



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **247 470 A1**
 4(51) **C 23 F 11/173**  
**C 23 F 14/02**  
**C 02 F 5/12**
**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 23 F / 288 671 8

(22) 02.04.86

(44) 08.07.87

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

 (72) Rudolf, Jürgen, Dipl.-Chem.; Zwernemann, Horst; Friedrich, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Steinert, Volker, Dr.  
 Dipl.-Chem.; Zobel, Werner, Dipl.-Chem., DD
(54) **Verfahren zur Belagsinhibierung in wäßrigen Systemen**

(57) Verfahren zur Belagsinhibierung in wäßrigen Systemen, das bevorzugt zur Verhütung von Steinansätzen auf thermisch hochbelasteten Wärmeübertragungsflächen in industriellen Rückkühlwasserkreislaufsystemen angewendet werden kann, denen Phosphat-, Zink- und Phosphonatverbindungen als Korrosionsinhibitoren zugesetzt werden. Ziel der Erfindung ist die Verminderung von Ablagerungen und Inkrustationen in diesen Systemen, wobei die Aufgabe bestand, die Bildung von Belägen schlechter Wärmeleitfähigkeit, insbesondere die Ablagerung von Calciumphosphaten und Inhibitorsalzen aus ihren übersättigten wäßrigen Lösungen zu verhindern, ohne dabei die Korrosionsschutzwirkung einzuschränken. Gelöst wurde die Aufgabe durch den Zusatz von Ethylen-/Propylen-Maleinsäureanhydrid-Ethanol-/Diethanolaminhalbamiden mit einem Molverhältnis der zum Halbamid umgesetzten MSA-Monomereinheiten zu den nicht umgesetzten von 1:0 bis 0,4:1.

#### Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Belagsinhibierung in wäßrigen Systemen, speziell in Kühlwassersystemen, bei dem ein als Threshold-Inhibitor und Dispergiermittel wirksames Mittel allein oder gemeinsam mit Korrosionsinhibitoren dem wäßrigen System zugesetzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieses Mittel mindestens eines folgender modifizierter Maleinsäureanhydrid (MSA)-Copolymere
  - Ethylen-MSA-Ethanolaminhalbamid-Copolymere
  - Ethylen-MSA-Diethanolaminhalbamid-Copolymere
  - Propylen-MSA-Ethanolaminhalbamid-Copolymere
  - Propylen-MSA-Diethanolaminhalbamid-Copolymere
 mit einem Molverhältnis der zum Halbamid umgesetzten MSA-Monomereinheiten zu den nicht umgesetzten (in wäßriger Lösung hydrolysierenden) MSA-Monomereinheiten von 1:0 bis 0,4:1 enthält.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die eingesetzten modifizierten Maleinsäureanhydridcopolymere aus Maleinsäureanhydridcopolymeren hergestellt sind, deren Molekulargewichte vor der Umsetzung mit den Aminen im Bereich von 500 bis 50 000 liegen.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die modifizierten MSA-Copolymere in einer solchen Menge zum Einsatz gelangen, daß ihre Konzentration im Wasser 1 bis 100 mg/l beträgt.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Belagsinhibierung in wäßrigen Systemen, speziell in Rückkühlwasserkreislaufsystemen, das bevorzugt zur Verhütung von Steinansätzen auf thermisch hochbelasteten Wärmeübertragungsflächen allein oder in Kombination mit Korrosionsschutzmaßnahmen angewendet werden kann. Sie betrifft insbesondere solche Systeme, in denen die Gefahr der Ablagerung schwerlöslicher Verbindungen wie Zink- und Calciumphosphate sowie -phosphonate besteht. Das Verfahren kann mit besonderem Vorteil in solchen Kühlwassersystemen angewendet werden, in denen aufgrund großer spezifischer Kühlleistungen hohe Wandtemperaturen der Wärmeübertragungsflächen vorliegen und verschärfte Anforderungen bezüglich des Schutzes der Wärmeaustauscher vor Belagsbildung gestellt werden.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Vermeidung von Ausfällungen und Inkrustationen in wäßrigen Systemen wurden bereits zahlreiche Vorschläge gemacht, die erkennen lassen, daß es noch keine allgemein befriedigende Lösung dieses Problems gibt. Wenn die zu behandelnden Wassermengen gering sind oder eine besonders hohe Sicherheit vor Belagsbildung gefordert wird, z. B. beim Betrieb von Kesselanlagen höheren Druckes, ist die möglichst vollständige Entfernung der typischen Belagsbildner (Erdalkalifikationen, Eisenionen, Feststoffe) aus dem Wasser durch Wasseraufbereitungsverfahren wie Ionenaustausch und Filtrationsverfahren Stand der Technik. Die geringen Mengen an Belagsbildnern, die in derartig aufbereiteten Wässern noch vorhanden sind, können im Bedarfsfall durch den stöchiometrischen Zusatz von Komplexbildnern (TGL 190-116) unwirksam gemacht werden. Oft, insbesondere in industriellen Kühlwassersystemen, ist die Entfernung der gelösten Belagsbildner aus dem eingesetzten Brauchwasser bzw. Kühlwasser oder die Zugabe stöchiometrischer Mengen an Komplexbildnern aus technischen, ökonomischen und ökologischen Gründen nicht möglich.

