

A N G E W A N D T E C H E M I E

Ausgabe B • 20. Jahrgang • Nr. 1/2 • Seite 1-60 • Januar/Februar 1948

TECHNISCH-WIRTSCHAFTLICHER TEIL

CHEMISCHE TECHNIK · VERFAHRENSTECHNIK · APPARATEBAU

Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemische Technik“

Organ der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hessen

Abriss der Speisewasseraufbereitung

Von Dr. W. WESLY, Ludwigshafen a. Rh.

Durch die Kriegsereignisse sind viele Druckschriften verlorengegangen, die zum Teil bis jetzt noch nicht wieder neu verlegt werden konnten. Der nachstehende Aufsatz teilt daher denjenigen Betrieben, die keine Unterlagen über die Speisewasserpfliege besitzen, das Wissenswerte dieses Gebietes in gedrängtester Form mit. Es werden dabei nur die chemischen Vorgänge, nicht dagegen die maschinentechnischen Einrichtungen beschrieben.

Das Speisewasser für einen neuzeitlichen, insbesondere einen Höchstdruckkessel, muß möglichst arm an organischen Stoffen, Kolloiden und Ölen, freier und gebundener Kohlensäure, Kieselsäure, Alkali, Härte und an Salzen überhaupt, sowie frei von Sauerstoff sein. Kessel älterer Bauart und niedrigeren Druckes sind weniger empfindlich gegen diese Stoffe und begnügen sich mit einer einfacheren Wasseraufbereitung.

Nun lassen sich die den verschiedenen Zwecken dienenden Verfahren nicht in einem Arbeitsgang ausführen; vielmehr erfordert die Aufbereitung eines Speisewassers, das neuzeitlichen Ansprüchen gerecht wird, eine Reihe von Arbeitsgängen und eine dauernde, sorgfältige, chemische Überwachung. Die Reihenfolge der Arbeitsgänge läßt sich keinesfalls festlegen; die Auswahl unter den heute zur Verfügung stehenden Verfahren ist so groß, daß viele Abwandlungen möglich sind. Man wird stets von Fall zu Fall unter Berücksichtigung der Wasserzusammensetzung und der Betriebsbedingungen des Kraftwerks die zur Beseitigung aller schädlichen Stoffe geeignetsten Verfahren auswählen und auf die bequemste Weise aneinanderreihen.

Eine genaue Abgrenzung der Verfahren ist nicht immer möglich, weil manche Verfahren ineinandergreifen.

I. Grundbegriffe

1. Alkalität

a) Phenolphthalein-Alkalität (p-Wert)

Dies ist der Verbrauch von 100 cm³ Wasser an cm³ n/10 Säure gegen Phenolphthalein. Man titriert bis zum Verschwinden der Rotfärbung.

b) Methylorange- oder Gesamtalkalität (m-Wert)

Sie stellt den Verbrauch von 100 cm³ Wasser an cm³ n/10 Säure gegen Methylorange dar.

Man titriert zunächst mit Phenolphthalein bis zum Verschwinden der Rotfärbung, setzt Methylorange zu und titriert weiter bis zum Farbumschlag von gelb nach orange. In Tabelle 1 sind die sich bei diesen Bestimmungen ergebenden Stoffe aufgeführt.

Tabelle 1. Werte zur Bestimmung der Alkalität

mg/l Hydroxyde	mg/l Carbonate	mg/l Bicarbonate
NaOH	*) Ca(OH) ₂ als CaO	Na ₂ CO ₃
p . 40 (2 p - m) 40	p . 28 (2 p - m) 28	(m - p) 106 p . 106

*) Zur Umrechnung auf * Härte sind die erhaltenen Werte durch 10 zu teilen.

mg/l Hydroxyde	mg/l Carbonate	mg/l Bicarbonate
NaOH	*) Ca(OH) ₂ als CaO	Na ₂ CO ₃
p . 40 (2 p - m) 40	p . 28 (2 p - m) 28	(m - p) 106 p . 106

*) Zur Umrechnung auf * Härte sind die erhaltenen Werte durch 10 zu teilen.

mg/l Hydroxyde	mg/l Carbonate	mg/l Bicarbonate
NaOH	*) Ca(OH) ₂ als CaO	Na ₂ CO ₃
p . 40 (2 p - m) 40	p . 28 (2 p - m) 28	(m - p) 106 p . 106

*) Zur Umrechnung auf * Härte sind die erhaltenen Werte durch 10 zu teilen.

c) Alkalitätszahl

Für die Untersuchung von Kesselwässern wird häufig die Alkalitätszahl angewendet; sie ergibt sich aus der Vervielfältigung des p-Wertes mit 40 und gibt an, welcher Teil der im Kessel-

wasser vorhandenen alkalischen Stoffe unter den vorhandenen Kesselbedingungen wie Natronlauge wirkt.

Alkalitätszahl = AZ = p · 40 (Richtzahlen siehe Tabelle 3).

2. Härte

Die Härte des Wassers wird hervorgerufen durch die darin gelösten erdalkalischen Salze; sie wird ausgedrückt in deutscher, französischer oder englischer Härte.

1° deutscher Härte = 1,25° engl. Härte = 1,79° franz. Härte
= 10 mg/l Calciumoxyd oder 7,19 mg/l Magnesiumoxyd.
Umrechnungszahlen: 1 CaO = 0,719 MgO [siumoxyd.
1 MgO = 1,39 CaO

In der nachstehenden Tabelle 2 sind die verschiedenen Härtearten, ihre Berechnung und die im folgenden stets angewandten Abkürzungen aufgeführt.

Tabelle 2. Härtearten und ihre Berechnung

H = Gesamthärte = $\frac{\text{mg/l CaO} + \text{mg/l MgO} \cdot 1,39}{10}$	z. B. Ca(HCO ₃) ₂ , Mg(HCO ₃) ₂
K = Carbonathärte = m . 2,8	z. B. CaSO ₄ , CaCl ₂ , MgSO ₄ , MgCl ₂
N = Nichtcarbonathärte = H - K	z. B. Mg(HCO ₃) ₂ , MgSO ₄ , MgCl ₂
Mg = Magnesiahärte = $\frac{\text{mg/l MgO} \cdot 1,39}{10}$	z. B. Ca(HCO ₃) ₂ , CaSO ₄ , CaCl ₂
Ca = Kalkhärte = $\frac{\text{mg/l CaO}}{10}$	z. B. Ca(HCO ₃) ₂ , CaSO ₄ , CaCl ₂
C = freie Kohlensäure	z. B. CO ₂

3. Eindickungszahl

Sie ist ein Maß für die Eindickung des Kesselwassers, d. h. des im Kessel eingedampften Speisewassers, und sie ergibt sich aus der Beziehung:

Eindickungszahl (E.Z.) [1]* = $\frac{\text{Kesselwasserabdpfdrückstand}}{\text{Speisewasserabdpfdrückstand}}$
oder, einfacher und hinreichend genau:

Kesselwasserchloridgehalt
Speisewasserchloridgehalt

Die Bestimmung des Salzgehaltes mit Baumé-Spindeln ist für Höchstdruckkessel zu ungenau, weshalb die Bestimmung der Chloridgehalte zur Ermittlung der Eindickungszahl unerlässlich ist. Die Eindickungszahl wird durch Abschlämme geregelt.

Abschlämme A = $\frac{100}{E.Z.} \%$ der Speisewasserzuführung

oder $\frac{100}{E.Z. - 1} \%$ der Dampferzeugung.

Die zur Untersuchung nötigen Proben werden mittels eines Kühlers entnommen, der von kaltem Rohwasser durchflossen wird. Für

* Zahlen in eckiger Klammer verweisen auf das Schriftum auf S. 11.

angreifende (kohlensäurehaltige) Kondensate sind unangreifbare Werkstoffe zu wählen; sonst ergeben sich falsche, z. B. für den Abdampfrückstand zu hohe Werte. Eine Probeentnahme ohne Kühler ist notfalls möglich, wenn die verdampfende Wassermenge und die entsprechend höhere Konzentration des verbleibenden Wassers berücksichtigt werden. Die verdampfende Wassermenge beträgt $\frac{100(I - 100)}{540}\%$ der Kesselwasserprobe, wenn I der Wärmeinhalt des Kesselwassers in kcal ist.

4. pH-Wert

Bei 23° gilt für chemisch reines Wasser:

$$p_H = p_{OH} = -\frac{1}{2} \lg 10^{-14} = 7$$

Der p_H -Wert ist der negative, dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration.

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Dissoziation des Wassers stark zu; so beträgt z. B. die Dissoziationskonstante bei $123^\circ 10^{-12}$; der p_H -Wert bei dieser Temperatur ist also 6. Dieser geringere p_H -Wert besagt nun nicht, daß sich der neutrale Charakter des Wassers geändert hätte. Trotzdem besteht die Möglichkeit, daß reines, also auch sauerstoff- und kohlensäurefreies Wasser, bei höheren Temperaturen die Kesselwerkstoffe stark angreift [2]. Zur Klärung genügt der Hinweis, daß die Korrosionsgeschwindigkeit allgemein nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit der Wasserstoffionenkonzentration ansteigt [3]. Aus diesem Grunde verwendet man zur Kesselspeisung niemals reines Wasser (das in chem. reinem Zustand sowieso nicht bereitet werden kann), sondern man drängt die Wasserstoffionenkonzentration des Speisewassers durch Hydroxylionen zurück, d. h. man macht es alkalisch. Für p_H -Messungen bei Zimmertemperatur gibt es Indikatorpapier, das jedoch nur angehöerte Werte ergibt; für genaue Messungen bedient man sich elektrometrischer Verfahren, und zwar des Jonometers oder des Pehavigerätes.

5. Untersuchungsverfahren

Sie sind so zahlreich und ihre Beschreibung ist so umfangreich, daß sie hier nicht genannt, geschweige denn im einzelnen wiedergegeben werden können; die Verfahren sind in den einschlägigen, analytischen Handbüchern wiedergegeben [4].

II. Fällungsverfahren

Der größte Teil der im Rohwasser gelösten Stoffe, wie die Härte, die organischen Stoffe, Eisensalze, Mangansalze, Öle usw., können durch Fällmittel in unlöslicher Form niedergeschlagen werden. Meistens werden die Fällmittel dazu im Überschuß angewandt; dadurch erhöht sich der Salzgehalt des behandelten Wassers. (Eine Ausnahme davon bildet die Ausscheidung von Carbonathärte, die mit äquivalenten Mengen Kalk ausgefällt wird, wobei der Salzgehalt um den Betrag der Carbonathärte vermindert wird.)

1. Absitzbehälter

Im allgemeinen erfolgt die Fällung in einem Rührbehälter, der nur wenige Minuten Verweilzeit gewährleistet. Die vollständige Ausscheidung der gefällten Stoffe vollzieht sich erst nach mindestens 2stündiger Verweilzeit in nachgeschalteten Absitzbehältern. Hinter den Absitzbehältern, in denen das Wasser bis zu 90% vom ausgeschiedenen Schlamm befreit wird, befinden sich Filter, die die Klärung des Wassers zu Ende führen. Vor Ablauf einer 2stündigen Verweilzeit können Nachreaktionen stattfinden, die besonders in nachgeschalteten Basenaustauschern Störungen verursachen können und deshalb unbedingt verhütet werden müssen. Die Verweilzeit in den Absitzbehältern, auch Absitzzeit genannt, kann verkürzt und die Restgehalte können vermindert werden durch:

- a) Temperaturerhöhung, z. B. auf $97^\circ C$,
- b) Umpumpen des Schlammes im Absitzbehälter,

c) Anwendung von Krystallisationskeimen darbietenden Kontaktkörpern durch Katalyverfahren, Katagranverfahren (Maschinenbau A.-G. Balcke), Röhrenenthärtungsverfahren (Chem. Fabrik Budenheim), Wirbosverfahren (Permutit A.-G.).

Die Abmessungen der Absitzbehälter sollen zur Erzielung bester Klärwirkung (90%) sein [5]:

$$d = \sqrt{2,55 \frac{w}{h}} \quad h = 2,55 \frac{w}{d}$$

Dabei bedeuten: d Durchmesser in m

h Nutzhöhe in m

w stündl. Wasserdurchsatz in m^3

Die Durchflußgeschwindigkeit soll unter 1 mm/s liegen:

2. Filter

Zur völligen Klärung des Wassers werden nur geschlossene Filter angewendet. Als Filtermasse benutzt man einkristallinen Filterkies [6]; die günstigste Filterkorngröße ist 3 mm. Entkieseltes Wasser wird über einen kieselsäurefreien Stoff gefiltert; hierzu eignet sich besonders die Magnomasse, die aus Calciumcarbonat und Magnesiumoxyd besteht. Es ist zweckmäßig, die Filter nicht mit Roh-, sondern mit abgeschlämmtem Kesselwasser zu spülen [7].

