

# Wasserbehandlung nach Maß

**CHEMISCHE HILFSSTOFFE** | Die in der Brauindustrie als Rohstoff und für technologische Prozesse zur Verfügung stehenden Wässer sind keinesfalls chemisch rein und unterliegen raschen Veränderungen in ihrer chemischen und mikrobiologischen Zusammensetzung. Je nach hydrogeologischen Verhältnissen sind die Zusammensetzungen von Wässern unterschiedlich und damit auch die Beschaffenheit der natürlichen Wässer. Die Eigenschaft des Wassers als gutes Lösemittel für polare und ionische Stoffe und seine hohe Wärmekapazität und Verdunstungswärme sind wesentliche Gründe für viele technische Einsätze.

**WASSER IST EIN** besonderer Saft. Daher kann man sprichwörtlich die Aussage treffen: „Wasser ist untrennbar mit dem Leben verbunden und ohne Wasser kein Leben“ [1].

Die örtlich unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Wasserinhaltsstoffe sowie die allgemeinen und besonderen Bedingungen einer Brauerei erfordern für jedes wasserführende System – auch bei charakteristischen Gemeinsamkeiten – ein individuelles Behandlungskonzept. Die eingesetzten Wässer müssen so aufbereitet und behandelt werden, dass ein negativer Einfluss auf den Betrieb auszuschließen ist und wirtschaftliche Aspekte berücksichtigt werden.

Der Betrieb moderner Kraftwerks- und Kühlanlagen wird häufig durch chemische und mikrobiologische Probleme im Bereich des Wasserkreislaufes negativ beeinflusst, z. B. durch:

- Korrosion von Metallen;
- Bildung von Ablagerungen wie Kalk, Gips, Silikaten oder Phosphaten;
- Wachstum von Mikroben (Bakterien, Algen, Pilze).

**Autor:** Stefan Loch-Ahring, Tensid-Chemie GmbH, Muggensturm

Aus diesem Grund ist es wichtig, die grundlegenden Zusammenhänge einer Wasserbehandlung zu kennen und die chemische Fahrweise entsprechend der betrieblichen Belange einzustellen. Dies kann mithilfe intelligenter, chemischer Hilfsstoffe, z. B. aus der Weicogard-Produktreihe, unter Berücksichtigung ökologischer, ökonomi-

scher und gesetzlicher Erfordernisse des individuellen Behandlungsfalles geschehen.

## Kesselwasserbehandlung – Wasser-Dampf-Kreislauf

Reinigung, Desinfektion und Pasteurisation sind nur einige der Prozessverfahren in der Brauindustrie, in denen Heißwasser und Dampf eingesetzt werden (Abb. 1).

Ein Kessel kann nur dann betrieben werden, wenn das Speise- und Kesselwasser zweckmäßig aufbereitet und überwacht wird, um damit einen sicherheitstechnisch unbedenklichen Kesselbetrieb zu ermöglichen. Die Technischen Regeln für Dampfkessel (TRD), im Speziellen die TRD 611 „Speise- und Kesselwasser von Dampferzeugern der Kategorie IV“ und die TRD 612 „Wasser für Heißwassererzeuger der Kategorien II bis IV“ und seit Neuestem die DIN EN 12952-12 „Wasserrohrkessel und Anlagenkomponenten“ und DIN EN 12953-10 „Großwasserraumkessel“ sind wasserchemische Mindestanforderungen

