht ausbilden, lässt sich durch das Pilling-Bedworth-Verhältnis berechnen. Dazu wird das spezifische Volumen (Masse mal Dichte) des Oxids ins Verhältnis zum spezifischen Volumen des Ursprungsmetalls gesetzt. $PBV = V_{\text{Oxid}}/V_{\text{Metall}}$. Ist der Wert kleiner als 1 bildet sich keine Schutzschicht aus, bei einem Verhältnis von 1...2 ist eine dauerhaft schützende Oxidschicht vorhanden. Über 2 platzt die Oxidschicht normalerweise ab und es gibt wieder keine Schutzwirkung.

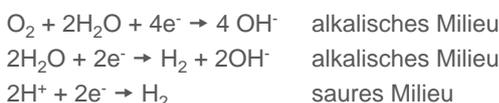
Stoff	Magnesium	Aluminium	Nickel	Eisen	Titan	Chrom III	Eisen II, III	Eisen III	Vanadium
PBV	0,81	1,28	1,65	1,7	1,73	2,07	2,1	2,14	3,25

Die Ausbildung des elektrochemischen Elementes



So wie andere Stoffe auch, strebt das Eisen in Wasser nach einem Gleichgewicht. Zum Glück liegt das Gleichgewicht im Wasser stark auf der Seite des Eisens, alle Schiffe auf den Meeren würden sich sonst schnell auflösen. Geringe Mengen Eisen gehen aber als Fe²⁺ in Lösung und dieser Prozess wird durch andere Wasserinhaltsstoffe, die Temperatur und den pH-Wert beeinflusst.

Entsteht das zweiwertige Eisenion Fe²⁺, bleiben Elektronen zurück, die an der Kathode für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen:



An der **Kathode** reagieren also Wasser und Sauerstoff unter Elektronenabgabe. Beide Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, der Doppelpfeil zeigt das an.

Das Wasser wird oxidiert, Sauerstoff ist das Oxidationsmittel. Ist OH⁻ im Überschuss vorhanden, z. B. durch pH-Wert-Anhebung durch eine Lauge, desto mehr muss zur Erhaltung des Gleichgewichtes die linke Seite gestärkt werden. Es werden keine Ladungsträger freigesetzt, die elektrochemische Reaktion ist gestört. Besonders gut wirkt die pH-Wertanhebung im Bereich über 10,5. Deshalb sollen Kessel auch in diesem Bereich betrieben werden.

Säuren und ihre bestimmenden H⁺-Ionen ziehen das Hydroxidion OH⁻ zwar ab, heizen so aber die elektrochemische Reaktion an. Ganz gefährlich ist das übrigens auch in der Abwassertechnik, wo Fäulnis wie z. B. biogene Schwefelsäure ein ideales Umfeld für die Korrosion schaffen.

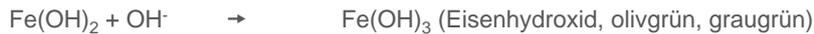
2 – Auswirkungen der Wasserinhaltsstoffe

Das Wasserstoffion wird zu elementarem Wasserstoff H_2 oxidiert. Je mehr H^+ vorliegt, d.h. je niedriger der pH-Wert ist, desto mehr muss zur Erhaltung des Gleichgewichtes die rechte Seite gestärkt werden, es entsteht mehr Wasserstoff, mehr Elektronen werden frei, die den Vorgang weiter antreiben.

Die **Anodenreaktion** bewirkt, dass reines Eisen zum Eisenion wird und in Lösung geht:

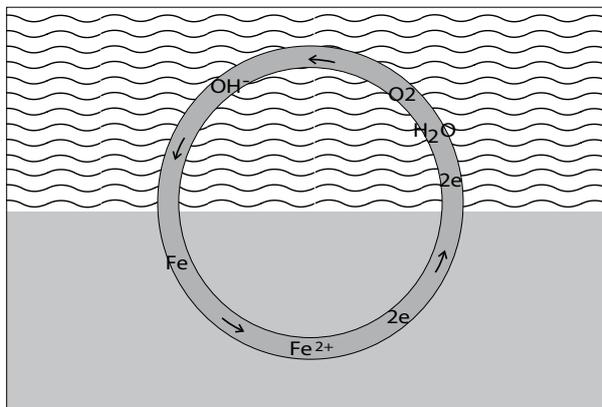


Im Wasser reagieren dann Eisen und Hydroxid miteinander:



Das entstehende $Fe(OH)_3$ spaltet Wasser ab: $Fe(OH)_3 \rightarrow FeO(OH) + H_2O$.

Unter weiterer Wasserabtrennung entstehen die Oxide Fe_2O_3 und Fe_3O_4 mit Kristallwasser: schwer wasserlöslicher Rost.

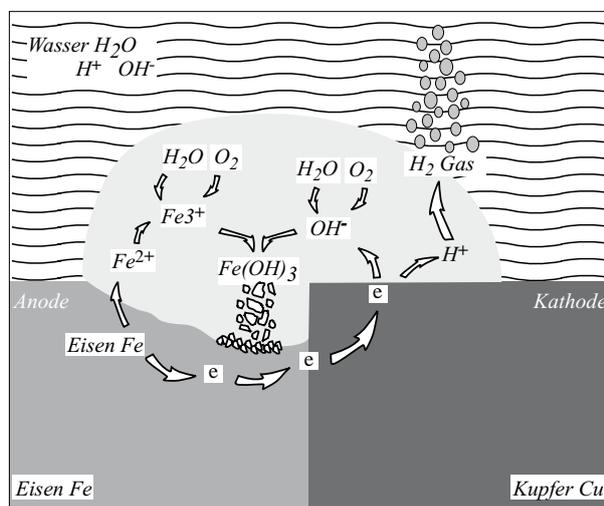


Rost

Was umgangssprachlich als Rost bezeichnet wird ist eine Mischung der beiden Eisenoxidformen Eisen-II-oxid und Eisen-III-oxid ($FeO(OH)$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4) und Wasser. Und da das Rosten auf einer elektrochemischen Reaktion unter Beteiligung eines wässrigen Elektrolyten beruht, findet man in trockenen Ländern kaum verrostetes Eisen. In der Grafik links ist der Vorgang des Elektronenflusses noch einmal schematisch dargestellt.

Eisen-III-oxid ($FeOOH$): porös, wasserdurchlässig

Eisen-II,III-oxid-Mischung: haltbarer



Kupfer

Auch Kupfer ist korrosionsanfällig. In sauerstoffarmem Wasser nimmt Kupferabtrag ab pH-Werten über 9,5 stark zu. Da ab pH-Werten von über 8,2 (Kapitel 1.6) kein Kohlendioxid mehr im Wasser gelöst ist, lässt sich der ideale pH-Bereich für Anlagen mit Kupferwerkstoffen auf 8,3 bis 9,5 festlegen.

Aluminium

Vor allem in Heizungsanlagen wird zeitweise Aluminium als Armaturenwerkstoff eingesetzt. Ohne Kohlendioxid im System darf der pH-Wert 8,2 bis max. 9 betragen, wobei für Aluminium Werte von unter 8 bis ca. pH 6 an sich besser wären.

Sind Chloridionen im Wasser vorhanden, kommt es auch bei Aluminium zur Korrosion. VDI 2035 gibt daher die Empfehlung, eine Leitfähigkeit von $< 30 \mu S/cm$ als Begrenzung des Salzgehaltes einzuhalten. Der Gehalt an alkalisierenden Stoffen ($K_S 8,2$, p-Wert) sollte $0,1 \text{ mmol/l}$ nicht überschreiten.

Weitere Korrosionseinflüsse

Elektrochemische Elemente können sogar zwischen Rohrleitungen und der Armierung in Betonbauteilen entstehen. Der pH-Bereich von Beton liegt bei ca. pH 12.

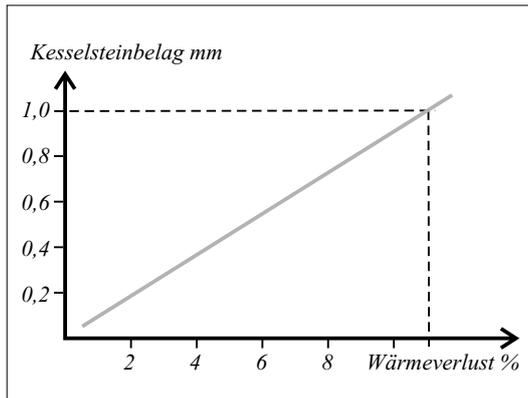
Auch biologische Beläge können zu Korrosion führen. Sie treten weniger in Dampf- oder Heißwasseranlagen auf, eher schon bei der Trinkwassererwärmung mit wenig durchströmten Rohrleitungsteilen. Vor allem im Abwasserbereich ist Biologie aber häufig anzutreffen. Biogene Säuren wie z. B. Schwefelsäure führen zur Säurekorrosion.

2.3 Beläge

Dass Beläge durch

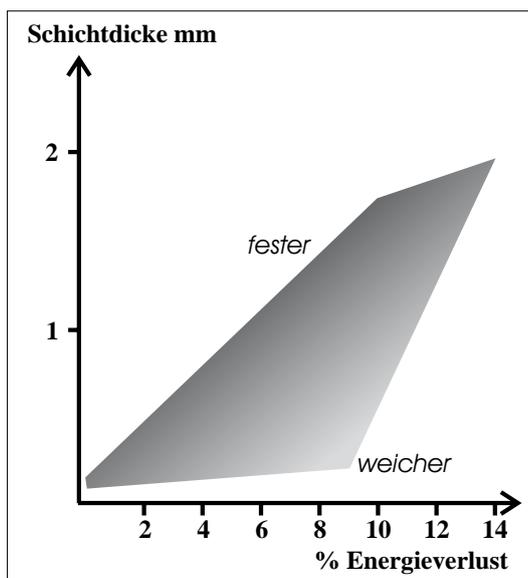
- Kalkausfall,
- Eindicken des Wassers und durch
- chemische Reaktionen (Sauerstoff mit Phosphat)

entstehen können, haben wir schon in Kapitel 2.1 gesehen. Was wir noch nicht betrachtet haben, sind die Auswirkungen.



Die bekanntesten Ausfällungen sind die Karbonatbeläge, besser bekannt als Kalk, Kesselstein, Wasserstein. Da ihre Entstehung direkt auf die Temperatur im Kessel zurückzuführen ist, setzen sie sich in erster Linie auf den wärmeübertragenden Flächen ab. Der Wärmeübergang wird gestört und die Anlageneffizienz sinkt.

Nicht nur die Schichtdicke, auch die Konsistenz der Beläge, d.h. die Kristallstruktur haben Auswirkungen. Aus diesem Grund gibt es Kesselchemikalien, welche die Kristallstruktur der Niederschläge auflockern. Dadurch sinken die Energieverluste und die Reinigungsfähigkeit (Abschlammern) wird besser.



Durch den Belag sinkt der Wärmeübergang und es muss stärker geheizt werden. Im Extremfall kommt es zu starker Überhitzung der Heizflächen, Materialermüdung und Anlagenschäden.

Auch die mechanischen Spannungen nehmen zu, da die harten, spröden Beläge die Ausdehnung der Werkstoffe behindern. Steigt die Spannung und dehnt sich der Werkstoff dann doch aus, können die Beläge abplatzen. Der Wärmeübergang verbessert sich schlagartig, es wird viel Energie frei, die zu einer übermäßigen Verdampfung und damit zu Druckanstieg, Betriebsstörung und Anlagenschäden führen kann.

Beläge bilden auch immer die Gefahr, dass sich dort Stoffe konzentrieren wie z. B. Chloride. Erfolgt solch eine Aufkonzentration kommt es, neben den mechanischen Auswirkungen des Belages selbst, zur Beschädigung schützender Oberflächen (Passivierungsschichten).



Kalkausfall, Kesselstein

Der Kohlensäurekreislauf aus Kapitel 1.6 verdeutlicht, wie Kalk bzw. Kesselstein entfernt (wieder aufgelöst) werden kann, durch Säuren nämlich. Kohlensäure ist für die technische Anwendung meist zu schwach, deshalb werden andere Säuren (Zitronensäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Salzsäure) verwendet. Aber Achtung: Nicht jeder Werkstoff ist gegen diese Säuren resistent. Salzsäure (HCl) beispielsweise greift durch ihren Chloridgehalt Edelmehle an und führt zu Lochfraß. Ist die Verkalkung bereits so weit wie auf diesem Bild fortgeschritten, ist eine chemische Reinigung meist nicht mehr möglich. Die Rohrleitung muss komplett ausgetauscht werden. Das folgende Bild zeigt die Verkalkung eines Wärmetauscher-Rohrbündels. In diesem Fall ist eine – recht aufwändige – Reinigung noch möglich.

2 – Auswirkungen der Wasserinhaltsstoffe

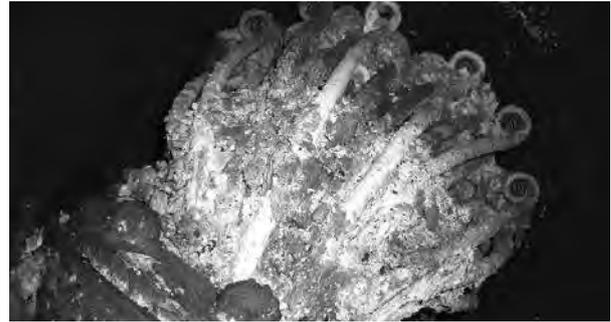
Kesselstein gipshaltig:

Leitfähigkeit 0,5...2,3 W/m • K

Kesselstein silikathaltig:

Leitfähigkeit 0,08...0,18 W/m • K

Faustwert: je 1 °dH gelangen 18 g/l Kesselstein in eine Kessel- oder Heizungsanlage.



Steinbildung

Bilden sich bei der Trinkwasserwärmung oder in der Warmwasserheizung Beläge, sind das oft ebenfalls Kalziumkarbonatausfällungen d.h. Kalk oder Mischungen. Im Trinkwasserbereich wird nicht von Kesselstein, sondern von Steinbildung gesprochen (VDI 2035).

„Sprudel“ im Kessel

Warum eigentlich sorgen wir nicht im Wasser oder Kondensat dafür, dass ständig genügend Kohlensäure vorhanden ist? Wäre das der Fall, dann würde nie schwer lösliches Karbonat entstehen und ausfallen. Leider würde diese interessante Idee zwar das Problem der Kesselsteinbildung beheben, aber leider, leider gibt es da Auswirkungen die unerwünscht sind:



Das Bild dieser Kondensatleitung zeigt einen deutlichen Materialabtrag an der Rohrunterseite, fast wie ein kleines Bachbett sieht das aus, was sich da gebildet hat. Ursache ist die zu hohe Konzentration an Kohlensäure im Kondensat. Kohlensäurekorrosion wirkt im Gegensatz zur Sauerstoffkorrosion nicht punktuell, sondern in der ganzen Fläche gleichmäßig. Dadurch werden Schäden erst später sichtbar, dann allerdings ganz massiv.

In normalen Stahlleitungen ist es hoch schädlich, wenn Kohlensäure vorhanden ist. In manchen Anlagen kann das aber nicht gänzlich vermieden werden. Wird z. B. sehr reines Wasser eingesetzt, wie das in Reindampfanwendungen bei der Dampfsterilisation der Fall ist, steigt die Gefahr der Kohlendioxidansäuerung, weil das sehr reine Wasser sehr gut Kohlendioxid aus der Luft löst. In solchen Fällen ist dringend zur Verwendung von Edelstahl als Werkstoff zu raten. Grund für diese Korrosion ist die Veränderung des pH-Wertes.

Eisenspat

Eisenkarbonat (FeCO_3) führt zu schwer löslichen Ablagerungen an Wärmetauscherflächen. Die dadurch entstehenden thermischen Überlastungen können zur Rissbildung führen.

Chloridhaltige Beläge

Anlagerungen gleich welcher Art bergen immer die Gefahr, dass sich andere Stoffe sammeln und konzentrieren können. Auch wenn an sich wenig Chlorid im Wasser vorliegt, kann es vorkommen, dass sich es in Belägen anreichert. Das einfachste Mittel dagegen: Beläge grundsätzlich vermeiden.

3. Technische Wasseraufbereitung

Die zwei großen Feinde in Dampfanlagen – und dasselbe gilt ähnlich in Heizungssystemen – sind:

- Ausfällungen und Beläge, vor allem Kalk (Kesselstein), aber auch Eisenschlämme etc.
- Korrosion durch Kohlensäure, Sauerstoff und Säuren

	Auswirkung
Harte Beläge (Kalk, Kesselstein)	Schleichend: Schlechter Wärmeübergang, Energieverlust, erhöhte Abgastemperaturen Langfristig: Materialbeanspruchung, irreversible Schäden Wärmeleitfähigkeit $\lambda = 0,1 \dots 2,3 \text{ W/m.K}$, je nach Zusammensetzung (Stahl $\lambda = 50 \text{ W/m.K}$)
Weiche Beläge (Schlämme)	Energieverlust, Anreicherung schädigender Stoffe (z. B. Chlorionen). Mitriss von Schaum durch den Dampf mit nachfolgender Absetzung im Leitungssystem
pH-Wert	Niedrige pH-Werte fördern die Korrosion. Ideal für Stahl: pH 9-12 Niedrige pH-Werte: Entstehung von Wasserstoff und damit Wasserstoffversprödung
Sauerstoff	An allen wichtigen Korrosionsvorgängen beteiligt. Bei Sauerstoffmangel: Schlechtere Regeneration von Schutzschichten
Lauge	Im hohen pH-Bereich: Laugenversprödung d.h. Materialbruch. Bei hoher Alkalität kommt es zum Schäumen des Kesselwassers, Mitriss von Schaum durch den Dampf mit nachfolgender Absetzung im Leitungssystem

Betrachten wir alle zuvor im Skript genannten Einflüsse und Auswirkungen sehr vereinfacht, kommen wir zu Erkenntnissen, die die technische Vorgehensweise in Dampfkesseln (und Heißwasserkesseln) bestimmen:

- Je höher der pH-Wert (alkalisch), desto weniger Korrosion
- Je höher der pH-Wert, desto eher neigt der Dampfkessel zum Schäumen und Spucken
- Je niedriger der pH-Wert, desto weniger Kalkausfall
- Je niedriger der pH-Wert, desto größer die Korrosionsgefahr
- Je weniger Sauerstoff im Wasser, desto geringer die Sauerstoffkorrosion
- Je mehr Sauerstoff im Wasser, desto besser die Repassivierung bei beschädigten Schutzschichten

Allein diese kurze Zusammenstellung macht deutlich, dass es nicht nur eine einzige Maßnahme zur Problemvermeidung geben kann. Mit den üblichen technischen Ausrüstungen wollen wir uns im Folgenden befassen. Deutlich ist, dass der Wasserqualität Aufmerksamkeit zu schenken ist, bevor das Wasser in den Kreislauf kommt - und währenddessen.