Nachteile der Fällverfahren

- a) Alkalität und Salzgehalt sind hoch.
- b) Es sind große Absitzbehälter nötig, die viel Platz und große Werkstoffmengen beanspruchen.
- c) Es entsteht viel Schlamm, der beseitigt werden muß.

Vorteile

- a) Härte, Eisen, Mangan, Kieselsäure und freie Kohlensäure werden praktisch vollständig, organische Stoffe und Öle teilweise gefällt.
- b) Der Alkalitätsüberschuß verringert die Korrosionsgefahr.

Die im allgemeinen erreichbare Resthärte beträgt:

bei Temperaturen unter 70° :	$1-2^\circ$
" " über 95° ohne Anwendung von Phosphat:	$0,3^\circ$
" " " 95° mit " " " :	$0,1^\circ$

3. Organische Stoffe und Kolloide

Organische Stoffe verschlechtern die Fällwirkung: sie können sehr verschiedenen Ursprungs sein. Häufig sind Wasserläufe durch organische Abwässer, die nicht oder nur ungenügend gereinigt worden sind, verschmutzt. Sie können, wenn sie ins Kesselwasser gelangen, als Schäumungserreger wirken und dadurch eine Versalzung der Turbinen verursachen. Als Schäumungserreger wirken die Kolloide, d. h. Stoffe, deren Teilchengröße zwischen 1 bis $100 \cdot 10^{-6}$ mm liegt. Darüber hinaus können manche organische Stoffe, wie Humussäuren, die Kesselbaustoffe angreifen. Meist müssen organische Stoffe beseitigt werden, wenn der Permanganatverbrauch des Wassers 30 mg/l [8] übersteigt, besonders, wenn anschließend das Wasser noch über Basenaustauscher geht. Dem Rohwasser werden Aluminium- oder Eisenverbindungen zugesetzt, die durch Umsetzung mit der Carbonathärte in Hydroxyde verwandelt werden; diese flocken die organischen Stoffe aus [9]. Wässer ohne Carbonathärte erhalten außer den Flockungsmitteln noch einen Zusatz von Ätnatron, Kalk oder Soda. Die Flockungsmittel werden etwa in einer Stärke von 100 g/l zugesetzt.

Umsetzungsverlauf

- a) Aluminiumsulfat (oder -chlorid):
z. B. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 2 \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{CaSO}_4 + 6 \text{CO}_2$
- b) Eisenchlorid (oder -sulfat):
z. B. $\text{FeCl}_3 + 3 \text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{NaCl}$
- c) Natriumaluminat:
z. B. $\text{Na}_3\text{AlO}_2 + 3 \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{CaCO}_3 + 3 \text{NaHCO}_3$
 $2 \text{Na}_3\text{AlO}_2 + 3 \text{MgCl}_2 = \text{Mg}_3(\text{AlO}_2)_2 + 6 \text{NaCl}$

Das gemäß der letzten Gleichung entstehende, schwer lösliche Magnesiumaluminat ist gleichzeitig ein gutes Entkieselungsmittel.

Der Flockungsbedarf beträgt je nach Menge der organischen Stoffe 10—50 mg/l Aluminiumsulfat oder 10—30 „ Eisenchlorid oder einer äquivalenten Menge entsprechender Salze.

	im p_H -Bereich
Aluminium-Verbindungen erzielen die beste Flockung	5,5—7
Eisen-Verbindungen	5—6
„ erzielen eine weniger wirksame Flockung	8—9

Anschließend werden die geflockten Niederschläge gefiltert, vielfach gemeinsam mit den ausgefällten Härtebildnern. Der Restgehalt hängt weitgehend von der Wasserzusammensetzung ab.

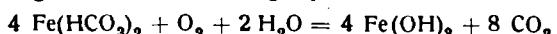
Die Umsetzungsgleichungen zeigen, daß durch die Flockung der Salzgehalt des Wassers beträchtlich erhöht wird, was besonders im Höchstdruckbetrieb sehr unerwünscht ist.

4. Enteisenung

Sie ist meist nur nötig, wenn das Wasser über 0,3 mg/l Eisen enthält und anschließend durch Basenaustauscher geht. Sie geht in 2 Stufen vor sich:

1. Stufe: Die Ausscheidung erfolgt durch Oxydation zu Eisenhydroxyd und zwar:

- a) durch Luftsauerstoff
 - a) in offenen Rieselbehältern, gefüllt mit Koks, Steinen oder Holzhürden,
 - b) in geschlossenen Belüftungstöpfen mit Preßluftzuführung.



- b) durch Oxydationsmittel (Permanganat, Chlor) unter Zusatz von Flockungsmitteln (Kalk, Aluminiumsalzen), besonders zur Ausscheidung von Eisenhumaten.

2. Stufe: Das erzeugte Eisen(III)-hydroxyd wird anschließend in geeigneten (Kies-)Filtern abgetrennt, wobei das Eisen(III)-hydroxyd selbst die wirksamste Filterschicht bildet.

Der Resteisengehalt beträgt 0,1—0,05 mg/l.

5. Entmanganung

Die Voraussetzungen sind die gleichen wie für die Enteisenung. Es stehen mehrere Verfahren zur Verfügung:

- a) Durch Alkalizusatz werden die Mangansalze ausgeschieden und durch den gelösten Sauerstoff zu unlöslichem Mangan-superoxyd oxydiert; letzteres wird durch Filtern abgetrennt, z. B.:



- b) Das Wasser wird über Braunsteinfilter geleitet, in denen die Mangansalze oxydiert werden; das dabei reduzierte Braunsteinfilter wird durch den im Wasser gelösten Sauerstoff wieder oxydiert.

- c) Man filtert über Manganaustauscher, die das adsorbierte Manganhydroxyd oxydieren, dabei reduziert und durch Permanganatlösung wiederbelebt werden.

Der erreichbare Restmangangehalt beträgt 0,1—0,05 mg/l.

6. Entölung

Ölige Ablagerungen im Kessel verschlechtern den Wärmeübergang und können örtliche Überhitzungen und Rohrreißer verursachen. Eine Entölung ist erforderlich für Kondensate von Kolbenmaschinen und für Wässer, die später über Basenaustauscher gehen und mehr als Spuren Öl enthalten.

a) Mechanische Entölung

Wässer mit mehr als 5 mg/l Öl werden in mechanischen Abscheidern durch mehrfache Änderung der Strömungsrichtung vorentölt. Der Restgehalt beträgt etwa 3—5 mg/l Öl.

b) Chemische Entölung

- a) Das Wasser wird durch Filter mit aktiver, z. B. Hydraulikkohle, geleitet, die bis zu 25% ihres Gewichtes an Öl aufnehmen kann [10]. Eine Wiederbelebung der Filter ist nicht möglich.

Der Restölgehalt liegt unter 1 mg/l Öl.

- b) Das Öl wird durch Zusatz von Eisen- oder Aluminiumverbindungen ausgeflockt und anschließend durch Filtern abgetrennt. Die Arbeitsbedingungen sind ähnlich denen, die für die Entfernung organischer Stoffe angegeben sind.

Der Restgehalt liegt unter 1 mg/l Öl.

c) Elektrolytische Entölung

Das feinverteilte Öl ballt sich durch die Stromwirkung zusammen und wird durch Filtern beseitigt. Der Restgehalt beträgt 1 mg/l Öl.

7. Entcarbonisierung

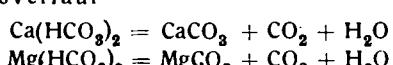
Aus Soda entsteht im Kessel Natronlauge und Kohlendioxyd, das mit dem Dampf flüchtig ist und in den Dampfblasen Kohlensäure bildet. Diese greift die Siederohre von Höchstdruckkesseln unter Wasserstoffentwicklung [11] an, gelangt später in das Kondensat und kann, besonders bei Temperaturen über 100°, eiserne Werkstoffe ebenfalls schädigen. [12].

Zur Aufbereitung von Höchstdruckspeisewasser wird daher auf die Verwendung von Soda verzichtet werden müssen; die im Rohwasser vorhandene, freie und gebundene Kohlensäure muß aus dem Wasser entfernt werden. Zu dieser Entcarbonisierung bieten sich 3 Wege:

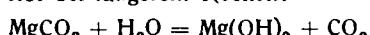
a) Thermische Zersetzung

Sie erfolgt durch Erhitzen des Wassers in Kaskadenvorwärmern und ist um so vollständiger, je höher die Temperatur und je länger die Umsetzungszeit ist.

Umsetzungsverlauf



Das entstehende Magnesiumcarbonat ist ziemlich löslich; in Anwesenheit von Magnesiumbicarbonat erfolgt die völlige Entcarbonisierung erst bei längerem Kochen:

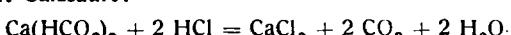


Entsprechend der Löslichkeit des ausgeschiedenen Calciumcarbonats und Magnesiumoxydes kann die Härte bis zu etwa 1° vermindert werden.

Die im Rohwasser enthaltene, freie Kohlensäure wird mit zunehmender Temperatur entsprechend ihrer geringer werdenden Löslichkeit bis auf einige mg ausgetrieben.

b) Saure Zersetzung

Das Verfahren wird hauptsächlich für Verdampferspeisewasser angewandt und besteht in der Zersetzung (Impfung) der Carbonathärte mit Salzsäure:



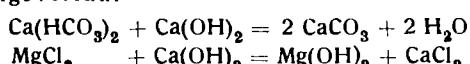
Das bei der Zersetzung entstehende Kohlendioxyd ist im Wasser beträchtlich löslich [13] und muß daher durch Entgasen des Wassers entfernt werden; andernfalls bleibt es gelöst und findet sich schließlich im Verdampferkondensat wieder vor. Der Salzgehalt des Wassers wird durch die Impfung erhöht.

Zur Sicherung gegen Übersäuerung ist eine peinliche Überwachung erforderlich. Eine Restcarbonathärte von 1°, entsprechend einem *m*-Wert von mindestens 0,35, muß nach der Impfung verbleiben.

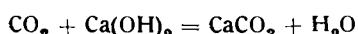
c) Alkalische Zersetzung mit Ätzkalk

Sie ist der sauren Behandlung unbedingt vorzuziehen, wenn es sich nicht um Verdampferspeisewasser handelt. Das Verfahren ist geeignet für Wässer mit hoher Carbonat- und Magnesia-härte. Man versetzt das Rohwasser mit einer der Carbonathärte entsprechenden Menge Kalk in Form von gesättigtem Kalkwasser (ungefähr 1 g/l Calciumoxyd) oder — bei großem Wasserdurchsatz — von Kalkmilch (z. B. 50 g/l Calciumoxyd).

Umsetzungsverlauf



Außerdem wird durch den Kalk auch die freie Kohlensäure ausgeschieden:



Die Umsetzungen sind um so vollständiger und die Niederschläge um so grobkörniger, je höher die Temperatur ist. Man arbeitet bei etwa 97° oder unter Druck bei über 100°. Das ausgeschiedene Calciumcarbonat hat bei 97° eine Löslichkeit von 1,4°; durch anschließende Enthärtung nach anderen Verfahren (Phosphatfällung oder Basenaustausch) geht es in Soda über; eine entsprechende Menge, 11 mg/l Kohlendioxyd, kann in das Kondensat gelangen.

Die Kalkzumessung kann durch mechan. Vorrichtungen, die vom ankommenden Rohwasser gesteuert werden, erfolgen. Auf jeden Fall empfiehlt es sich, die Zumessung analytisch zu überwachen.

Theoretischer Kalkbedarf: $10(K + Mg + C) \text{ g/m}^3$.

Der Vorteil der alkalischen und der thermischen Zersetzung besteht darin, daß Härtebildner und Kohlensäure, also Kation und Anion der Carbonathärte, aus dem Wasser ausgeschieden werden, ohne daß dafür andere Salze an die Stelle treten. Die Entcarbonisierung kommt also für die Carbonathärte einer Entsalzung gleich.

Prüfung des Umsetzungsverlaufs

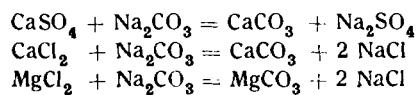
Befund:	Ursache	Abhilfe
$m > 2p$:	noch K vorhanden	Kalkzusatz erhöhen
$2p > m$:	Ätzkalk im Überschuß	„ vermindern anzustreben:
$2p - m$ (Kalküberschuß)	~ möglichst klein	
$m - p$ (Restcarbonathärte)	~ „ „	

8. Soda-Verfahren

Es beseitigt die Nichtcarbonathärte und ist deshalb geeignet für Wässer, die außer Nichtcarbonathärte nur sehr geringe Mengen oder gar keine Carbonat- und Magnesiumhärte enthalten.