Häufig wird durch pH-Regulierung (Säuredosierung) die Ausfällung von  $\text{CaCO}_3$  verhindert, dieses Verfahren erfordert aber eine ständige Überwachung und ist bezüglich anderer Verbindungen wenig oder gar nicht wirksam.

Auch durch Korrosionsvorgänge entstehen unerwünschte Beläge. Besonders in offenen Kühlkreisläufen werden deshalb Korrosionsinhibitoren eingesetzt, die bereits in Konzentrationen von wenigen Milligramm je Liter wirksam sind, wenn bestimmte pH-Bereiche eingehalten werden. Der Zwang zum Einsatz wirksamer, aber wenig toxischer Stoffe führte deshalb zur breiten Anwendung von Korrosionsinhibitoren auf der Basis von anorganischen und organischen Phosphorverbindungen und Zink (Held, H.-D.: Kühlwasser, Vulkan-Verlag, Dr. W. Classen, Essen 1977, S. 229 bis 289). Damit werden aber neue Verbindungen in das Kühlwasser eingetragen, die selbst Ursache einer unerwünschten Belagsbildung werden können. Bei allen Korrosionsschutzverfahren, bei denen hydrolysierbare Phosphorverbindungen zur Anwendung kommen, stellt die Bildung von Ablagerungen und Phosphatsteinansätzen auf den Wärmeübertragungsflächen das Hauptproblem dar.

Die Suche der Wasserbehandlungsindustrie nach Belagsinhibitoren hoher Effektivität und niedriger Kosten führte zur Entwicklung zahlreicher neuer sogenannter „Threshold-Inhibitoren“, die in weit unterstöchiometrischen Zugabemengen die Ausfällung bestimmter schwerlöslicher Verbindungen aus ihren übersättigten Lösungen verhindern können.

Unter der Bezeichnung „Härtestabilisatoren“ werden solche Belagsinhibitoren für  $\text{CaCO}_3$  seit langem großtechnisch als Alternative zur Säureimpfung des Kühlwassers eingesetzt. Die zuerst verwendeten Polyphosphate wurden durch Phosphonsäuren und Polycarbonsäuren verdrängt, die eine höhere Hydrolysebeständigkeit und Wirksamkeit besitzen. Eine oft eingesetzte Phosphonsäure ist die 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP). In Kühlwässern hoher Härte besteht aber die Gefahr der Abscheidung von schwerlöslichen Phosphonaten (DE-OS 2015068), besonders auf Wärmeübertragungsflächen.

In der DE-OS 3039356 wird festgestellt, daß die verbreitet eingesetzten Polyacrylate in hartem Wasser nicht mehr wirksam sind.

In Übereinstimmung mit eignen Untersuchungen wird in der DE-OS 3044214 hervorgehoben, daß bei Anwendung der üblichen Phosphonsäuren und Polycarbonsäuren in stärker salzhaltigen Wässern bei erhöhten Temperaturen unter Umständen besonders harte Ablagerungen entstehen. Vorteilhafter sind sehr niedermolekulare Produkte, von denen besonders hydrolysiertes Polymaleinsäureanhydrid (PMA, DE-PS 2159172) in der Praxis Anwendung findet. Ihre Herstellungskosten sind aber hoch. Gleiches gilt für die Aminaddukte dieses PMA, die teilweise als Härtestabilisatoren viel weniger wirksam sind (US-PS 3965027) als die bekannten Phosphonate und die PMA selbst. Im Gegensatz zu diesen Stabilisatoren für  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaSO}_4$  sind die Mittel, die auch die Belagsbildung durch Zinkverbindungen und Calciumphosphat wirksam inhibieren, gering.

Speziell zur Verhütung von Phosphatbelägen wurden Polymere entwickelt, die durch einen Gehalt an Hydroxyalkylacrylat bzw. -methacrylat-Monomereinheiten charakterisiert sind. Ein solches Produkt wird unter der Bezeichnung Kurizet T225 vertrieben (DE-OS 2643422). Doch in Kühlwassersystemen mit hoher Wasserhärte bildet sich damit auf den Wärmeübertragungsflächen ein weißer Belag sehr schlechter Wärmeleitfähigkeit aus.