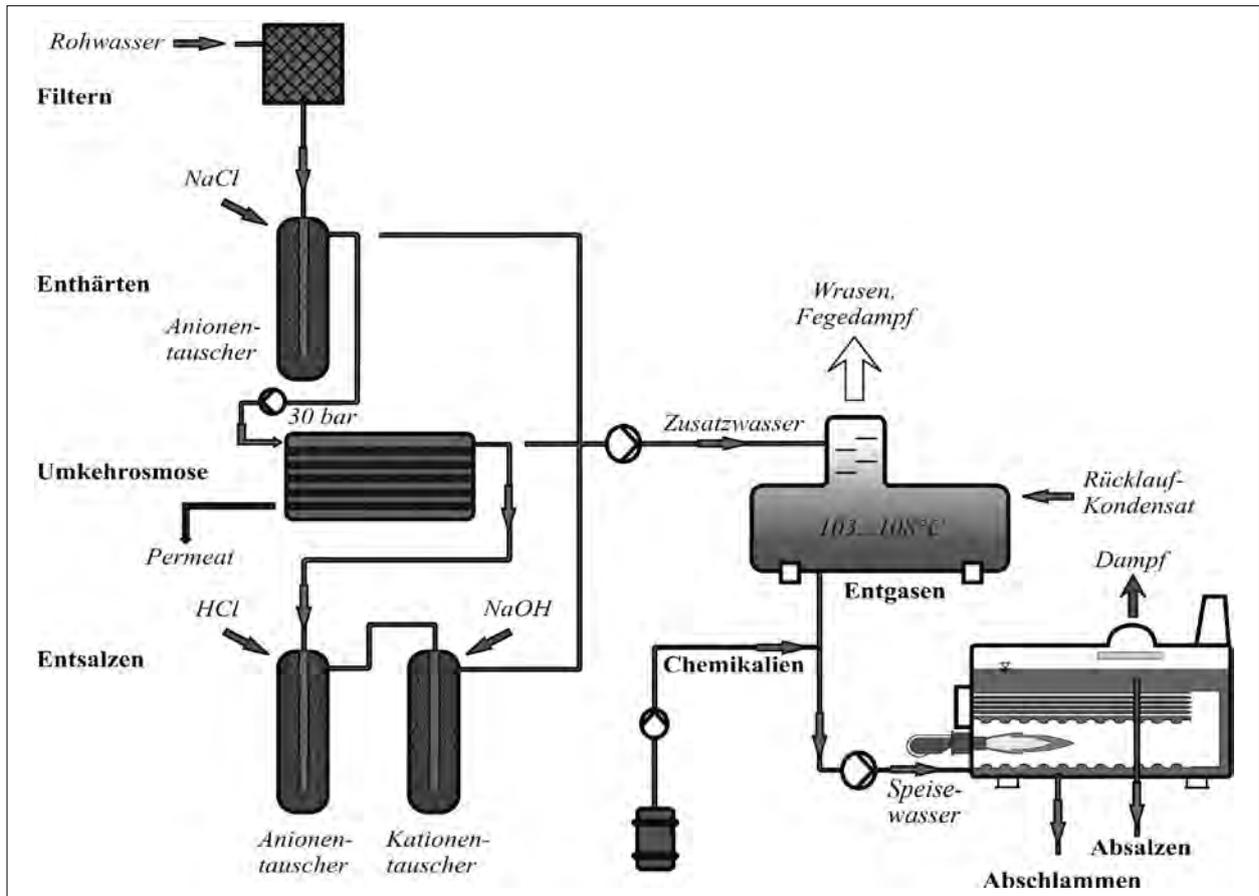
Die wichtigsten Maßnahmen sind

1. Veränderung der Konzentration der Wasserinhaltsstoffe: Enthärtung, Entsalzung
2. Entfernen der Gase Sauerstoff und Luft: Thermische Entgasung
3. Chemische Zusatzstoffe
4. Kesselbetrieb: Absalzung und Abschlämzung

Die Wasseraufbereitung verursacht laufende Kosten, die im Gleichgewicht mit den Auswirkungen stehen müssen:

- Schleichende Kosten (zunehmende Energieverluste),
- Anlagenstillstand z. B. zu Reinigungszwecken,
- Erhöhter Aufwand für Chemikalien,
- Anlagenschäden durch Materialbeanspruchung und Korrosion (Investitionskosten),
- Gefahr des kurzfristigen Ausfalls (Produktivität),
- Erhöhte Instandhaltungskosten durch kürzere Wartungszyklen.

3.1 Übersicht über die Wasseraufbereitung



Das oben stehende Schema zeigt die wichtigsten Stufen der Wasseraufbereitung.

Je nach Anforderung in der Praxis kann die Zusammenstellung durchaus anders aussehen. Jedes Verfahren kann in der Praxis allein oder in Kombination vorgefunden werden, z. B.:

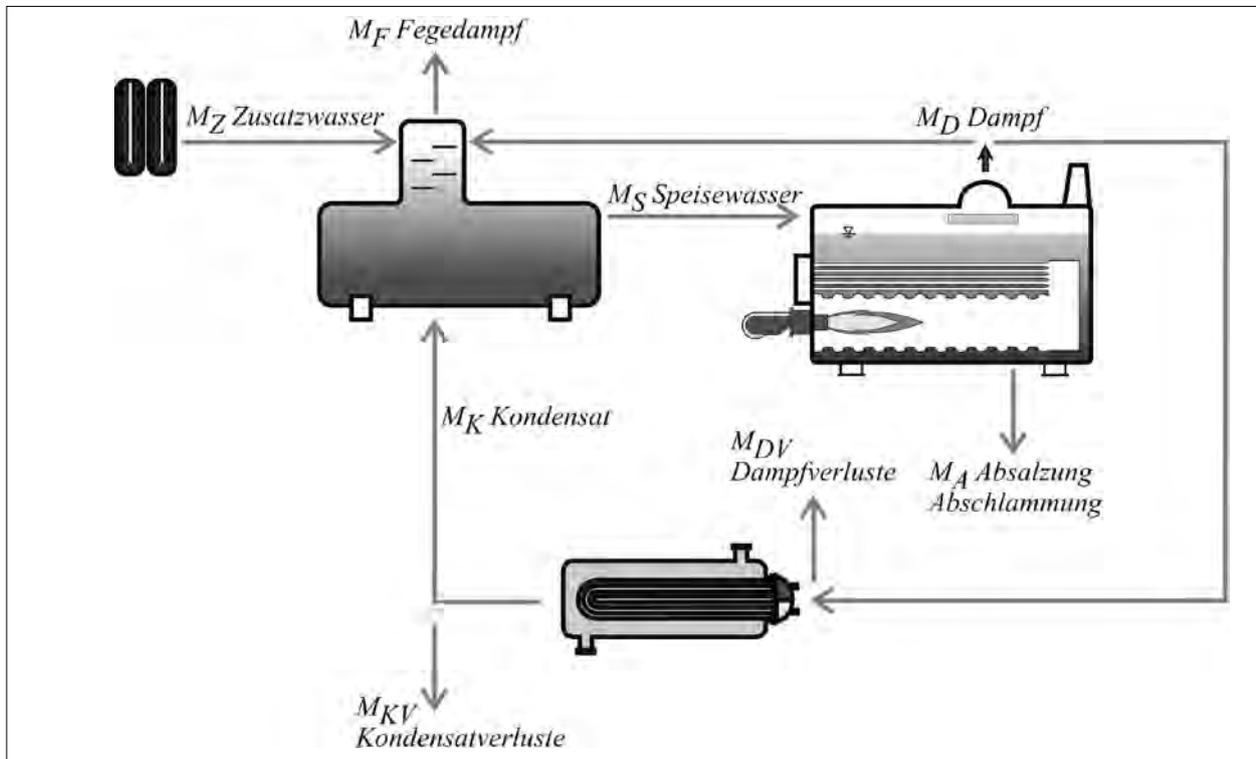
- nur Filterung und Enthärtung
- Enthärtung und Umkehrosmose
- Enthärtung und Entsalzung
- Umkehrosmose und Entsalzung (Voll-Entsalzung)
- nur Entsalzung (Voll-Entsalzung)

Auch die Entgasung ist manchmal gar nicht oder nur in reduzierter Form (90 °C heißes Speisewassergefäß) vorhanden und auf die Chemikaliendosierung wird oft verzichtet – auch wenn das durchaus zum Schaden der Anlage und ihrer Lebensdauer sein kann.

Tatsächlich sind die Bedingungen vor Ort so vielfältig, dass ein einfaches „Kochrezept“ kaum zu liefern ist. Jeder Fall muss für sich betrachtet werden. Unsere Erläuterungen auf den folgenden Seiten bieten grundlegende Informationen, für die echte Anlagenausrüstung oder Planung empfiehlt es sich, entsprechende Fachleute zu Rate zu ziehen.

3.2 Der technische Wasserkreislauf

Die Massenströme im Dampf- und Kondensatkreislauf ergeben sich zu:



Das Kesselspeisewasser kann prinzipiell aus zwei verschiedenen Wassern bestehen: Dem **Rücklaufkondensat** (bzw. in Heizungsanlagen dem Rücklaufwasser) und dem **Zusatzwasser**. Zusatzwasser ist das Wasser, das zugesetzt werden muss um Verluste auszugleichen. Bei Rücklaufwasser bzw. Rücklaufkondensat geht man üblicherweise davon aus, dass es nicht erneut aufbereitet werden muss, es hat ja bereits schon einmal alle Aufbereitungsstufen durchlaufen bzw. wurde schon einmal verdampft. Der erfahrene Fachmann weiß allerdings, dass das ein Trugschluss sein kann. In Kondensatbehältern findet man oft genug Partikelniederschläge, rötliche Beläge (ähnlich Flugrost) oder Schlämme. Diese Beläge und Schlämme sind dann meist auch in anderen Anlagenteilen zu finden.

Ist ein Entgaser vorhanden, sollte das Rücklaufkondensat in diesen eingespeist werden. Immerhin ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass das Kondensat auf seinem Weg vom Verbraucher zurück ins Kesselhaus Kohlendioxid und Sauerstoff aufgenommen hat.

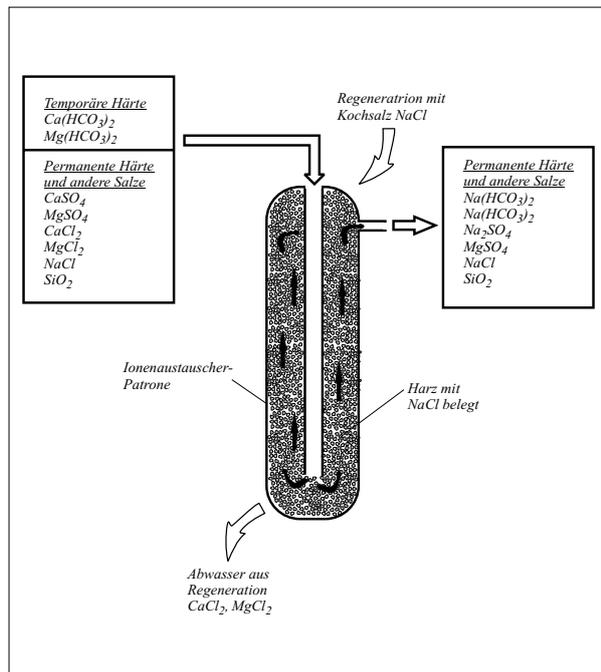
Das Zusatzwasser kommt üblicherweise aus einer Wasseraufbereitungsanlage. Dass dort kein Wasser mit Schmutzstoffen/Partikeln eingesetzt werden ist fast selbstverständlich, schließlich findet man Wasserfilter schon in den meisten Hausinstallationen. Das ist besonders wichtig, um ein schnelles Verstopfen der nachfolgenden Aufbereitungsstufen (Ionenaustauscher, Umkehrosmose) zu verhindern.

Anders sieht es mit hohen Konzentrationen von Metallionen aus. Sollte die Befürchtung bestehen, dass diese stören, wird das Wasser mit Luft, sehr selten mit reinem Sauerstoff, begast. Die Metallionen werden dadurch oxidiert, fallen aus dem Wasser aus und werden ebenfalls ausgefiltert.

3.3 Apparative Wasseraufbereitung

3.3.1 Enthärtung

Die Enthärtung mittels Ionenaustauscher (Basenaustauscher) ist sicher eines der wichtigsten und am meisten eingesetzten Wasseraufbereitungsverfahren. Auf einem sandartigen Harz befinden sich Natriumionen. Wird das Harz durch das Rohwasser durchströmt, werden die Natriumionen im Wasser gelöst, während die ursprünglich vorhandenen Kalziumionen im Harz zurückbleiben. Kalzium wird also durch Natrium ersetzt. Kalziumhydroxid ist aber Kalk, während Natriumhydroxid in Wasser viel besser löslich ist, der Kalkausfall ist damit gestoppt. An der Ionenbilanz des Wassers hat sich nichts Wesentliches geändert, die Leitfähigkeit bleibt gleich.



Ziel der Enthärtung mittels Ionenaustauscher ist es, die Wasserhärte auf unter 0,05 °dH zu senken.

In vielen Anlagen reicht die Enthärtung völlig aus, für die Dampferzeugung werden keine weiteren Anforderungen an die Speisewasserqualität gestellt. Meist sind zwei Ionenaustauscherpatronen vorhanden, eine für den Betrieb, die andere in Reserve bzw. zur Regeneration. Da ständig Natriumionen abgegeben werden, muss das Harz je nach Belastung mehr oder weniger regeneriert werden: Kochsalzlösung NaCl liefert neue Natriumionen.

Da Karbonate bei der Enthärtung nicht entfernt werden und auch die Leitfähigkeit gleich bleibt, hat das einen großen Einfluss auf die Eindickung des Kesselwassers. Die Absalz- und Abschlammmrate steigt. Der Verlust an Kesselwasser bedeutet erhöhten Bedarf an aufbereitetem Zusatzwasser und merklichen Energieverlust. Es ist daher oft kostengünstiger, in eine erweiterte Wasseraufbereitung, z. B. eine Umkehrosmose zu investieren.

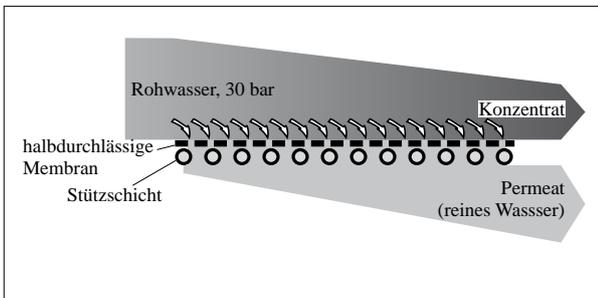
Ist im Kessel viel Wasserhärte vorhanden, d.h. entsteht bei der Enthärtung viel Natriumhydrogencarbonat (Natron kommt es unter Temperatureinwirkung zuerst zur Entstehung von Soda und danach zur Sodaspaltung (siehe Kapitel 2.1). Bei diesem Prozess entsteht CO_2 , das mit dem Dampf in die Rohrleitungen gelangt und die Alkalität wird durch die entstehende Natronlauge höher, was zu Laugensprödruch führen kann. Aus diesem Grund wird der Enthärtung oft eine **Entkarbonisierung** nachgeschaltet, d.h. in einem Kationenaustauscher werden die positiv geladenen Kationen durch Wasserstoff ersetzt (Teilentsalzung):



Das CO_2 wird durch Rieselfilter ausgewaschen, siehe auch die weitere Erklärung unter Kapitel 3.3.3 Vollentsalzung.

3.3.2 Teilentsalzung, Umkehrosmose

Sollen weitere Stoffe aus dem Speisewasser entfernt werden, wird die Umkehrosmose quasi als Teilentsalzung eingesetzt. Karbonate, Härte und andere Salze werden entfernt, Absalz- und Abschlammraten sinken. Umkehrosmoseanlagen benötigen einen hohen Arbeitsdruck. Das Wasser muss frei von organischen Verunreinigungen und von Partikeln sein. Die Leitfähigkeit sinkt, Werte bis zu $10 \mu\text{S}/\text{cm}$ bzw. Reduzierung auf 2 % des Anfangswertes sind erreichbar.



Kern der Umkehrosmose ist die semipermeable (halbdurchlässige) Membran. Wasser kann sie leicht durchdringen, die meisten Ionen allerdings nicht. Die Umkehrosmose ist eine Art Filterung, der Durchgang durch die Membran ist allerdings mehr eine Diffusion. Um zu verhindern, dass der osmotische Druck, den zwei berührende Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Konzentrationen immer aufbauen, den Prozess behindert, wird das eintretende Rohwasser unter hohen Druck gesetzt.

