

## Wasserverluste und Wasserbehandlung in Kühlkreisläufen

In praktisch allen Industriezweigen steigt der Kühlwasserbedarf laufend an. Ein begrenztes Frischwasserangebot sowie steigende Kosten für Frisch- und Abwasser zwingen zu einer Wiederverwendung des Kühlwassers, also zu einer Kreislaufführung.

Die Durchgänge in Kühlstellen neuer Maschinen werden mit immer kleineren Durchmessern ausgeführt. Neu installierte Wärmetauscher werden vielfach nur mit geringen Reserven ausgelegt. Durch stärkere Auslastung bestehender Anlagen kommt es ebenfalls zu einer Erhöhung der Wärmeübergänge. Hierdurch werden immer höhere Anforderungen an das Kühlwasser gestellt, um zuverlässig Ablagerungen, Korrosionen und Schlamm- und Schmutzbildung zu verhindern und damit Produktionsausfälle, Minderleistungen und Störungen zu vermeiden.

### 1. Prinzip der Rückkühlung

Bei fast allen Kühlwasserkreisläufen wird die in den Kühlstellen aufgenommene Wärme mit Hilfe von Verdunstungskühlern abgeführt. Hierzu wird das zu kühlende Wasser gleichmäßig auf den Einbau des Kühlturms verteilt und im Gegenstrom zum Wasser die ca. 800-fache Luftmenge gefördert. Die Luft sättigt sich dabei mit Feuchtigkeit, ein kleiner Teil des umlaufenden Wassers verdunstet also. Hierdurch wird dem Wasser Verdampfungswärme entzogen und es kühlt ab. Hierauf beruht im wesentlichen der Kühleffekt bei einem Verdunstungskühler und nicht in dem direkten Wärmeübergang an die kältere Luft.

### 2. Wasserverluste und Eindickung

Die in jedem Kühlwasserkreislauf auftretenden Wasserverluste werden hervorgerufen durch:

- Verdunsten von Kühlwasser
- Spritzwasserverluste
- Absalzen zur Einhaltung bestimmter Grenzwerte im Kreislaufwasser

#### Verdunstungsverlust

Der Verdunstungsverlust  $Q_v$  ist zu der Kühlleistung des Kühlturms proportional. Die Kühlleistung hängt von der umlaufenden Kreislaufwassermenge und der Warm- und Kaltwassertemperatur ab.

Der Verdunstungsverlust kann mit nachstehender Faustformel berechnet werden:

$$\text{Verdunstungsverlust } Q_v = \frac{\text{Kühlleistung}}{600}$$

Wird dabei die Kühlleistung in kcal/h eingesetzt, so erhält man den Verdunstungsverlust in l/h.

#### Spritzwasserverlust

Der Spritzwasserverlust eines Kühlturms kann im allgemeinen vernachlässigt werden. Bei guter Konstruktion beträgt der Spritzwasserverlust nur ca. 0,1 - 0,2% der umlaufenden Wassermenge.

## Eindickungszahl

Durch den Verdunstungsverlust wird dem Kühlkreislauf chemisch reines Wasser entzogen. Die gelösten Salze (also auch die Härtebildner) und die durch die intensive Belüftung eventuell eingetragenen Schmutzstoffe bleiben im Kreislauf zurück. Durch Nachspeisen von frischem Wasser zum Ausgleich der Verluste werden zudem zusätzliche Salze und auch Härtebildner in den Kreislauf eingetragen. Die Konzentration des Kreislaufwassers steigt also an. Diesen Vorgang bezeichnet man als "Eindickung". Bei Erreichen bestimmter Maximalwerte im Kreislaufwasser müssen dann durch die Absalzung (Ablauf von Kühlwasser in den Abwasserkanal) soviel Salze und Härtebildner entfernt werden, wie durch das Zusatzwasser in den Kreislauf neu eingetragen werden.

Die Eindickung gibt also den Anstieg des Salzgehaltes im Kühlkreislaufwasser an. Als Eindickungszahl EZ bezeichnet man den Quotienten des Gesamtsalzgehaltes von Kreislaufwasser und Zusatzwasser.