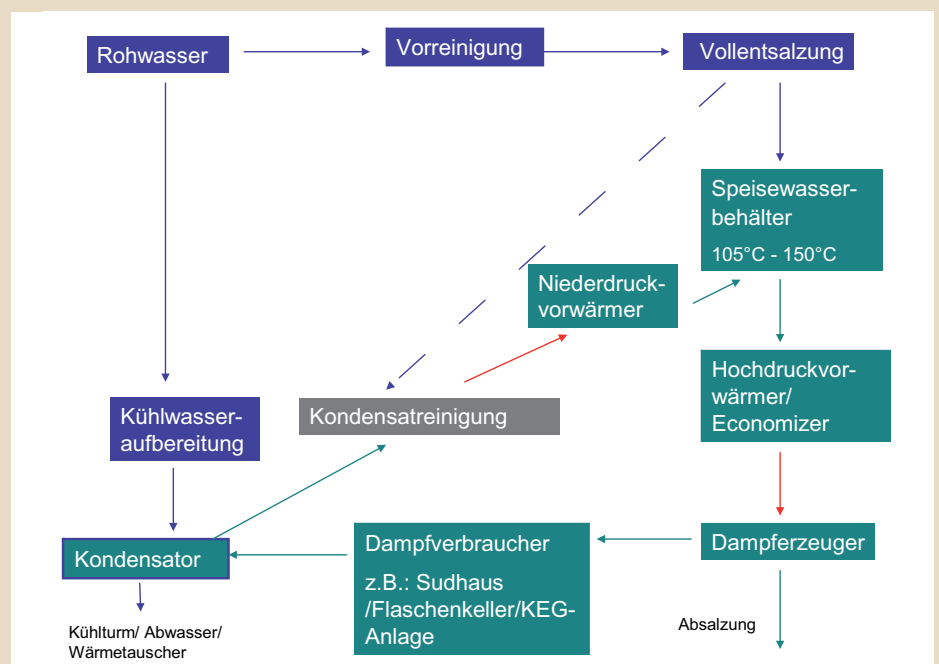


Abb. 1 Schema eines Wasser-Dampf-Kreislaufs in einer Brauerei

und müssen beachtet werden. Durch den Verband der TÜV e.V. (VdTÜV) und die Vereinigung der Großkesselbesitzer e.V. (VGB) werden darüber hinaus Richtlinien für die Beschaffenheit des Kesselspeise- und Kesselwassers von Kesselanlagen entsprechender Druckstufen herausgegeben. Die am häufigsten anzutreffenden Kesselanlagen in Brauereien sind Großwasserraumkessel verschiedener Kesselbauarten mit einem Betriebsdruck von ca. 8 bis 15 bar.

### Korrosion und die Schikorr-Reaktion

Der Anspruch an die Speisewasserqualität ist die Aufrechterhaltung einer hinreichenden Wasserreinheit, um die Korrosion der Werkstoffe zu begrenzen und den Transport von Korrosionsprodukten und korrosiven Fremdstoffen zum Kessel zu minimieren.

Unter Korrosion (Lateinisch: *corrode* = zerfressen, zernagen) versteht man nach DIN 50900 bzw. DIN EN ISO 8044 die unerwünschte chemische oder elektrochemische Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung (hier Wasser und Dampf), die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einem Korrosionsschaden führen kann [2]. Die wichtigsten Arten wasserseitiger Korrosion sind:

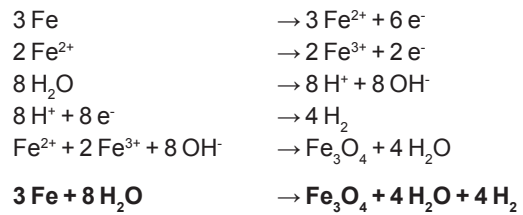
- Sauerstoff- und Stillstandkorrosion;
- Erosionskorrosion;
- Heißwasser- bzw. Heißdampfoxidation;
- Spannungsrisskorrosion;
- Lochkorrosion;
- On-load-Korrosion.

Der Vermeidung von Korrosionsschäden kommt eine außerordentliche ökonomische und ökologische Bedeutung zu. Dabei spielt die Kenntnis und Beeinflussung der sogenannten Schikorr-Reaktion zu Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) eine entscheidende Rolle (Abb. 2).

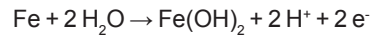
Der korrosive Angriff von Wasser oder Dampf auf Stahl, der zur Bildung von Eisenoxiden führt, wird normalerweise begrenzt, wenn sich eine Schutzschicht, d.h. eine dichte, fest anhaftende und einheitliche Oxidschicht, auf der Oberfläche des Stahls bildet. Das einzige Eisenoxid, das in direktem Kontakt zum Metall existieren kann, ist der Magnetit, auf dem – je nach Redoxbedingung – Oxide von dreiwertigem Eisen aufwachsen können [2].

