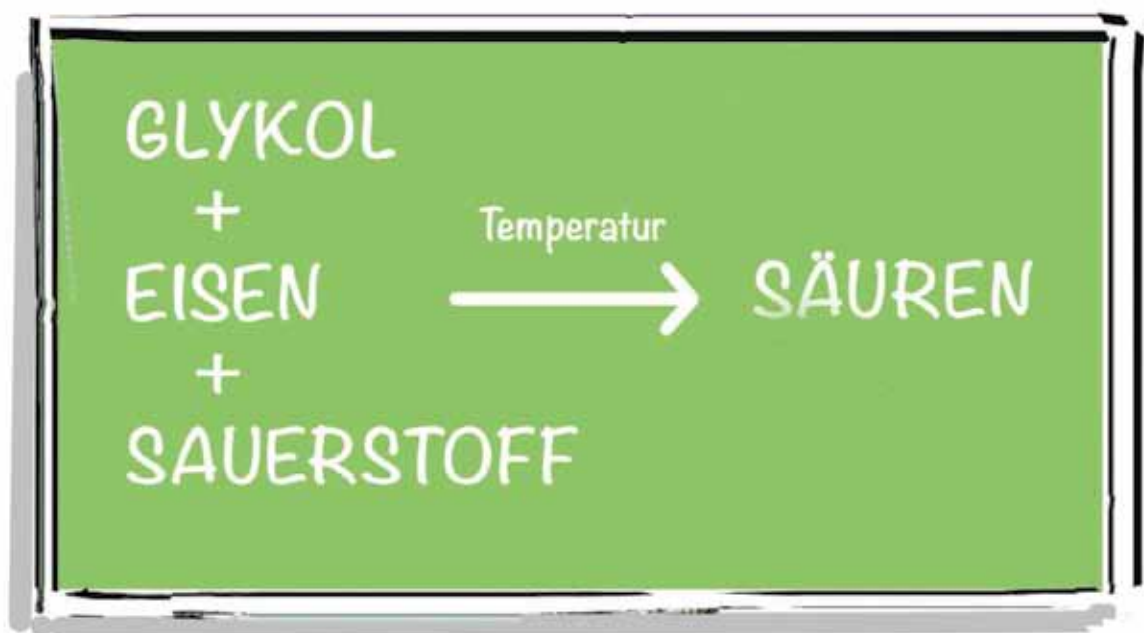


Korrosion

Gefahr in Heizkreisläufen durch Spuren von Frostschutzmitteln

Die meisten Probleme mit Frostschutzmitteln in Heizkreisläufen treten nicht bei deren gezieltem Einsatz auf. Die weit größere Herausforderung stellt sich in diesem Bereich meist erst dann, wenn es um Verschleppungen geringer Mengen geht. Warum dies so ist und welche Lösungen es gibt, wird nachfolgend aufgezeigt.



Während die Ursache für zu hohe pH-Werte in einem Heizungswasser meistens schnell gefunden ist, hier wäre vor allem die Selbstalkalisierung stark enthärteter Füllwässer zu nennen, gibt es für deutlich zu niedrige pH-Werte doch mehrere Möglichkeiten. In extremen Fällen werden hier Werte bis pH 4 gemessen. Derartige Wässer sehen – spätestens nach dem Abfüllen einer Probe und der Reaktion mit Luftsauerstoff – wie „Multivitaminsaft“ aus. Ursache für diese Färbung sind suspendierte, frische Eisenkorrosionsprodukte.

Der Korrosionsprozess

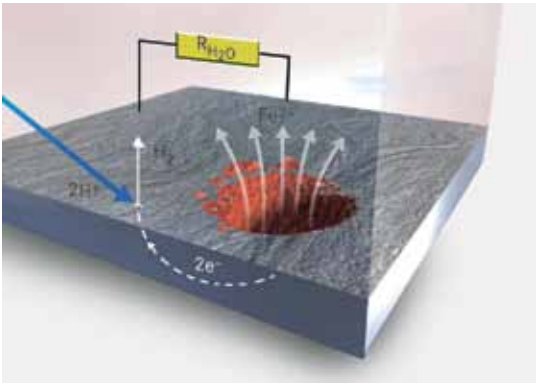
Grundsätzlich hat Schwarzstahl die Tendenz, sich in wässriger Umgebung (gemäß $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$) aufzulösen, wie in Bild ② schematisch gezeigt. Die am Metall zurückbleibende Ladung (e^-) wird in unmittelbarer Nähe zur Austrittsstelle einem Oxidationsmittel, in der Regel im Wasser gelöstem Sauerstoff, angeboten, wobei sich Hydroxidionen gemäß $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}^-$ bilden. Bei niedrigen pH-Werten ab $\text{pH} < 5$ im Anlagenwasser ersetzen die jetzt in nennenswerter Konzentration vorhandenen H^+ -Ionen der Säure das Oxidationsmittel Sauerstoff,