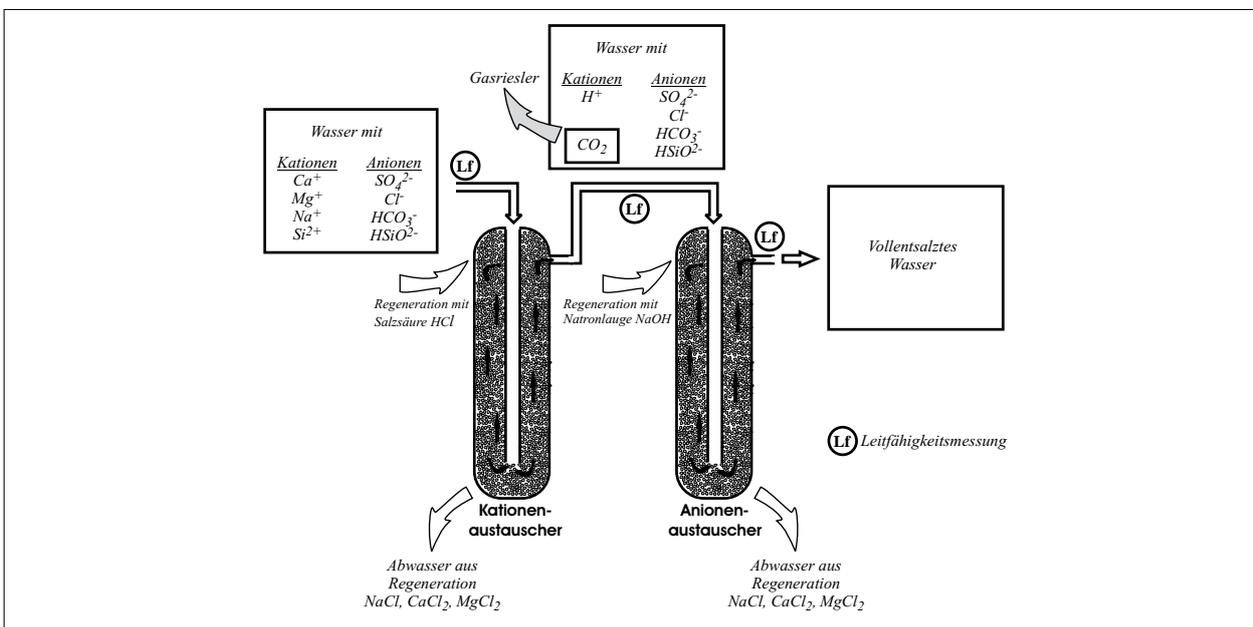
Am Ende des Prozesses liegt nicht nur gereinigtes Wasser (Permeat) vor, sondern auch konzentriertes Wasser. Dieses Konzentrat muss entsorgt, manchmal dafür sogar vorbehandelt werden.

Ausbeute bei der Umkehrosmose: 50-70 %.

Das Frischwasser muss gut aufbereitet werden, bevor es in die Umkehrosmosemodule gelangt: filtern, entchloren, enthärten, denn alle diese Stoffe würden sonst zum Verstopfen der Membran führen. Oft wird daher eine Ionenaustauschanlage zur Enthärtung vorgeschaltet. Findet die Enthärtung nach der Umkehrosmose statt, muss vorher Antiskalant dosiert werden. Es ist sehr empfehlenswert, nach der Umkehrosmose unbedingt eine thermische Entgasung einzusetzen.

3.3.3 Vollentsalzung

Bei besonders kritischen Anwendungen, z. B. beim Einsatz von Reinstampf zu Sterilisationszwecken, in der pharmazeutischen Industrie oder in der Halbleitertechnik, wird eine weitergehende Entsalzung (Deionisierung) eingesetzt. Zwei Ionenaustauscher sorgen dafür, dass alle Ionen (gelöste Salze) entfernt werden. Positive Ionen wie Na^+ , Ca^+ und andere heißen Kationen und werden durch H^+ ersetzt. Der Ionenaustauscher heißt entsprechend Kationenaustauscher. H^+ ist das „Säure-Ion“, nach dem Kationenaustauscher ist das Medium also stark sauer (niedriger pH-Wert). Im nachgeschalteten Anionenaustauscher werden die Anionen wie Cl^- , OH_3^- und andere durch das Hydroxylion OH^- ersetzt. OH^- kann man auch das „Lauge-Ion“ nennen. Im Wasser bleiben H^+ und OH^- zurück, sie neutralisieren sich zu Wasser H_2O .

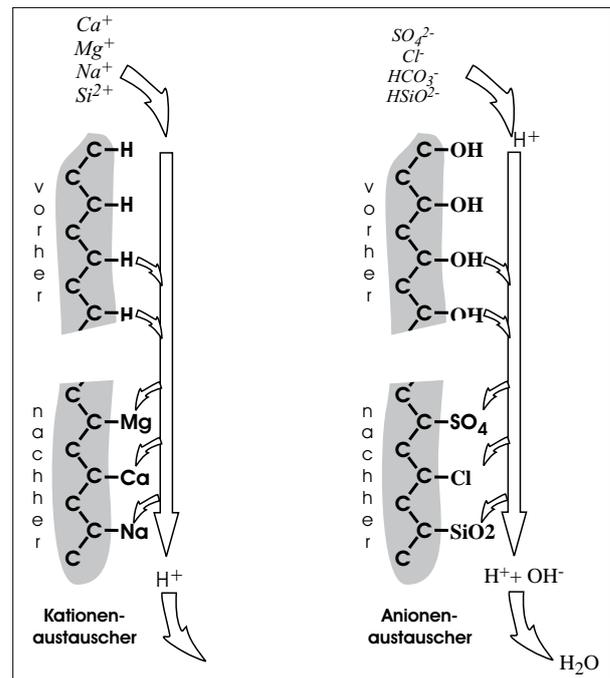


3 – Technische Wasseraufbereitung

Hinweis: Im Detail hier nochmals der „chemische Prozess“. Das Austauscherharz ist eine Verkettung von Kohlenstoffatomen mit Anlagerung der Moleküle H^+ und OH^- . Diese Moleküle werden leicht abgegeben und durch andere ausgetauscht.

Während die Enthärtung lediglich einen Anionenaustauscher benötigt hatte, besteht eine Entsalzung also aus einem Anionen-Kationen-Austauscher-Paar. Sind beide Austauscher in einem Gehäuse untergebracht, spricht man von einem Mischbettfilter. Die Regeneration des Anionenaustauscher erfolgt mit Säure, z. B. Salzsäure HCl , denn H^+ geht ja beim Austausch verloren. Die Regeneration des Kationenaustauschers erfolgt mittels Lauge z. B. Natronlauge $NaOH$. Es können Leitfähigkeiten bis weit unter $10 \mu S/cm$ erreicht werden.

Beim Kationaustausch gelangen Säureionen (H^+/H_3O^+) ins Wasser, d.h. der pH-Wert sinkt. Durch einen niedrigen pH-Wert wird aber Kohlendioxidgas frei gesetzt, wie aus dem Lösungsgleichgewicht der Kohlensäure zu erkennen ist (Kapitel 1.6): Je mehr H_3O^+ entsteht, desto mehr verschiebt sich das Gleichgewicht nach links. Und Kohlensäure H_2CO_3 liegt sowieso nur zu 0,2 % vor, 99,8 % sind physikalisch gelöstes CO_2 .



Will man das CO_2 nicht im Kessel und den Rohrleitungen wiederfinden, muss es zwischen Kationen- und Anionenaustauscher entfernt werden. Zu einer **Vollentsalzungsanlage** gehört deswegen meist noch ein CO_2 -Riesler. Die Leitfähigkeit des entstehenden Deionats (vollentsalztes Wassers bzw. VE-Wasser) ist dann bei kleiner $0,1 \mu S/cm$.

Auch für diese Art der Entsalzung gibt es in der Praxis die verschiedensten Kombinationen, z. B. wir in manchen Fällen dem Kationen-Anion-Austauscher eine Umkehrosiose vorgeschaltet. Das reduziert die Regenerationszyklen und damit die Betriebskosten.

Die Funktion der Enthärtungsanlage wird mit einer Leitfähigkeitsmessung kontrolliert. Steigt die Leitfähigkeit an, müssen die Tauscherharze regeneriert werden. Kieselsäure wird durch die Leitfähigkeitsmessung nicht erfasst. Ist das Austauscherharz am Ende der Betriebszeit nahezu voll beladen, kann Kieselsäure ungehindert durch die Entsalzungsanlage in das Speisewasser gelangen. Manche Stoffe dissoziieren in Wasser nicht und erhöhen daher auch nicht die Leitfähigkeit. Das trifft auf die Gase wie Sauerstoff oder Stickstoff zu, aber auch auf Silikate.

3.3.4 Weitere apparative Verfahren

Der Vollständigkeit halber seien einige weitere, apparative Aufbereitungsverfahren erwähnt, die in der Dampf- oder in der Heizungstechnik allerdings weniger Anwendung finden:

Nanofiltration

Der Einsatz von speziellen Membranen ermöglicht es, zweiwertige Ionen (z. B. Härtebildner) zu entfernen. Einwertige Ionen werden nur teilweise zurück gehalten.

Ultrafiltration

Entfernung von Partikeln, Bakterien, Viren und Trübung. Salze werden nicht zurück gehalten.

Enteisung

Eisengehalte von über 0,3 mg/l haben die Auswirkung, dass sich schwer lösliches Eisenhydroxid auf den Ionenaustauscherharzen absetzt und diese blockieren. Eisenhydroxid kann sich auch auf den Wärmetauschflächen im Kessel absetzen. Üblicherweise wird Eisen, aber auch Mangan, durch Belüftung oxidiert.



Pro Gramm Eisen werden ca. 0,5 bis 1 l Luft benötigt. Der dabei entstehende Schlamm setzt sich ab und kann aus dem Wasser ausgeschleust werden.

In kleineren Anlagen erfolgt die Oxidation durch ein biologisch-katalytisches Filtermaterial. Solche Enteisungsfilter ähneln im Aussehen einem Ionenaustauscher. Eine andere, aufwändigere Alternative ist die chemische Behandlung.

Entmanganung

Ähnlich wie Eisen kann Mangan durch Oxidation entfernt werden. Üblicherweise erfolgt das bei Mangankonzentrationen von über 0,05 mg/l.

Elektrodeionisation

Dieses Verfahren wird oft im Kraftwerksbereich eingesetzt, selten auch bei Reindampfanlagen. Das Verfahren ähnelt dem Ionenaustausch, wobei die Bewegung der Ionen bei der Elektrodeionisation durch ein elektrisches Feld angetrieben wird. Durch diese gerichtete Bewegung ist es möglich, Kationen und Anionen in einer Patrone zu tauschen. Auch Siliziumoxid (SiO_2), das sich störend auf den Turbinenschaufeln absetzt, wird entfernt.

Aktivkohlefilter

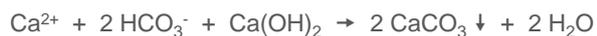
Einsatz zur Filtration von organischen Wasserinhaltsstoffen.

UV-Anlagen, Ozonierung, Chlorung

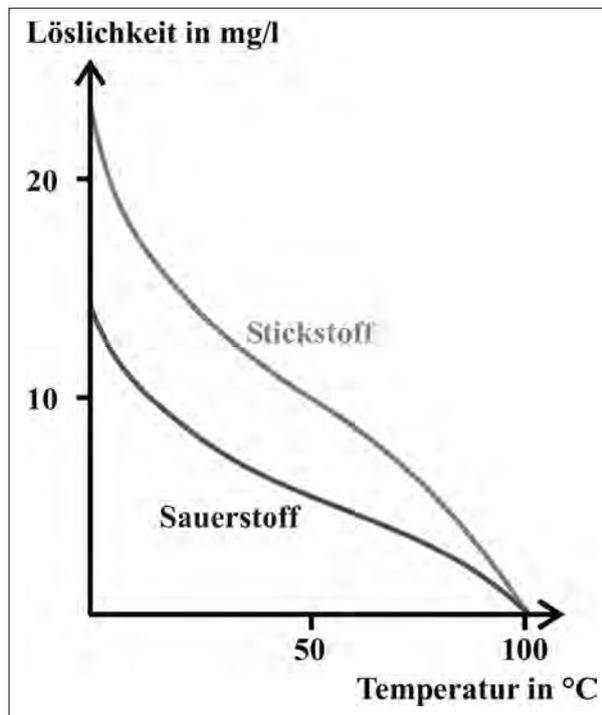
Diese Verfahren werden in der Trinkwasseraufbereitung und im Schwimmbadbereich eingesetzt, in erster Linie zur Beseitigung oder zum Schutz vor organischen Mikroorganismen.

Entkarbonisierung

In Wasserwerken wird bei extrem harten Wassern Kalkwasser (Kalziumhydroxid) zudosiert. Kalziumkarbonat fällt dabei aus und wird ausgefiltert.



3.4 Thermische Wasseraufbereitung

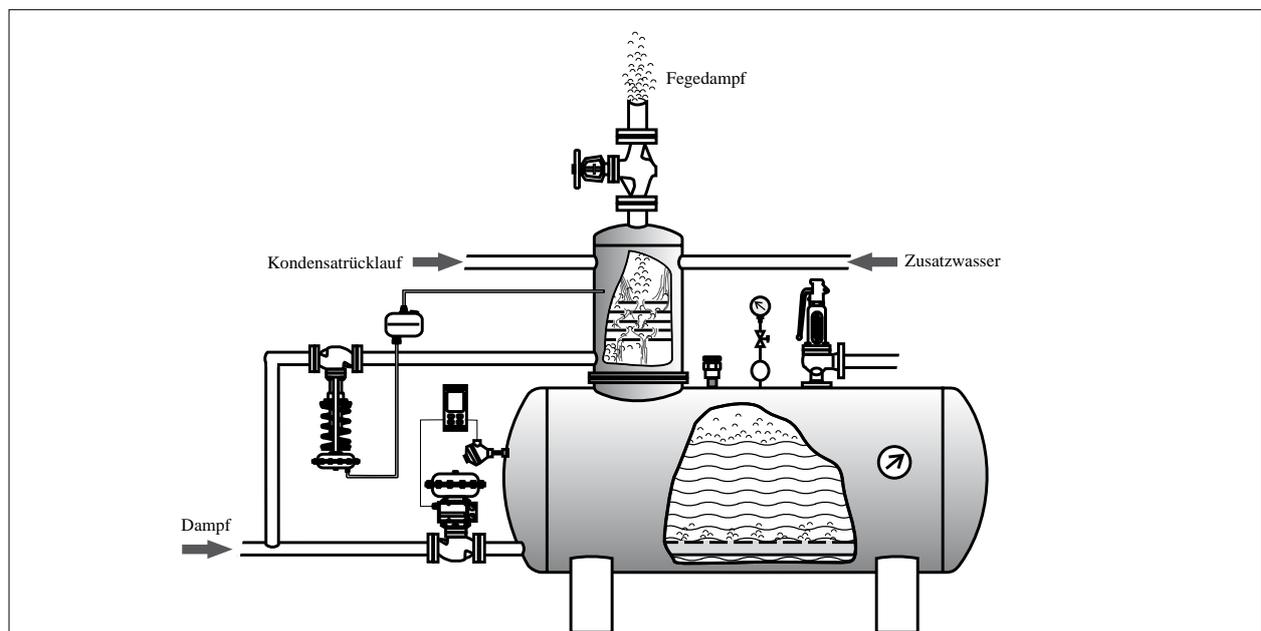


Nachdem apparativ die störenden gelösten Stoffe aus dem Wasser entfernt sind, müssen wir uns den Gasen widmen, vor allem dem Sauerstoff O_2 und dem Kohlendioxid CO_2 . Man könnte diese Gase chemisch entfernen, der Aufwand und die Kosten wären jedoch recht hoch. Bei höheren Temperaturen lösen sich Gase im Wasser viel schlechter, wie die nebenstehende Grafik zeigt. Im kalten Wasser ist die Sauerstofflöslichkeit um den Faktor 500 höher als im heißen Wasser. Viel bewährter ist die thermische Entgasung. Bei ca. 103-108 °C erreicht die Löslichkeit ein Minimum, Sauerstoff und Kohlendioxid werden nahezu vollständig ausgetrieben. Der Restgehalt an Sauerstoff beträgt üblicherweise $< 0,02$ mg/l (20 ppb). Die vorgenannten Temperaturen sind optimal für die Entgasung. Trotzdem ist es in speziellen Anwendungen durchaus möglich, mit einer Teilentgasung z. B. bei 95 °C zu arbeiten. Allerdings sind dann andere Rostschutz-Maßnahmen wie z. B. die Verwendung von Edelstahl nötig. Ein typisches Anwendungsbeispiel ist die Reindampferzeugung in der Medizintechnik (Speisewasser: Sauerstoff $< 0,05$ mg/l, < 2 mg/l Kohlendioxid).

Der Betrieb des Entgasers erfordert üblicherweise einen leichten Dampf-Gas-Abzug, damit die aggressiven, ausgelösten Gase auch tatsächlich abgeführt werden können. Dadurch entsteht auch ein kleiner Energieverlust. Bei einer ideal ausgeführten Anlage kann diese Energie allerdings zur Wasservorwärmung verwendet werden.

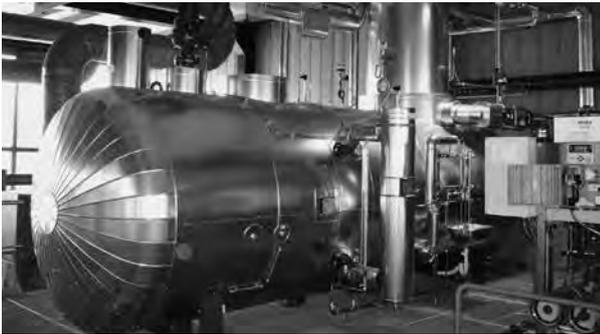
Entgasertypen

In der industriellen Praxis werden meist Rieselentgaser in Kombination mit einem Wasservorratsbehälter eingesetzt: Das Zulaufwasser rieselt über Kontaktbleche nach unten und wird dabei von Dampf durchströmt. Rieselzeit und damit Dauer und Kontaktfläche für die Entgasung sind auf den Wasserbedarf abgestimmt. Die im Wasser enthaltenen Gase werden ausgetrieben und nach oben als Fededampf (Brüden) abgeführt. Der Brüdenauslass wird mit einem Absperrventil versehen, das so geöffnet wird, dass ca. 30 cm sichtbare Brüdenfahne über dem Ventil zu sehen sind. Um den



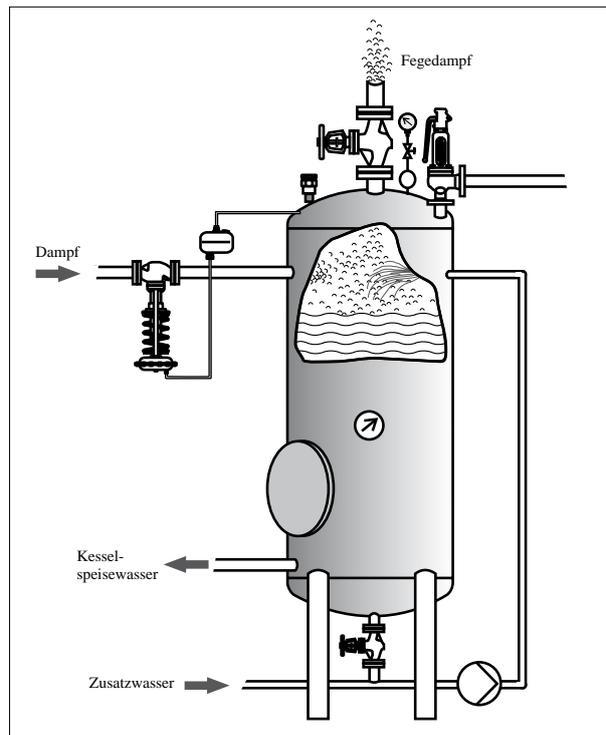
Energieverlust zu minimieren, können die Brüden durch einen Wärmetauscher geleitet werden, um das Zusatzwasser vorzuheizen. Das Wasser im Behälter des Entgasers ist auf der gewünschten Entgasertemperatur zu halten, der Entgaser verfügt daher normalerweise über eine zusätzliche Beheizung des „gespeicherten“ Kesselspeisewassers. Durch diese Beheizung erfolgt im stehenden Wasser eine weitere Entgasung, in manchen Fällen noch unterstützt durch Dampfplantzen unter der Wasseroberfläche.