Solche Schutzschichten begrenzen den Transport von Korrosionsprodukten auf die Porendiffusion und reduzieren die vor-

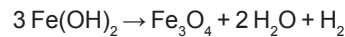
**Abb. 2**  
**Schutzschichtaufbau durch die Schikorr-Reaktion**  
Quelle: VGB PowerTech e.V.



Die Bildung einer schützenden Magnetitschicht in Wasser verläuft über die Oxidation von Fe zu  $Fe(OH)_2$ :



$Fe(OH)_2$  wird bei hoher Temperatur sofort weiter oxidiert nach der so genannten Schikorr-Reaktion:



handene Fläche für die Reaktion zwischen Stahl und Wasser oder Dampf, wodurch sie die Materialabtragungsrate minimieren (Schutzschichtpassivität).

Der Schutz vor Korrosion erfolgt durch die klassische Entgasung (Sauerstoffentfernung), entweder durch äußeren Zwang (z.B. thermisch im Speisewasserbehälter) oder durch die so genannte „chemische Entgasung“.

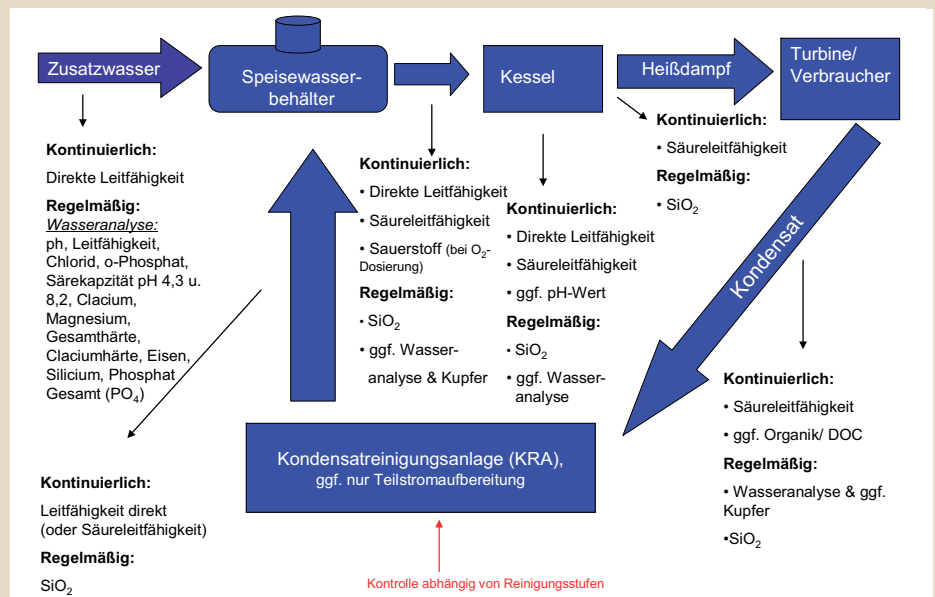
Zur chemischen Sauerstoffbindung verwendete man in Brauereien bisher nichtdampflichtiges Natriumsulfit, welches mit Sauerstoff zu Natriumsulfat reagiert und keinen Einfluss auf die Schikorr-Reaktion hat.

Durch den Einsatz von Weicogard-B 200 und B 201 auf Basis einer neutralisierten Ascorbinsäure kann einerseits eine sehr schnelle Bindung von Sauerstoff erreicht

werden und andererseits die Metalloberfläche passiviert sowie die gewünschte Ausbildung einer Magnetitschutzschicht gefördert werden. Diese Hilfsstoffe werden für einen kompletten Rundumschutz (chemische Entgasung und Konditionierung) in der Kesselwasserbehandlung empfohlen, auch wenn der Dampf direkt mit Lebensmitteln in Kontakt kommt, da die Inhaltsstoffe FDA (Food and Drug Administration)-gelistet sind. Ascorbate sind gemäß der TRGS 608 (Technische Regeln für Gefahrstoffe) als Hydrazin-Ersatzstoffe beim Betrieb von Dampfkesselanlagen zugelassen.