Stärke der Sodalösung: 100 g/l Soda (wasserfrei).

Umsetzungsverlauf



Das entstehende Magnesiumcarbonat ist teilweise löslich. Deshalb kann das Verfahren nur mit der obengenannten Einschränkung und für weniger empfindliche Anlagen empfohlen werden.

Theoretischer Sodabedarf: $18,9 \cdot N \text{ g/m}^3$

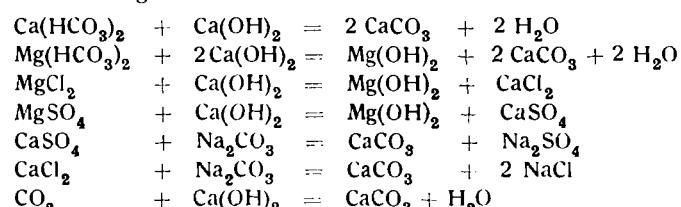
Prüfung des Umsetzungsverlaufs

Befund	Ursache	Abhilfe
$m \cdot 2,8 < H$	noch H vorhanden	Sodazusatz erhöhen
$m \cdot 2,8 > H$	Sodaüberschuß zu groß	„ vermindern anzustreben:
$m \cdot 2,8 > H$		
$m - p \approx 0,9$	entsprechend 100 mg/l Sodaüberschuß.	

9. Kalk-Soda-Verfahren

Es ist am gebräuchlichsten, weil es für die meisten Wässer geeignet ist. Durch den Kalk werden Carbonathärte, Magnesiumhärte und freie Kohlensäure, durch die Soda wird die Nichtcarbonathärte beseitigt.

Umsetzungsverlauf



Theoretischer Kalkbedarf: $10(K + Mg + C) \text{ g/m}^3$

Theoretischer Sodabedarf: $18,9 \cdot N \text{ g/m}^3$

Prüfung des Umsetzungsverlaufs

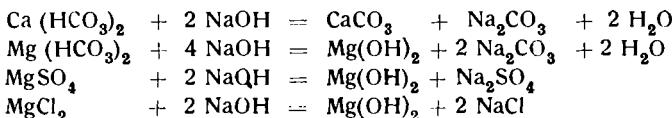
Befund:	Ursache:	Abhilfe
$m > 2p$	noch K vorhanden	Kalkzusatz erhöhen
$2p > m$	Ätzkalk im Überschuß	„ vermindern anzustreben:
$2p - m \approx 1$	entsprechend $\approx 40 \text{ mg/l NaOH}$	
$m - p \approx 0,9$	„ $\approx 100 \text{ mg/l Na}_2\text{CO}_3$	
es soll sein: $m \cdot 2,8 > H$		

10. Ätnatron-Verfahren

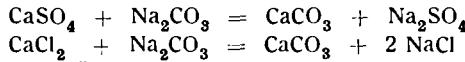
Das Verfahren ist geeignet, wenn die Beziehung gilt: $K + C \geq N$. Die durch Umsetzung mit der Carbonathärte und der freien Kohlensäure entstehende Soda fällt eine äquivalente Menge Nichtcarbonathärte.

Carbonat- und Magnesiumhärte werden beseitigt; die freie Kohlensäure wird gebunden.

Umsetzungsverlauf



Die durch die Umsetzung entstehende Soda fällt die Nichtcarbonathärte:



Theoretischer Ätnatronbedarf: $14,3(K + Mg + C) \text{ g/m}^3$

Prüfung des Umsetzungsverlaufs

Befund:	Ursache	Abhilfe
$m > 2p$	noch K vorhanden	Ätnatronzusatz erhöhen
$2p > m$	Natronlauge im Überschuß	„ vermindern anzustreben:
$2p - m \approx 1$, entsprechend $40 \text{ g/m}^3 \text{ NaOH}$	„	
$m - p \approx 0,9$	„ $100 \text{ g/m}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$	
es soll sein: $m \cdot 2,8 > H$		

Nachteil: Ätnatron ist teurer als Kalk.

Vorteil: Die bei der Umsetzung entstehende Soda fällt die Nichtcarbonathärte; daher wird Soda gespart.

11. Ätnatron-Soda-Verfahren

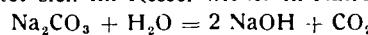
Es beseitigt die Carbonathärte und die Nichtcarbonathärte, bindet die freie Kohlensäure und ist geeignet, wenn die Beziehung besteht: $K + C < N$.

Der Umsetzungsverlauf und seine Prüfung entsprechen dem Ätnatronverfahren.

Theoretischer Ätnatronbedarf: $14,3 \cdot (K + Mg + C) \text{ g/m}^3$
Sodabedarf: $18,9 \cdot N - (K + Mg + C) \text{ g/m}^3$

12. Kesselwasserrückführung (Neckarverfahren)

Das Verfahren ist eine Abart des vorhergehenden. Das zur Verhinderung einer übermäßigen Konzentration abgeschlämmte Kesselwasser wird in die Aufbereitung zurückgeführt, wo Natronlauge und Soda ihre fallende Wirkung auf das Rohwasser ausüben. Die Soda spaltet sich im Kessel wieder in Natronlauge auf:



und macht somit einen Kreislauf. Die Sodaspaltung gemäß der oben aufgeführten Gleichung nimmt im Kessel entsprechend dem Kesseldruck zu. Es beträgt:

atü Betriebsdruck	3	6	10	12	15	20	30	50
% Sodaspaltung	Beginn	20	40	50	65	78	85	95

Der Umsetzungsverlauf und seine Prüfung vollziehen sich genau, wie sie für das Ätnatron- und Soda-Verfahren beschrieben sind.

Nachteile: Durch die Rückführung reichern sich Neutralsalze (z. B. Natriumchlorid und -sulfat) und besonders die Silikate an; die rückgeführten organischen Stoffe beeinflussen die Enthärtung ungünstig.

Vorteil: Frische Fällmittel werden eingespart.

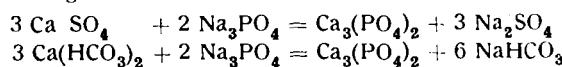
13. Phosphatverfahren

Durch das Verfahren werden alle Härtearten ausgeschieden. Meist wird es ersparnshalber nur zur Nachenthärtung, d. h. zur Ergänzung anderer Verfahren und (oder) in Verbindung mit der Kesselwasserrückführung angewendet.

Im allgemeinen wird das Phosphat in Form von Trinatriumphosphat angewendet. Bei genügendem Alkalüberschuß ist auch die Verwendung von Dinatriumphosphat, Mononatriumphosphat oder Phosphorsäure möglich, wodurch eine Alkalitätsverminderung eintritt; hierbei ist jedoch eine genaue Überwachung zur Verhütung von Übersäuerungen nötig.

Stärke der Phosphatlösung: z. B. 100 g/l Salz.

Umsetzungsverlauf



Für Magnesiumsalze gelten die entsprechenden Gleichungen.

Theoretischer Phosphatbedarf: $41 \text{ Hg/m}^3 \text{ Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$
oder: $19,5 \text{ Hg/m}^3 \text{ Na}_3\text{PO}_4$
oder allgemein: $8,45 \text{ Hg/m}^3 \text{ P}_2\text{O}_5$

Prüfung des Umsetzungsverlaufs

Es muß sein: $m \cdot 2,8 > H$.

Im Speisewasser sollen 1 bis 2 mg/l gelösten Phosphats (P_2O_5) im Überschuß enthalten sein. Das Kesselwasser soll nicht mehr als 10—20, höchstens 30 mg/l, enthalten, weil Natriumphosphat (ebenso wie Natronlauge) ein Schäumungsstabilisator ist. Die Schäumungserreger — das sind kolloiddisperse Teilchen in der die Schäumung bewirkenden Teilchengröße von $1-100 \cdot 10^{-6}$ mm — bleiben durch die Schäumungsstabilisatoren in dieser kritischen Größenordnung längere Zeit erhalten [9].

Häufig wird das Phosphatverfahren nach vorausgegangener Entcarbonisierung mit Kalk angewandt. Es empfiehlt sich, das durch den Kalk ausgeschiedene Calciumcarbonat abzutrennen, bevor die übrige Nichtcarbonathärte mit Phosphat ausgeschieden wird, weil das Calciumcarbonat sich zum Teil mit dem Phosphat nach der Gleichung umsetzt:



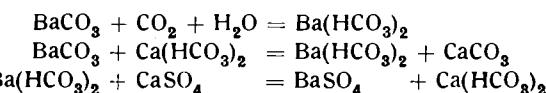
Es bildet sich also Soda zurück, wodurch eine unerwünschte Vermehrung der Kohlensäure im Kondensat bewirkt wird [14].

Vorteile: Das sich aus der Resthärte im Kessel bildende Calcium-(Magnesium-)Phosphat ist schlammförmig und backt nicht an den Heizflächen an. Vielfach ist eine Lösung von altem Kesselstein durch Einführung des Phosphatzusatzes beobachtet worden. Hierbei ist Vorsicht vor entstehender Schlammanreicherung und abgesprengten Schalen geboten.

14. Barytverfahren

Es eignet sich für gipsreiche, z. B. Grubenwässer. Als Fällmittel wird das schwer lösliche Bariumcarbonat angewandt, das durch Einleiten von Kohlendioxyd in löslicheres Bicarbonat verwandelt wird. Durch Carbonathärte wird das Salz ebenfalls in löslicheres Bicarbonat übergeführt.

Umsetzungsverlauf



Nach der Barytbehandlung noch vorhandene Carbonathärte wird durch Kalk gefällt.

Prüfung des Umsetzungsverlaufs

Es soll sein: $m \cdot 2,8 > H$

Nachteile: Bariumcarbonat ist teuer; seine Schwerlöslichkeit macht das Verfahren umständlich.

Vorteil: Es wird ein sehr salzarmes Speisewasser gewonnen, weil auch die Sulfate aus dem Wasser ausgeschieden werden.

15. Entkieselung

Kieselsäure enthaltender Kesselstein hat eine schlechte Wärmeleitfähigkeit und kann daher zu örtlichen Überhitzungen und Rohrreißern Anlaß geben. Alkali- und Phosphatgehalt des Kesselwassers verringern die Silikatausscheidung. Die Kieselsäure geht aus dem Kesselwasser von Höchstdruckkesseln in den Dampf über, scheidet sich bei Temperaturen zwischen 260 und 280° auf den Turbinenschaufeln ab und vermindert die Turbinenleistung. Verkieselte Turbinen lassen sich nur schwer säubern, und zwar durch Abstrahlen mit Sand oder Waschen mit heißer Natronlauge. (Von der Verkieselung ist wohl zu unterscheiden die Versalzung, die sich über die ganze Turbine hinweg erstreckt und durch Waschen mit Sattdampf beseitigt werden kann.)

Betriebserfahrungen haben gelehrt, daß ein praktisch kiesel-säurefreier Dampf erhalten wird und Verkieselungen der Turbinen unterbleiben, wenn das Kesselwasser nicht mehr als 4,5 mg/l Kieselsäure enthält [15]. Das Speisewasser für Höchstdruckkessel darf daher nur entsprechend weniger, also z. B. bei 10-(15)facher Eindickung höchstens 0,45 (0,3) mg/l, Kieselsäure enthalten.

a) Magnesiumsalze

In der Hitze: Das möglichst, z. B. 97° heiße Rohwasser, wird mit 60—80 g/m³ feinstverteilten Magnesiumoxyds (z. B. Hergan mit dem Schüttgewicht 0,42) versetzt. Die erforderliche Menge ist weitgehend unabhängig vom Kieselsäuregehalt des Rohwassers. Zweckmäßig wird das Magnesiumoxyd in einer gemeinsamen Aufschämmung mit dem zur Entcarbonisierung erforderlichen Kalk eingespeist. Man schließt an die Eintragung der Magnesia-Kalkaufschämmung eine 2stündige Verweilzeit in einem

Behälter an, in dem ein Teil des Schlammes ständig umgepumpt wird. Sehr bewährt haben sich auch die durch Brennen von Dolomit gewonnenen Oxyde (z. B. Magnohydrat), die Calcium- und Magnesiumoxyd in etwa gleichen Mengen enthalten. Die Klärung des entkieselten Wassers erfolgt in allen Fällen durch kieselsäurefreie Filterstoffe, z. B. Magnomasse.

Die sich bei der Entkieselung abspielenden Vorgänge sind noch nicht ganz geklärt; sicherlich handelt es sich aber um Adsorptionserscheinungen.