Zur Lösung dieses Problems wurde in der DD-PS 216965 die Zugabe der N,N-Dimethylaminomethan-1,1-diphosphonsäure (DAMDP) vorgeschlagen. Diese Phosphonsäure erhöht aber die Korrosionsgeschwindigkeit in mit Polyphosphaten behandelten Systemen wieder etwas und wird wie alle stickstoffhaltigen Phosphonsäuren durch Chlor und Chlordioxid (Kühlwasserbiozide) sehr schnell zerstört.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Verhinderung von Ablagerungen und Inkrustationen in wäßrigen Systemen einschließlich solcher Systeme mit sehr hoher Wasserhärte und Gehalten an Phosphaten, Phosphonaten und Zinkionen oberhalb der Sättigungskonzentration, die Erhöhung der Betriebssicherheit dieser Systeme und insbesondere die Aufrechterhaltung hoher Wärmedurchgangszahlen der Wärmeaustauscher in Kühlsystemen.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Belagsinhibierung in wäßrigen Systemen auf der Basis wirksamer, hydrolysebeständiger und wirtschaftlich herstellbarer Inhibitoren bereitzustellen, die auch bei hoher Wasserhärte und in stark salzhaltigen Wässern nicht selbst Ursache einer Ausfällung oder einer Belagsbildung auf Wärmeübertragungsflächen hoher Wandtemperaturen werden und die auch in solchen Systemen wirksam sind, die zum Zwecke des Korrosionsschutzes Calcium- und Zinkphosphate und Phosphonate oberhalb der Sättigungskonzentrationen enthalten, ohne daß dabei die Inhibierung der Belagsbildung zu einer Verminderung der Korrosionsschutzwirkung führt.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Belagsinhibierung in wäßrigen Systemen, speziell in Kühlwassersystemen gelöst, bei dem ein als Threshold-Inhibitor und Dispergiermittel wirksames Mittel allein oder gemeinsam mit Korrosionsinhibitoren dem wäßrigen System zugesetzt wird, wobei dieses Mittel erfindungsgemäß mindestens eines folgender modifizierter

Maleinsäureanhydrid (MSA)-Copolymere

- Ethylen-MSA-Ethanolaminhalbamid-Copolymere,
- Ethylen-MSA-Diethanolaminhalbamid-Copolymere,
- Propylen-MSA-Ethanolaminhalbamid-Copolymere,
- Propylen-MSA-Diethanolaminhalbamid-Copolymere,

mit einem Molverhältnis der zum Halbamid umgesetzten MSA-Monomereinheiten zu den nicht umgesetzten (in wässriger Lösung hydrolysierenden) MSA-Monomereinheiten von 1:0 bis 0,4:1 enthält. Die Molekulargewichte der Ethylen- bzw. Propylen-MSA-Copolymeren vor der Umsetzung mit den Aminen sollten im Bereich von 500 bis 50000 liegen und bevorzugt im Bereich 500 bis 10000 (Zahlenmittleres Molekulargewicht). Die Herstellung solcher alternierenden Alkylen-MSA-Copolymere ist seit langem, bekannt. Auch die Umsetzung derartiger Copolymere mit Ethanolamin und Diethanolamin zu den entsprechenden Halbamiden ist prinzipiell bekannt (z. B. SU-PS 1073240).

Ein besonders bevorzugtes Umsetzungsverfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Belagsinhibitoren besteht darin, daß zu einer Lösung von Ethanolamin oder Diethanolamin in Wasser das Maleinsäureanhydridcopolymer zugegeben und eine Reaktionstemperatur von 283 bis 298K eingehalten wird, das Molverhältnis von Amin zu Säureanhydridgruppen im Copolymer  $\leq 1$  ist und nach Beendigung der Copolymerzugabe die Reaktionsdispersion mit maximal 20K/h erhitzt wird bis eine klare Lösung entsteht.

Es gibt noch keine Theorie, mit der die stabilisierende Wirkung eines Threshold-Inhibitors anhand von Strukturmerkmalen der Verbindung abgeschätzt werden kann. So konnten ähnlich modifizierte Polymere, wie z. B. die Ethanolamin- und Diethanolaminhalbamide des MSA-Homopolymerisates (US-PS 3965027) oder des alpha-Methylstyren-MSA-Copolymeren als Stabilisatoren im Laborversuch bzw. als Belagsinhibitoren bei technischen Versuchen überhaupt nicht befriedigen. Um so überraschender war die sehr gute Wirksamkeit der neuen, erfindungsgemäß anzuwendenden modifizierten Ethylen- und Propylen-MSA-Copolymeren, die auf dem gleichzeitigen Stabilisierungs- und Dispergiervermögen dieser Substanzen beruht. Außerdem besitzen diese Produkte gegenüber Härtebildnern ( $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ ) im alkalischen pH-Bereich noch die Komplexbildungskapazität ihrer freien dissoziierten Carboxylgruppen. Es ist aber festzustellen, daß eine ausreichende Inhibitorwirkung gegenüber Phosphatsteinansätzen nur bei Anwendung solcher Copolymere erzielt wird, bei denen mindestens ca. 30% der ursprünglich vorhandenen freien Maleinsäureanhydrid-Monomereinheiten zum Halbamid umgesetzt sind.