### Kennzahlen im Wasser-Dampf-Kreislauf

Eine analytische Kontrolle ist im Betrieb unbedingt erforderlich, um Abweichungen



**Abb. 3 Sinnvoller Mindestumfang analytischer Überwachung**

vom Normalbetrieb schnell zu erkennen und gegebenenfalls chemisch gegenzusteuern. Es wird eine repräsentative Probenahme und Analytik empfohlen, um die Chemie des Wasser- und die des Dampfkreislaufes genauer zu verfolgen (Abb. 3).

Die wichtigsten chemischen Parameter im Wasser-Dampf-Kreislauf sind:

- pH-Wert;
- Alkalinität (Säurebindungsvermögen);
- Leitfähigkeit (direkte Leitfähigkeit/Säureleitfähigkeit);
- Sauerstoff;
- Härte (Summe der Erdalkalien);
- Phosphate;
- Kieselsäure;
- Eisen und Kupfer;
- Natrium;
- Kohlenstoffdioxid;
- organische Substanzen.

### Kesselreinigung im Onlineverfahren

Die Bildung von Ablagerungen im Kesselsystem ist hauptsächlich aus zwei Gründen unerwünscht:

- Der Wirkungsgrad des Kessels wird deutlich reduziert aufgrund ungleichmäßiger Wärmeübertragung;
- eine Überhitzung der Flammrohre (> 480 °C) führt zu Spannungsrisskorrosion, in deren Folge es zu Rohrschädigungen kommen kann.

Alle Ablagerungen im Kessel reduzieren den Wärmeübergang. In welchem Ausmaß dies geschieht, ist abhängig von der Wärmeleitfähigkeit der Substanz. Für wichtige Substanzen sind die Werte der Wärmeleitfähigkeit in Abbildung 4 dargestellt. Steinbildung ist hauptsächlich auf folgende Gründe zurückzuführen:

- unzureichende Wasserbehandlung;
- Ausfall der Enthärtungs- oder Osmose-Anlage;
- Korrosionsprodukte aufgrund ungenügender Kessel- oder Kondensataufbereitung;
- unbeabsichtigte Einleitung von Rohwasser;
- Phosphatüberdosierung.

Traditionell werden Ablagerungen in einem Kessel mit Säure entfernt. Die Säure wird für mehrere Stunden oder Tage in Umlauf gebracht, in Abhängigkeit des Kesselvolumens, der Dicke der Ablagerungsschicht, der Zusammensetzung der Ablagerung und der Temperatur. Die Behandlung wird bei

Stillstand des Kessels vorgenommen. Die Hauptnachteile des sauren Reinigens sind:

- hohe Korrosionsrate;
- schwere Bedingungen um die Ablagerungen zu entfernen;
- keine Kesselpassivierung;
- die Abfalllösung muss neutralisiert und entsorgt werden (Entsorgungskosten);
- gefährliche und gesundheitsschädliche Chemikalien für die Reinigung.

Weicogard-B 400 reinigt im Onlineverfahren mit einer auf Polymeren basierenden Lösung, die sehr wirksam gegen Kalk-, Eisenoxid- und Silikatablagerungen ist. Die spezifischen Polymere wirken als Komplexbildner und sorgen für die Dispergierung der Ablagerung.

Die Ablagerungen werden mit der Zeit herausgelöst und die Bildung neuer Ablagerungen vermieden. Durch Abschlämzung werden die alten Ablagerungen entfernt, dabei kann während der ersten Wochen der Behandlung das Abschlämzwasser sehr trüb werden. Dies weist auf einen positiven Reinigungsverlauf hin. Die Entfernung der unterschiedlichen Ablagerungen benötigt bei der Onlinereinigung 6-12 Monate, je nach Dicke der Ablagerungsschicht und Verkrustungen. Vorteile dieses Verfahrens sind:

- effektive Entfernung von Ablagerungen;
- kein Abschalten des Kessels;
- keine hohen Behandlungskosten;
- einfache Behandlung und Handhabung mit nur einer Chemikalie.