Vorteil: Die genannten Verfahren [16, 17] erhöhen den Salzgehalt des Wassers nicht.

Zur Entkieselung werden auch Magnesiafilter verwendet, über deren Wirkungsgrad und Wiederbelebung jedoch genaue Angaben fehlen.

In der Kälte: Sehr wirksam ist das schwer lösliche Magnesiumaluminat, das durch Zusatz von Natriumaluminat (entsprechend 50—60 g/m³ Aluminiumoxyd) und soviel Magnesiumchlorid erzeugt wird, daß das Molverhältnis von Aluminium zu Magnesium wie 1:1 ist; dabei werden die im Wasser von vornherein enthaltenen Magnesiumsalze mitgerechnet [18]. Der p_H -Wert im Fällbehälter liegt zwischen 8 und 9. Der entstehende Schlamm flockt gleichzeitig organische Stoffe. Nach 2ständiger Verweilzeit in einem Absitzbehälter, in dem ein Teil des Schlammes umgepumpt wird, wird das Wasser über kieselsäurefreie Filterstoffe geklärt.

Nachteil: Der Salzgehalt des Wassers erhöht sich durch das Natriumchlorid, das bei der Umsetzung zwischen Aluminat und Magnesiumsalz entsteht. Diese Salzerhöhung läßt sich vermeiden, wenn das wirksame Magnesiumaluminat gesondert erzeugt, von der Kochsalzlösung in Filtern getrennt und dem Rohwasser in wäßriger Aufschämmung zugegeben wird.

Restkieselsäuregehalt: 0,3 mg/l.

b) Eisen, Aluminium oder Kalksalze

Das Verfahren wird in der Hitze oder Kälte angewendet. Die Wirkung beruht auf der Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde, die durch Umsetzung der angewandten Eisen-, Aluminium- oder Kalksalze mit Carbonathärte oder Natronlauge entstehen.

Nachteil: Die entkieselnde Wirkung ist gering; daher ist das Verfahren zur Aufbereitung von Höchstdruckspeisewasser ungeeignet.

c) Tonerdegele

Äußerst wirksam sind die hochadsorptiven Tonerdegele, über die das Wasser in kaltem oder heißem Zustand geleitet wird.

Nachteil: Das Verfahren ist sehr teuer wegen der hohen Kosten des Gels und der Unmöglichkeit, es wiederzubeleben.

Restkieselsäuregehalt: Spuren.

d) Elektrisch erzeugte Flockungsmittel

Das zur Entkieselung verwendete Aluminiumhydroxyd wird durch einen zwischen Aluminiumelektroden fließenden Gleichstrom erzeugt (Elektralverfahren) [19].

Nachteil: Die Elektroden überziehen sich mit Oxyd, werden dadurch unwirksam und müssen häufig gesäubert werden.

Ein ähnliches Verfahren verwendet als entkieselnden Stoff Ferrihydroxyd, das zwischen Eisenelektroden unter Zusatz von Aluminiumsalzen, Kalk und Luft erzeugt wird. Die Elektroden werden durch Umpolen sauber gehalten [20].

Restkieselsäuregehalt: 1 mg/l und weniger.

16. Alkalivernichtung

Sie ist erforderlich, wenn Höchstdruckkessel mit chemisch aufbereitetem Speisewasser betrieben werden. In Kesseln mit Drucken bis zu 42 atü haben selbst Alkalitätszahlen bis zu 1000 keine Störungen verursacht. Man pflegt jedoch heute die Alkalität des Kesselwassers allgemein möglichst niedrig zu halten (siehe Tabelle 3, Richtwerte). Etwa im Kesselwasser vorhandene Soda spaltet sich in Kohlendioxyd und Natronlauge. Im Abschnitt „Entcarbonisierung“ wurden bereits die Gründe dargelegt, die die Anwesenheit von Soda wegen der Schädlichkeit der freiwerdenden Kohlensäure unerwünscht erscheinen lassen. Auch die durch die Soda-Spaltung gebildete Natronlauge kann als Schaumstabilisator sehr störend wirken (vgl. Abschnitt „Phosphatverfahren“) und dadurch zur Unreinheit des Dampfes beitragen. Durch mitgerissene Kesselwassertröpfchen in den Dampf gelangende Natronlauge wird im

Überhitzer nicht völlig entwässert, lagert sich pastenähnlich auf den Turbinenschaufeln ab und wirkt auf die übrigen Salze wie ein Klebstoff [21]. Die Erfahrung hat gelehrt, daß diese Erscheinung vermieden wird, wenn die Alkalitätszahl [22] im Kesselwasser unter 40, am besten bei etwa 20 liegt. Die Frage, auf welche Weise die gelösten Salze in den Dampf gelangen, ist noch umstritten [23]. Neuere Versuche haben gezeigt, daß der Höchstdruckdampf ein Lösungsvermögen für die Salze hat [24], jedoch ist der durch diese Löslichkeit hervorgerufene Salzgehalt des Dampfes viel geringer als der in der Regel durch Mitreißen entstandene. Die Wirkung der Natronlauge verlangt den Verzicht auf alle Enthärtungsmittel, die die Alkalität des Speisewassers übermäßig erhöhen, also auf Natronlauge und Soda. Eine nachträgliche Neutralisierung des Alkalis nach erfolgter Aufbereitung ist möglich, aber dadurch steigt der Salzgehalt des Wassers entsprechend an. Um die Alkalität des Kesselwassers möglichst niedrig zu halten, empfiehlt es sich vielmehr, Wässer mit Carbonathärte erst mit Kalk zu entcarbonisieren und dann über Austauscher zu leiten. Aber selbst die durch die Entcarbonisierung mit Kalk niedrigst erreichbare Alkalität (*m*-Wert = 0,5) entspricht 20 mg/l Natronlauge im Speisewasser, bei 10facher Eindickung also bereits 200 mg/l im Kesselwasser. Diese unvermeidliche, aber für den Höchstdruckbetrieb noch viel zu hohe Alkalität läßt sich auf verschiedene Weise auf den Kesselwasserschwellenwert (AZ = 20—40) vermindern; dazu verwendet man zweckmäßigerweise solche Verbindungen, die außer der Alkaliverminderung eine weitere Aufgabe erfüllen können.

a) Säure

Zur Verhütung von Übersäuerung ist eine genaue Betriebsüberwachung nötig.

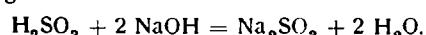
Phosphorsäure wird in sehr verdünnter Form eingespeist und durch die Natronlauge zu Trinatriumphosphat neutralisiert, das die Resthärte im Kessel in schlammiger, nicht an den Siederohren anbackender Form ausscheidet. (Siehe Abschnitt „Phosphatverfahren“.) Statt freier Phosphorsäure kann man auch Di- oder Mononatriumphosphat anwenden. Die durch diese Stoffe bewirkte Alkaliverminderung ist natürlich geringer als die durch Phosphorsäure bewirkte; jedoch vermindert sich entsprechend auch die Gefahr einer Übersäuerung.

Schweflige Säure wird in Form von Schwefeldioxydgas eingespeist, wenn der Druck in der Wasserleitung geringer als der Gasdruck des Schwefeldioxys (4 ata bei 25° C) ist. Andernfalls muß der Druck des Schwefeldioxydgases in geeigneter Weise, z. B. durch Kapselgebläse oder Kolbenpumpen, erhöht werden. Bequemer ist die Herstellung einer wäßrigen Lösung von schwefriger Säure, die mittels einer säurefesten Pumpe eingespeist wird.

Das nach der Neutralisierung des Alkalis entstandene Sulfit bindet den im Wasser gelösten Sauerstoff. (Siehe auch Abschn. „Entgasung“.)

Statt Schwefeldioxid kann auch eine Natriumbisulfit-Lösung verwendet werden; die Übersäuerungsgefahr, aber auch die Alkaliverminderung, ist geringer.

Umsetzungsverlauf



Prüfung des Umsetzungsverlaufs

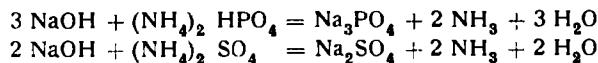
Nach dem Säurezusatz muß das Speisewasser mindestens noch einen *p*-Wert von 0,05 aufweisen; im Kesselwasser muß der *p*-Wert mindestens 0,5—1 betragen.

b) Ammonsalze

Dem Speisewasser werden Ammonsalze zugesetzt, die im Kessel unter Verbrauch von Natronlauge zersetzt werden. Das freiwerdende und mit dem Dampf flüchtige Ammoniak neutralisiert das gleichfalls flüchtige Kohlendioxid und verleiht dem Kondensat einen korrosionsschützenden *p*_H-Wert von über 9, gemessen bei 23° C [25] (vgl. Abschn. „Entgasung“). Die Verwendung von Ammonphosphaten ist besonders zweckmäßig, weil diese Salze außer der Abstumpfung der Natronlauge und der Entbindung von Ammoniak noch den weiteren Zweck erfüllen, die Resthärte in Form von schlammigem, nicht anbackendem Phosphat auszuscheiden. Da aber der Phosphatgehalt des Kesselwassers 30 mg/l P_2O_5 nicht überschreiten soll, empfiehlt es sich, einen Teil des

Ammonphosphats durch das zudem noch billigere Ammonsulfat zu ersetzen.

Umsetzungsverlauf



Prüfung des Umsetzungsverlaufs

Der Zusatz der Ammonsalze muß so bemessen werden, daß das Kesselwasser einen deutlichen *p*-Wert (etwa 0,5—1) aufweist.

Tabelle 3 enthält Richtzahlen für Speise- und Kesselwasser.

Tabelle 3
Ungefähr Richtzahlen für Speise- und Kesselwasser
(Zulässige Höchstwerte)

Kessel atü	:	Flammrohr- 5—15	Wasserrohr- 15—25	Hoch- leistungs- 25—50		Höchstdruck- 50—100		Höchstdruck- über 100
Speisewasser								
Härte*)	° d mg/l	4—5 10	0,5 5	0,2 0,5	0,1 0	0,5 13	0,5 13	0,05
Öl	"	0	0	0	0	0	0	0
CO ₂ (frei)	"	keine Begrenzung						
CO ₂ (geb.)	"	20	20	10	5	0,5	0,5	0
SiO ₂	"	0,5	0,2	0	0	0	0	0
O ₂	"							
Kesselwasser								
Alkalität P_2O_5	A.Z. mg/l	400—1000 nützlich, aber nicht nötig	200—600 200	100—300 10—50	25—75 10—50	10—30 50	10—30 5	10—30 5
Fermanganat- Verbrauch	"	500		100				
SiO ₂	"	keine Begrenzung, wenn A.Z. und P_2O_5 nach Vorschrift						
Abdampf- rückstand	"	20000	10000	10000 besser: 5000	3000			
Dichte	° Bré	2	1	1—0,5	0,3			

*) Keines der beschriebenen Härte-Ausfällerverfahren ist die erreichbare Resthärte angegeben, weil sie weitgehend von Fällmittelüberschuß, Betriebstemperatur, Umsetzungszeit, Filterbeschaffenheit usw. abhängt. Als Beispiel sei erwähnt, daß in einem gut geführten Betrieb mittels des Kalk-Phosphatverfahrens eine Resthärte von 0,03° erzielt wird.

III. Austauschverfahren

Austauscher sind feste Körper, die befähigt sind, sich mit Elektrolyten in umkehrbarer Weise umzusetzen, und diese Eigenschaft ist bestimmd für ihre Verwendung zur Speisewasser- aufbereitung. Nach ihrer Erschöpfung können sie durch Behandlung mit geeigneten Lösungen wiederbelebt werden. Die Handelsbezeichnungen der wichtigsten Austauscher sind: Dusarit, Invertit, Orsazith, Permutit und Wofatit. Als Beispiel für die Anwendung aller Austauscherarten ist im folgenden die Anwendung von Wofatiten beschrieben. Auf die chemische Natur der Wofatite und die verwickelten, physikalisch-chemischen Vorgänge, die dem Austauschverfahren zugrunde liegen, kann hier im einzelnen nicht eingegangen werden. Genaueres darüber vermittelt das einschlägige Schrifttum [26].