Zur Ermittlung der Eindickungszahl EZ werden die Chloridgehalte des Kreislauf- und Zusatzwassers verwendet, da sie sich im Kreislaufwasser praktisch nicht verändern und außerdem leicht zu bestimmen sind.

$$\text{Eindickungszahl EZ} = \frac{\text{Chloridgehalt im Kühlwasser} \quad \text{mg/l}}{\text{Chloridgehalt im Zusatzwasser} \quad \text{mg/l}}$$

## Zusatzwasser

Die Zusatzwassermenge  $Q_Z$  wird nach der folgenden Formel aus dem Verdunstungsverlust  $Q_V$  und der Eindickungszahl EZ errechnet:

$$\text{Zusatzwasser } Q_Z = Q_V \times \frac{\text{EZ}}{\text{EZ} - 1}$$

## Absalzverlust

Die Absalzmenge  $Q_A$  (Absalzverlust) ist die Differenz der Zusatzwassermenge  $Q_Z$  und des Verdunstungsverlustes  $Q_V$ .

$$\text{Absalzung } Q_A = Q_Z - Q_V$$

Die Absalzmenge kann auch aus dem Verdunstungsverlust  $Q_V$  und der Eindickungszahl EZ nach folgender Formel errechnet werden:

$$\text{Absalzung } Q_A = Q_V \times \frac{1}{\text{EZ} - 1}$$

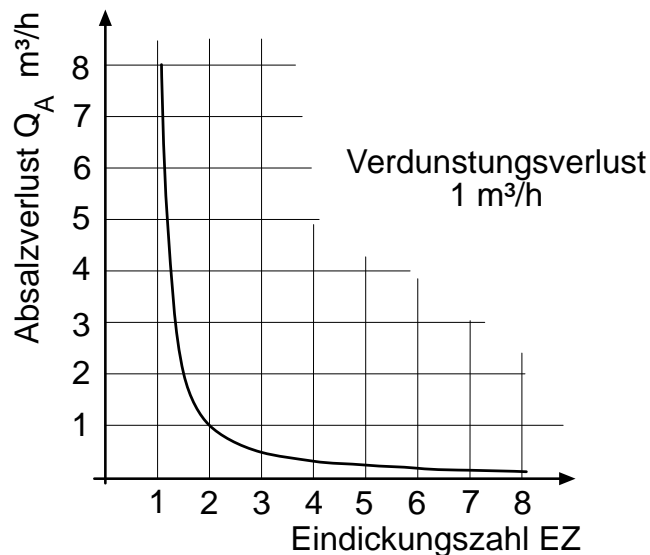
### 3. Wassereinsparung durch höhere Eindickung

Aus den Formeln geht hervor, daß der Absalzverlust  $Q_A$  und damit die Zusatzwassermenge  $Q_Z$  bei gegebenem Verdunstungsverlust  $Q_V$  wesentlich von der Eindickungszahl EZ abhängen. Bei höherer Eindickungszahl sinkt der Absalzverlust und damit auch die nötige Zusatzwassermenge. Dieser Zusammenhang ist in der untenstehenden Tabelle für einen Verdunstungsverlust von  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  deutlich gemacht.

Verdunstungsverlust =  $1 \text{ m}^3/\text{h}$

| Eindickung<br>EZ | Absalzverlust<br>$\text{m}^3/\text{h}$ | Zusatzwasser<br>$\text{m}^3/\text{h}$ |
|------------------|--|---------------------------------------|
| 1,2              | 5,0                                    | 6,0                                   |
| 1,5              | 2,0                                    | 3,0                                   |
| 2,0              | 1,0                                    | 2,0                                   |
| 3,0              | 0,5                                    | 1,5                                   |
| 4,0              | 0,33                                   | 1,33                                  |
| 5,0              | 0,25                                   | 1,25                                  |
| 6,0              | 0,20                                   | 1,20                                  |
| 7,0              | 0,17                                   | 1,17                                  |

Die Tabelle zeigt, daß die Absalzverluste bei Eindickungszahlen  $EZ < 2$  sehr stark ansteigen. Andererseits sieht man aber auch, daß höhere Eindickungszahlen nur noch mit sehr geringen Wassereinsparungen verbunden sind. Dieser Zusammenhang wird noch deutlicher, wenn die Absalzverluste in Abhängigkeit von den Eindickungszahlen in ein Diagramm übertragen werden.