### Kühlwasserbehandlung

Wasser als Kühlmittel wird in der Brauindustrie bei verschiedenen Anlagen benötigt. Der Aufbau unterschiedlicher Kühlsysteme (offene und geschlossene Kühlwasserkreisläufe) führt zu abweichenden Anforderungen im Kühlsystem und resultiert in unterschiedlichen Methoden der Kühlwasserbehandlung. Die notwendige Wasseraufbereitung zur Sicherstellung einer optimalen Kühlwasserqualität ist das Herzstück einer störungsfrei funktionierenden Kühlturmanlage [3] (Abb. 5).

Die wesentlichen Anforderungen an eine moderne Wasseraufbereitung für Kühlsysteme sind:

- Elimination von Biofilm und pathogenen Keimen;
- Vermeidung von mineralischen Ablagerungen;
- Korrosionsschutz;
- Kosteneffizienz.

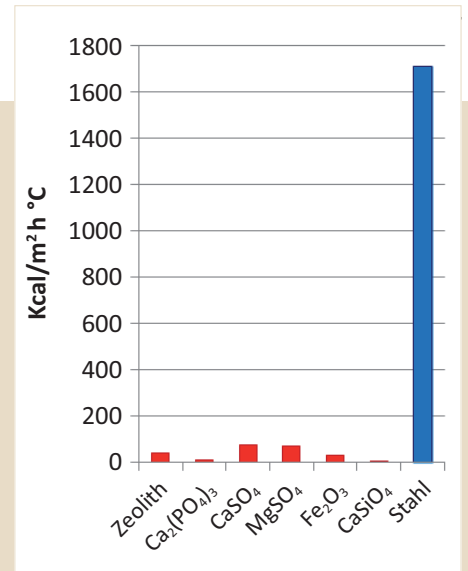


Abb. 4 Wärmeleitfähigkeit verschiedener Substanzen

Das Mikrobenwachstum wird durch die Menge und Art der Mikroorganismen sowie durch Herkunft und Aufbereitung des Wassers bestimmt. Dabei kann es unter Umständen zu beträchtlichen Veränderungen der mikrobiologischen Situation kommen. Neben Pilzen, Protozoen und Algen lassen sich häufig zahlreiche Bakterienarten der verschiedenen Gattungen nachweisen, die auch seuchenhygienische Relevanz haben können oder teilweise in der Mikrobiologie noch gar nicht bekannt bzw. typisiert sind. Aufgrund dieser umfangreichen mikrobiologischen Zusammensetzung und der schwierigen kulturellen Erfassung von kritischen Mikroorganismen in Kühlwässern ist eine Erfassung der Wirksamkeit von Bioziden hinsichtlich Inaktivierung (Abtötung) und Ablösung (Reinigung) von Biofilmen von Oberflächen in Kühlsystemen sehr komplex.

Mikrobiologische Verunreinigungen in Kühlwassersystemen durch Legionellen werden derzeit von Seiten des Gesetzgebers und verschiedener Forschungsinstitute in Zusammenarbeit mit der Industrie sehr intensiv diskutiert. Vielerorts werden betriebliche Kenntnisse des jeweiligen mikrobiologischen Status quo ermittelt, um praxisgerechte Lösungsansätze zur Desinfektion zu erarbeiten.

In Biofilmen von Kühlwassersystemen können sich typische Wasserbakterien mit pathogenem Potenzial (opportunistische Krankheitserreger) ansiedeln, wie z.B. Legionellen, atypische Mykobakterien oder *Pseudomonas aeruginosa*, welche nicht immer durch übliche Reinigungs- und Desinfektionsprozesse abzutöten sind, da die Mikroorganismen in einer schleimigen Matrix aus extrazellulären polymeren Substanzen

(EPS) eingebettet sind und dort auch gegen Biozide geschützt sind [4].