1. Eigenschaften der Wofatite

Man unterscheidet Kationen- oder Basentauscher und Anionen- oder Säuretauscher. Die wichtigsten der im natürlichen Wasser enthaltenen Elektrolyte, also der Stoffe, die in wäßriger Lösung in Ionen zerfallen, sind Calcium-, Magnesium- und Natriumion als Kationen, sowie Sulfat-, Chlorid- und Carbonation als Anionen. Nichtelektrolyte, wie viele organische Stoffe, Kolloide, Öle und Kieselsäure, werden nicht getauscht; das gleiche gilt praktisch auch für die freie Kohlensäure, die zwar ein starker Elektrolyt (also weitgehend dissoziiert) ist, sich aber in der wäßrigen Lösung des Kohlendioxys nur in sehr geringer Menge bildet. Die Besetzung der Nichtelektrolyte und der Kohlensäure erfordert daher jeweils eines der früher beschriebenen Fällverfahren, das man in geeigneter Weise mit dem Austauschverfahren verbindet. Allen Austauschern darf nur klares, von Feststoffen freies Wasser, das keine Nachreaktion von etwa vorausgegangenen Fällverfahren aufweisen darf, zugeleitet werden. Deshalb ist eine geeignete Vorbehandlung zur Ausscheidung aller ausfällbarer Stoffe mit genügend langen Absitzezeiten und nachfolgender Filterung erforderlich.

Die Leistung der Austauscher ist verschieden groß; sie wird in kg Calciumoxyd oder Calciumoxyd-Äquivalenten je 100 l Austauscher gemessen. Man bezeichnet diesen Wert als % nutzbarer Volumenkapazität (NVK). Beim Einfüllen der Austauschermasse in die Filter ist auf deren Quellfähigkeit und die dadurch hervorgerufene Raumvergrößerung zu achten.

Die Temperaturbeständigkeit der Austauscher ist verschieden. Einige Sorten sind beständig gegen 97° heißes Wasser. Zur Schonung der Austauscher sind während des Betriebes Temperatursprünge zu vermeiden; deshalb empfiehlt es sich, die Temperatur der Wiederbelebungslösung der des zu behandelnden Wassers anzugelichen. Die Wassergeschwindigkeit und der Filterwiderstand sind je nach Körnung des Austauschers verschieden. Meistens ist die Strömungsrichtung des durchfließenden Wassers abwärtsgerichtet. In diesem Falle empfiehlt sich eine Auflockerung der Austauschermasse, indem vor der Wiederbelebung von unten nach oben durchgespült wird. Die Wassergeschwindigkeit und Strömungsrichtung sollen beim Wiederbeleben dieselben wie beim Austauschvorgang sein. Vielfach ist ein $\frac{1}{4}$ -stündiges Verweilenlassen der Wiederbelebungslösung im Austauschfilter üblich. Danach wird das Filter wieder mit frischem Wasser beschickt, die Wiederbelebungslösung verdrängt und solange in den Kanal geleitet, bis der Ablauf einwandfrei ist. Der Verlust und der Abrieb der Austauscher betragen höchstens 5% im Jahr. Die Alkalibeständigkeit der Wofatite ist verschieden. Das Zusammenwirken von hoher Temperatur und hoher Alkalität des Wassers wird nicht von allen Austauschern vertragen. Im allgemeinen soll der p_H -Wert des zu enthartenden Wassers 9 nicht überschreiten. Daher ist vielfach eine Verminderung der von der Vorbehandlung herührenden Alkalität nach einem der bereits geschilderten Verfahren erforderlich. Da die Wofatitaustauscher aus kieselsäurefreien Stoffen hergestellt werden, können sie auch keine Kiesel säure abgeben. Auch organische Stoffe geben die Wofatite nicht an das durchfließende Wasser ab; es versteht sich wohl von selbst, daß Wofatitsorten, die für die Behandlung von kaltem Wasser bestimmt sind, nicht willkürlich für heißes Wasser verwendet werden dürfen. Als Richtwerte für die wichtigsten z. Z. zur Verfügung stehenden Wofatite können die Kennzahlen der Tabellen 4 und 5 [27] gelten. Einen Anhaltspunkt über den Filterwiderstand der Wofatite geben die an einigen Großfiltern mit 7 m^2 Querschnitt und bis zu $17,5 \text{ m}^3$ Füllung ermittelten Werte in Tabelle 5.

Tabelle 4.
Kennzahlen für Wofatite

Wofatit-Sorte	Quellgewicht 1 l Wofatit = g	Körnung mm	Nutzbare Vol.-Kapazität kg CaO 100 l Wof.	Resthärte des Filtrats ° d. H.	Spez. Belastung = $\frac{\text{m}^3/\text{h} \text{ Wasser}}{\text{m}^2 \text{ Wofatit}}$	${}^\circ\text{C}$	zulässiger p-Wert
Kationentauscher (Wofatitsäuren)							
A	750–800	0,5–2,5	0,8–1,0 (0,7–0,9 ¹⁾)	0,04–0,1	10–17	30	0
P	800–850	0,3–2,0	0,7–0,9 ¹⁾ (0,6–0,8 ¹⁾)	0,03–0,08	10–20 ²⁾ (20–30 ²⁾	95 75	0,3–0,4 0
K	850–900	0,3–1,5	1,8–2,0 ¹⁾ (1,0–1,2 ¹⁾	0,02–0,05	15–25	50	0
KS	850–900	0,3–1,5	1,6–1,8 (1,0–1,2 ¹⁾)	0,02–0,05	15–25	70 50	0 0,3–0,4
Anionentauscher (Wofatitbasen)							
M	800–850	0,3–2,0	1,0–1,3 Äquival. (SO ₄ , Cl ⁻)	0 mg/l SO ₄ 2–8 mg/l Cl ⁻	5–10	95	

¹⁾ als Wasserstofftauscher,
²⁾ für Kaltwasser,
³⁾ für Heißwasser, insbesondere Kondensat.

Tabelle 5.
Filterwiderstand von Wofatiten

Filterwiderstand in at (einschl. Düsenboden)						
Sorte	Schichthöhe mm	Wassergeschwindigkeit m/h				
		10	20	30	40	
Wofatit A	1500	0,05	0,15	0,4	0,8	
Wofatit P	2500	0,1	0,3	0,7	1,1	
	2500	0,3	0,6	1,0	1,4	

2. Nachteile und Vorteile der Austauschverfahren

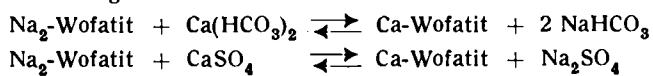
Die Filter sind gegen Verschmutzung empfindlich. Nichtionisierte Verbindungen werden nicht getauscht.

Es werden Resthärten bis zu $0,01^\circ$ erreicht. Chemikalienüberschüsse sind nicht erforderlich, weshalb keine Vermehrung des Salzgehaltes im Speisewasser eintritt. Es entstehen keine Niederschläge, die die Abwasserkanäle verstopfen könnten, sondern lediglich klare Lösungen, die die ausgetauschten Ionen enthalten. Die Austauscher sind unempfindlich gegen Schwankungen in der Menge und Zusammensetzung des Rohwassers; daher sind keine Zumeinrichtungen nötig.

3. Enthärtung oder Kationen-(Neutral-)Austausch

Zum Kationenaustausch werden die Wofatitsäuren meist in Form ihrer Natriumsalze angewandt und gehen durch Platzwechsel der — im durchgeleiteten Wasser befindlichen — Calcium-(Magnesium-)Ionen in die entsprechenden Calcium-(Magnesium-)Salze über; umgekehrt treten dabei Natrium-Ionen aus dem Austauscher aus und nehmen die frühere Stellung der Calcium-Ionen im Wasser ein. Wenn der Austauscher seine Natrium-Ionen abgegeben hat, ist er erschöpft, und man muß ihm, am besten in Form von Kochsalzlösung, wieder frische Natrium-Ionen zuführen, die dann — eine Umkehrung des Enthärtungsvorganges — ihren Platz mit den nun an den Austauscher gebundenen Calcium-Ionen tauschen. Damit dieser umgekehrte Vorgang in der gewünschten Richtung verläuft, muß das Wiederbelebungsmittel in höherer Konzentration und in größerer Menge, als die aufgenommenen Calcium-Ionen im Rohwasser aufwiesen, angewendet werden. Die Vorgänge werden durch folgende Gleichungen verdeutlicht:

Umsetzungsverlauf



Die Berührungsduer von Wofatit und Wasser wird ausgedrückt durch die spezifische Belastung, d. h. durch den Bruchwert:

$$\frac{\text{stündliche Wassermenge}}{\text{Wofatitmenge}}$$

Sie beträgt für Kationentauscher zwischen 12 und 25, wobei die höheren Werte für engporige Wofatite (P und KS) gelten.

Wie die erste der vorstehend aufgeführten Enthärtungsgleichungen zeigt, wird Carbonathärte in Natriumbicarbonat übergeführt, das sich im Kessel unter Kohlendioxyd-Bildung in Soda und weiter in Natronlauge verwandelt, so daß die im Abschnitt Entcarbonisierung beschriebenen Schäden auftreten können. Daher empfiehlt es sich, Speisewasser für Höchstdruckkessel zu entcarbonisieren, bevor es über Basenaustauscher geleitet wird. Außer der dadurch erzielten größeren Betriebssicherheit ist damit der Vorteil geringerer Kosten verbunden, weil der Carbonathärte entsprechende Kalk billiger ist als das im Überschuß erforderliche Kochsalz.

Prüfung des Umsetzungsverlaufs

Die Resthärte des entharteten Wassers muß laufend bestimmt werden, weil das Filter nach anfänglich geringem Anstieg der Resthärte sehr bald erschöpft ist. Man schaltet die Austauschfilter daher rechtzeitig ab, z. B. wenn die Resthärte auf $0,1^\circ$ gestiegen ist. Die Arbeitsdauer eines Filters ist ziemlich gleichmäßig, und der Erschöpfungspunkt läßt sich im voraus annähernd bestimmen, wenn die Härte des aufgegebenen Wassers einigermaßen gleichbleibt.

Wiederbelebung

Wenn die Filter erschöpft sind, werden sie durch eine Kochsalzlösung wiederbelebt.

Umsetzungsverlauf



Die Kochsalzlösung soll völlig klar und nach Möglichkeit frei von Härtebildnern sein, damit eine Beladung des Wofatits während der Wiederbelebung vermieden wird. Unbedingt nötig ist die Abwesenheit von Härte allerdings nicht. Man verwendet zur Wiederbelebung Lösungen, die 70–100 g/l Kochsalz enthalten. Für Austauscher mit besonders hohen Austauschleistungen werden auch Lösungen, die doppelt so stark sind, verwendet. Temperatur und Durchflußgeschwindigkeit der Kochsalzlösung sind am besten der des zu enthartenden Wassers gleich. Die Wiederbelebung geschieht, indem man die Kochsalzlösung durch das Filter leitet, bis Salze im Ablauf erscheinen. Alsdann läßt man sie 10 min stehen, drückt den Rest der Lösung durch, um nach abermaligem, kurzem Stehenlassen wieder auf den Arbeitsgang umzuschalten, bis die Wiederbelebungslösung aus dem Filter verdrängt ist. Dazu sind ungefähr nötig $3\text{--}4 \text{ m}^3$ Roh-, entcarbonisierten oder entharteten Wassers je m^2 Kationentauscher. Die verbrauchte Wiederbelebungslösung ist verdrängt und das wiederbelebte Filter ist betriebsbereit, wenn das abfließende Wasser wieder die ge-

wohnte Resthärte aufweist. Die erreichbare Resthärte beträgt 0,02%, in besonders günstigen Fällen 0,01%. Hoher Salzgehalt des Rohwassers (z. B. mehr als 1000 mg/l Abdampfrückstand) und hoher Härtegehalt der Wiederbelebungslösung verschlechtern die Resthärte und die Austauschleistung.

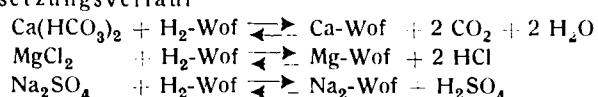
4. Vollentsalzung

Zweckmäßig wird das Verfahren in der Kälte ausgeführt. Die Kationentauscher werden dabei in Form der freien Wofatitsäure angewandt; diese tauscht die Kationen des Wassers gegen Wasserstoff aus, und es fließt aus dem Filter ein Gemisch der freien Mineralsäuren und der Kohlensäure ab. Dieser Vorgang wird als Entbasung bezeichnet. Das Gemisch der Mineralsäuren wird nun über einen Anionentauscher, eine Wofatitbase, geführt, die die Mineralsäuren, nicht dagegen die Kohlensäure, anlagert. Diese Umsetzung nennt man Entsäuerung. Auf diese Weise entsteht entbastet und entsäuertes, also entsalztes, reines Wasser. Die Filter und Leitungen müssen säurefest sein.

a) Entbasung

Kieselsäure, Öl, organische Stoffe usw. müssen durch eines der bereits beschriebenen Fällungsverfahren vor der Entsalzung beseitigt werden. Die spezifische Belastung der Kationen- und Anionentauscher wird bei etwa 10 gehalten.