Durch die Modifizierung wird auch die Löslichkeit der Polymeren in hartem Wasser, verglichen mit den nicht modifizierten Ausgangspolymeren mit gleichem Molekulargewicht, wesentlich verbessert. Daher sind sie ohne nachteilige Auswirkungen, wie Trübungen und Ausfällungen, mit einem größeren Molekulargewichtsbereich einsetzbar als dies bei anderen polymeren Belagsinhibitoren bisher vorteilhaft war.

Die zweckmäßige Zusatzmenge der Polymeren kann über einen weiten Bereich schwanken, in erster Linie in Abhängigkeit davon, wie schwerwiegend die Schlammbildung und die Inkrustationsprobleme in den wäßrigen Systemen sind. Die Polymerkonzentration im Wasser kann etwa 1 bis 100 mg/l, vorzugsweise 5 bis 30 und in den meisten Fällen am vorteilhaftesten etwa 10 mg/l betragen. Zu Behandlungsbeginn empfiehlt sich eine erhöhte Dosierung der Belagsinhibitoren, z. B. um das dreifache der später erforderlichen Menge, um den Inhibitorschwund durch Adsorptionsvorgänge im System zu kompensieren. Bei Kreislaufsystemen beziehen sich diese Konzentrationsangaben auf das umlaufende Kreislaufwasser.

Obwohl die erfindungsgemäß anzuwendenden Stoffe periodisch in die wäßrigen Systeme an einer Stelle ausreichender Turbulenz zugegeben werden können, so ist doch ein kontinuierlicher Zusatz entsprechend der Absalz- und Leckverluste zu bevorzugen, um so die erforderliche Konzentration im Wasser auf dem gewünschten einheitlichen Niveau zu halten.

Die Polymere werden zweckmäßig in Form einer verdünnten wäßrigen Lösung dosiert. Bei Einsatz weiterer Wasserkonditionierungsmittel, z. B. zum Korrosionsschutz, ist es oft vorteilhaft mit ihnen eine einzige verdünnte wäßrige Dosierlösung zu bereiten. Dadurch wird z. B. bei der Anwendung von Phosphaten ein bestimmtes Phosphat/Belagsinhibitor-Verhältnis eingehalten. Der pH-Wert solcher Dosierlösungen kann in einem weiten Bereich entsprechend der Hydrolysebeständigkeit der zusätzlichen Konditionierungsmittel eingestellt werden.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

In Anlehnung an die in der DE-OS 2611 606 beschriebene Methode wurden zur Beurteilung der Stabilisierungs- und Dispergierwirkung der Substanzen Laborversuche zur Inhibierung der Calciumphosphatschlammfällung durchgeführt. Von den zu prüfenden Substanzen (Tabelle 1) wurden Stammlösungen mit einer Konzentration von 5g/l Wirkstoff in destilliertem Wasser hergestellt. Fünf Milliliter davon wurden mit destilliertem Wasser unter Zusatz verdünnter Natronlauge bis pH 9,8 auf jeweils 500 ml aufgefüllt. Diese Lösungen wurden nacheinander mit 12,5 ml Calciumchloridlösung (20g/l  $\text{CaCl}_2$ ) und 1 ml Phosphatlösung (100g/l  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt, 10 Sekunden geschüttelt und sofort in Absetztrichter gegossen. Die Lösungen enthielten 180 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$  und 37 mg/l  $\text{P}_2\text{O}_5$  und waren entsprechend ihrem pH-Wert stark übersättigt an Calciumphosphat. Es wurde die Verzögerungszeit bis zum Beginn der Bildung absetzbarer Makroflocken (stabile Trübungen, die aufgrund des Dispergiereffektes der Substanzen kein Absetzverhalten zeigten, wurden nicht als Flockungsbeginn gewertet), die Zeit bis zum Erreichen eines Schlammvolumens von 1 cm<sup>3</sup> in der Spitze des Absetztrichters und das maximale Schlammvolumen (vor der Schlammverdrichtung), bezogen auf den Blindversuch ohne Inhibitor, ausgewertet.

Wenn auch nach 50 Stunden noch keine Flockenbildung zu beobachten war, wurden die Versuche abgebrochen.