Erst in den letzten Jahren hat man begonnen, die molekulare und genetische Basis der Biofilmentwicklung detailliert zu erforschen (Untersuchungsschwerpunkt *Pseudomonas aeruginosa*) [5]. Nach Ansicht vieler Wissenschaftler ist das Phänomen Biofilm aber noch unzureichend untersucht.

Es bedarf noch intensiver Forschungsarbeit, um entscheidende Hinweise auf eine gezielte Abreinigung und ausreichende Abtötung von Mikroorganismen zu erhalten. Dabei müssen wichtige Fragestellungen wie die Entwicklung von Biofilmen, die Anhaftung an einer Oberfläche, Vermehrung und innerer Zusammenhalt der Bakterien, Bestandteile der EPS, Diffusion in der Gelmatrix und die Kommunikation im Biofilm betrachtet werden.

Die EU-Regulierung von bioziden Wirkstoffen und Biozidprodukten (Regulation (EU) No 528/2012) erzielt hier allerdings einen beinahe gegenteiligen Effekt: Die Entwicklungen neuartiger und intelligenter Wirkstoffe zur Bekämpfung von unerwünschten Biofilmen wird überreguliert mit der Folge, dass alte bewährte Wirkstoffe und Biozidprodukte wegzufallen drohen und intelligente neuartige Wirkstoffe nicht marktfähig werden.

**Biofilm-Bekämpfung**

In der Praxis werden derzeit in Kühlsystemen Biofilme mit Legionellen-Befund vermehrt ausschließlich mit Chlordioxid desinfiziert. Bekannt ist, dass Chlordioxid – im Vergleich zu Chlor – besser in Biofilme eindringen kann. Eine abtötende und ablösende Wirkung ausschließlich mit Chlordioxid ist aber trotzdem kritisch zu hinterfragen, da man beachten muss, dass Chlordioxid mit organischem Material (z.B. ESP) und vorhandenen Korrosionsprodukten reagiert, was zu einem erheblichen Verlust an Desinfektionswirkung führt [6].

Aus heutiger Sicht sollte man zur Bekämpfung von Biofilmen so genannte kombinierte Verfahren einsetzen [7]. Darunter versteht man den Einsatz eines oder mehrerer biozider Wirkstoffe in Kombination mit einem so genannten Biodispersator bzw. Biodispersant. Das Biozidprodukt Weicogard-T 910 kann beispielsweise auf Basis einer hocheffizienten aktivierten Bromverbindung in Kombination mit einem Biodispersator zu einem wirkungsvollen Hygiene-schutz (ablösende und abtötende Wirkung)

in Kühlwassersystemen führen. Die Effektivität gegenüber herkömmlichen oxidierenden Bioziden liegt um 30-40 Prozent höher. Das Wirkungsspektrum erstreckt sich auf aerobe (Legionellen) und anaerobe Bakterien, Algen und Pilze. Durch die dispergierende Wirkung des T 910 dringt das Biozid selbst in bereits vorhandene starke mikrobiologische Beläge ein, tötet sie ab und entfernt sie.

Für die Kühlwasserbehandlung offener Systeme (Verdunstungskondensator und Kühlturm) sollten nachfolgende Gesichtspunkte beachtet werden: Bei offenen Kühlsystemen, insbesondere bei Verdunstungskondensatoren, wird meistens galvanisierter Stahl verwendet. In den meisten Fällen ist eine Zinkschutzschicht auf die Stahloberfläche aufgebracht, die nicht geschützt, sondern angegriffen wird (Abtrag von Zink). In vielen Kühlsystemen werden zahlreiche Buntmetalle verbaut, z.B. Aluminium und Kupfer. Bei den meisten Systemaufnahmen werden diese Elemente nicht analysiert. Daher werden in der Regel auch keine Produkte mit Buntmetallschutz verwendet. Durch die Entwicklung neuartiger Produkte unter Beachtung des Langelier-Sättigungs-Index (LSI) können deutlich höhere Eindickungen in Kühlkreisläufen gefahren werden, was zu einer erheblichen Reduzierung des Wasserverbrauches führen kann. ■

**Literatur**

1. Mayr, E.: „Kesselbetriebstechnik“, Verlag Resch GmbH, 12. Auflage 2009, S. 366.

2. VGB-Standard, „Speisewasser-, Kesselwasser und Dampfqualität für Kraftwerke/Industriekraftwerke“, VGB-S-010-T-00;2011-12.DE, 3. Ausgabe 2011, Herausgeber: VGB PowerTech e.V.