Umsetzungsverlauf



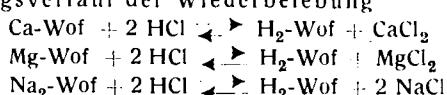
Prüfung des Umsetzungsverlaufs

Der Säuregehalt des entbasteten Wassers wird laufend bestimmt. Als Maß dafür gilt der negative *m*-Wert, d. h. der Verbrauch von 100 cm³ des entbasteten Wassers an $\frac{n}{10}$ Natronlauge gegen Methylorange. Ein Abfallen dieses Wertes zeigt die beginnende Erschöpfung des Filters an.

Wiederbelebung

Zur Wiederbelebung der Kationentauscher wird meistens Salzsäure in einer Stärke von 50—70 g/l verwendet. Der Bedarf richtet sich nach der Rohwasserzusammensetzung und schwankt zwischen 180—230% der rechnerisch nötigen Menge, d. s. rund 24—30 g Chlorwasserstoff je Grad Härteäquivalent und m³. Die Salzsäure wird unter den gleichen Bedingungen wie das zu behandelnde Wasser eingetragen. Es empfiehlt sich, die Salzsäure etwa 10 min im Filter verweilen zu lassen. Zum Verdrängen der Wiederbelebungslösung sind nötig 3—4 m³ Rohwasser je m³ Kationentauscher.

Umsetzungsverlauf der Wiederbelebung



Erreichbare Entbasung

Die zweiwertigen Ionen, also z. B. Calcium- und Magnesiumion, sind leichter und vollständiger austauschbar als einwertige Ionen, z. B. Natriumion. Daher finden sich im entbasteten Wasser höchstens noch Spuren Calcium- und Magnesiumion, dagegen noch 5—10 mg/l Natriumchlorid.

b) Entsäuerung

Das aus dem Kationentauscher abfließende Wasser muß zunächst von dem darin gelöst gebliebenen Kohlendioxyd durch Entgasung befreit werden, bevor es auf den Anionentauscher geleitet werden kann.

Umsetzungsverlauf



Prüfung des Umsetzungsverlaufs

Das abfließende, entsalzte Wasser soll theoretisch neutral sein. Die beginnende Erschöpfung des Filters macht sich dadurch bemerkbar, daß kleine Mengen nicht gebundener Säure im entsalzten Wasser erscheinen, wodurch der negative *m*-Wert anzusteigen beginnt.

Wiederbelebung

Zur Wiederbelebung werden Natronlauge in einer Stärke von etwa 20 g/l Natriumhydroxyd oder Sodalösung in einer Stärke

bis zu 100 g/l Natriumcarbonat angewandt. Die Soda setzt sich dabei nur bis zu Natriumbicarbonat um; auch Sodalaugemischungen haben sich bewährt. Zur Wiederbelebung sind bis zu 200% der rechnerisch nötigen Stoffmengen erforderlich, also rund 29 g Natriumhydroxyd oder 76 g Natriumcarbonat je Grad Härteäquivalent und m³ Wasser. Die Wiederbelebung erfolgt auf die gleiche Weise, wie es für die Kationentauscher üblich ist. Zum Verdrängen der Wiederbelebungslösung sind nötig 5—7 m³ härtefreien oder entbasteten Wassers je m³ Anionentauscher. Die Filter sind betriebsbereit, wenn das zur Verdrängung verwendete Waschwasser sulfatfrei ist.

Umsetzungsverlauf



Erreichbare Entsalzung

Das entsalzte Wasser ist sulfatfrei. Es enthält 5—10 mg/l Natriumchlorid; die Resthärte liegt bei 0,02%. Eine weitere Verminderung des Salzgehaltes ist durch Verwendung von Doppelfilterpaaren möglich, die sich auch empfiehlt, wenn sehr stark salzhaltige Wässer entsalzt werden sollen. Ein frisch wiederbelebter Anionentauscher gibt etwas Alkali an das entsalzte Wasser ab; gegen Ende seiner Laufzeit beginnen geringe Mengen Salzsäure durchzuschlagen. Diese Wanderung des *p*_H-Wertes, die sich in dem ungepufferten Wasser schon durch kleinste Alkali- oder Säremengen einstellt, schaltet man durch ein nachgeschaltetes Pufferfilter (dies ist meist ein Kationentauscher) aus. Anfangs nimmt das Filter Alkali, also Natriumionen, auf und gibt Wasserstoffionen ab; später geht der umgekehrte Vorgang vor sich; die Wasserstoffionen der Salzsäure werden gegen Natriumionen ausgetauscht. Das Pufferfilter nimmt wechselweise Natrium- und Wasserstoffionen auf und gibt sie in umgekehrter Reihenfolge wieder ab; es wird von selbst wiederbelebt, und das Wasser fließt mit praktisch gleichbleibendem *p*_H-Wert ab.

5. Teilentsalzung

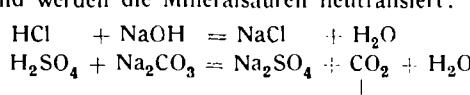
Sie besteht darin, daß die Carbonathärte durch Entsalzung in Wasser und Kohlendioxyd, die Nichtcarbonathärte durch Enthärtung in die entsprechenden Natriumsalze verwandelt werden. In ihrer Gesamtwirkung kommt die Teilentsalzung also einer Entcarbonisierung mit Kalk und anschließendem Basenaustausch gleich.

a) Entbasung, Entgasung und Neutralisierung (1 Austrauscher)

Das Rohwasser wird über einen Wasserstofftauscher geleitet; aus dem entbasteten Wasser wird das Kohlendioxyd durch Entgasen beseitigt. Die verbleibenden Mineralsäuren werden schließlich durch Natronlauge oder Soda neutralisiert. Das Verfahren ist empfehlenswert, wenn das Rohwasser wenig Nichtcarbonathärte enthält; anderenfalls sind die Neutralisierungskosten zu hoch.

Umsetzungsverlauf

Entbasung und Entgasung erfolgen wie für die Vollentsalzung; anschließend werden die Mineralsäuren neutralisiert:



Beseitigung durch Entgasung

Die Wiederbelebung des Wasserstofftauschers erfolgt mit Salzsäure in der bereits beschriebenen Weise.

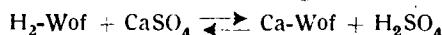
b) Teilstromverfahren (2 Austrauscher)

Entsprechend den Gehalten des Rohwassers an Carbonat- und Nichtcarbonathärte wird das Wasser in 2 Teilströme zerlegt, von denen der eine über ein sauer wiederbelebtes, also ein Wasserstoff-Wofatitfilter, der zweite über ein neutral wiederbelebtes, also ein Natrium-Wofatitfilter, geleitet wird. Der saure Teilstrom enthält neben freier Kohlensäure soviel Mineralsäure, wie zur Zersetzung des Natriumbicarbonats im neutralen Teilstrom nötig ist. Nach der Vereinigung beider Ströme wird das gelöste Kohlendioxyd durch Entgasung des Wassers beseitigt.

Umsetzungsverlauf und Wiederbelebung vollziehen sich sinngemäß entsprechend den in den Abschnitten „Enthärtung oder Kationenaustausch“ und „Vollentsalzung“ beschriebenen Verfahren.

c) Hintereinanderschaltung (z Austauscher)

Durch diese Art der Teilentsalzung wird das Wasser zunächst über einen Austauscher mit freier Wofatitsäure geleitet, deren Stärke nicht ausreicht, um Nichtcarbonathärte zu zersetzen und Mineralsäuren (Salz- oder Schwefelsäure) zu bilden. Beim Durchfluß des Wassers wird die Carbonathärte zersetzt. Je nach Stärke der Wofatitsäure wird gleichzeitig ein kleiner Teil der Nichtcarbonathärte unter Mineralsäurebildung zersetzt:



Man bezeichnet diesen hier unerwünschten Vorgang als Neutral-salzspaltung. Um ihn auszuschalten, leitet man das Wasser anschließend durch ein „Pufferfilter“ mit einem Kationentauscher, z. B. Wofatit C, dessen Säurestärke über der der Kohlensäure liegt und etwa je zur Hälfte aus der Wofatitsäure und ihrem Natriumsalz besteht. Die im vorbehandelten Wasser enthaltene Kohlensäure ist zu schwach, um das Natriumsalz dieser Wofatitsäure anzugreifen, wogegen die im Vorfilter gebildeten Mineralsäuren sowie der ungespalten gebliebene Teil der Nichtcarbonathärte dem Austauscher eine entsprechende Menge Natriumionen entnehmen. Der Restbicarbonatgehalt und damit der p_{H} -Wert läßt sich übrigens auch durch die Wassergeschwindigkeit, mit der das Pufferfilter beaufschlagt wird, einstellen. Es fließt Wasser ab, das an Stelle der Carbonathärte freie Kohlensäure und statt der Nichtcarbonathärte Natriumsalze enthält. Damit wird eine Teilsalzung erreicht.

d) Gemischte Wiederbelebung (1 Austauscher)

Dieses Verfahren wird besonders angewendet, wenn es sich um Permutitfilter handelt. Die Wiederbelebungslösung enthält Salzsäure und Kochsalz im Verhältnis der Carbonat- und Nichtcarbonathärte des Rohwassers, so daß der Austauscher eine der Nichtcarbonathärte entsprechende Menge Natriumionen enthält und abgibt. Das durch die Zersetzung der Carbonathärte freiwerdende Kohlendioxyd wird durch Entgasung beseitigt.

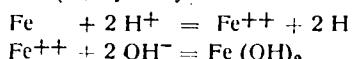
IV. Korrosionsverhütung

1. Saures Wasser

Die Kesselbaustoffe werden durch saures Wasser angegriffen. Manche Salze, z. B. Humate, Eisensulfat, Magnesiumchlorid, werden im Kessel hydrolytisch gespalten und bilden freie Säuren. Auch destilliertes Wasser wirkt bei höheren Temperaturen auf die Kesselbleche angreifend (vgl. Abschnitt „ p_{H} -Wert“). Die Wirkung der Säure wird durch Zugabe von Alkali zum Speisewasser aufgehoben. Zuckerhaltige Wässer sind für die Kesselspeisung ungeeignet, weil der Zucker, der sich unter Säurebildung zersetzt, nicht aus dem Wasser entfernt werden kann.

2. Sauerstoff

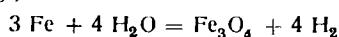
In Berührung von Eisen mit Wasser, das ja eine geringe Menge Wasserstoff- und Hydroxylionen enthält (vgl. Abschn. „ p_{H} -Wert“) treten infolge des elektrolytischen Lösungsdruckes des Eisens Eisen(II)-Ionen in das Wasser über. Dabei wird eine äquivalente Menge Wasserstoff-Ionen an der Eisenoberfläche entladen, und es bildet sich Eisen(II)-hydroxyd:



Der Wasserstoff umhüllt das Eisen und schützt es vor weiteren Angriffen. Anwesender Sauerstoff oxydiert jedoch den Wasserstoff und legt die Eisenoberfläche für neue Angriffe bloß. Außerdem oxydiert der Sauerstoff das Eisen(II)-hydroxyd zu unlöslichem Eisen(III)-hydroxyd, also Rost. Durch Ablagerung des Rostes auf den noch unverändert gebliebenen Eisenoberflächen bilden sich Eisen-Eisen-oxyd-Lokalelemente, in welchen das Eisen das unedlere Potential aufweist und in Lösung geht. Auf diese Weise entsteht der gefürchtete Lochfraß [12]. Die Verfahren zur Beseitigung des Sauerstoffes sind im Abschnitt „Entgasung“ beschrieben.