Nun kann aber die Eindickungszahl nicht willkürlich festgelegt werden. Im Kühlwasser dürfen bestimmte Grenzkonzentrationen nicht überschritten werden, da es sonst zu Kalkablagerungen, Inkrustationen und Korrosionen kommt. Zudem steigt bei höheren Eindickungszahlen und somit längeren Verweilzeiten des Wassers im Kreislauf die Gefahr des mikrobiologischen Befalls sehr stark an. Man sollte daher im Normalfall eine Eindickungszahl von 2 - 4 anstreben, um einerseits die Wasserverluste durch Absalzung gering zu halten und um andererseits keine Probleme durch zu hohe Salzgehalte und durch Verschmutzungen zu bekommen.

#### 4. Zulässige Grenzwerte im Kühlwasser

Im vorherigen Absatz wurde schon daraufhingewiesen, dass bestimmte Höchstkonzentrationen im Kühlwasser nicht überschritten werden dürfen. Diese Grenzwerte werden vor allem von der durchgeführten Wasserbehandlung bestimmt. Zudem müssen bestimmte Faktoren des Kühlkreislaufes, z.B. maximale Wassertemperatur, maximal auftretende Wandtemperatur, Werkstoffe und Strömungsverhältnisse in den Kühlstellen, beachtet werden. Bei entsprechender Konditionierung des Kühlwassers durch Zugabe geeigneter Chemikalien zur Stabilisierung der Härte und zur Verhinderung von Korrosionen (z.B. AV-Dosierlösungen H30-N, HK 150) sollen folgende Höchstkonzentrationen nicht überschritten werden:

|                  |     |   |                          |
|------------------|-----|---|--------------------------|
| Karbonathärte    | 18  | - | 20°d KH                  |
| Gesamthärte      | 60  | - | 80°d GH                  |
| Chloride         | 200 | - | 1000 mg/l Cl             |
| Sulfate          | 450 | - | 600 mg/l SO <sub>4</sub> |
| Gesamtsalzgehalt |     |   | 3000 mg/l                |

Wenn in Ausnahmefällen ein Teil der Karbonathärte als Magnesium-Verbindung vorliegt, können auch Werte bis 30°d KH erreicht werden.

Die vorstehenden Werte müssen gemeinsam betrachtet werden. Der Wert, der im Kühlkreislaufwasser zuerst die Höchstkonzentration erreicht hat, bestimmt die zulässige Eindickungszahl und damit die Höhe der Absalzverluste.

Ohne die Zugabe von stabilisierenden Chemikalien fällt die Karbonathärte im Kühlkreislaufwasser bereits bei Werten von ca. 6°d KH aus. Dieser Wert wird jedoch schon in den meisten Fällen vom Zusatzwasser überschritten, so daß eine Eindickung ohne die Zugabe von Konditionierungsmitteln oder ohne entsprechende Wasseraufbereitung nicht möglich wäre.

Man kann davon ausgehen, daß nur ca. 10 - 20% der verfügbaren Wässer (es handelt sich dann meist um Talsperrenwässer) eine Karbonathärte von unter 5°d KH besitzen, die also ohne Konditionierungsmittel geringfügig eingedickt werden können, ohne daß es zu Kalkablagerungen kommen wird. Solche weichen Wässer sind aber aggressiv, so daß korrosionsverhindernde Maßnahmen durch Zugabe von geeigneten Chemikalien und durch Einsatz beständiger Werkstoffe ergriffen werden müssen.

Beim Einsatz hochlegierter Stähle, den sogenannten Edelstählen (z.B. Werkstoff Nr. 1.4541, 1.4571) muß die Anfälligkeit gegen Chloride besonders berücksichtigt werden. Diese Werkstoffe sollten nur bei Chloridgehalten bis maximal 200 mg/l eingesetzt werden, da sonst Spannungsrißkorrosion (interkristalline Korrosion) auftreten kann. Hierbei reißt das Material entlang den Korngrenzen auf, ohne das es zur Bildung von Korrosionsprodukten kommt.