Die Löslichkeit von Gasen erreicht oberhalb des Verdampfungspunktes ein Minimum, die meisten Entgaser in der Industrie werden daher bei 0,1-0,2 bar_ü, bzw. 102-104 °C betrieben. Im Kraftwerksbereich werden auch Druckentgaser bei z. B. 3 bar Dampfdruck eingesetzt. Bei Reindampferzeugern im klinischen Bereich wird oft eine Teilentgasung bei 90-95 °C eingesetzt. Sie ist völlig ausreichend, um die Vorgaben der EN 285 zu erfüllen, während der Anlagenaufbau in Edelstahl dafür sorgt, dass auch die Sauerstoffkorrosion kein Problem darstellt.



Auch **Sprüh-Umlauf-Entgaser** arbeiten mit 0,1-0,2 bar Überdruck. Das zu entgasende Wasser wird ständig umgewälzt um genügend Kontaktfläche und Zeit für die Entgasung zu gewährleisten. Die Aufheizzeit beim Anfahren ist geringer als beim Rieselentgaser, allerdings wird ständig elektrische Energie für die Umwälzung benötigt.

Auch Sprüh-Umlauf-Entgaser arbeiten mit 0,1-0,2 bar Überdruck. Das zu entgasende Wasser wird ständig umgewälzt, um genügend Kontaktfläche und Zeit für die Entgasung zu gewährleisten. Die Aufheizzeit beim Anfahren ist geringer als beim Rieselentgaser, allerdings wird ständig elektrische Energie für die Umwälzung benötigt.



Nicht aller Sauerstoff kann durch die Entgasung komplett ausgetrieben werden. Der Restgehalt wird anschließend chemisch gebunden, was uns zur letzten Stufe der Wasserbehandlung führt, der chemischen Wasseraufbereitung und Chemikaliendosierung.

3.5 Chemische Wasseraufbereitung

Die chemische Wasseraufbereitung oder vielleicht besser die chemische Wasserkonditionierung hat eine ganze Reihe von Aufgaben:

1. Beseitigung restlicher Wasserinhaltsstoffe, die apparativ nicht entfernt wurden:
 - Entfernung des Restsauerstoffgehaltes (Sauerstoffbindemittel)
 - Binden der Resthärte (Härtestabilisatoren)Die Zudosierung erfolgt üblicherweise bereits im Speisewasserbehälter, da es zu Ausfällungen kommen kann und, um den Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. der Verweildauer Rechnung zu tragen. Der Eintrag erfolgt meist unter der Wasseroberfläche (Tauchlanze).
2. Einsatz dampfflüchtiger Alkalisierungsmittel, um nicht nur den Kessel sondern auch die Dampf- und Kondensatleitungen vor Säurekorrosion zu schützen.
3. Einsatz dampfflüchtiger Sauerstoffbindemittel, um nicht nur den Kessel, sondern auch die Dampf- und Kondensatleitungen vor Sauerstoffkorrosion und anderen Korrosionsarten zu schützen.
4. Dispergierhilfsmittel binden entstehende Schwebstoffe (Eisenoxide) und Kalk bzw. Karbonate. Sie führen dazu, dass diese sich in lockerer Form (Flocken) absetzen und durch die Abschlämmung entfernt werden können. Viele Dispergiermittel verändern die Oberflächenspannung, so dass es anstelle der Bildung von Ablagerungen lediglich zu einer Trübung des Wassers kommen kann.

Viele chemische Zusatzstoffe erfüllen gleich mehrere Voraussetzungen: DEHA z. B. schützt nicht nur die ganze Anlage (Kessel, Rohrleitungen und Verbraucher) durch Sauerstoffbindung vor Korrosion, sondern neutralisiert auch saures Kondensat. Viele Reaktionsprodukte sind gasförmig und salzen das Kesselwasser nicht auf. Andere Stoffe führen dazu, dass sich an der Materialoberfläche korrosionsresistentes Eisen(III)-Oxid bildet. Weitere Hilfsstoffe reduzieren die Schaumbildung oder haben eine reinigende Wirkung.

Die Zugabe der Stoffe sollte mengenproportional erfolgen, d.h. in Abhängigkeit vom Verbrauch, denn zu wenig Dosierung schützt nicht genügend, zuviel kostet unnötig und kann ebenfalls wieder (z. B. durch Ausfällungen) negative Auswirkungen haben. Grundsätzlich gilt, dass die Chemikalien nicht einfach in beliebiger Menge, sondern bedarfsgerecht einzusetzen sind.

Inhibitoren, Sauerstoffbindemittel

Von Fachleuten wird oft das Wort Inhibitoren verwendet, z. B. als Korrosionsinhibitoren. Ein Inhibitor ist ein „Hemmer“, ein Korrosionsinhibitor also ein Stoff, der die Korrosion behindert.

Priorität 1 zur Sauerstoffentfernung ist der Einsatz eines thermischen Entgasers. Der Restsauerstoffgehalt wird mittels Chemikalien abgebunden. Zwingend notwendig ist der Chemikalieneinsatz, wenn kein Entgaser vorhanden ist. Bei der neutralen oder kombinierten Fahrweise von Durchlaufkesseln (Schnelldampferzeugern) wird sogar Sauerstoff zugeetzt (siehe Kapitel 4.1).

Sauerstoff gelangt in jedes System, vermehrt jedoch, wenn es immer wieder zu Anlagenstillstand kommt. Durch das Abkühlen der Leitungen wird Unterdruck erzeugt, der Luft-Sauerstoff ins System zieht. Bei Dampfanlagen wird, der einfacheren Fahrweise wegen, meist mit offenen (atmosphärischen) Kondensatbehältern gearbeitet, durch die latent ebenfalls Sauerstoff ins System gelangt.

Ein ideales Bindemittel wäre Hydrazin, bei dessen Reaktion mit Sauerstoff nur Stickstoff und Wasser entsteht. Aufgrund seiner Umweltunverträglichkeit und krebserregenden Eigenschaften wird Hydrazin aber immer seltener eingesetzt. Statt dessen werden z. B. Stoffe wie das Natriumsulfit oder DEHA verwendet. Andere Maßnahmen wie die starke Absenkung der Leitfähigkeit und die Anhebung des pH-Wertes reduzieren die Korrosion im Kessel, allerdings müssen zusätzliche Maßnahmen gegen die Korrosion im Kondensatsystem ergriffen werden.

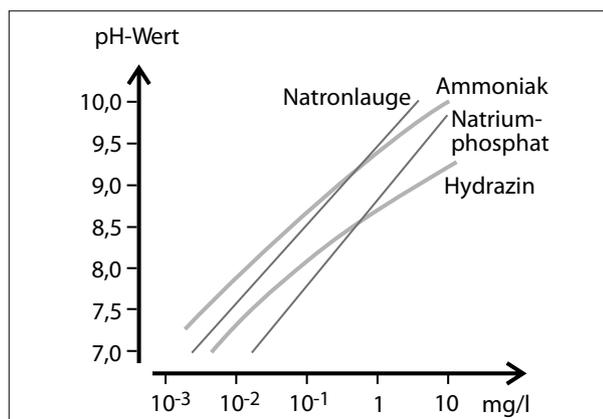
Härtebindung, Härtestabilisatoren

An sich sollte die Härte bereits durch die Wasseraufbereitungsanlage entfernt worden sein. Bei geringer Wasserhärte wird aber ausschließlich mit Chemikalien gearbeitet, ein Verfahren, das früher viel üblicher war und als „innere Wasseraufbereitung“ bezeichnet wird. Ganz typisch war das der Fall bei Dampflokotiven.

Heutzutage dienen die Härtestabilisatoren dazu, restliche Wasserhärte, die durch die thermischen Prozesse entsteht, zu binden. Außerdem ist der Härtestabilisator dazu da, unerwartete Härteeinbrüche, z. B. bei Überlastung der Wasseraufbereitung, abzufedern. Ein typischer Härtestabilisator ist Phosphat unter Bildung von Kalzium- oder Magnesiumphosphat.

Dispergatoren

Dispergatoren sind Hilfsstoffe, die Ausfällungen in Flockenform binden und damit harte Beläge auf Oberflächen verhindern. Für diese Aufgabe werden niedermolekulare Polymere und andere organische Stoffe eingesetzt.



Alkalisierungsmittel

Der pH-Wert hat entscheidenden Einfluss auf die Reaktionen im Kessel und insbesondere auf die Korrosion. Bei pH-Werten von 9 bis 12 sinkt der Angriff auf Stahl auf ein Minimum. Die Sodaspaltung im Kessel sorgt für die Entstehung von Natronlauge, der pH-Wert steigt. In Heizungsanlagen des Hausgebrauchs reicht das meist schon aus, den pH-Wert auf das gewünschte Niveau zu bringen. Einige Kesselchemikalien erhöhen als Nebeneffekt bereits den pH-Wert. Reicht das nicht aus, werden in industriellen Anlagen Alkalisierungsmittel wie z. B. Natronlauge NaOH eingesetzt.

Beim Einsatz nicht-dampfächtiger Alkalisierungsmittel wie z. B. Natronlauge muss beachtet werden, dass der Salzgehalt, d.h. die Leitfähigkeit im Kessel, ansteigt. Es kann daher zu einem Konflikt zwischen hohem pH-Wert und maximaler Leitfähigkeit kommen, der eine veränderte Wasseraufbereitung (Vollentsalzung) erforderlich macht.

Eine besondere Situation entsteht im Kondensatsystem: Das salzfreie Kondensat kommt mit Kohlendioxid aus dem Kessel oder aus der Umgebung in Berührung. Durch den geringen Salzgehalt hat dieses Kondensat keine Widerstandskraft (Pufferwirkung) mehr und der pH-Wert sinkt merklich. Um das zu verhindern werden dampfächtige Alkalisierungsmittel eingesetzt. Ist das nicht möglich, z. B. in Lebensmittelanlagen oder in Anlagen zur Sterilisation medizinischer Güter, muss die Kondensatanlage in korrosionsresistentem Edelstahl ausgeführt werden.

Antischaummittel

Antischaummittel verhindern das Schäumen des Kesselwassers. Ihr Einsatz ist nur selten notwendig, vor allem dann, wenn der Salzgehalt durch die Alkalisierung relativ hoch ist.

Filmbildner

Seit einigen Jahren sind sogenannte Filmbildner auf dem Markt. Sie sind organischer Natur und bilden schützende Filme auf den Oberflächen aller Anlagenteile. Ihr Einsatz ist nicht unumstritten und sollte daher vor Anwendung genau geprüft werden.

Dampfächt, nicht dampfächt

Der Einsatz von Chemikalien sorgt vor allem für den Schutz des Dampf- oder Heizungskessels. Tatsächlich benötigen aber auch andere Anlagenteile Schutz, vor allem die von Wasser berührten. Wasser, hohe Temperatur, Sauerstoff und pH-Wert entfalten auch in den Rohrleitungen, Verbrauchern und Armaturen ihre Wirkung. Während der Salzgehalt der Wasser – vor allem bei der Dampfanwendung – gering ist, ist trotzdem Sauerstoff und Kohlendioxid vorhanden. Sauerstoff gelangt durch Dichtungen und Entlüftungen in die Anlage. Auch Kohlendioxid kommt so ins System, aber Kohlendioxid wird auch im Kessel selbst erzeugt: Sodaspaltung und Karbonatspaltung (siehe Kapitel 2.1). Zum Schutz des gesamten Systems werden daher ebenfalls – wo anwendungstechnisch machbar – Chemikalien gewünscht. Dies können direkt ins Leitungssystem dosiert werden (selten) oder aber es werden im Kessel dampfächtige Chemikalien eingesetzt, die mit dem Dampf ins nachfolgende Leitungsnetz gelangen. Ist das nicht möglich, sind die Apparate und Rohrleitungen des Dampf- und Kondensatsystems von Zeit zu Zeit zu prüfen.

3 – Technische Wasseraufbereitung

Besondere Anforderungen liegen im Lebensmittelbereich vor, wenn der Dampf direkt mit dem Lebensmittel in Berührung kommt. Ideal wäre es, nur nicht-dampfflüchtige Chemikalien zu verwenden, was allerdings den Einsatz von hochwertigem Edelstahl im Verbraucherkreis erfordert. Im Lebensmittelbetrieb ist das meist sowieso der Fall, allerdings nicht bei den einfachen, heizungsähnlichen Dampfanwendungen wie Brauch- oder Reinigungswassererwärmung, Gebäudeheizung. Da solche Anwendungen aus Kostengründen nicht in Edelstahl ausgerüstet werden, empfiehlt es sich manchmal, Schwarzdampf und lebensmittelberührten Dampf durch Einsatz eines separaten Kreislaufes mit einem Reindampferzeuger zu trennen. Es gibt Konditionierungsmittel mit Unbedenklichkeitsbescheinigung, die sowohl das Kondensatnetz schützen, als auch die Absalzungsrate verringern. Ob der Lebensmittelbetrieb diese einsetzen will, muss der Betriebsphilosophie überlassen werden. Auf jeden Fall muss Dampf bzw. Kondensat, das mit Lebensmittel in Berührung kommt, den Anforderungen der Trinkwasserverordnung entsprechen.

Ähnliche Bedingungen wie beim Lebensmitteleinsatz liegen bei der Sterilisation medizinischer Güter vor, siehe Anhang 5.

In vielen Fällen und nach Analyse des Standes vor Ort liefern die einschlägigen Firmen die Chemikalien bereits als fertige Mischungen. Die Zudosierung erfolgt mittels Dosierpumpen in der Art, dass im Kessel immer eine geringer Überschuss des Dosiermittels nachweisbar ist. Eine regelmäßige Probenahme mittels Probenahmekühler und entsprechende Messung ist daher notwendig.

Bei guter Wasseraufbereitung ist im Kesselspeisewasser und auch im Kesselwasser nur noch wenig Hydrogencarbonat enthalten. Je weniger Aufwand in der Wasseraufbereitung getroffen wird, desto höher ist der Hydrogencarbonatanteil und es müssen mehr Chemikalien zur Neutralisierung zugefügt werden.

Das vorhandene Hydrogencarbonat wird mit dampfflüchtigen Alkalisierungsmitteln neutralisiert. Die Dampfflüchtigkeit sorgt dafür, dass diese Mittel nicht nur im Kessel, sondern auch in den Dampf- und Kondensatleitungen schützend zur Verfügung stehen.

Innere Wasseraufbereitung

Früher wurden direkt in den Kessel Chemikalien zugesetzt, um Härte und Sauerstoff zu binden. Heutzutage wird fast das Wasser ausschließlich außerhalb des Kessels aufbereitet. Den Chemikalien in den Dampfkesseln oder Heißwassererzeugern werden Phosphate zugegeben. Der Phosphatüberschuss bewirkt die Bildung von Kalzium- und Magnesiumphosphat, das sich als Schlamm am Kesselboden absetzt. Durch das Abschlämmen des Kessels werden die Phosphate ausgespült.

Zusatzstoff	Dampfflüchtig	Reaktion	Anmerkungen
Ammoniak	ja	Korrosionsinhibitor durch Alkalisierung; in Wasser entstehen OH ⁻ -Ionen	
Ammoniumhydrogencarbonat	ja	Beim Erhitzen $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	Sauerstoffbindemittel (NH ₃ Ammoniak). Verwendung als Backtriebmittel in der Lebensmittelindustrie (E503ii)
Butanonoxim (Methylethylketoxin)	Ja, ab 153 °C		Siedepunkt 153 °C
DEHA	ja	Sauerstoffbindemittel, Ersatz für Hydrazin	Diethylhydroxylamin Siedepunkt 214 °C
Hydrazin N ₂ H ₄	ja	Bindet Sauerstoff, es entstehen lediglich Wasser und Stickstoff.	Bei Hydrazinüberschuss entsteht im Kessel Ammoniak, der pH-Wert steigt. In Anwesenheit von Sauerstoff wird Kupfer angegriffen! $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4\text{NH}_3 + \text{N}_2$ (über 200 °C) Siedepunkt 113,5 °C Hydrazin ist als krebserregend eingestuft und wird deshalb heutzutage weniger eingesetzt.