3. Dampfspaltung

Wird Wasserdampf über Eisen geleitet, dessen Temperatur 450°C übersteigt, so zersetzt es sich im Sinne der Gleichung:



Diese Zersetzung kann in Siederohren oder Überhitzerschlangen eintreten und damit zur Zerstörung der Rohre führen. Die für

das Zustandekommen der genannten Umsetzung erforderliche, örtliche Überhitzung des Eisens kann verschiedene Ursachen haben:

a) Umlaufstörungen

Wird ein Siederohr nicht genügend beaufschlagt, so kann sich eine Dampfblase an der Rohrwand festsetzen und die gefährliche Dampfspaltung auslösen.

b) Ablagerungen

Diese können verschiedener Herkunft sein. Am häufigsten sind Kesselsteinablagerungen in den Siederohren; vor allem silikatreicher und ölhaltiger Kesselstein weist eine schlechte Wärmeleitfähigkeit auf, so daß er besonders wärmestrahrend wirkt. Durch unreinen, d. h. salzhaltigen Dampf, können Ablagerungen in den Überhitzerschlangen verursacht werden, die ebenfalls zu Wärmestauungen und ihren Folgeerscheinungen führen. Unreiner Dampf verdankt seine Entstehung vielfach dem Schäumen des Kesselwassers (vgl. Abschnitt „Organische Stoffe und Kolloide“). Auch das Spucken der Kessel, das durch Überspeisung oder plötzliche Schwankungen der Dampferzeugung zustande kommt, kann zu einer Versalzung der Überhitzer Anlaß geben. Eine unmittelbare Bekämpfung der Dampfzersetzung ist nicht möglich; sie kann nur durch Bekämpfung der geschilderten Ursachen vermieden werden. Es sei noch erwähnt, daß der Dampf in den Überhitzern neuzeitlicher Höchstdruckkessel auf 450°C und höher überhitzt wird; daher liegt die normale Rohrwandtemperatur bereits im kritischen Temperaturbereich. Die Dampfzersetzung ist in diesem Falle auch von der Dampfgeschwindigkeit abhängig. Da bei der Dampfspaltung Wasserstoff entsteht, läßt sich durch eine laufende Bestimmung des Wasserstoffes im Dampf feststellen, ob im Kessel eine Korrosion stattfindet. Im Höchstdruckdampf sind jedoch schon bis zu 350 cm^3 Wasserstoff je Tonne Dampf festgestellt worden, ohne daß Angriffe im Kessel aufgetreten wären.

Nun braucht die Anwesenheit von Wasserstoff im Dampf nicht unbedingt Kesselkorrosionen als Ursache zu haben. Man könnte vielmehr daran denken, daß die organischen Stoffe im Kesselwasser durch irgendwelche Einflüsse unter Wasserstoff-Bildung reduziert werden. Dieser Vorgang ist durchaus harmlos und dürfte wohl die Ursache der nicht unbeträchtlichen Wasserstoffbildung in Höchstdruckkesseln sein, die jahrelang ohne irgendwelche Korrosionserscheinungen betrieben worden sind.

4. Laugenbrüchigkeit

Ältere Kesseltrommeln sind vielfach längs- und quergerissen. Wird nun bei der Bearbeitung des Kesselbleches die Streckgrenze des Werkstoffes überschritten und reichert sich in den Nietnähten die Natronlauge des Kesselwassers über 35% an, so kann die starke Lauge das Eisen angreifen, wobei der Werkstoff rissig wird. Diese Risse folgen meistens den Korngrenzen und verursachen interkrystalline Korrosionen, die man auch als Laugenbrüchigkeit bezeichnet. Da die im Kesselwasser enthaltene Soda sich mit zunehmendem Kesseldruck mehr und mehr in Natronlauge spaltet (vgl. Abschnitt „Kesselwasserrückführung“), ist nicht nur die Lauge allein, sondern auch die Soda, d. h. die gesamte Alkalität als gefahrbringend anzusehen. Zur Verhinderung dieser gefürchteten Erscheinungen ist außer sorgfältiger mechanischer Behandlung (Vermeidung zu hoher Nietdrücke) ein bestimmtes Verhältnis der Gesamtalkalität, ausgedrückt als Soda, zum Sulfatgehalt des Kesselwassers erforderlich. Die chemischen Vorgänge des Laugenangriffs sowie der Schutzwirkung des Sulfates sind in verschiedener Weise gedeutet worden. Sicher ist jedenfalls, daß die Gefahr einer Entstehung von Nietlochrissemin vermindert wird, wenn das Verhältnis Soda : Natriumsulfat im Kesselwasser dem Wert 1 : 0,2 atü (Betriebsdruck) entspricht. Für Kessel von 15 atü ergibt sich also das Verhältnis 1 : 3. Es hat sich jedoch gezeigt, daß der Wert 1 : 3 auch für höhere Drücke als 15 atü ausreichend ist. Schwefelkohlenstoff bietet den Vorteil, daß es gleichzeitig die Alkalität vermindert und — durch Sauerstoff-Bindung — den Sulfat-Gehalt erhöht.

5. Kohlensäure

a) Angriffe auf die Siederohre

Im Abschnitt Entcarbonisierung wurde schon auseinander gesetzt, daß der Ausscheidung der Carbonathärte durch die Lös-

lichkeit des Calciumcarbonates (1,4° bei 97°) eine Grenze gesetzt ist. Entsprechende Mengen — bis zu 11 mg/l — Kohlendioxyd gelangen, wenn das Wasser nicht noch nachträglich entgast wird, in den Dampf. Hier löst es sich in den feuchten Dampfblasen zu Kohlensäure, die die Siederohrwandungen gemäß der Gleichung



angreift [11]. Dieser Vorgang läßt sich also durch Bestimmung des Wasserstoffes im Dampf verfolgen.

b) Angriffe auf Kondensatleitungen und Pumpen

Das im Kessel entwickelte Kohlendioxyd löst sich im Kondensat. Schon 0,25 mg/l Kohlendioxyd setzen den p_{H} -Wert von reinem Wasser von 7,0 auf 5,89 herab. Daher können Kondensate, deren Temperaturen über 100° oder gar 200° C liegen, eiserne Werkstoffe, z. B. Rohrleitungen, Pumpen usw. angreifen [12].

Auch im Kreislauf verwendete Kondensate wirken angreifend, weil durch das Zusatzkondensat immer wieder frische Kohlensäure eingeschleppt wird.

Die von Kohlensäure oder Sauerstoff getrennt verübten Angriffe ergänzen und verstärken sich nun bedeutend, wenn sie beide gemeinsam anwesend sind. Da diese Angriffe schon durch Bruchteile von Milligrammen Sauerstoff oder Kohlensäure je Liter Wasser ausgelöst werden können, ist zu ihrer Beseitigung eine besondere Behandlung der Höchstdruckspeisewässer erforderlich (vgl. Abschnitt „Entgasung“).

6. Stillstandskorrosionen

Nicht betriebene Kessel sind den vereinten Angriffen von Feuchtigkeit, Sauerstoff und Kohlensäure und damit den in den Abschnitten „Sauerstoff“ und „Kohlensäure“ beschriebenen Angriffen ausgesetzt.

a) Naßkonservierung

Kessel, die stets betriebsbereit sein müssen, werden mit entgastem, sulfit-haltigem Speisewasser völlig gefüllt und unter Überdruck gehalten. Nach Abfallen des Druckes wird nachgespeist.

b) Trockenkonservierung

Längere Zeit zum Stillstand bestimmte Kessel werden durch einen Strom trockener Luft frei von Feuchtigkeit gehalten. Natürlich müssen vorher alle Wasserreste, insbesondere Wassersäcke, aus dem Kessel beseitigt werden.

V. Entgasung

1. Sauerstoff

Die Erfahrung hat gelehrt, daß die vielfach noch vertretene Ansicht, das Speisewasser für Höchstdruckkessel müsse bis auf 0,03 mg/l Sauerstoff entgast werden, falsch ist: vielmehr muß ein solches Wasser völlig, d. h. bis unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze, frei von Sauerstoff sein.

a) Thermische Entgasung

Es gibt Unterdruckanlagen, denen das Gesetz zugrunde liegt, daß die Löslichkeit der Gase mit abnehmendem Druck geringer wird und Überdruckanlagen, die darauf beruhen, daß die Löslichkeit der Gase mit zunehmender Temperatur ebenfalls abnimmt. Letztere sind häufiger und wirksamer als die ersteren. Der Sauerstoff wird durch diese Anlagen bis auf Spuren ausgetrieben.

b) Chemische Entgasung) [28]

Sie findet immer mehr Verbreitung. Wie im Abschnitt „Alkalivernichtung“ schon erwähnt wurde, wird schweflige Säure in Form einer wäßrigen Lösung von Schwefeldioxyd in das Speisewasser zur Abstumpfung des Alkalis eingeleitet. Das gebildete Sulfat bindet den im Wasser gelösten Sauerstoff.

Umsetzungsverlauf

Bildung von schwefriger Säure: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$

Neutralisierung des Alkalis: $2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Bindung des Sauerstoffes: $2 \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$

Prüfung des Umsetzungsverlaufs

Im Speisewasser, das an der Kesselspeisepumpe entnommen ist, darf kein Sauerstoff mehr nachweisbar sein.

Die letzte Gleichung verläuft nicht so rasch wie die beiden vorhergehenden. Der Sauerstoff wird um so rascher gebunden, je heißer und salzärmer das Wasser und je höher der Sulfat-Überschuß ist. Daher empfiehlt es sich wiederum, bei möglichst hoher

Temperatur zu arbeiten, zumal die Wasserlöslichkeit des Sauerstoffes mit der Temperatur abnimmt und bei 97° C nur noch rund 0,5 mg/l beträgt. Unter Anwendung eines Überschusses von 100% ist unter diesen Umständen der Sauerstoff in 30 min gebunden. Der Vorratsbehälter für Speisewasser muß mit einem Polster aus sauerstoff-freiem Stickstoff oder Dampf versehen sein, damit das Eindringen von Luftsauerstoff, den entgastes Wasser begierig löst, verhindert wird. Wenn das Schwefeldioxyd gleichzeitig zur Alkalitätsverminderung verwendet wird, so beträgt der Überschuß an Schwefeldioxyd meist ein Mehrfaches der dem Sauerstoff entsprechenden Menge. Jedoch darf der Zusatz nicht so hoch bemessen werden, daß das Wasser sauer gegen Phenolphthalein wird, es muß immer noch alkalisch bleiben.

Der Sauerstoff kann auch durch Zugabe von Natriumbisulfit- oder Natriumsulfit-Lösung gebunden werden, dabei geht jedoch der Vorteil, den Schwefeldioxyd bietet — die Alkalitätsverminderung — zum Teil oder ganz verloren.

Da das Speisewasser mit Niederdruckdampf aufgewärmt wird, verknüpft man damit vielfach eine thermische Entgasung, die man der chemischen nachschaltet.

Vereinzelt wird zur Bindung des Sauerstoffes auch Natrium-hydrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) verwendet. Das Hydrosulfit hat den Vorteil, augenblicklich den Sauerstoff zu binden und nicht im Überschuß erforderlich zu sein. Nachteilig sind sein hoher Preis und seine Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff.

Vorteile: Der Sauerstoff wird durch die geschilderten Verfahren mit Sicherheit restlos beseitigt; kleine, nachträglich stattfindende Sauerstoff-Einbrüche werden durch den Überschuß der Reduktionsmittel unschädlich gemacht, so daß man das Wasser vielfach bis zur Behebung des Einbruchs weiter verwenden kann.

Restgehalt: unterhalb der Nachweisbarkeitsgrenze.

2. Kohlensäure

Man muß sich stets vergegenwärtigen, daß jedes Kondensat zunächst (kohlen)sauer ist.

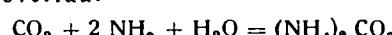
a) Thermische Entgasung

Die Anlagen entgasen Kondensate bis auf 2—3 mg/l Kohlendioxyd. Eine restlose Befreiung des Kondensates von freier Kohlensäure ist nur auf chemischem Wege möglich.

b) Chemische Kohlensäurebindung

a) Zusatz von Ammonsalzen zum Speisewasser. Voraussetzung für die Anwendung des Verfahrens ist, daß die Kohlensäure durch eine Entcarbonisierung weitestgehend aus dem Wasser beseitigt ist und nur noch die unvermeidlichen Restmengen entsprechend etwa 11 mg/l Kohlendioxyd, anwesend sind. (Siehe Abschnitt „Entcarbonisierung“.) Durch den im Abschnitt „Alkaliverminderung“ erwähnten Zusatz von Ammonsalzen wird im Kessel Ammoniak flüchtig und neutralisiert die Kohlensäure. Daher zeigt das Kondensat infolge des Ammoniakgehaltes einen korrosionsschützenden p_{H} -Wert von über 9, gemessen bei 23°.

Umsetzungsverlauf



Prüfung des Umsetzungsverlaufs

Das Kesselwasser muß stets einen deutlichen p_{H} -Wert, etwa 0,5—1, aufweisen. Der Gesamtammoniakgehalt des Kondensates soll 10 mg/l, die bis zu 13 mg/l Kohlendioxyd binden können, nicht überschreiten. Außerdem muß das Kondensat sauerstofffrei sein. Unter diesen Voraussetzungen sind Korrosionen an kupferhaltigen Werkstoffen, insbesondere Kondensatorrohren, seit Einführung des Verfahrens im Jahre 1937 nicht beobachtet worden.