Die Spannungsrißkorrosion kann durch Korrosionsinhibitoren nicht beeinflusst werden. Abhilfe kann bei hohen Chloridgehalten nur eine Verringerung der Chloride im Zusatzwasser durch eine entsprechende Aufbereitungsanlage (Entsalzung) und eine Steuerung der Eindickungszahl bringen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß durch Zugabe von Konditionierungsmitteln, durch geeignete Aufbereitungsverfahren für das Zusatzwasser und durch Begrenzung der Eindickungszahl dafür gesorgt werden muß, daß die vorstehend aufgeführten Grenzwerte im Kühlwasser nicht überschritten werden.

Nachstehend werden die einzelnen in Betracht kommenden Verfahren kurz behandelt.

## 5. Verfahren zur Wasserbehandlung

### Dosierung

Zur Verhinderung von Kalkablagerungen, Korrosionen und Inkrustationen stehen verschiedene Konditionierungsmittel zur Verfügung. Diese Mittel sollen mengenabhängig gesteuert zum Zusatzwasser dosiert werden.

Mit den früher viel verwendeten anorganischen Polyphosphaten kann die Karbonathärte im Kühlkreislaufwasser bis ca. 10°d KH stabilisiert werden. Nachteilig ist jedoch die geringe Hydrolysenbeständigkeit der Polyphosphate. Durch Hydrolyse zu Orthophosphat gehen die härtestabilisierenden Eigenschaften verloren, und es kann zusätzlich zur Bildung von Kalziumphosphatschlamm kommen. Die Hydrolyse zu Orthophosphat tritt verstärkt bei steigenden Temperaturen, höherer Alkalität des Kühlwassers und bei längeren Verweilzeiten ein. Der Einsatz der anorganischen Polyphosphate kann daher heute nur noch in Einzelfällen empfohlen werden, z.B. bei Durchlaufkühlungen oder bei nur niedrig eingedickten Kühlkreisläufen mit geringem Wasserinhalt und kurzen Verweilzeiten.

Die AV-Dosierlösungen der H-Typen (z.B. H30-N, HK 150) sind auf der Basis von anorganischen Phosphorverbindungen, den Phosphonaten, aufgebaut. Diese Stoffe können als die zur Zeit wirkungsvollsten Stabilisierungsmittel angesehen werden. Sie sind praktisch hydrolysenstabil und zerfallen nicht zu Orthophosphat. Die Stabilisierungswirkung bleibt bis zu Karbonathärten von 20°d KH und auch bei Wassertemperaturen über 80°C voll erhalten.

Die AV-Dosiermittel sind flüssig und können daher leicht dosiert werden. Mit der AV-Dosierung MDW ist eine Förderung direkt aus dem Transportkanister möglich.

Die auf Phosphonat-Basis hergestellten AV-Dosiermittel besitzen z.T. pH-Werte im neutralen Bereich. Bei der Handhabung brauchen daher keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden. Die Produkte sind ungiftig und beeinflussen nicht die Biologie des Vorfluters.

Die AV-Dosiermittel auf Phosphonatbasis können unabhängig vom pH-Wert des Kühlwassers eingesetzt werden. Eine pH-Korrektur durch Säurezugabe ist damit nicht erforderlich.

Als wesentliche Ergänzung enthalten die meisten AV-Dosiermittel neben den Phosphonaten ein Dispergiermittel. Das Dispergiermittel hält eingetragene Schmutzteilchen in Schwebelage und verhindert deren Ablagerung an Stellen mit geringerer Strömungsgeschwindigkeit. Durch Schmutzablagerungen können sich Belüftungselemente bilden und hierdurch erhebliche Korrosionen auftreten. Durch das Dispergiermittel können zudem die an überhitzten Stellen evtl. ausfallenden Karbonate daran gehindert werden, feste Kalkablagerungen zu bilden. Bestehende Kalkablagerungen werden oft abgebaut.

Die Phosphonate zeigen bereits bei geringen Einsatzmengen ausgezeichnete Härtestabilisierungswirkung. Korrosionsinhibierende Eigenschaften werden mit reinen Phosphonaten bei höheren Dosiermengen erreicht. Durch eine Kombination der Phosphonate mit bestimmten Korrosionsinhibitoren, z.B. auf Zink-Basis, wird jedoch auch bei geringeren Einsatzmengen ein ausgezeichneter Korrosionsschutz erzielt.