Morpholin (MEK, Methylethylketon)	ja	Korrosionsverhinderer, Anpassung des pH-Wertes; C ₄ H ₉ NO	Siedepunkt 129 °C
Natriumsulfit Na ₂ SO ₃	nein	Bindet Sauerstoff zu Natriumsulfat Na ₂ SO ₄ (Glaubersalz)	2Na ₂ SO ₃ + O ₂ → 2 Na ₂ SO ₄
Natronlauge	nein	NaOH → Na ⁺ + OH ⁻	Anhebung des pH-Wertes
Organische Dispergatoren	nein	Verändert die Struktur entstehender Feststoffe (Kalk, Kesselstein)	
Polymere (niedermolekular)	nein	Stabilisierungs- und Dispergier-eigenschaften; Teilweiser Abbau von Kesselstein	Kaum Einfluss auf den Salzgehalt
Polyphosphate	nein	Komplexbildung, Hauptbestandteil von Calgon	Begünstigen die Flächenkorrosion und erhöhen dadurch die Belastung des Trinkwassers mit Korrosionsprodukten (VDI 2035)
Trinatriumphosphat Natriumphosphat	nein	Enthärtung durch die Bildung von Kalzium- und Magnesiumphosphat (Düngemittel)	Phosphate bilden Schlämme im Kessel, die durch Abschlammrichtungen zu entfernen sind; in Trinkwasseranlagen ist Schlamm-bildung zu vermeiden und daher auf Phosphateinsatz zu verzichten (VDI 2035)

Bei der Verwendung von Chemikalien ist zu beachten, dass die Reaktionen nicht schlagartig ablaufen. Den Stoffen muss Zeit für die Reaktion gegeben werden.

3.5.1 Sauerstoffbindemittel

Natriumsulfit

Nicht dampfflüchtig.

Ein weit verbreitetes Sauerstoffbindemittel ist Natriumsulfit. Bei einem Überschuss von 15 mg/l im Kesselwasser ist guter Schutz vor Sauerstoffkorrosion gewährleistet. Da Natriumsulfit nicht dampfflüchtig ist und im Kessel verbleibt,

- sind die folgenden Anlagenteile nicht geschützt und erfordern eine regelmäßige Kontrolle z. B. des pH-Wertes.
- kann es in Lebensmittelanwendungen eingesetzt werden.
- ist der Sauerstoffeintrag vom Dampfkessel aus reduziert/eliminiert

Der Sulfiteinsatz bewirkt eine Erhöhung der Leitfähigkeit des Kesselwassers, das ist bei der Einstellung der Absalzeinrichtung zu berücksichtigen. Die Zugabe von Katalysatoren in die Chemikalienmischung erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit von Sulfit.

Für Trinkwasseranlagen kann man laut VDI 2035-2 davon ausgehen, dass der durch den Einsatz von Natriumsulfit steigende Salzgehalt kein erhöhtes Korrosionsrisiko darstellt. Allerdings sollte eine Leitfähigkeit von 1000-1500 µS/cm nicht überschritten werden.

Da Natriumsulfit reaktionsträge ist, bieten die Chemikalienhersteller spezielle Mischungen an, oft in Kombination mit starken Alkalisierungsmitteln (Natronlauge NaOH) und unter Voraussetzung hoher Speisewassertemperaturen. Die Erhöhung der Kesselwasseralkalität und des Salzgehaltes ist zu berücksichtigen.

Natriumascorbat

Nicht dampfflüchtig.

Hydrazin

Dampfflüchtig.

Hydrazin ist das wirkungsvollste Sauerstoffbindemittel, es entstehen lediglich Wasser und Stickstoff.



3 – Technische Wasseraufbereitung

Eine Erhöhung der Leitfähigkeit (Salzgehalt) findet nicht statt. Hydrazin passiviert bestehende Rostschichten und wandelt sie in Schutzschichten (Magnetit) um. Bei Hydrazinüberschuss entsteht im Kessel Ammoniak, der pH-Wert steigt. Hydrazin wirkt also alkalisierend (erhöhen des pH-Wertes) und schützt damit gleichzeitig vor CO₂-Korrosion, die ja das saure Milieu benötigt (niedriger pH-Wert).

Der Siedepunkt liegt bei 113,5 °C, d.h. Hydrazin

1. gelangt mit dem Dampf in das gesamte Dampf- und Kondensatsystem und schützt diese vor Sauerstoff-Korrosion.
2. darf in Lebensmittelbetrieben bei direktem Kontakt zwischen Dampf und Lebensmittel nicht eingesetzt werden.

Im Kessel, d.h. unter Temperatureinwirkung über 200 °C wird der Überschuss von Hydrazin in Ammoniak und Stickstoff aufgespalten: $3\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4\text{NH}_3 + \text{N}_2$. Der pH-Wert wird höher! Im Kondensat bildet sich mit freier Kohlensäure Ammoniumbikarbonat. Kupfer und Kupferlegierungen (Bronze) sind strikt zu vermeiden, da bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff Kupfer angegriffen wird!

Leider ist Hydrazin als krebserregend eingestuft und wird heute immer weniger verwendet und höchstens noch in großen Anlagen, eingesetzt. Hydrazin darf nur in Wasserkreisläufen ohne direkte Trinkwassererwärmung verwendet werden. Das ist besonders bedauerlich, da die meisten Ersatzstoffe zu einer Verschlechterung der Wasserqualität führen. Allerdings ist die Reaktionszeit von Hydrazin langsamer als die vieler andere Sauerstoffbinder.

Polyamine

Ein organischer Schutzfilm führt zum Schutz aller Anlagenteile, Sauerstoff wird gut gebunden und Beläge werden verhindert. Wird wenig Kondensat zurück geführt, kann die Menge an benötigtem Polyamin schnell unwirtschaftlich werden. Polyamine sind dampfflüchtig und giftig, ihr Einsatz in Lebensmittelanlagen ist daher beschränkt.

Tanine

Alternativen zum Amineinsatz sind die als Rostschutzmittel bekannten Tanine. (Umwandlung von Rost (FeO)OH Eisen-II-oxid in Eisen-II,III-oxid).

DEHA

Dampfflüchtig.

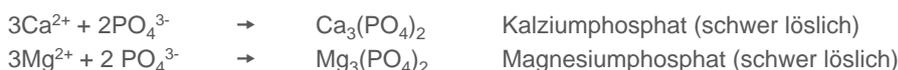
Laut TRGS als Ersatzstoff für Hydrazin eingesetzt. Der Sauerstoff wird unter Bildung von Gasen entfernt, eine Aufsalzung des Kesselwassers findet nicht statt.

3.5.2 Härtebindung, Härtestabilisierung

Phosphat, Trinatriumphosphat (TNP)

Phosphate werden verwendet, da Enthärtungsanlagen die Härte nicht vollständig beseitigen. Die Reaktionsprodukte von Härte und Phosphat fallen als Schlamm an, Phosphate sind daher für Durchlaufdampferzeuger nicht geeignet. In allen anderen Kesselanlagen sind Abschlammrichtungen ein unbedingtes Muss. Leider ist der Austrag nicht immer vollständig, so dass sich Phosphatbeläge bilden können, verstärkt dann, wenn zuviel Phosphat dosiert wird oder wenn es zu reduzierter Härte des Speisewassers kommt.

Trinatriumphosphat trägt zur Alkalisierung (pH-Wert-Anhebung) bei. Typische Phosphatanteile im Kesselwasser sind 7,5-15 mg/l.



Die Bedingungen zum Einsatz von Phosphat sind üblicherweise:

1. Geringer Salzgehalt.
2. Geringe gebundene Kohlensäure (m-Wert).
3. Hohe Kondensatrückführung.

Bei hoher Mg-Härte kann bei Überdosierung basisches Magnesiumphosphat zu Schlammanbackungen führen. Die meisten Lieferanten von Kesselchemikalien empfehlen den Einsatz von Polyphosphatgemischen.

Trinatriumphosphat ist der billigste, verfügbare Phosphatträger. Da bei der Dosierung ins Zusatzwasser bereits Korrosionsprodukte anfallen, erhöht sich die Belagsbildung im Kessel und damit die Korrosionsgefahr. Entstehende Eisenoxide erhöhen die Gefahr von Schlammanbackungen.

Polyphosphatgemische werden erst im Kessel zu Orthophosphat umgewandelt. Die chemischen Reaktionen und die Schlammausfällung finden also im Kessel und nicht bereits vorher statt. Der Zusatz von Polykarbonsäuren verhindert das Ansetzen von Schlamm und Eisenverbindungen an den Kesselwänden.

Phosphat hat eine gute Pufferwirkung auf den pH-Wert und ist daher in der Lage, hohe Natronlaugespitzen abzupuffern (siehe auch Kapitel 1.3.3). Hohe Natronlaugespitzen bzw. die daraus resultierenden hohen pH-Werte führen langfristig zur Laugenversprödung. Aus diesem Grund schreibt die EN 12953-10:2003 einen Mindestgehalt an Phosphat 6-15 mg/l bei der salzarmen Fahrweise (Speisewasserleitfähigkeit $\leq 50 \mu\text{S/cm}$) vor.

In Heizungsanlagen sollte der pH-Wert des Heizkreiswassers über 8,3 liegen. Dieser Wert wird durch die im Wasser enthaltene „verborgene Alkalität“ z. B. aus der Sodaspaltung meist von alleine erreicht. Ist dies nach einigen Betriebswochen nicht der Fall, so wird ca. 10 g/m^3 Trinatriumphosphat zudosiert.

Polyphosphate als Härtestabilisatoren führen zu Schlammbildung, ihr Einsatz in Heizungsanlagen sollte laut VDI 2035 daher vermieden werden. Polyphosphate begünstigen nach VDI 2035 die Flächenkorrosion metallischer Werkstoffe.

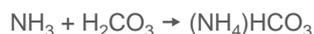
Der Phosphatgehalt des Kesselwassers für den Betrieb von Sterilisatoren sollte nach der alten DIN 58946 5 mg/l PO_4 nicht überschreiten. Diese Vorgabe findet sich in der aktuellen Ausgabe der Norm nicht mehr.

Polykarbonsäure

Stabilisierung der Resthärte, keine Schlammbildung und damit keine Belagsbildung.

Ammoniak

Kohlensäure wird zu Ammoniumhydrogenkarbonat, einem Backtriebmittel neutralisiert:



Es ist für ständig leichten Ammoniaküberschuss zu sorgen. Ammoniak dient auch gleichzeitig zur Erhöhung des pH-Wertes.

Natriumphosphat

Na_3PO_4 . Hebt sowohl den pH-Wert und führt zur Reduzierung der Härte durch Komplexbildung mit Metallionen.

Phosphonate

Zur Wasserenthärtung. Ähnliche Eigenschaften wie Komplexbildner. Auch als Korrosionsinhibitor verwendet.

3.5.3 Alkalisierung und Neutralisation

Natronlauge

Ein wesentlicher Wasserparameter ist der pH-Wert. Im Kesselwasser entsteht durch die Sodaspaltung meist selbst schon Alkalität, oft ist diese jedoch nicht ausreichend. Klassisch werden daher feste Alkalisierungsmittel wie Natronlauge (NaOH) oder TNP dosiert. Leider werden dadurch auch recht schnell die Grenzwerte von pH und p-Wert erreicht und die Absalzzraten steigen.

Dampfvlüchtige Alkalisierungsmittel dagegen schützen auch das Kondensat-Leitungsnetz, erhöhen die Leitfähigkeit im Kesselwasser nicht und reduzieren daher die Absalzzrate und den Zusatzwasserverbrauch.

Bei Reindampferzeugern darf die Alkalisierung nur mit Trinatriumphosphat erfolgen. Gegebenenfalls werden vlüchtige Mittel dazu gegeben.

Entsteht aus der Sodaspaltung viel NaOH, d.h. steigen der pH-Wert und die Alkalität stark an, kann die Zugabe von neutralisierenden Mitteln helfen, die Absalzzung und Abschlamung zum Zweck der Alkalireduzierung zu reduzieren und damit Wasser, Energie und Konditionierungsmittel zu sparen.

3.5.4 Dispergiermittel

Polycarboxylate (POC)

POC wirkt als Dispergiermittel, d.h. es kommt zu einer Veränderung im Kristallbild der Härtekristalle die deswegen im Wasser leichter dispergiert bleiben und über die Absalzung ausgetragen werden. Die Wasserhärte selbst bleibt unverändert und wird auch entsprechend im Kessel nachgewiesen.

Zusätzlich soll POC auch eine positive Auswirkung auf bereits bestehende Beläge haben.

3.5.5 Sonstiges

Gemische

Viele Lieferanten bieten Mischungen von Wasserchemikalien an. Typische Gemische sind Polyphosphat mit Polyacrylat: Phosphat fällt die Härte, Polyacrylat beseitigt bereits vorhandene Kesselsteinbeläge.

Chloride und Kieselsäuren

Zum Abschluss noch eine kurze Betrachtung zu zwei weiteren Wasserinhaltsstoffen, Chloriden und Kieselsäure.

Wie bereits weiter oben in Kapitel 2.2. erwähnt, führen Chlorionen dazu, dass an begrenzten Punkten die schützende Oxidschicht von Metallen bzw. die Passivierungsschicht beschädigt wird. Die darauffolgende elektrochemische Reaktion beschleunigt sich immer mehr. Das Schadensbild ist als Lochfraßkorrosion bekannt und wird in sauerstoffarmer Umgebung sogar noch begünstigt. Die Angaben für den maximalen Chloridgehalt schwanken von Hersteller zu Hersteller. Bei über 100 mg/l, sicher aber bei über 200 mg/l ist es notwendig, die Wasseraufbereitung entsprechend aufwändiger zu gestalten, z. B. durch Einsatz einer Ionenaustauscher-Entsalzungsanlage. Um die Aufkonzentration von Chloriden von vorneherein auszuschließen, sollte jegliche Belagsbildung wenn möglich vermieden werden. Besteht die Gefahr, dass sich Salze anreichern können (tote Ecken etc.) sollte der maximale Gehalt des Speisewassers sogar auf unter 25 mg/l beschränkt werden. Das betrifft auch Edelstahl-Reindampferzeuger (Cr-Ni- und Cr-Ni-Mo-Stähle).

Kieselsäure ist dampfflüchtig und, wenn im Speisewasser vorhanden, überall in der Anlage zu finden. Schon kleinste Schichtdicken reichen aus, den Wärmeübergang empfindlich zu stören. Viele Verkrustungen in Dampfanlagen sind auf Kieselsäure zurückzuführen.

4. Dampfkesselausrüstung

4.1 Fahrweise

Für Kessel gibt es verschiedene Fahrweisen, je nachdem, wie das Speisewasser bzw. die vorgeschaltete Aufbereitungsanlage aussieht. Die Art und Weise, wie ein Dampfkessel betrieben wird, hat mit der Speisewasserqualität und den verwendeten Kesselchemikalien zu tun. In den vorigen Kapiteln haben wir gesehen, dass Korrosionsschutz auf mehreren Wegen erreichbar ist. Sauerstoff zum Beispiel ist nicht unbedingt schädlich, sondern nur unter bestimmten Bedingungen. Dementsprechend gibt es mehrere unterschiedliche Fahrweisen:

Alkalische Fahrweise mit salzfreiem Speisewasser: *pH-Wert-Anhebung durch Alkalisierungsmittel*

Salzfreies Speisewasser mit einem pH-Wert von über 9, im Kesselwasser bei 9,5 bis 10 (je nach Druck). Das ist meist nicht mehr ausschließlich durch flüchtige Alkalisierungsmittel (niedrige Leitfähigkeiten), sondern unter Zuhilfenahme fester Alkalisierungsmittel (Trinatriumphosphat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid) erreichbar. Die kombinierte Verwendung flüchtiger und fester Alkalisierungsmittel ist empfohlen. Um Spannungsrisskorrosion durch die Anreicherung von Lauge zu verhindern, wird bei Großraumwasserkesseln vor allem Trinatriumphosphat eingesetzt. Die Leitfähigkeit ist beim Einsatz fester Alkalisierungsmittel höher als der in der EN 12953-10:2003 angegebene Grenzwert. Sollen sehr niedrige Leitfähigkeiten eingehalten werden, geht das nur durch flüchtige Alkalisierungsmittel, allerdings werden dann die pH-Werte im Kessel nicht erreicht.

In Durchlaufkesseln (Schnelldampferzeugern) darf nur mit flüchtigen Alkalisierungsmittel wie z. B. Ammoniak gearbeitet werden, die gleichzeitig eine Alkalisierung des Kondensats bewirken.

Alkalische Fahrweise mit salzhaltigem Speisewasser: *pH-Wert-Anhebung durch Alkalisierungsmittel*

Salzfreies Speisewasser mit einem pH-Wert von über 9, im Kesselwasser von 9,5. Der maximale pH-Wert muss zur Vermeidung von Laugeanreicherung, Schutzschichtzerstörung und Schäumen des Kessels nach oben begrenzt werden, abhängig vom Druck. Mit Hilfe der Absalzeinrichtung lässt sich der obere Wert einhalten, vor allem dann, wenn es durch die Sodaspaltung zu erhöhter Zufuhr von Natronlauge d.h. Alkalität kommt.

Neutrale Fahrweise mit neutralem, salzfreiem Speisewasser durch Durchlaufkessel (Schnelldampferzeuger): *Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid wird als Oxidationsmittel zugegeben.*

Der pH-Wert muss über 6,5 liegen. (Der pH-Wert kann in diesem Fall mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung sichergestellt werden). Auf eine zusätzliche Alkalisierung kann verzichtet werden. Die Sauerstoffkonzentrationen liegen zwischen 0,05 und 0,25 mg/l.

Kombinierte Fahrweise mit salzfreiem Speisewasser: *der pH-Wert wird mit Ammoniak angehoben und es wird Sauerstoff zudosiert.*

Bei Durchlaufkesseln werden Sauerstoff und Ammoniak kombiniert in das salzfreie Speisewasser dosiert. Der pH-Wert liegt zwischen 8 und 9, die Sauerstoffkonzentration zwischen 0,03 und 0,15 mg/l.

Auch bei Heizungsanlagen gibt es die salzarme und die salzhaltige Fahrweise:

Salzarm: pH 8,3-9,0; Leitfähigkeit < 100 µS/cm; geringe Sauerstoffmengen sind tolerierbar.

Salzhaltig: pH 8,3-9,5; Leitfähigkeit < 1000 (1500) µS/cm; Einsatz von Trinatriumphosphat und Sauerstoffbindemittel (z. B. Natriumsulfit, 6-20 mg/l). Nachfüllen: VE-Wasser, teilentsalztes Wasser. Beim Einsatz von Aluminiumwerkstoffen darf der pH-Wert max. 9,0 betragen. Mehr Informationen: VDI 2035 und Anhang 4.