Zusätzlich wurde nach 60 Minuten die Trübung der obersten Wasserschicht gemessen, um zwischen reiner Stabilisierung (keine Trübung) und dem Mitwirken von Dispergiereffekten bei unvollständiger Stabilisierung unterscheiden zu können.

(Die Zeit von 60 Minuten wurde gewählt, weil sich im Blindversuch und bei Anwendung von Produkten mit völlig unzureichender Stabilisierungs- und Dispergierwirkung die entstandenen Makroflocken in dieser Zeit bereits fast vollständig als Schlamm abgesetzt hatten.)

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Die erfindungsgemäß als Belagsinhibitoren besonders geeigneten Polymere 1 bis 4 verhinderten bei der Wirkstoffkonzentration von 50 mg/l die Calciumphosphatschlammfällung vollständig durch das Zusammenwirken ihres Stabilisierungs- und Dispergiervermögens, während mit Polymer 6 nur eine Verzögerung erreicht wurde.

Unter diesen Laborversuchsbedingungen waren aber auch andere Produkte als Stabilisatoren (T 225) bzw. Dispergiermittel (Polymer 5 und 7, PAS, PAA) sehr wirksam, obwohl sie als Belagsinhibitoren nicht befriedigen konnten (siehe Ausführungsbeispiele 2 und 3).

Dagegen konnten die handelsüblichen Phosphonsäuren die Phosphatlösungen nur kurzzeitig stabilisieren, ein deutlicher Dispergiereffekt (Trübung) wurde nicht nachgewiesen.

Auch die Wirksamkeit der nicht modifizierten Vergleichsprodukte (Versuch Nr. 3 bis 6) war gering.

Tabelle 1: Substanzliste (Belagsinhibitoren)

| Nr. | Kurzbezeichnung | Wirkstoffzusammensetzung                                      | Molekulargewicht |
|-----|-----------------|---------------------------------------------------------------|------------------|
| 1   | PMA             | hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid (nach DE-OS 2 159 172) | < 5 000          |
| 2   | P-MSA 1         | Propylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres                      | (300–5 000)      |
| 3   | P-MSA 2         | Propylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres                      | 180 000          |
| 4   | P-MSA 3         | Propylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres                      | 15 000           |
| 5   | E-MSA           | Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres                       | 5 000            |
| 6   | PAS             | Polyacrylsäure                                                | 6 000            |
| 7   | PAA             | Polyacrylamid                                                 | 9 000            |
| 8   | T 225           | Acrylsäure-2-Hydroxyethylmethacrylat-Copolymeres              | 900 000          |
| 9   | HEDP            | 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure                            | —                |
| 10  | ATMP            | Aminotrimethylenphosphonsäure                                 | 206              |
| 11  | DAMDP           | N,N-Dimethylaminoethan-1,1-diphosphonsäure                    | 299              |
| 12  | Polymer 1       | E-MSA-Ethanolaminhalbamid                                     | 219              |
| 13  | Polymer 2       | E-MSA-Diethanolaminhalbamid                                   | 900 x            |
| 14  | Polymer 3       | P-MSA-Ethanolaminhalbamid (100 %)                             | 900 x            |
| 15  | Polymer 4       | P-MSA-Ethanolaminhalbamid (60 %)                              | 5 000 x          |
| 16  | Polymer 5       | P-MSA-Ethanolaminhalbamid (20 %)                              | 5 000 x          |
| 17  | Polymer 6       | P-MSA-Diethanolaminhalbamid                                   | 5 000 x          |
| 18  | Polymer 7       | alpha-Methylstyren-MSA-Ethanolaminhalbamid                    | 5 000 x          |