#### Impfung mit Säuren

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

Durch die Zugabe von Salzsäure oder Schwefelsäure wird die Karbonathärte des Wassers in Nichtkarbonathärte umgewandelt. Der Betrag der Gesamthärte verändert sich jedoch nicht. Die dabei freiwerdende Kohlensäure wird im Kühlturm ausgetrieben.

Da die Nichtkarbonathärte wesentlich besser löslich ist als die Karbonathärte, ist eine höhere Eindickung möglich. Es ist jedoch in jedem Fall noch die Zugabe von härtestabilisierenden und vor allem korrosionsinhibierenden Chemikalien erforderlich. Durch die Säurezugabe steigt der Salzgehalt an. Hierdurch wird die Korrosionsgefahr erhöht und es tritt eine zusätzliche Umweltbelastung auf. Um die Karbonathärte von 1 m<sup>3</sup> Wasser um 1°d KH zu reduzieren sind ca. 18,2 g Schwefelsäure (96 %ig) oder ca. 39,4 g Salzsäure (33 %ig) erforderlich.

## Enthärtung

Bei der Enthärtung des Wassers im Ionenaustauschverfahren werden alle Kalzium- und Magnesiumionen gegen Natriumionen ausgetauscht. Die Gesamthärte und auch die Karbonathärte des Wassers werden also vollständig in eine äquivalente Menge Natriumsalze umgewandelt. Der Gesamtsalzgehalt des Wassers wird nicht reduziert.

Da weiches Wasser sehr aggressiv ist, darf es in dieser Form nicht als Zusatzwasser für Kühlkreisläufe verwendet werden, da mit Sicherheit erhebliche Korrosionsschäden auftreten würden. Das weiche Wasser wird daher mit einer kleinen Menge Hartwasser so vermischt, daß sich im Zusatzwasser eine Gesamthärte von ca. 4 - 6°d GH einstellt. Zur Stabilisierung dieser Härte und zur Erhöhung des Korrosionsschutzes müssen außerdem Chemikalien dosiert werden, z.B. die AV-Dosiermittel der H-Typen. Das so behandelte Wasser kann anschließend im Kühlkreislauf ca. 4-fach eingedickt werden.

Das im Enthärtungsfilter eingesetzte Ionenaustauscherharz kann eine bestimmte Härtemenge aufnehmen. Danach ist das Harz erschöpft und muß regeneriert werden. Die Regeneration wird mit einer Kochsalz-Lösung durchgeführt. Nach der Regeneration ist das Harz wieder voll funktionsfähig.

Wie bereits erwähnt, wird der Gesamtsalzgehalt des Wassers durch die Enthärtung nicht verringert. Die Gehalte an Chlorid und Sulfat bleiben ebenfalls unverändert.

## Entkarbonisierung (Teilentsalzung)

Die Entkarbonisierung von Wasser wird heute fast ausschließlich durch schwachsaure Kationenaustauscher vorgenommen. Hierbei werden nur die Kalzium- und Magnesiumionen der Karbonathärte bis auf einen Restbetrag von 1°d KH gegen Wasserstoffionen ausgetauscht. Der Gesamtsalzgehalt des Wassers wird um den Betrag der Karbonathärte reduziert. Die Nichtkarbonathärte bleibt erhalten. Die Gesamthärte sinkt um den Betrag der Karbonathärte.

Durch die Entkarbonisierung wird eine Teilentsalzung des Wassers erreicht. Die Gehalte an Chlorid und Sulfat bleiben jedoch unverändert.

Die gesamte Karbonathärte wird in Kohlensäure umgewandelt. Diese Kohlensäure wird im Kühlturm ausgetrieben.

Die Regeneration der eingesetzten Ionenaustauscherharze muß mit Salzsäure vorgenommen werden. In Ausnahmefällen wird auch Schwefelsäure als Regeneriermittel verwendet.

Als Nachbehandlung ist die Zugabe von stabilisierenden und korrosionsschützenden Chemikalien erforderlich.