4.2 Absalzung (Verdünnung)

Bei der Verdampfung von Wasser im Dampfkessel bleiben die nicht-dampfflüchtigen Inhaltsstoffe, vor allem Salze, im Kessel zurück und reichern sich im Laufe der Zeit immer mehr an. Die Leitfähigkeit als Maß für den Salzgehalt steigt an. Dieser Anstieg muss begrenzt werden, da sonst

- die Laugenbruchgefahr,
- die Gefahr des Schäumens und Spuckens und damit ein Mitreißen von Schaum, Feststoffe und Wasser und
- die Korrosionsgefahr durch Ansteigen des pH-Wertes steigt.

Deshalb wird die Leitfähigkeit des Kesselwassers ständig gemessen und bei einem Überschreiten des Grenzwertes abgesalzt. Der Füllstand des Kessels sinkt und das in den Kessel zugeführte Speisewasser, mit seinem viel geringeren Salzgehalt, vermischt sich mit dem Kesselwasser und verdünnt dadurch dessen Salzgehalt. Als Maßzahl für die Absalzung wird die Eindickungszahl verwendet:

$$\text{Eindickungszahl} = \text{Salzgehalt Kesselwasser} / \text{Salzgehalt Speisewasser}$$

Ein einfaches Rechenbeispiel soll das Ansteigen des Salzgehaltes im Dampfkessel veranschaulichen. Ein Dampfkessel mit einem Wasserinhalt von 2500 l und einer Leistung von 5000 kg/h wird mit Speisewasser, dessen Salzgehalt 60 mg/l beträgt, betrieben:

Der leere Kessel wird mit Speisewasser befüllt, die Salzmenge im Kessel beträgt dann also

$$\text{Salzmenge im Kesselwasser} = 2500 \text{ l} \times 0,060 \text{ g/l} = 150 \text{ g.}$$

Nach einer Stunde Betrieb unter Volllast (Dampfentnahme 5000 kg/h) ist im Kesselwasser bereits eine Salzmenge von

$$\text{Salzmenge im Kesselwasser} = 5000 \text{ l} \times 0,060 \text{ g/l} + 150 \text{ g} = 450 \text{ g}$$

Das entspricht einen Salzgehalt im Kesselwasser von

$$\text{Salzgehalt Kesselwasser} = 450 \text{ g} / 2500 \text{ l} = 0,180 \text{ g/l} = 180 \text{ mg/l}$$

Mit Hilfe der Faustformel

$$1 \text{ } \mu\text{S/cm} = 2 \text{ mg/l}$$

kann dieser Salzgehalt in die Leitfähigkeit leicht umgerechnet werden

$$180 \text{ mg/l entsprechen } 90 \text{ } \mu\text{S/cm}$$

Das Kesselwasser hat also nach 1 Stunde Volllast-Betrieb bereits eine Leitfähigkeit von 90 $\mu\text{S/cm}$ erreicht.

Wird der Grenzwert der Kesselwasser-Leitfähigkeit von 6000 $\mu\text{S/cm}$ gemäß EN 12953-10:2003 für Dampfkessel mit einem maximalen Betriebsdruck von 20 bar zu Grunde gelegt, wird dieser Grenzwert bereits nach 67 Stunden oder rund 3 Tagen Volllast-Betrieb erreicht.

Absalzverlust

Um den Salzgehalt nicht über den zulässigen Grenzwert ansteigen zu lassen, muss Wasser aus dem Kessel entfernt und durch frisches Speisewasser ersetzt werden. Diese gewisse Menge Wasser kann berechnet werden:

$$Q_a = Q_v [EZ / (EZ - 1) - 1]$$

$$Q_v = \text{Kesselleistung in kg/h}$$

$$Q_a = \text{Absalzverlust in kg/h}$$

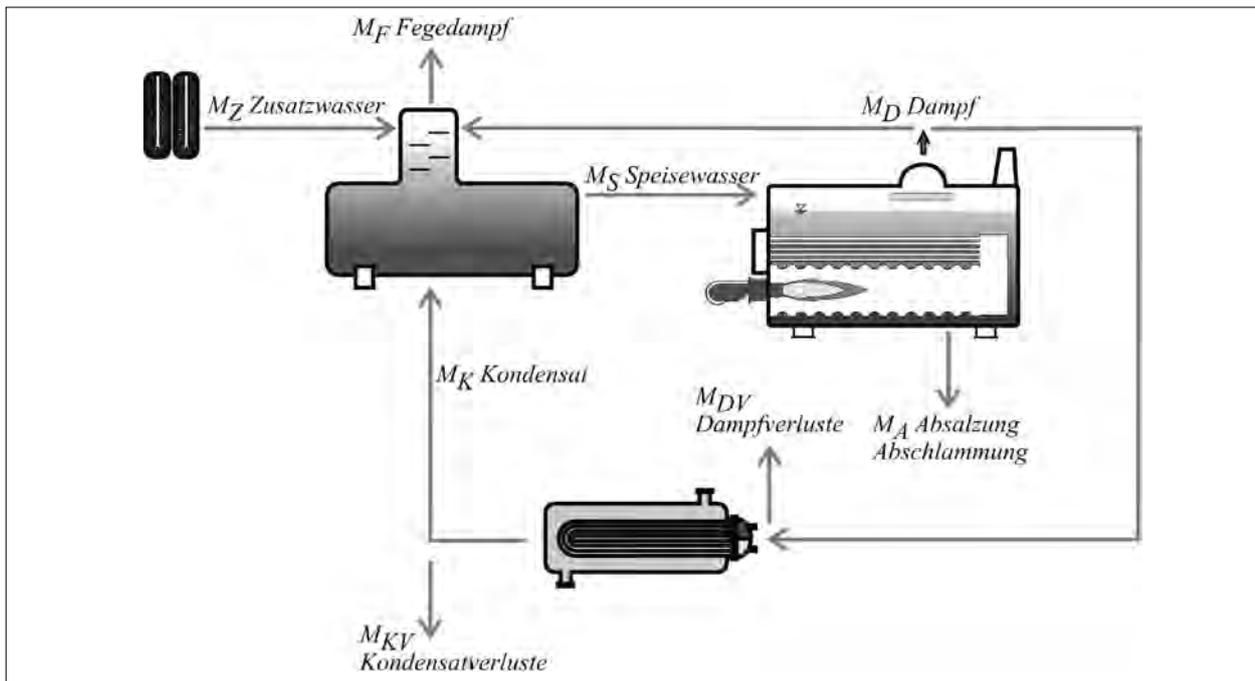
$$EZ = \text{Eindickungszahl}$$

Im oben genannten Beispiel müssen 25 kg/h Kesselwasser durch Speisewasser ersetzt werden, um den Grenzwert nicht zu überschreiten.

Hinweis:

Der maximal zulässige Leitfähigkeits-Grenzwert wird stets vom Kesselhersteller angegeben.





Großraumwasserkessel können bei salzhaltiger Fahrweise und entsprechendem Einsatz von Wasserchemikalien bis in den hohen Leitfähigkeitsbereich ($6\,000\ \mu\text{S}/\text{cm}$) gefahren werden. Dieser Wert ist entsprechend in der EN 12953-10:2003 zu finden. In der Praxis geben die Kesselhersteller jedoch in aller Regel niedrigere Grenzen vor. Großraumwasserkessel lassen sich durch kontinuierliche Absatzung recht genau regeln. Vor allem bei Verwendung der kontinuierlichen Absatzung ist auch der Energieverlust durch die Speisewasserzufuhr beherrschbar.

Bei Wasserrohrkesseln liegt die Grenze bei ca. $2\,000\ \mu\text{S}/\text{cm}$, wobei Wasserrohrkessel mit großer Flächenleistung ($> 250\ \text{kW}/\text{m}^2$) normalerweise mit salzfreiem Speisewasser betrieben werden.

Ein besonderer Fall liegt vor, wenn im Speisewasser Chloride enthalten sind, die Lochfraßkorrosion hervorrufen können. Auch Chloride konzentrieren sich auf, und das ist bei der Absatzung zu berücksichtigen. Besonders bei Anwendungen mit an sich sehr reinem Kesselwasser, wie bei Reindampferzeugern, ist daher die Absatz-Leitfähigkeit niedrig genug einzustellen. Als Richtwert gilt, dass der Chloridgehalt im Kesselwasser $100\ \text{mg}/\text{l}$ nicht überschreiten soll, das entspricht nach der Faustformel etwa $200\ \mu\text{S}/\text{cm}$. DIN 58946-7:2014-01 gibt keinen Wert für den Salzgehalt des Kesselwassers von Reindampferzeugern vor, das Verhältnis von Chlorid zu anderen Salzen kann jedoch als Maß genommen werden. Liegt im Kesselspeisewasser das Verhältnis von Chlorid zu Gesamtsalz bei 1:2, so ist das im Kesselwasser nicht anders. Für die Leitfähigkeit ergibt sich damit

- $200\ \mu\text{S}/\text{cm}$ entsprechend $100\ \text{mg}/\text{l}$ maximaler Chloridgehalt
- $400\ \mu\text{S}/\text{cm}$ entsprechend $200\ \text{mg}/\text{l}$ Gesamtsalzgehalt

Der Leitfähigkeitsregler für die Absatzung ist in diesem Fall auf ca. $400\ \mu\text{S}/\text{cm}$ einzustellen. Diese Einstellung hat sich als Praxiswert für die meisten Anwendungen bewährt.

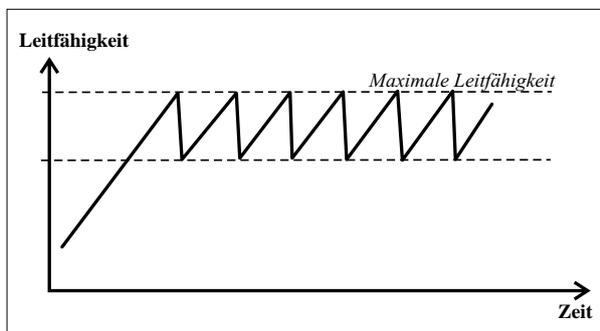
Ist das Verhältnis Chlorid zu Gesamtsalzgehalt nicht bekannt und muss mit nennenswerten Chloridgehalten gerechnet werden, ist die Einstellung des Reglers auf $200\ \mu\text{S}/\text{cm}$ zwar recht teuer (erhöhte Absatzung, erhöhte Zusatzwasserzuspeisung), es kann aber auf gar keinen Fall zu Chloridgehalten über $100\ \text{mg}/\text{l}$ kommen.

Der Salzgehalt im Kesselwasser für Reindampferzeuger ist nicht vorgegeben, den maximalen Salzgehalt im Speisewasser definiert DIN 58946-7:2014-01 jedoch zu max. $10\ \text{mg}/\text{l}$, d.h. ungefähr $20\ \mu\text{S}/\text{cm}$. In Kapitel 2.1 haben wir bereits gesehen, dass der Salzgehalt des Kessels nicht nur durch die Verdampfung steigt, sondern dass auch weitere Stoffe wie die Lauge NaOH durch die Sodaspaltung entstehen können. Trotz Turbulenz im Kesselwasser verbleibt die Natronlauge oft an der Grenzfläche zwischen Wasser und Dampf bzw. im oberen Bereich des Kesselwassers. Die Leitfähigkeit im Kessel ist daher im Bereich der Oberfläche höher. Durch die hohe Alkalität (Salzgehalt, Laugeionen OH⁻) kommt es an diesen Stellen auch bevorzugt zur Spannungsrisskorrosion (Laugenversprödung). Die Leitfähigkeit wird daher auch im oberen Bereich des Kesselwasserniveaus gemessen.





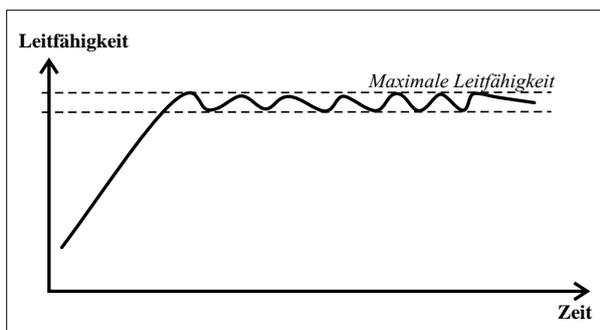
Ganz besonders zu erwähnen ist an dieser Stelle der in der umgangssprachlichen Praxis benutzte Begriff des Schäumens und Spuckens. Was damit gemeint ist, kann man am eigenen Kochherd leicht nachvollziehen: schüttet man eine gute Handvoll Kochsalz in nahezu siedendes Wasser, kommt das Wasser zum Schäumen. Das selbe passiert im Dampfkessel bei zu hoher Leitfähigkeit, sprich zu hohem Salzgehalt. Der Schaum wird dann oft mit dem Dampf in die Rohrleitung mitgerissen und mit dem Dampf gelangen Salze und Chemikalien unkontrolliert an Stellen, an die sie nicht gehören. Das nebenstehende Bild einer Stellventil-Stopfbuchse zeigt deutlich die Auswirkungen.



intermittierende Absalzung

Das Absalzen eines Dampfkessels erfolgt durch das Öffnen und Schließen eines Absalzventils. Dabei wird eine bestimmte Menge Kesselwasser abgeleitet und durch frisches Speisewasser mit niedrigerer Leitfähigkeit ersetzt. Der Salzgehalt schwankt zwischen den Einstellpunkten für die Leitfähigkeit, im nebenstehenden Bild sehr stark für das Beispiel der diskontinuierlichen Absalzung.

Da das abgeleitete Wasser üblicherweise heiß ist, entsteht ein Energieverlust der durch sinnvolle Wärmerückgewinnungseinrichtungen wieder ausgeglichen wird. Besser funktioniert das, wenn der Wärmestrom gleichmäßig ist, auch das eine Grund, bevorzugt die im Folgenden beschriebene, kontinuierliche Absalzung einzusetzen.



kontinuierliche Absalzung

Bei der kontinuierlichen Absalzung fällt wesentlich weniger heißes Wasser an, die Leitfähigkeit variiert in wesentlich engerem Bereich. Der Energieverlust wird damit geringer. Außerdem führt bei einer intermittierenden Regelung die Zufuhr von viel Speisewasser, das ja immer kälter als das Kesselwasser ist, dazu, dass die Dampferzeugung kurzfristig einbricht. Das ist nicht nur für den Betrieb störend, sondern stellt auch für die Werkstoffe eine erhöhte thermische Belastung dar.

Im Idealfall wird das Absalzwasser durch einen Wärmetauscher geleitet, der das Zusatzwasser vorwärmt. Dadurch ergibt sich nicht nur eine signifikante Energieeinsparung. Es entsteht auch weniger Nachdampf durch das heiße Kondensat und die Einleitung dieses Wassers in den Kanal wird möglich (z. B. max. 35 °C).

4.3 Abschlammung

Schlämme und feste Niederschläge entstehen auf unterschiedlichem Weg:

- Kalkausfällung, evtl. durch Dispergiermittel in Flockenform gebracht,
- Partikelniederschläge z. B. Eisenoxide,
- Sulfate (Sauerstoffbindemittel).

Alle diese Schlämme setzen sich am Kesselboden ab – und hoffentlich nur da und nicht auf den Wärmetauschflächen. Diese Schlämme werden durch die Abschlammereinrichtung entfernt. Je nach Schlammanfall wird das im Auslass am Kesselboden sitzende Abschlammventil z. B. täglich oder wöchentlich für einen kurzen Augenblick geöffnet. Mit Sogwirkung, denn der Kessel steht ja unter Druck, wird der Schlamm durch das Ventil gedrückt. Diese Anwendung stellt eine große Herausforderung für das Abschlammventil dar. Immerhin handelt es sich bei dem Medium um heißes, partikelreiches Wasser.

Eigendampferzeuger für den Betrieb von Dampf-Sterilisatoren müssen täglich entschlammte bzw. entsalzt werden.



4.4 Füllstand

Die Füllstandsmessung ist zur Kesselregelung unabdingbar, um immer genügend und doch nicht zuviel Wasser im Kesselraum zu gewährleisten. Die kontinuierliche Messung oder die punktuelle Messung mit einer 4-Stab-Sonde wird ergänzt durch spezielle, besonders sichere Messungen des minimalen und des maximalen Wasserniveaus.



Füllstandsregler



Kontinuierliche Sonde



Ein-Stab-Sonde



4-Stab-Sonde

4.5 Sonstige Ausrüstung

Probenahmekühler

Über Probenahmekühler haben wir bereits in Kapitel 1.1.3 gesprochen. Sie sind notwendig, weil die meisten Wasserproben in heißem Zustand aus dem Dampfkessel, der Heizungsanlage oder dem Kondensatnetz entnommen werden. Nicht nur, dass die Wasserproben in heißem Zustand schlecht handhabbar sind. Auch viele Messsensoren vertragen zu hohe Temperaturen nicht. Noch wichtiger aber ist, die Eindickung des Wassers durch Verdampfung und damit Messfehler zu vermeiden.



Dampftrockner

Einige Bilder in diesem Skript haben gezeigt, welche Auswirkung nasser Dampf oder das Schäumen des Kessels haben kann: Schaum und Salze werden in die Dampfleitung mitgerissen und setzen sich in Armaturen und Stopfbuchspackungen von Regelventilen ab. Sie verstopfen Druckleitungen von Druckreglern und verstopfen Schmutzfänger.

Verfahrenstechnisch wird „trocken gesättigter“ Dampf benötigt, d.h. Satttdampf aber ohne Flüssigkeitstropfen. Zur Entfernung von Tröpfchen, aber auch für den Fall, dass der Kessel doch mal Schaum und Wasser spuckt, werden in die Dampfleitungen Dampftrockner (Tropfenabscheider) eingebaut.

Ganz besonders wichtig sind Dampftrockner beim Einsatz von Durchlauf-Dampferzeugern (Schnelldampferzeugern), da dort meist Dampf mit leichter Wasserbeladung inklusive Salzgehalt vorliegt.

Schmutzfänger

Partikel kommen vor allem dann vor, wenn bei der Installation nicht sauber gearbeitet bzw. gründlich genug gespült wurde. Aber auch durch Rost und Rostablagerungen kommt es zum Mitriss von Partikeln. Erreichen sie eine bestimmte Korngröße, richten sie besonderen Schaden an. Zum Schutz von Anlagenteilen werden Schmutzfänger eingesetzt.