x Molekulargewicht der MSA-Copolymeren vor der Umsetzung mit den Aminen

**Tabelle 2:** Laborversuche zur Inhibierung der Calciumphosphatschlamm-  
Inhibitorkonzentration: 50 mg/l

| Nr.                                               | Inhibitor | Verzögerungszeit bis zum<br>Flockungsbe-<br>ginn | Schlamm-anfall<br>von 1 cm <sup>3</sup> | Maximales<br>Schlammvo-<br>lumen | Trübung<br>nach 60 min |
|---------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
|                                                   |           | min                                              | min                                     | %                                | TE x                   |
| 1                                                 | ohne      | sofort                                           | 10                                      | 100                              | 6                      |
| 2                                                 | PMA       | 18                                               | 35                                      | 100                              | 7                      |
| 3                                                 | P-MSA 1   | sofort                                           | 6                                       | 100                              | 28                     |
| 4                                                 | P-MSA 2   | sofort                                           | 25                                      | 100                              | 16                     |
| 5                                                 | P-MSA 3   | 200                                              | 220                                     | 100                              | 33                     |
| 6                                                 | E-MSA     | 6                                                | 11                                      | 100                              | 7                      |
| 7                                                 | PAS       | 100                                              | 150                                     | 15                               | 55                     |
| 8                                                 | PAA       | > 3000                                           | > 3000                                  | 0                                | 50                     |
| 9                                                 | T 225     | > 3000                                           | > 3000                                  | 0                                | 0                      |
| x TE: Trübungseinheiten nach dem Formazinstandard |           |                                                  |                                         |                                  |                        |
| 10                                                | ATMP      | 18                                               | 27                                      | 100                              | 7                      |
| 11                                                | DAMDP     | 17                                               | 35                                      | 100                              | 9                      |
| 12                                                | HEDP      | 10                                               | 18                                      | 100                              | 7                      |
| 13                                                | Polymer 1 | > 3000                                           | > 3000                                  | 0                                | 32                     |
| 14                                                | Polymer 2 | > 3000                                           | > 3000                                  | 0                                | 22                     |
| 15                                                | Polymer 3 | > 3000                                           | > 3000                                  | 0                                | 35                     |
| 16                                                | Polymer 4 | > 3000                                           | > 3000                                  | 0                                | 21                     |
| 17                                                | Polymer 5 | > 3000                                           | > 3000                                  | 0                                | 25                     |
| 18                                                | Polymer 6 | 120                                              | 130                                     | 75                               | 38                     |
| 19                                                | Polymer 7 | > 3000                                           | > 3000                                  | 0                                | 36                     |

### Beispiel 2

Unter Verwendung von Rückkühlwasser (unbehandeltes Kreislaufwasser eines industriellen Rückkühlwerkes) wurden in einer Kreislaufapparatur Versuche zur Inkrustationsinhibierung bei der Anwendung von Polyphosphat (Grahamsches Salz 68 nach TGL 20870, Bl. 21) als Korrosionsschutzmittel durchgeführt. Die Versuchszeit betrug drei Wochen. Die Apparatur bestand aus einem 900 l fassenden, teerepoxydharzbeschichteten Behälter mit einer automatischen Regeleinrichtung für die gewählte Temperatur des Kühlwassers von 35°C und einer Umwälzpumpe, die das Kühlwasser mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 m/s bzw. 2,0 m/s durch 85 mm lange Proberohrstücke aus unlegiertem Stahl St38 förderte. Der Innendurchmesser betrug 25 mm. Ein Rohrprobe (0,5 m/s) wurde außen durch eine Heizspirale mit Dampf bestrahlt, wodurch zu Versuchsbeginn im sauberen Proberohr eine Temperaturerhöhung des Kühlwassers von 1 K entsprechend einer Wärmestromdichte von 150 kW/m<sup>2</sup> erreicht wurde.

Der Wasserwechsel und die Inhibitorzugabe wurden diskontinuierlich dreimal wöchentlich durchgeführt. Die Analysen des umlaufenden Kühlwassers ergaben:

|                                  |                    |
|----------------------------------|--------------------|
| pH-Wert:                         | 7,5 bis 7,8        |
| Erdalkalitionen (eq):            | 11 bis 14 mmol/l   |
| Säurekapazität K <sub>S4</sub> : | 2,5 bis 3,0 mmol/l |
| CaO:                             | 180 bis 220 mg/l   |
| MgO:                             | 110 bis 130 mg/l   |
| Cl <sup>-</sup> :                | 400 bis 500 mg/l   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :  | 300 bis 350 mg/l   |

Am ersten Versuchstag erfolgte jeweils eine Hochdosierung der Inhibitoren bei pH 6,5 bis 7,0 (siehe Tabelle 3). Die Bedeutung der Abkürzungen für die Dosierkomponenten geht aus Tabelle 1 hervor. Zusätzlich bedeuten: Zn: Zink, Zn<sup>2+</sup>, GR: Grahamsches Salz.

Die Auswertung der Massendifferenzen der Proberohre vor und nach Entfernung der Innenbeläge und der Änderung der Wärmedurchgangszahlen nach drei Wochen Versuchszeit führte zu den in Tabelle 3 dargestellten Ergebnissen, die die überlegene Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Belagsinhibierung (Versuche 10, 11, 12 und 14) demonstrieren, insbesondere hinsichtlich der Aufrechterhaltung eines guten Wärmedurchganges.

Andere Polymere mit einem zu geringen Umsetzungsgrad zum Halbamid (Versuch 13) oder auf der Basis eines anderen Copolymeren (Versuch 15) ergaben unbefriedigende Versuchsergebnisse, obwohl dies aufgrund der Laborversuche (Beispiel 1) nicht vorherzusehen war.