Vorteilhaft bei Einsatz von Entkarbonisierungsanlagen ist, daß das Wasser teilentsalzt wird. Nachteilig ist jedoch, daß als Regeneriermittel Säure verwendet werden muß und daher zusätzlich eine Neutralisationseinrichtung benötigt wird. Zudem lassen sich Entkarbonisierungsanlagen nur relativ aufwendig automatisieren, da die Kapazität der eingesetzten schwachsauren Kationenaustauscherharze wesentlich von Schwankungen der Karbonathärte, der stündlichen Belastung und der Wassertemperatur beeinflusst wird.

## Vollentsalzung

Bei der Vollentsalzung mit Ionenaustauschern werden alle Salze entfernt. Als Regeneriermittel werden Salzsäure und Natronlauge eingesetzt.

Vollentsalztes Wasser kann jedoch nicht als Zusatzwasser für einen Kühlkreislauf verwendet werden. Dieses Wasser ist sehr aggressiv und verursacht Korrosionen. Zudem sind die Anlagen- und Aufbereitungskosten zu hoch. Nur wenn für andere Zwecke eine entsprechende Anlage bereits vorhanden ist, kann diese auch zur Aufbereitung des Zusatzwassers eingesetzt werden. In diesem Fall muß jedoch durch Zumischen von hartem Wasser (Verschneiden) eine Härte von 4 - 6°d GH eingestellt werden. Zur Stabilisierung und zum Korrosionsschutz müssen geeignete Chemikalien dosiert werden.

Genau so wichtig wie eine auf die Zusatzwasserqualität abgestimmte Wasserbehandlung ist die Einhaltung der zulässigen Eindickungszahl im Kühlkreislauf. Die besten Konditionierungsmittel und die hochwertigsten Wasseraufbereitungsanlagen können nur zu Teilerfolgen führen, wenn nicht gleichzeitig durch eine genügend hohe Absalzmenge die zulässigen Grenzkonzentrationen im Kühlwasser eingehalten werden.

## Absalzung

Die Absalzmenge und damit auch die Eindickungszahl sollten automatisch gesteuert werden. Hierfür wird der AV-Absalzautomat eingesetzt. Durch ständige Kontrolle der Leitfähigkeit des Kreislaufwassers wird der Salzgehalt und damit auch die Härte überwacht. Bei Erreichen des eingestellten Grenzwertes wird dann aufkonzentriertes Kreislaufwasser abgesalzt und durch Nachspeisen von frischem Zusatzwasser ersetzt.

Eine automatische Steuerung der Absalzmenge in Abhängigkeit von der Zusatzwassermenge ist ebenfalls möglich.

Eine kontinuierliche Absalzung ist meist unbefriedigend. Hierbei muß die Absalzmenge auf die maximal mögliche Belastung des Kühlkreislaufes ausgelegt werden. Bei Teillastbetrieb geht dann unnötig Wasser verloren. Diese Art der Absalzung ist daher nur bei sehr kleinen Anlagen mit geringen Wasserverlusten oder bei größeren, gleich-



mäßig belasteten Anlagen sinnvoll. Werden größere Anlagen kontinuierlich abgeseigt, sollte außerdem eine ständige Kontrolle durch Analysierung des Zusatz- und Kreislaufwassers gewährleistet sein.

Um die Verfahrenswirkung der Konditionierungsmittel und der Wasseraufbereitungsanlagen kontrollieren zu können, empfiehlt sich eine regelmäßige Analysierung folgender Werte des Zusatz- und Kreislaufwassers:

- Äußere Beschaffenheit
- Leitfähigkeit
- Gesamthärte
- Karbonathärte
- Chloridgehalt
- Menge des Konditionierungsmittels

Besteht in Ausnahmefällen die Gefahr, daß auch der Sulfatgehalt die zulässige Höchstkonzentration erreichen kann, so ist natürlich auch dieser Wert zu überwachen.

Bei der Bestimmung des Konditionierungsmittels sind die für das einzelne Produkt geltenden Vorschriften maßgebend.

Die Überwachung der Wässer und die Wartung der Wasseraufbereitungsanlagen wird auf Anforderung selbstverständlich auch von AV-Technik durchgeführt. Hierfür steht Ihnen unser Labor und unser Kundendienst zur Verfügung.