



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **280 312 A1**

4(51) C 02 F 5/00
C 23 F 11/00
F 01 P 11/06

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 02 F / 326 164 8	(22)	02.03.89	(44)	04.07.90
(71)	VEB Agrochemie Piesteritz, Straße der Neuerer 126, Wittenberg-Piesteritz, 4602, DD				
(72)	Kötter, Gudrun, Dr. rer. oec. Dipl.-Ing.; Ludwig, Dieter, Dipl.-Ing.; Schneider, Hans-Jochen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Seifert, Birgit; Theil, Jochen; Hartbrich, Hans-Joachim, Dipl.-Landw.; Jorde, Birgit, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Lang, Sieghard, Dr. agr. Dipl.-Landw.; Michel, Hans-Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Lange, Eva; Leithoff, Siegfried, Dipl.-Ing.; Jasche, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Thieme, Herrmann, Dr. Dipl.-Chem., DD				

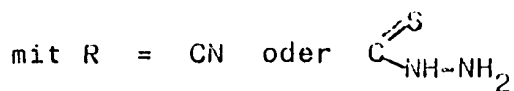
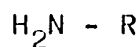
(54) **Mittel zur Verhinderung von Korrosion**

(55) Eindämmung; Verhinderung; lokale Zerstörungen; Carbonatschutzschichten; Metalloberflächen; carbonatische Betonbindemittel; Korrosion; Kühlwassersysteme; Cyanamid, Thiosemicarbazid

(57) Die Erfindung betrifft Mittel zur Eindämmung bzw. Verhinderung lokaler Zerstörungen der Carbonatschutzschichten auf metallischen Oberflächen sowie der carbonatischen Bindemittelanteile in Betonanteilen und somit zur Vermeidung von Korrosionsschäden in Kühlwassersystemen. Die Mittel enthalten Cyanamid oder Thiosemicarbazid.

Patentanspruch:

1. Mittel zur Verhinderung von Korrosion in Kühlwassersystemen, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie neben anderen üblichen Hilfsstoffen Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel



enthalten, die lokale Zerstörungen carbonathaltiger Schutzschichten auf Metalloberflächen mindern bzw. vollständig unterbinden und damit einer Korrosion der Metalle sowie der Zersetzung carbonatischer Bindemittelanteile in Betonteilen entgegenwirken.

2. Mittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie in Konzentrationen von 0,01 bis 100 g/m³ Kühlwasser, vorzugsweise von 0,5 bis 20 g/m³, angewendet werden.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie dem Kühlwasser allein, aber auch gemeinsam mit anderen Kühlwasserbehandlungsmitteln zugesetzt werden können.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf Kühlsysteme, die mit natürlichen Wässern entweder im geraden Durchlauf oder mit Wasserrückführung nach der Wärmeabgabe, z.B. durch Verdunstung einer Teilmenge an der Luft, betrieben werden und deren Hauptausrüstungen, wie Wärmeübertrager, Rohrleitungen, Armaturen usw., aus Kohlenstoffstahl oder, wie Wasserbauten, Rieseleinbauten usw., aus Beton oder Asbestbeton bestehen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Den bekannten Effekt der thermischen Zersetzung von Calciumhydrogencarbonat unter Abscheidung von Calciumcarbonat umging man früher durch das Betreiben der Kühlsysteme bei geringer Carbonathärte. Wirksame Stabilisatoren (Kühlwasserbehandlungsmittel) gestatten heute das Arbeiten bei höheren Carbonathärten bzw. im Übersättigungsbereich für Calciumcarbonat. Durch bewußte Verwendung geringer Konzentrationen solcher zusätzlicher Stabilisatoren kann eine gezielte Ablagerung, verbunden mit einer Passivierung des Stahls, erreicht werden. Derartige Schutzschichten mit hohem Carbonatanteil sind jedoch äußerst empfindlich gegenüber lokal an der Oberfläche auftretenden Säurekonzentrationen, die zum Auflösen der Schutzschicht und letztendlich zu lokaler Korrosion führen. Analog werden carbonatische Bindemittelanteile in zementgebundenen Werkstoffen angegriffen.

Die Nutzung der in natürlichen Wässern enthaltenen Hydrogencarbonate als carbonatische Schutzschichtbildner unter Beibehaltung des sich nach dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht einstellenden pH-Wertes bei Einsatz nur geringer Konzentrationen zusätzlicher chemischer Substanzen (Stabilisator mit oder ohne zusätzlichen Korrosionsinhibitor) stellt die derzeitige Lösung für Kühlsysteme dar.