Anhang 1 – typische Parameter der Wasseranalyse

Parameter	Einheit	Umrechnung
Temperatur	°C	Temperaturdifferenzen: Angabe in K (Kelvin)
Wasserhärte	Summe Erdalkalien (Gesamthärte)	0,7.....5,7 mmol/l 4..... 32 °dH
pH	ohne Einheit	6,5.....9,5
Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	1 µS/cm = 0,1 µS/m
Kalzium	mmol/l	1 mmol/l = 1 mol/m ³ = 40 g/m ³
Natrium	mol/m ³	1 mol/m ³ = 46 g/m ³ = 46 mg/l
Summe Erdalkalien (Ca ²⁺ + Mg ²⁺) Gesamthärte, Karbonathärte	mmol/l °dH	1 mmol/l = 1 mol/m ³ 1 mol/m ³ = 5,6 °dH 1 °dH = 0,1786 mol/m ³ = 0,1786 mmol/l = 17,86 g/m ³
Basenkapazität	mmol/l	1 mmol/l = 1 mol/m ³
Säurekapazität	mmol/l	1 mmol/l = 1 mol/m ³
Kieselsäure	mmol/l	1 mol/m ³ = 78,11 g/m ³ = 78,11 mg/l
Hydrogenkarbonat	mmol/l	1 mol/m ³ = 122 g/m ³ = 122 mg/l
Magnesium	mmol/l	1 mol/m ³ = 24,3 g/m ³ = 24,3 mg/l
Kohlendioxid, Kohlensäure	Als Gas gelöst (CO ₂). Als Karbonat gebunden (HCO ₃ ⁻)	1 mol/m ³ = 62 g/m ³ = 62 mg/l
Aluminium	mol/m ³	1 mol/m ³ = 26,98 g/m ³ = 26,98 mg/l
Chloride	mol/m ³	1 mol/m ³ = 70,9 g/m ³ = 70,9 mg/l
Eisen II	mol/m ³	1 mol/m ³ = 55,85 g/m ³ = 55,85 mg/l
Mangan	mol/m ³	1 mol/m ³ = 54,94 g/m ³ = 54,94 mg/l
Nitrat	mol/m ³	1 mol/m ³ = 124 g/m ³ = 125 mg/l
Kupfer	mol/m ³	1 mol/m ³ = 63,55 g/m ³ = 63,55 mg/l
Sulfat	mol/m ³	1 mol/m ³ = 63 g/m ³ = 63 mg/l
Phosphat	mol/m ³	1 mol/m ³ = 95 g/m ³ = 95 mg/l
Sauerstoff	mol/m ³	1 mol/m ³ = 32 g/m ³ = 32 mg/l
Silikate	mol/m ³	1 mol/m ³ = 76 g/m ³ = 76 mg/l
gesamter gebundener organischer Kohlenstoff (TOC)	g/m ³	
Karbonat	mol/m ³	1 mol/m ³ = 60 g/m ³ = 60 mg/l
Feststoffgehalt	Sand, Schlamm, Biologie	

Anhang 2 – Substanzen und chemische Formelzeichen

Bezeichnung	Alternative Bezeichnung	Chemische Formel	Zusatzinformation
Butanonoxim (dampfflüchtig)	Methylethylketoxim MEKO Butanonoxim	C_4H_9N-O	Siedepunkt 152 °C
Aluminiumsulfat	Schwefelsaure Tonerde E520	$Al_2(SO_4)_3$	Flockungsmittel im Trinkwasserbereich
Amine			Organische Derivate des Ammoniak. Komplexbildner
Ammoniak (dampfflüchtig)		NH_3	Siedepunkt -33 °C
Ammoniumascorbat			
Ammonium- hydrogenkarbonat	Ammoniumbikarbonat, E503 Ammoniumsalz der Kohlen- säure	NH_4HCO_3	Backtriebmittel (ABC-Trieb) Beim Erhitzen (> 60 °C) Zerfall in Ammoniak, CO ₂ und Wasser
Ammoniumsulfat	Schwefelsaures Ammonium Schwefelsaurer Ammoniak E517	$(NH_4)_2SO_4$. H ₂ O	Flotationsmittel (Trennung von Suspensionen)
Ascorbinsäure (dampfflüchtig)	Ammoniumascorbat E300, Vitamin C	$C_6H_8O_6$	
Ascorbate			Sauerstoffbindemittel
Butanon (2-Butanon) (dampfflüchtig)	MEK, Methylethylketon	C_4H_8O	Sauerstoffbindemittel Siedepunkt 80 °C
Calcit	Kalkspat	$Ca(CO_3)$	Wasserfreies Kalziumkarbonat; wird durch Kohlensäurehaltiges Wasser gut gelöst, kann in Marmor enthalten sein
Kalziumkarbonat, Kalk	Kohlensaurer Kalk	$CaCO_3$	In der Natur: Kalkspat (Calcit); Kalkstein (durch Ton verunreinigter Kalk); Marmor (durch Metalloxide gefärbter Calcit); Kreide (Schalen urweltlicher Mikroorganismen); Mergel (Kalkstein und Ton); Aragonit (= Kesselstein bei Temperaturen über 30 °C)
Kalziumhydrogen- karbonat	Kalziumbikarbonat	$Ca(HCO_3)_2$ in Wasser gelöst	Eine „theoretische“ Substanz, die in reiner Form nicht vorkommt Zerfällt unter Temperatureinwirkung in Magnesium- karbonat (Härte, Kalk).
Kalzium/ Magnesiumkarbonat	Dolomit	Mischung NaCO ₃ . MgCO ₃	Eine Mischung der Härtebestandteile Kalzium und Magnesium.
Carbohydrazid (dampfflüchtig)	Diaminoharnstoff		Eine Verwendungsform von Hydrazin, daher mit vergleichbaren Eigenschaften
Karbonate	z. B. Natriumkarbonat, Kalziumkarbonat, Magnesiumkarbonat, „sekundäre Karbonate“, „neutrale Karbonate“	xCO_3^{2-}	Salze der vollständig dissoziierten (aufgelösten) Kohlensäure
DEHA (dampfflüchtig)	Diethylhexyladipat N,N'-Diethylhydroxylamin	$C_{22}H_{42}O_4$	Sauerstoffbindemittel, Ersatz für Hydrazin Siedepunkt 214 °C
Diaminoharnstoff (dampfflüchtig)	Carbohydrazit		
Diethylhydroxylamin	DEHA Diethylhexyladipat	$C_{22}H_{42}O_4$	Sauerstoffbindemittel, Ersatz für Hydrazin Siedepunkt 214 °C
Eisenphosphate	Eisen-II-Phosphat Eisen-III-Phosphat		wasserunlöslich
Freie Kohlensäure		H ₂ CO ₃ und CO ₂	Summe von Kohlensäure und gelöstem Kohlendioxid

Anhang 2 – Substanzen und chemische Formelzeichen

Hydrazin		N_2H_4	Hydrazin darf nur in Wasserkreisläufen ohne direkte Trinkwassererwärmung verwendet werden. Siedepunkt 113,5 °C. $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ $3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2$ (über 200 °C)
Hydrochinon (dampflich)		$C_6H_6O_2$	Sauerstoffbindemittel
Hydrogenkarbonat	Natriumhydrogenkarbonat, Kalziumhydrogenkarbonat, Magnesiumhydrogenkarbonat „Primäre Karbonate“ „Saure Karbonate“ „Bikarbonate“	$X(HCO_3)_2$	Existiert nur in Wasser als Reaktionsprodukt von Karbonat, Wasser und Kohlensäure
Kalilauge		KOH	Anhebung des pH-Wertes
Kaliumkarbonat	Pottasche	K_2CO_3	
Kalziumsulfat	Gips	$CaSO_4$	
Kieselsäure		SiO_2	
Kieselsäure	Orthokieselsäure	H_4SiO_4	Im natürlichen Wasser enthalten durch Auswaschung vom Mineralien
Kohlensäure	Dihydrogenkarbonat, Kohlenstoffssäure	H_2CO_3	
Magnesiumkarbonat	Magnesit Feldspat, Braunspat	$MgCO_3$	Bestandteil des Kesselsteins. Im Wasser schwer löslich.
Magnesiumhydrogenkarbonat		$MgHCO_3$	Zerfällt unter Temperatureinwirkung in Magnesiumkarbonat (Härte).
Magnesiumsulfat	Kieserit, Bittersalz	$MgSO_4$	
MEK (dampflich)	Methylethylketon 2-Butanon	C_4H_8O	
Methylethylketon (dampflich)	MEK 2-Butanon	C_4H_8O	Sauerstoffbindemittel Siedepunkt 80 °C
Methylethylketoxim	Siehe Butanonoxim MEKO	C_4H_9N-O	
Morpholin (dampflich)	Diethylenoximid	C_4H_9NO	Korrosionsinhibitor, Anpassung pH-Wert, Siedepunkt 129 °C Gesundheitsschädlich beim Einatmen oder Verschlucken
Natriumkarbonat	Soda (engl. Natron) Natrit	$NaCO_3$	Im Kessel: Sodaspaltung, Entstehung von Kohlendioxid; Natriumkarbonat kommt in der Natur vor.
Natriumdithionit	Natriumhydrosulfit Natriumhypodisulfit	$Na_2S_2O_4$	
Natriumhydrogenkarbonat	Natron Chemisch falsch: Natriumbikarbonat, doppelkohlensaures Natrium	$NaHCO_3$	Entsteht in Ionenaustauscher-Enthärtungsanlagen durch den Austausch von Kalzium und Magnesium. Zerfällt im Kessel in Natriumkarbonat.
Natriumhydroxid	Natronlauge, Ätznatron	NaOH	Einsatz als festes, nicht dampfliches Alkalisierungsmittel.
Natriumphosphat	Trinatriumphosphat E339	Na_3PO_4	Alkalisierungsmittel. Durch Komplexbildung mit Metallionen wird die Wasserhärte gesenkt.

Anhang 2 – Substanzen und chemische Formelzeichen

Natriumsulfat	Glaubersalz, Dinatriumsulfat E514	Na_2SO_4	Kann unter Umständen mit dem Dampf mitgerissen werden und Verkrustungen bilden
Natriumsulfit	Schwefelsaures Natrium E221	Na_2SO_3	Korrosionsschutz (Sauerstoffentzug)
Natron (griechisch, deutsch)	Natriumhydrogenkarbonat (Natriumbikarbonat)	NaHCO_3	Entsteht in Ionenaustauscher-Enthärtungsanlagen durch den Austausch von Kalzium und Magnesium. Zerfällt im Kessel in Natriumkarbonat.
Natronlauge	Ätznatron	NaOH mit Wasser	Einsatz als festes, nicht dampfflüchtiges Alkalisierungsmittel
Phosphate	Kalium-, Natrium- und Kalziumpolyphosphate sind als Lebensmittelzusatzstoff E452 zugelassen (nicht für Fleischprodukte); Diphosphat, E540	$x\text{PO}_4$	
Polyaluminiumchlorid		AlCl_3	Flockungshilfsmittel, senkt den pH-Wert
Rost	(Eisenoxid) Eisen(II)-oxid Eisen(III)-oxid	FeO Fe_2O_3	
Soda (griechisch)	Natron (englisch) Natriumkarbonat	Na_2CO_3	Im Kessel: Sodaspaltung, Entstehung von Kohlendioxid; Natriumkarbonat kommt in der Natur vor und stammt aus Enthärtungsanlagen
Sulfit, Hyposulfit	z. B. Natriumsulfit	$x\text{SO}_3$	Sauerstoffbindemittel
Tannin (Gallotannin)	Polyhydroxyphenole		Gut wasserlöslicher und umweltverträglicher Rostumwandler
Trinatriumphosphat	Natriumphosphat Trinatriumorthophosphat E339	Na_3PO_4	Alkalisierungsmittel. Durch Komplexbildung mit Metallionen wird die Wasserhärte gesenkt.

Anhang 3 – Andere Richtwerte für Kesselwasser und Kesselspeisewasser

Dampfkessel 1-22bar (Angaben eines Kesselherstellers)

	Kesselspeisewasser	Kesselwasser
pH-Wert	> 9	10,5-12
$K_{S8,2}$ (p-Wert)	> 0,5 mmol/l	1-12 mmol/l
Leitfähigkeit	< 500 μ S/cm	30-7500 μ S/cm
Summe Erdalkalien (Gesamthärte)	< 0,01 mmol/l < 0,05 °dH	< 0,01 mmol/l < 0,05 °dH
Sauerstoff	< 0,02 mg/l	
Hydrazin*	0,5-1 mg/l	
Natriumsulfit (Na ₂ SO ₃)*	20-30 mg/l	20-30 mg/l
Cl-	< 100 mg/l < 50 mg/l	< 150 mg/l
Eisen	< 0,05 mg/l	
Kupfer	< 0,01 mg/l	
Kohlensäure	< 25 mg/l	
Kieselsäure SiO ₂	-	< 150 mg/l
Öl, Fett	< 1 mg/l	
Phosphat (PO ₄)	-	10-20 mg/l
KMnO ₄ -Verbrauch Oxidierbarkeit Mn VII-II	< 10 mg/l	< 150 mg/l

*bei Einsatz von Sauerstoffbindemitteln

Dampfkessel 1-22bar, VdTÜV Essen, Merkblatt 1453

	Kesselspeisewasser	Kesselwasser
pH-Wert	> 9	10,5-12
$K_{S8,2}$ (p-Wert)	-	1-12 mmol/l
Leitfähigkeit	-	30-7500 μ S/cm
Summe Erdalkalien (Gesamthärte)	< 0,01 mmol/l < 0,056 °dH	-
Sauerstoff	< 0,02 mg/l	-
Eisen	< 0,03 mg/l	-
Kupfer	< 0,005 mg/l	-
Kohlensäure	< 25 mg/l	-
Kieselsäure SiO ₂	< 0,02 mg/l	< 150 mg/l
Öl, Fett	< 1 mg/l	-
KMnO ₄ -Verbrauch Oxidierbarkeit Mn VII-II	< 10 mg/l	< 150 mg/l
Phosphat PO ₄	-	10-20 mg/l

Dampfkessel 22-68bar, VdTÜV Essen, Merkblatt 1453

	Kesselspeisewasser	Kesselwasser 22-44 bar	Kesselwasser 44-68 bar (salzfreie Betriebsweise)
pH-Wert	> 9	10,5-12	9,5-10,5
$K_{S8,2}$ (p-Wert)	-	0,5-6 mmol/l	0,1-1 mmol/l
Leitfähigkeit	-	< 5000 μ S/cm	< 150 μ S/cm
Summe Erdalkalien (Gesamthärte)	< 0,01 mmol/l < 0,056 °dH	< 0,01 mmol/l < 0,05 °dH	< 0,01 mmol/l < 0,05 °dH
Sauerstoff	< 0,02 mg/l	-	-
Eisen	< 0,03 mg/l	-	-
Kupfer	< 0,005 mg/l	-	-
Kohlensäure	< 25 mg/l	-	-
Kieselsäure SiO ₂	-	Abhängig vom Druck	< 10 mg/l
Öl, Fett	< 1 mg/l	-	-
KMnO ₄ -Verbrauch Oxidierbarkeit Mn VII-II	< 10 mg/l	< 150 mg/l	-
Phosphat PO ₄	-	5-15 mg/l	< 6 mg/l

Anhang 4 – Speisewasser nach DIN, VDI

Speisewasser für Dampfkessel, DIN EN 12953-10 (2003), Tabelle 5-1

	0,5-20 bar	> 20 bar
pH-Wert	> 9,2	
Leitfähigkeit	Tabelle 5-2	Tabelle 5-2
Gesamthärte	< 0,01 mmol/l	
Sauerstoff	< 0,05 mg/l	< 0,02 mg/l
Eisen	< 0,3 mg/l	< 0,1 mg/l
Kupfer	< 0,05 mg/l	< 0,03 mg/l
Kieselsäure SiO ₂	Nur Anhaltswerte	
Öl, Fett	< 1 mg/l	

Richtwerte für Kondensat

pH-Wert	> 8
KS _{8,2} (p-Wert)	-
Leitfähigkeit*	< 30 µS/cm
Gesamthärte	< 0,1 °dH
Kupfer	< 0,1 mg/l

*Beim Einsatz dampfflüchtiger Behandlungsprodukte, kann der Leitwert höher liegen.

Richtwerte für Füll- und Ergänzungswasser von Heizungsanlagen gemäß VDI 2035 (2005)

Gesamtheizleistung [kW]	Summe Erdalkalien [mol/m ³]	Gesamthärte [°dH]
≤ 50	keine Anforderung	keine Anforderung
> 50 bis ≤ 200	≤ 2,0	≤ 11,2
> 200 bis ≤ 600	≤ 1,5	≤ 18,4
> 600	< 0,02	< 0,11

Ebenfalls unkritisch, trotz Überschreiten der Richtwerte:

Säurekapazität $K_{S4,3}$ [mol/m³] / Summe Erdalkalien [mol/m³] ≤ 1,5

und / oder

Karbonathärte [°dH] / Gesamthärte [°dH] ≤ 0,75

Bei Heizungsanlagen mit einem spezifischen Anlagenvolumen von > 50 l/kW ist auf ≤ 0,02 mol/m³ Erdalkalien zu enthärten.

Reindampfqualität beim Betrieb von Großsterilisatoren im Gesundheitswesen (DIN 58946/6, 2002)

Speisewasserqualität	Siehe EN 285
SiO ₂	< 10 mg/l
Leitfähigkeit Speisewasser	5 µS/cm
Leitfähigkeit Kesselwasser	< 100 µS/cm

Dampferzeuger für Reindampf gemäß EN 285, Empfehlungen

	Kesselspeisewasser	Empfehlung Kesselwasser (nicht in EN 285)
pH-Wert	5...7,5	6...9
Leitfähigkeit	< 5 µS/cm	< 100 µS/cm (... < 500 µS/cm)
Summe Erdalkalien (Gesamthärte)	< 0,02 mmol/l < 0,1 °dH	
Chloride	< 2 mg/l	< 100 mg/l < 50mg/l
Eisen	< 0,2 mg/l	
Phosphate	< 0,5 mg/l	
Eisen	< 0,2 mg/l	
Cadmium	< 0,005 mg/l	
Blei	< 0,05 mg/l	
SiO ₂	< 1 mg/l	

Anhang 6 – Trinkwasserverordnung Trinkw 2001

Trinkwasser für den menschlichen Gebrauch oder für Lebensmittelbetrieb darf keine Gesundheitsschädigung hervorrufen z. B. durch Krankheitserreger oder chemische Inhaltsstoffe.