Im Versuch 6 konnte durch den Einsatz des hochwirksamen Vergleichsproduktes T 225 zwar eine ähnlich wirksame Inkrustationsinhibierung erzielt werden, aber der gebildete weiße Restbelag besaß eine sehr schlechte Wärmeleitfähigkeit. Dagegen wurden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren dunkle Schutzschichten erhalten, die den Wärmedurchgang kaum behinderten. Dabei lagen die Schutzwerte bezüglich der Korrosion der beheizten Rohrproben zwischen 96 und 99 %, was ein weiterer Vorteil gegenüber den bekannten Verfahren (Versuch 2 bis 7) ist.

**Tabelle 3:** Inkrustationsinhibierung und Korrosionsabtrag von Stahlrohrproben ST38

| Vers.-<br>Nr. | Zusatz-<br>stoffe | Dosiermengen<br>Hochdos.<br>mg/l | Dauerdos.<br>mg/l | Innenbelag<br>g/m <sup>2</sup> .d<br>$\frac{T \times 0,5 \text{ m/s}}{2,0 \text{ m/s}}$ | S % |
|---------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1             | ohne              | —                                | —                 | 40,2                                                                                    | 0   |
|               |                   |                                  |                   | 12,9                                                                                    | 0   |
| 2             | GR                | 120                              | 20                | 20,4                                                                                    | 49  |
|               |                   |                                  |                   | 3,4                                                                                     | 74  |
| 3             | GR/HEDP           | 120/80                           | 20/8              | 6,1                                                                                     | 85  |
|               |                   |                                  |                   | 1,1                                                                                     | 92  |
| 4             | GR/HEDP/PAA       | 120/80/400                       | 20/8/40           | 27,3                                                                                    | 32  |
|               |                   |                                  |                   | 1,8                                                                                     | 86  |
| 5             | GR/Zn/PAS         | 120/23/200                       | 13/2,3/20         | 7,5                                                                                     | 81  |
|               |                   |                                  |                   | 2,1                                                                                     | 84  |
| 6             | GR/Zn/T225        | 120/23/300                       | 13/2,3/30         | 1,6                                                                                     | 96  |
|               |                   |                                  |                   | 0,9                                                                                     | 93  |
| 7             | GR/DAMDP          | 120/80                           | 20/8              | 2,1                                                                                     | 95  |
|               |                   |                                  |                   | 2,4                                                                                     | 81  |
| 8             | GR/P-MSA 2        | 120/20                           | 10/10             | 14,0                                                                                    | 65  |
|               |                   |                                  |                   | 11,3                                                                                    | 12  |
| 9             | GR/P-MSA 3        | 130/200                          | 20/20             | 8,1                                                                                     | 80  |
|               |                   |                                  |                   | 2,7                                                                                     | 79  |
| 10            | GR/Polymer 1      | 120/20                           | 20/7,5            | 1,11                                                                                    | 97  |
|               |                   |                                  |                   | —                                                                                       | —   |
| 11            | GR/Polymer 3      | 120/20                           | 20/7,5            | 1,36                                                                                    | 97  |
|               |                   |                                  |                   | 2,03                                                                                    | 84  |
| 12            | GR/Polymer 4      | 120/20                           | 20/7,5            | 1,89                                                                                    | 95  |
|               |                   |                                  |                   | 1,39                                                                                    | 89  |
| 13            | GR/Polymer 5      | 120/20                           | 20/7,5            | 8,33                                                                                    | 79  |
|               |                   |                                  |                   | 2,57                                                                                    | 72  |
| 14            | GR/Polymer 6      | 120/20                           | 20/7,5            | 1,57                                                                                    | 96  |
|               |                   |                                  |                   | 2,73                                                                                    | 79  |
| 15            | GR/Polymer 7      | 120/20                           | 20/7,5            | 8,61                                                                                    | 79  |
|               |                   |                                  |                   | 0,89                                                                                    | 93  |

T x: dampfbeheizte Rohrprobe

$$S(\%): \text{Schutzwert} = \frac{\text{delta } m_{\text{ohne Inh.}} - \text{delta } m_{\text{mit Inh.}}}{\text{delta } m_{\text{ohne Inh.}}}$$