3. Held, H.-D.: „Kühlwasser – Verfahrenstechnik und chemische Methoden der Kühlwasserbehandlung in Industrie und Kraftwerken“, Vulkan-Verlag W. Classen, Essen, 1970, S. 1-7.

4. Wery, N.; Bru-Adan, V.; Minervini, C.; Delgenes, J.-P.; Garrelly, L., Godon, J.-J.: „Dynamics of Legionella spp. and Bacterial Populations during the Proliferation of L. pneumophila in a Cooling Tower Facility“, Applied an Environmental Microbiology, April 2008, Volume 74, Nummer 10, S. 3030-3037.

5. Niessner, R.; Höll, K.: „Wasser – Nutzung im Kreislauf: Hygiene, Analyse und Bewertung“, 9. Auflage, Walter de Gruyter & Co.KG, Berlin/New York, S. 660-677.

6. Lin, Y. E.; Stout, J. E.; Yu, V. L.: „Controlling Legionella in Hospital Drinking Water: An Evidence-Based Review of Disinfection Methods“, Infection Control and Hospital Epidemiology, February 2011, Vol. 32 No. 2, S. 166-173.

7. Farhat, M.; Moletta-Denat, M.; Frere, J.; Onillon, S., Trouilhe, M.-C.; Robine, E.: „Effects of Disinfection on Legionella spp., Eukarya, and Biofilms in a Hot Water System“, Applied and Environmental Microbiology, October 2012, Volume 78, Nr. 19, S. 6850-6858.

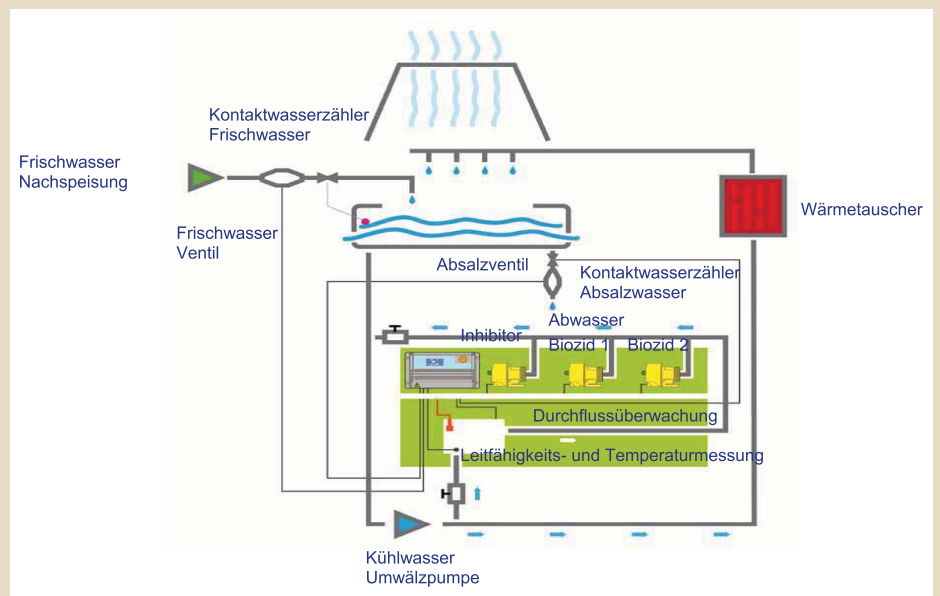


Abb. 5 Schema eines Kühlwassersystems

Quelle: EMEC Deutschland GmbH