β) Zusatz von Ammoniak zum Kondensat. Kondensate für Zwangsdurchlauf (Benson-)Kessel können weder in der oben beschriebenen Weise noch etwa durch Natronlaugezusatz neutralisiert werden; denn diese Kessel verlangen ein Speisewasser, das salzfrei ist und bleiben muß. Dagegen läßt sich das erstrebte Ziel durch Zusatz von freiem Ammoniak erreichen, weil das entstehende Ammoniumcarbonat und das überschüssige Ammoniak keine Salzablagerungen im Kessel hervorrufen, sondern mit dem Dampf flüchtig sind und sich schließlich wieder im Kondensat lösen.

Das Ammoniak wird in Form einer wässrigen Lösung [29] auf der Saugseite der Speisepumpe eingespritzt. Auch hier gelten die oben erwähnten Grenzwerte.

Der Abdampfrückstand eines Kondensats für Bensonkessel soll 0,5, höchstens 1 mg/l, nicht überschreiten.

VI. Betriebsbeispiele

Betrieb A [16]

Trommelkessel mit 120 atü Betriebsdruck werden unmittelbar, ohne Umformer, mit chemisch aufbereitetem Wasser gespeist. Das zur Aufbereitung verwendete Rohwasser ist Trink-(Brunnen-)Wasser, dessen wichtigste Werte sind:

Abdampfrückstand (180°)	220—290 mg/l
KMnO ₄ -Verbrauch	6—9 mg/l
SO ₃	40—60 mg/l
Cl ⁻	25—45 mg/l
SiO ₂	8—12 mg/l
Carbonathärte	6—8 ° d.H.
Nichtcarbonathärte	2,2—4,5 ° d.H.

Das auf 97° vorgewärmte Wasser wird zur Entcarbonisierung und Entkieselung in Umsetzungsbehältern mit 4 min Verweilzeit mit 200 g/m³ eines aus Dolomit gewonnenen Hydrats versetzt und gelangt in Absitzbehälter (Entkieselungsbehälter), die eine Verweilzeit von 2 h gewähren. In ihnen wird ein Teil des Schlammes umgepumpt. Aus den Entkieselungsbehältern wird das Wasser mit Filterpumpen durch die mit Magnomasse gefüllten Wabagfilter gedrückt. Nun wird das Wasser mit Schwefeldioxyd neutralisiert; der im Wasser gelöste Sauerstoff wird durch das gebildete Sulfit gebunden. Das gefilterte, entcarbonisierte, entkieselte und neutralisierte Wasser gelangt zur Enthärtung auf Wofatit P-Filter. Dem fertigen Speisewasser wird ein Gemisch von Ammonsulfat und Diammonphosphat zugesetzt. Das Speisewasser enthält:

0,25 mg/l Kieselsäure
160—200 mg/l Salze (Abdampfrückstand)
8—11 mg/l gebundener Kohlensäure als Natriumbicarbonat
0,015° d. Resthärte
Es ist frei von Sauerstoff.

Zur Wiederbelebung der Filter wird verdünnte, 75° warme Kochsalzlösung verwendet und durch abgeschlämmtes Kesselwasser verdrängt. Die nutzbare Volumenkapazität der Filter, d. h. die von 100 l Wofatit aufgenommene Härtemenge, beträgt 1,13 kg CaO. Da zur Wiederbelebung eines Filters (10 m³ Wofatit) 730 kg Kochsalz nötig sind, beträgt der Salzverbrauch je m³ Wasser und je Grad Härte 65 g, d. h. 310% der rechnerisch nötigen Menge. Der bei 18facher Eindickung erzeugte Höchstdruckdampf ist kieselsäure- und alkalifrei. Eine Versalzung oder Verkieselung der nachgeschalteten Turbinen wurde nicht festgestellt; auch die Vorschaltmaschinen zeigen nach Überwindung der Anfangsschwierigkeiten keinen Leistungsrückgang.

Betrieb B [30]

Teilkammerkessel mit 120 atü Betriebsdruck werden mit Kondensat gespeist, dem bis zu 30% chemisch aufbereitetes Speisewasser beigemischt wird. Die wichtigsten Kennzeichen des Rohwassers sind:

Carbonathärte	1—1,5° d.H.
Gesamthärte	5—7° d.H.
davon Magnesiahärte	2° d.H.
Cl ⁻	30—40 mg/l
SO ₃	60 mg/l
SiO ₂	11—12 mg/l
KMnO ₄ -Verbrauch	40—100 mg/l

Die Aufbereitung geschieht in der Kälte.

Zunächst wird geflockt und entkieselst durch Zusatz von Natriumaluminat und Magnesiumchlorid. Die Salzlösungen werden in einem Vorumsetzungsbehälter dem Rohwasser zugesetzt und mit ihm gemischt; zusammen mit einem viermal so großen, nachgeschalteten Absitzbehälter stehen zur Vorklärung insgesamt 2 h zur Verfügung. Das Wasser wird vollends in zwei Filtern mit Magnomasse als Filterstoff geklärt. Darauf wird es in zwei nebeneinander geschalteten Filtern mit je 4,5 m³ Wofatit K S und einem nachgeschalteten Filter mit 2 m³ Wofatit P enthärtet.

Schließlich wird das Wasser thermisch bis auf 0,1 mg/l Sauerstoff entgast; danach erhält es noch einen Zusatz von 2 g/m³ Natriumsulfit, entsprechend rund 250% der dem Restsauerstoff entsprechenden Menge. Das Speisewasser enthält noch 0,02° Resthärte und 0,3 mg/l Kieselsäure.

Betrieb C [30]

Es handelt sich um dieselbe Kesselart und das gleiche Rohwasser wie im vorigen Beispiel. Das Wasser wird vollentsalzt. Seine Menge beträgt 15 m³/h, entsprechend 10% Zusatzspeisewasser. Zunächst werden 40 g/m³ Eisenchlorid dem Wasser zugesetzt, das ohne Klärbecken in Doppelschichtkiesfiltern gefiltert wird. Darauf geht es durch einen Kationen- und einen Anionentauscher und schließlich durch ein Pufferfilter. (Die Filter sind innen mit einem Chlorkautschukanstrich versehen. In anderen Anlagen haben sich mit Igelitbelag versehene Filter und Igelitleitungen bewährt.) Das entsalzte Wasser wird thermisch bei 103° entgast und mit Natriumsulfit versetzt.

Das entsalzte Wasser weist auf:

Resthärte	0,02° d.H.
Cl ⁻	3—7 mg/l
SO ₃	0 mg/l
KMnO ₄ -Verbrauch	10—20 mg/l
SiO ₂	9 mg/l

Da nur 10% Zusatzwasser benötigt werden, gelangen 0,9 mg/l Kieselsäure in den Kessel. In einer Betriebszeit von 18 Monaten ergab sich eine völlig einwandfreie Beschaffenheit von Kessel und Turbine. Es ist geplant, die Zusatzwassermenge zu erhöhen; die Erstellung der dafür nötigen Entkieselung hat sich durch die Zeitumstände verzögert.

Schrifttum

- [1] W. Westly, Die Bestimmung der Eindickung von Kesselwässern. *Wärme* 61, 75 [1938].
- [2] A. Splitgerber, Über die Verhütung von Kesselkorrosionen durch Alkalizusatz, diese Zeitschr. 2, 253 [1929].
- [3] M. Werner, Zur Frage der Korrosion von Speisewasserpumpen. *Korr. und Metallschutz* 18, 164 [1942].
- [4] Ohlmüller-Spitza: Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers. 5. Aufl., Verlag Springer, Berlin 1931.
Tillmanns: Die chem. Untersuchung von Wasser und Abwasser. 2. Auflage, Verlag Wilh. Knapp, Halle a. S. 1931.
Splitgerber-Nolte: Untersuchung des Wassers. (Aus dem Handbuch der biol. Arbeitsmeth., herausgegeben von Abderhalden.) Abt. IV, Teil 15. Verlag Urban und Schwarzenberg, Berlin-Wien 1931.
H. Kütt: Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, Verlag Springer, Berlin 1931. Vereinigung der Großkesselbesitzer, Richtlinien für Wasseraufbereitungsanlagen, Beuth-Vertrieb, Berlin.
- [5] W. Westly, Die günstigste Größe von Absitzbehältern und von Filterkies. *Arch. Wärmetechn.* 19, 237 [1938].
- [6] W. Westly, Die Löslichkeit von Filterkies im Kesselspeisewasser; *Arch. Wärmetechn.* 20, 7 [1939].
- [7] Dtsch. Patentanm. J. 70979 IV b/85b vom 27. 11. 41; mehrere Auslandspatente erteilt.
- [8] Vereinigung der Großkesselbesitzer: Kesselbetrieb; 2. Aufl., Berlin 1931, S. 110.
- [9] F. Niehaus: *Jb. Vom Wasser* 4, 140 [1930].
- [10] A. Splitgerber, Anforderungen an das Speisewasser für Hochdruckkesselanlagen und Überwachung der Wasseraufbereitung; *Jb. Vom Wasser*, 8, 33, 2. Teil [1934].
A. Seeger, Ersparnis bei der Kondensatentöpfung mit Aktivkohle. *Arch. Wärmetechn.* 23, 41 [1942].
- [11] E. Pfleiderer: Dampfkesselschäden. Verlag Springer, Berlin 1934, S. 165.
- [12] W. Westly, Verhütung des Angriffs von sauerstofffreien Kondensaten auf eiserne Werkstoffe mittels Ammoniak. *Korr. u. Metallschutz* 28, 158 [1942].
- [13] Chemikerkalender 1937, 2. Teil, S. 257.
- [14] W. Westly, Die Einwirkung von Natriumphosphatlösung auf ausgeschiedenes Calciumcarbonat. *Wärme* 67, 19 [1944].
- [15] W. Westly, Neue Erfahrungen über die Speisung von Hochdruckkesseln mit chemisch aufbereitetem Wasser, diese Zeitschr. 12, 137 [1939].
- [16] W. Westly, Die Verwendung von heiß entkieseltem und heiß mit Wofatit enthärtetem Wasser zur Speisung von Hochdruckkesseln, diese Zeitschr. 15, 41 [1942].
- [17] W. Geisler, Die Entkieselung des Speisewassers der Hochdrucklage in Hochst. *Jb. Vom Wasser*, 12, 381 [1937].
- [18] F. Kaiblinger, Zur Verkieselung der Dampfturbinen, *Arch. Wärmetechn.* 20, 39 [1939].
- [19] K. Höll, Rohwasserentkieselung, *Arch. Wärmetechn.* 19, 324 [1938].
- [20] A. Splitgerber, Die chem. Eigenschaften der im Wasser gelösten Kieselsäure und ihr Einfluß auf den Hochdruckkesselbetrieb, *Jb. Vom Wasser*, 14, 315 [1939/40].
- [21] F. G. Straub, Cause and Prevention of Turbine-Blade Deposits; *Trans. A. S. M. E.* 57, 447 [1935].
- [22] E. Seyb, Die Alkalitätszahl im Kesselbetrieb. Einführung und Begründung eines neuen Begriffs. *Arch. Wärmetechn.* 18, 209 [1937].
- [23] B. Koch, Verdampfung von Kesselsalzen. Über die Anwendbarkeit des Raoultischen Gesetzes, *Mitt. Forsch. Anst. Gutheilungshütte* 5, 156 [1937].
Verdampfen von Kesselsalzen. Über den möglichen Salzgehalt in Dampf durch reine Verdampfung. *Mitt. Forsch. Anst. Gutheilungshütte* 5, 206 [1937].
A. Kleinhaus, Verdampfen von Kesselsalzen. *Arch. Wärmetechn.* 17, 127 [1936].
A. Splitgerber, Über das Verhalten der Kesselwassersalze in Überheizter und Turbine. *Jb. Vom Wasser*, 12, 366 [1937].
- [24] F. Spillner, Hochgespannter Wasserdampf als Lösungsmittel. diese Zeitschr. 13, 405 [1940].
- [25] Dtsch. Patentanm.
- [26] R. Grießbach, Über die Herstellung und Anwendung neuer Austausch-Adsorbentien, insbesondere auf Harzbasis. *Beih. Z. Ver. dtsch. Chem.* Nr. 31.
- [27] Wassertechnische Tabellen, herausgegeben von der Fa. L. & C. Steinmüller, Gummersbach, Ausgabe 1941, S. 12.
- [28] E. Seyb und W. Westly, Die Entgasung des Kesselspeisewassers mit Schwefeldioxyd und Natriumsulfit. *Arch. Wärmetechn.* 14, 45 [1933].
- [29] DRP. erteilt, Patentnummer wurde noch nicht mitgeteilt. Lizenz: Bran & Lübbe, Hamburg 39, Mühlkampf 59.
- [30] A. Richter, *Z. angew. Chem.* 52, 679 [1939].

Eingeg. 16. Dez. 1947 [B 41]