| Vers.-<br>Nr. | Zusatz-<br>stoffe | Abfall des<br>Wärmedurchganges<br>%/d | Korr. Abtrag<br>mm/a<br>$\frac{T \times 0,5 \text{ m/s}}{2,0 \text{ m/s}}$ | S % |
|---------------|-------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1             | ohne              | 3,33                                  | 1,310                                                                      | 0   |
|               |                   |                                       | 0,500                                                                      | 0   |
| 2             | GR                | 2,95                                  | 0,067                                                                      | 95  |
|               |                   |                                       | 0,064                                                                      | 87  |
| 3             | GR/HEDP           | 1,95                                  | 0,090                                                                      | 93  |
|               |                   |                                       | 0,044                                                                      | 91  |
| 4             | GR/HEDP/PAA       | 3,81                                  | 0,106                                                                      | 92  |
|               |                   |                                       | 0,023                                                                      | 95  |
| 5             | GR/Zn/PAS         | 2,05                                  | 0,210                                                                      | 84  |
|               |                   |                                       | 0,069                                                                      | 86  |
| 6             | GR/Zn/T 225       | 2,24                                  | 0,120                                                                      | 91  |
|               |                   |                                       | 0,032                                                                      | 94  |
| 7             | GR/DAMDP          | 0,81                                  | 0,080                                                                      | 94  |
|               |                   |                                       | 0,059                                                                      | 88  |
| 8             | GR/P-MSA 2        | 1,95                                  | 0,021                                                                      | 98  |
|               |                   |                                       | 0,151                                                                      | 70  |
| 9             | GR/P-MSA 3        | 1,65                                  | 0,284                                                                      | 78  |
|               |                   |                                       | 0,100                                                                      | 98  |
| 10            | GR/Polymer 1      | 0,44                                  | 0,010                                                                      | 99  |
|               |                   |                                       | —                                                                          | —   |
| 11            | GR/Polymer 3      | 0,42                                  | 0,010                                                                      | 99  |
|               |                   |                                       | 0,022                                                                      | 96  |

| Vers.-<br>Nr. | Zusatz-<br>stoffe | Abfall des<br>Wärmedurchganges<br>%/d | Korr. Abtrag<br>mm/a<br><u>T x 0,5 m/s</u><br>2,0 m/s | S %      |
|---------------|-------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------|
| 12            | GR/Polymer 4      | 0,43                                  | 0,017<br>0,021                                        | 99<br>96 |
| 13            | GR/Polymer 5      | 1,71                                  | 0,047<br>0,059                                        | 96<br>88 |
| 14            | GR/Polymer 6      | 0,73                                  | 0,047<br>0,102                                        | 96<br>80 |
| 15            | GR/Polymer 7      | 1,67                                  | 0,028<br>0,010                                        | 98<br>98 |

T x: dampfbeheizte Rohrprobe

$$S(\%): \text{Schutzwert} = \frac{\text{delta } m_{\text{ohne Inh.}} - \text{delta } m_{\text{mit Inh.}}}{\text{delta } m_{\text{ohne Inh.}}}$$

(delta m: Massendifferenz bezüglich Korrosion bzw. Belag)

(Inh.: Inhibitorzugabe)

### Beispiel 3

Die Versuchsdurchführung entspricht der in Beispiel 2 beschriebenen, es wurden aber duroplastisch beschichtete Stahlrohrproben (Beschichtungswerkstoff Y 60 YE) eingesetzt und ebenfalls mit Dampf beheizt (130 kW/m²).

In der Praxis werden kritische Wärmeaustauscher oft mit einem Beschichtungsmaterial vor Korrosion geschützt. Befinden sich solche beschichteten Wärmeaustauscher im Kühlkreislauf, so ist besonders in ihnen jede Belagsbildung zu vermeiden.

Wie die Versuchsergebnisse in Tabelle 4 zeigen, ist es durch die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Belagsinhibierung sowohl bei der alkalischen Fahrweise (pH 8,5) als auch beim Einsatz von Polyphosphat als Korrosionsschutzmittel (pH 7,5) möglich, Beläge auf solchen beschichteten Rohrproben völlig zu verhindern (Versuche 2 und 5).

**Tabelle 4:** Inkrustationsinhibierung auf duroplastbeschichteten Stahlrohrproben

| Vers.-<br>Nr. | Zusatz-<br>stoffe     | Dosiermengen<br>Hochdos.<br>mg/l | Dauerdos.<br>mg/l | pH-Werte<br>Hochdos. | Dauerdos. | Innenbelag<br>g/m² · d | Abfall des<br>Wärmedurch-<br>ganges %/d |
|---------------|-----------------------|----------------------------------|-------------------|----------------------|-----------|------------------------|-----------------------------------------|
| 1             | HEDP/Zn               | ohne                             | 4/3               | —                    | 8,5       | 0,95                   | 2,00                                    |
| 2             | HEDP/Zn/<br>Polymer 3 | ohne                             | 4/3/7,5           | —                    | 8,5       | n. n.                  | n. n.                                   |
| 3             | GR/HEDP               | 120/0                            | 20/8              | 6,5                  | 7,5       | 12,5                   | 2,50                                    |
| 4             | GR/DAMDP              | 120/50                           | 20/5              | 6,5                  | 7,5       | 0,34                   | 0,40                                    |
| 5             | GR/Polymer 3          | 120/20                           | 20/7,5            | 6,5                  | 7,5       | n. n.                  | n. n.                                   |

n. n.: nicht nachweisbar