Auswahl der Grenzwerte und Indikatorparameter

Acrylamid	< 0,0001 mg/l
Aluminium	< 0,2 mg/l
Antimon	< 0,005 mg/l
Arsen	< 0,01 mg/l
Benzol	< 0,001 mg/l
Biozide, Pflanzenschutzmittel	< 0,0001 mg/l
Blei	< 0,01 mg/l
Bor	< 1 mg/l
Cadmium	< 0,003 mg/l
Chrom	< 0,05 mg/l
Chloride	< 250 mg/l
Eisen	< 0,2 mg/l
Fluorid	< 1,5 mg/l
Kupfer	< 0,2 mg/l
Leitfähigkeit	< 1500 µS/cm
Mangan	< 0,05 mg/l
Natrium	< 200 mg/l (500 mg/l)
Nickel	< 0,02 mg/l
Nickel	< 0,02 mg/l
Nitrat	< 50 mg/l
Nitrit	< 0,5 mg/l
pH-Wert	6,5...9,5
Quecksilber	< 0,001 mg/l
Selen	< 0,01 mg/l
Sulfat	< 240 mg/l

Hydrazin darf nur in Wasserkreisläufen ohne direkte Trinkwassererwärmung verwendet werden.

Enthärtung von Trinkwasser: nicht mehr weniger als 1,5 mol/m³ Kalziumgehalt.

Härtestabilisierung: ausschließlich mit den nach Trinkwasserverordnung zugelassenen Polyphosphaten.

§11 Trinkwasser-Verordnung: Die Zulassung von Wasseraufbereitungsstoffen erfolgt in Deutschland durch Veröffentlichung durch das Bundesministerium für Gesundheit BMG. In der durch das Umweltbundesamt UBA geführten Liste der Stoffe sind die Reinheitsanforderungen, die oberen und unteren Grenzwerte und der Verwendungszweck definiert. Wasser, Dampf und andere Stoffe, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen oder vom Menschen konsumiert oder aufgenommen, werden müssen den Anforderungen der Trinkwasserverordnung entsprechen.

Anhang 7 – Pharmazeutische Wasser nach Pharmacopoeia Ph Eur

	Reinstwasser (purified water)	Hochreines Wasser (highly purified water)	WFI (water for injection)
Leitfähigkeit (bei 20 °C)	< 4,3 µS/cm (1,3)*	< 1,1 µS/cm	< 1,1 µS/cm (1,3)*
TOC (Total Organic Carbon)	< 500 µg/l C	< 500 µg/l C	< 500 µg/l
Nitrate	< 0,2 ppm	< 0,2 ppm	< 0,2 ppm
Schwermetalle	< 0,1 ppm	< 0,1 ppm	< 0,1 ppm

*nach USP Standard

DGRI, Europäische Druckgeräterichtlinie

DIN EN 806; Trinkwasserinstallation

DIN 1988; Technische Regeln Trinkwasser-Installation (TRWI)

DIN 2000 und 2001; Leitsätze für die Trinkwasserversorgung

DIN 4753; Trinkwassererwärmungsanlagen

DIN EN ISO 8044 (früher DIN 50900); Korrosion von Metallen und Legierungen

DIN EN 12828; Warmwasser-Heizungsanlagen

DIN EN 12953-10 Großwasserraumkessel; Anforderung an Kessel- und Speisewasserqualität

DIN EN 12952-12; Wasserrohrkessel, Anforderung an Kessel- und Speisewasserqualität

DIN 19633; Ionenaustauscher zur Wasseraufbereitung

DIN 19636; Enthärtungsanlagen in der Trinkwasserinstallation

DIN 38402-38415; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung

DIN 50930-6; Wasseranalyse

DIN 58946; Dampfsterilisatoren

DVGW Arbeitsblatt W204; Aufbereitungsstoffe in der Trinkwasserversorgung

DVGW Arbeitsblatt W214; Entsäuerung von Wasser

DVGW Arbeitsblatt W223; Enteisung, Entmanganung

DVGW Arbeitsblatt W235; Enthärtung

EG-Richtlinie 98/83/EG, Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch

TRGS 608, Ersatzstoffe für Hydrazin

Trinkw 2001, Trinkwasserverordnung (Deutschland und Österreich)

TRBS, Technische Regeln zur Betriebssicherheit

VDI 2035 Blatt 1 „Vermeidung von Schäden in Warmwasser-Heizungsanlagen – Steinbildung in Trinkwasser-erwärmungs- und Warmwasser-Heizungsanlagen“

VDI 2035 Blatt 2 „Vermeidung von Schäden in Warmwasser-Heizungsanlagen – Wasserseitige Korrosion“

VDI 2035 Blatt 3 „Vermeidung von Schäden in Warmwasser-Heizungsanlagen – Abgasseitige Korrosion“

VdTÜV-/AGFW-Merkblatt (TCh 1466/FW510), Anforderungen an das Kesselwasser von Industrie und Fernwärme-heizungsanlagen VdTÜV-Richtlinien für Kesselwasser, Speisewasser und Dampf

Die EN 12952 und 12953 sind auch in der Schweiz und in Österreich in das gültige Regelwerk aufgenommen.

Anhang 9 – Ausgewählte Begriffserläuterungen

Destilliertes Wasser	0,5...5 µS/cm
Ergänzungswasser	Nachfüllung der Heizung nach der Erstbefüllung
Füllwasser	Erstbefüllung einer Heizungsanlage
Härte, Wasserhärte	Karbonatverbindungen vor allem von Kalzium und Magnesium
Kesselchemikalien	Zusatzstoffe ins Kesselspeisewasser zur Sauerstoffbindung (Korrosionsverhinderung), pH-Wert-Einstellung, Härtestabilisierung, Ausflockung von Inhaltsstoffen
Kesselspeisewasser	Wasser aus dem Entgaser oder Vorratsbehälter; meist eine Mischung aus Rücklaufkondensat und Zusatzwasser
Kesselwasser	Wasser im Kessel
Kesselwasser bei salzfreiem Betrieb	< 20 µS/cm
Kesselwasser bei salzhaltigem Betrieb	< 10 µS/cm
Kondensat aus Dampfanlagen	10-500 µS/cm
Reinstwasser	0,055 µS/cm
Rohwasser	Wasser aus dem Wassernetz
Salzfreies Kesselspeisewasser	0,1 µS/cm
Steinbildung (DIN 2035)	im wesentlichen Kalziumkarbonat
Trinkwasser	Wasser für menschlichen Verzehr bzw. für Lebensmittel; Qualitätsanforderung nach Trinkwasserverordnung
Wasser für analytische Zwecke	0,1 µS/cm
Zusatzwasser	Wasser aus der Wasseraufbereitung zum Ersetzen von Dampf- und Kondensatverlusten bei einer Dampfanlage bzw. Wasserverlusten bei einer Heizungsanlage

Vorbemerkung: In der Literatur werden viele Vorgänge und Zusammenhänge in schwer verständlicher Form beschrieben. Wir haben versucht, das in diesem Skript zu vereinheitlichen und deswegen auf eigene Darstellungen und Erklärungen zurückgegriffen. Die folgende Literaturliste enthält Titel und Hinweise, die wir für besonders sinnvoll halten. Lassen Sie sich trotzdem nicht durch zuviel Fachchinesisch und unterschiedliche Sichtweisen irritieren.

Bargel, Schulze, Werkstoffkunde, Verlag Schroedel

Chemie + Wasser Lobeck GmbH, Groß-Umstadt

DIN-Normen, Beuth Verlag

Dubbel, Taschenbuch für Ingenieure, Springer-Verlag

DVGW-Richtlinien, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfachs

Hans Rudolf Christen, Chemie, Verlag Sauerländer, Diesterweg, Salle

Henkel Beiz und Elektropolier-technik, Waidhofen/Austria

Holleman, Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Verlag de Gruyter

Spirax Sarco, The Steam and Condensate Loop

Spirax Sarco, Grundlagen der Dampf- und Kondensattechnik

Taschenbuch der Chemie, Verlag Harri Deutsch

VDI-Richtlinien, Verein deutscher Ingenieure

WET Gesellschaft für Wasser- und Energietechnik GmbH, Detmold

Suchwortverzeichnis

A

Absalzung	60
Abschlammrate	46, 47
Abschlammung	63
Acidität	20
Aktivkohlefilter	49
Alkalimetalle	18
Alkalische Fahrweise	59
Alkalisierung	57
Alkalisierungsmittel	53
Aluminium	40
Aluminiumsulfat	64
Amine	64
Ammoniak	20, 54, 57, 66
Ammonium	16
Ammoniumascorbat	66
Ammoniumhydrogenkarbonat	57, 66
Ammoniumsulfat	66
Anion	15
Anionen	19
Anionenaustauscher	48
Anionen-Kationen-Austauscher	48
Anodenreaktion	40
Anorganische Säuren	21
Antischaummittel	53
Ascorbate	66
Ascorbinsäure	66
Ätznatron	67, 68

B

Basenaustauscher	46
Begriffserläuterungen	74
Beläge	41
Berylliumgruppe	18
bleibende Härte	17
Brüden	50
Bunsen-Absorptionskoeffizient	25
Butanon	66
Butanonoxim	54, 66

C

Calcit	16, 66
Calciumcarbonat	16, 66
Carbohydrazid	66
Chemische Wasseraufbereitung	52
Chloride	19, 58
Chloridhaltige Beläge	42
Chlorung	49
Chromoxid	33, 34, 35

D

Dampfflüchtig	53
Dampfflüchtige Kesselchemikalien	21

Dampfkessel	31
Dampfkesselausrüstung	59
Dampftrockner	64
DEHA	54, 66
Deionisierung	47
Destilliertes Wasser	13
DGRI	73
dH	16
Diaminoharnstoff	66
Diaphragma	9
Diethylhydroxylamin	66
DIN	73
Dispergatoren	53
Dispergiermittel	57
Dissoziation	8, 29
Durchlaufkessel	59
DVGW	73

E

Edelstahl	21
EG-Richtlinie 98/83/EG	73
Eindickungszahl	60
Eisen	5, 15
Eisenkarbonat	15, 21, 42
Eisenoxid	15, 26
Eisenphosphat	15
Eisenphosphate	66
Eisenspat	42
elektrochemischen Elementes	39
Elektrodeionisation	49
EN 285	71
Enteisung	48
Entgasertypen	50
Enthärtung	46
Entkarbonisierung	46, 49
Entmanganung	49
Entsalzung	47
Erdalkalien	18
Erdalkali-Ionen	18
Erdalkalimetalle	18

F

Fahrweise	59
Faustformel	13, 23, 60
Fegedampf	50
Feststoffgehalt	5
Filmbildner	53
Füllstand	63

G

Gase	27
Gasspeicher	25
Gemische	58

Gesamthärte	17
Gips	17
Glaselektroden	9
Gleichgewicht	5
Großraumwasserkessel	61
H	
Härtebereich	16
Härtebindung	53, 56
Härtestabilisatoren	52, 53
Härtestabilisierung	56
Henry'sche Gesetz	25
Hydrazin	54, 55, 56, 67
Hydrochinon	67
Hydrogenkarbonate	16, 17
Hydrogenkarbonat	16, 67
Hydrogenkarbonatkonzentration	22
Hydroxidion	8, 9
I	
Inhibitoren	52
Innere Wasseraufbereitung	54
Ionen	15
Ionenaustauscher	46
Ionenspender	16
ISFET	9
K	
Kalilauge	67
Kalium	18
Kaliumkarbonat	67
Kaliumnitrat	15
Kalk	3, 5, 7, 16, 17, 18, 28, 29, 30, 31, 41, 43, 46, 54, 66
Kalkausfall	28, 31, 41, 43, 46
Kalksättigung	18
Kalkstein	17
Kalzium	15
Kalziumhydrogenkarbonat	17, 23, 49, 66, 67
Kalziumkarbonat	16, 17
Kalziumsulfat	67
Karbonat	16
Karbonatspaltung	31, 32, 53
Karbonatsystem	28
Karbonatzerfall	24
Kathode	38, 39
Kation	15
Kationen	15, 19
Kesselchemikalien	21, 22, 41, 53, 56, 59, 74
Kesselspeisewasser	14, 32, 45, 51, 54, 61, 69, 70, 71
Kesselstein	41
Kesselwasser	10, 12, 13, 23, 60, 69, 71, 73, 74
Kieselsäure	24, 67
Kieselsäuren	58
Kochsalz	12, 15, 18
Kohlendioxid	27
Kohlensäure	5, 7, 9, 10, 12, 67
Kohlensäuregehalt	16
Kohlensäurekreislauf	27, 28
Kombinierte Fahrweise	59
Kondensat	10, 12, 13, 14, 21, 23, 30, 43, 44
Konzentration	12
Korrekturfaktor	14
Korrosion	33
Korrosionseinflüsse	40
Korrosionsmechanismus	38
Kuenen'sche Absorptionskoeffizient	25
Kupfer	5, 39, 40
L	
Lauge	9
Laugen	20
Laugenversprödung	20
Lebensmitteleinsatz	54
Leitfähigkeit	5, 11
Leitfähigkeitsregler	61
Literaturhinweise	75
Lochfraßkorrosion	34
Löslichkeitskoeffizient λ	25
Lösungsmittel	15
M	
Magnesium	16
Magnesiumkarbonat	16, 17, 66
Magnesiumhydrogenkarbonat	66
Magnesiumsulfat	66
Massenströme	45
Meerwasser	18, 19
MEK	54, 66
MEKO	66
Methylethylketon	54
Methylethylketoxim	66, 67
Methylorange	23
Mischbettfilter	48
Morpholin	66
Morphpolin	54
m-Wert	22
N	
NaCl	18, 19
Nanofiltration	48
NaOH	
Natrium	18, 24
Natriumascorbat	55
Natriumbikarbonat	67, 68
Natriumkarbonat	67
Natriumdithionit	67
Natriumhydroxid	67
Natriumphosphat	21, 55, 57, 67
Natriumsulfat	67
Natriumsulfit	54, 55, 67, 68, 69
Natron	67, 68

Suchwortverzeichnis

Natronlauge	24	Säurenstärke	20
Neutrale Fahrweise	59	Schlamm Bildung	32, 55, 57
Neutralisation	57	Schlämme	15, 31, 43, 45, 63
Nicht dampfflüchtig	55	Schmutzfänger	64
Nichtkarbonathärte	17	Schwefelsäure	16, 20
Nitrate	19	Schwefelwasserstoff	8
Normen und Vorschriften	73	Seekreide	17
O		Silikate	48, 65
Ostwald'sche Löslichkeit	25	Soda	67, 68
Ozonierung	49	Sodaspaltung	18-21, 30-32, 46, 53, 57, 59, 61, 67, 68
P		Spannungsrissskorrosion	20, 23, 35, 59, 61
Passivierung	33	Speisewasser	10, 12, 13, 14, 18, 21, 23, 24, 26, 30, 32, 34, 44, 45, 46, 47, 48, 50, 51, 52, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 69, 70, 71, 73, 74
pH	5	Sprüh-Umlauf-Entgaser	51
Pharmacopoeia	72	Standardpotential	39
Pharmazeutische Wasser	72	Steinbildung	42
Phenolphthalein	22	Sulfate	15, 19
Phosphat	56	Sulfit	68
Phosphate	68	T	
Phosphonate	56	Tanine	56
pH-Wert	9	Tannin	68
pH-Wertmessung	14	Teilentsalzung	47
Polyaluminiumchlorid	68	temperaturkompensiert	15
Polyamine	56	temporäre Härte	17
Polycarboxylate	57	Thermische Wasseraufbereitung	50
Polykarbonsäure	57	TOC	64
Polymere	55	TRBS	73
Polyphosphate	55	TRGS 608	73
Probenahme	14	Trinatriumphosphat	55, 56, 57, 59, 67, 68
Probeentnahmekühler	64	Trinkwasserverordnung Trinkw 2001	72, 73
p-Wert	22	U	
R		Ultrafiltration	48
Reindampferzeuger	12, 21, 51, 54, 57, 58, 71	Umkehrosiose	47
Reindampfqualität	71	UV-Anlagen	49
Rieselentgaser	50	V	
Rieselfilter	46	VDI 2035	70, 73
Rost	40	VdTÜV	69, 73
Rostablagerungen	35	Vollentsalzung	47
Rouging	35	Vollentsalzungsanlage	48
Rücklaufkondensat	45	vorrübergehende Härte	17
S		Vorschriften und Normen	73
Salpetersäure	16	W	
salzarmes Speisewasser	10, 13, 14, 18, 24, 26, 30, 57, 59	Wärmeübergang	41
Salze	15	Wasseranalyse	65
salzfreies Speisewasser	13, 53, 59, 61, 69, 74	Wasseraufbereitung	43
Salzgehalt	60	Wasserdampfdruck	7
salzhaltiges Speisewasser	13, 26, 30, 61, 59, 74	Wasserhärte	5, 16
Salzsäure	20	Wasserrohrkesseln	61
Sättigung	26	Wasserstein	29, 32, 41
Sauerstoff	5, 26	Z	
Sauerstoffbindemittel	55	Zucker	6
Säure	12	Zusatzwasser	45
Säurekapazität	22		
Säuren	20		

Spirax Sarco GmbH
Reichenaustraße 210
D – 78467 Konstanz
T +49 (0)7531 5806-0
F +49 (0)7531 5806-22
E Vertrieb@de.spiraxsarco.com

Spirax Sarco GmbH, Nl. Österreich
Dückerstraße 7/2/8
A – 1220 Wien
T +43 (0)1 69964-11
F +43 (0)1 69964-14
E Vertrieb@at.spiraxsarco.com

Spirax Sarco AG
Gustav-Maurer-Strasse 9
CH – 8702 Zollikon
T +41 (0) 44 39680-00
F +41 (0) 44 39680-10
E Info@ch.SpiraxSarco.com

spirax
sarco