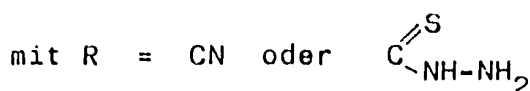
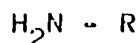
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht im Auffinden geeigneter Mittel, die auch bei alleinigem Einsatz zur Eindämmung bzw. Verhinderung der lokalen Zerstörung ausgebildeter Carbonatschutzschichten führen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Mittel aufzufinden, die die Carbonatschutzschichten vor lokaler Zerstörung schützen, die aber gleichzeitig toxikologisch unbedenklich und damit umweltfreundlich und in geringen Aufwandsmengen ökonomisch anwendbar sind.

Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel



die Zerstörung carbonathaltiger Schutzschichten auf der Oberfläche von metallischen Werkstoffen sowie carbonatischer Bindemittelanteile in Betonteilen, die von Kühlwasser umspült werden, zurückdrängen bzw. verhindern und somit einer Korrosion entgegenwirken.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden in Konzentrationen von 0,01 bis 100 g/m³ Kühlwasser, vorzugsweise von 0,5 bis 20 g/m³, angewendet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können dem Kühlsystem entweder direkt flüssig, fest, in geeigneter Formulierung, jedoch vorzugsweise in Lösung zudosiert werden. Die Dosierung erfolgt kontinuierlich oder diskontinuierlich, aber stets proportional zum Durchfluß bei Durchflußkühlung bzw. zur Absatzmenge bei Kreislaufkühlung.

Die erfindungsgemäßen Mittel können den Kühlsystemen allein oder gemeinsam mit anderen Kühlwasserbehandlungsmitteln, wie Stabilisatoren, Dispergatoren, Mikrobiziden u. a., zugesetzt werden.

Die in den nachfolgenden Beispielen angeführten Verbindungen enthält Tabelle 1.

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel H_2N-R

Verbindungs-Nr.	R
1	CN
2	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{NH}-\text{NH}_2 \end{array}$

Nachfolgende Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne diese einzuschränken.

Die Labortuntersuchungen erfolgten an Kreislaufwasser mit nachstehend aufgeführter Charakteristik:

pH-Wert	8,4	
Säurekapazität _{8,2/4,3}	0,2/3,7	mmol/l
Substanz	890	mg/l
Eindickungszahl	2,15	
Sink- u. Schwebestoffe	3,4	mg/l
Trübung	18	mg/l
anorg. Phosphat	0,6	mg/l
org. Phosphat	1,1	mg/l
Leitfähigkeit	270	mS/m

Beispiel 1

Die erfindungsgemäßen Mittel wurden mit den aus Tabelle 2 zu entnehmenden Aufwandmengen 2 l Kreislaufwasser zugesetzt und unter Belüftung bei 25–28°C 90 Tage inkubiert. In Abständen von 10 Tagen erfolgte die pH-Wert-Bestimmung. Kreislaufwasser ohne Zusatz der erfindungsgemäßen Mittel diente als Kontrolle.

Tabelle 2: Der Einfluß der erfindungsgemäßen Mittel auf den pH-Wert des eingesetzten Kreislaufwassers

Lfd. Nr.	Aufwand-menge (mg/l)	pH-Wert nach Tagen				
		5	15	25	35	45
1	15	8,4	8,5	8,6	8,5	8,4
2	3	8,4	8,4	8,5	8,5	8,3
Kontrolle		8,4	6,2	6,4	5,6	6,0

Beispiel 2

2 l Kreislaufwasser, die CaCO₃-beschichtete Formkörper enthielten, wurden mit den der Tabelle 3 zu entnehmenden Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mittel versetzt und unter Belüftung 40 Tage bei 25–28°C inkubiert. In Abständen von 5 Tagen erfolgte die Bestimmung der in Lösung gegangenen Ca-Ionen komplexometrisch mit EDTA. Kreislaufwasser mit einem CaCO₃-beschichteten Formkörper ohne Zusatz der erfindungsgemäßen Mittel diente als Kontrolle.

Tabelle 3: Der Einfluß der erfindungsgemäßen Mittel auf die Stabilität von CaCO₃-Formkörpern im Kreislaufwasser

Lfd. Nr.	Aufwand-menge (mg/l)	Ca-Gehalt (mg/l) nach Tagen						
		10	15	20	25	30	35	40
1	15	1	13	25	56	45	61	45
2	3	3	11	29	33	33	61	67
Kontrolle		27	75	176	176	194	246	304