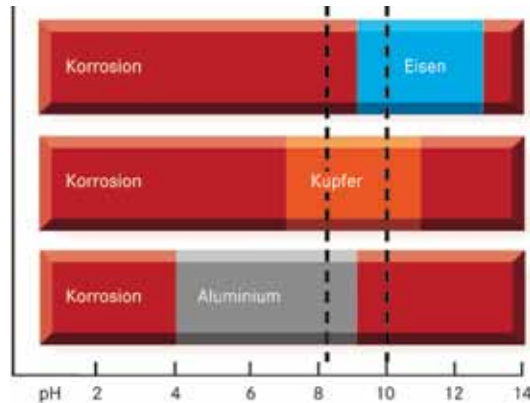
1 – Proben von Heizungswasser, wie sie im Labor-Alltag des Öfteren vorkommen. Häufig sind die Heizungswässer unmittelbar bei der Probenahme nur leicht gefärbt, bei Sauerstoffzutritt fallen dann 3-wertige Eisenkorrosionsprodukte aus.



Dr. Dietmar Ende,
Sachverständiger für
Korrosion, Leiter F&E
bei der perma-trade
Wassertechnik GmbH



2 – Erklärungsmodell für das Korrosionsgeschehen am Schwarzstahl bei Anwesenheit von Säuren. Bei der Säurekorrosion wird die elektrische Ladung (e-) an der Metalloberfläche hauptsächlich von H⁺-Ionen übernommen, anstatt von O₂, deren Konzentration vom pH-Wert abhängt. Dabei bildet sich Wasserstoff (H₂).



3 – pH-Bereiche aktiver und passiver Korrosion für Schwarzstahl (Eisen), Kupfer und Aluminium. Die senkrechten Linien begrenzen den nach dem Stand der Technik (VDI 2035) einzuhaltenden Bereich im Heizungswasser.

es kommt zur Säurekorrosion, die ebenfalls in korrosionstechnisch geschlossenen Anlagen unter Bildung von Wasserstoff abläuft ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$). Der „elektrische“ Ladungsausgleich geht dabei über das Wasser und wird durch dessen elektrische Leitfähigkeit zunehmend begünstigt.

pH-Wert des Heizungswassers

Der pH-Wert des Heizungswassers entscheidet darüber, ob sich auf den im Heizkreislauf verbauten Metallen eine Deckschicht ausbilden kann oder nicht. In Bild ③ sind die pH-Bereiche für die Werkstoffe Eisen, Kupfer und Aluminium dargestellt, bei denen sich eine so genannte Passivschicht aus Korrosionsprodukten bildet, die zumindest die weitere

Flächenkorrosion massiv eindämmt. Als bestmöglicher Kompromiss für die im Heizkreis verbauten Metalle fordern die einschlägigen Regelwerke, insbesondere die VDI-Richtlinie 2035, einen pH-Bereich von 8,2 – 9,0. Für Anlagen ohne Aluminiumkomponenten sollte der pH-Wert jedoch zwischen 9,3 und 10,0 liegen, da ein hoher pH-Wert grundsätzlich auch die Sauerstoffkorrosion bremst. Interessant in diesem Zusammenhang sind Untersuchungsergebnisse von Siemens Building Technologies AT aus dem Zeitraum 1997– 2007, wonach sämtliche Wasseranalysen von „Problemanlagen“ einen zu niedrigen pH-Wert zeigten. Betrachtet wurden vor allem Regelventile (siehe /6/).

Für niedrige pH-Werte im Heizungswasser gibt es mehrere Ursachen:

- Organische Säuren, gebildet durch abgebaute Frostschutzmittelreste. Hier entstehen überraschend niedrige pH-Werte bis ca. 4. Das unbeabsichtigte Einbringen von Frostschutzmitteln ist die Hauptursache für sehr niedrige pH-Werte im Anlagenwasser.
- Reste von sauren Reinigungsmitteln, i. d. R. auf Fruchtsäurebasis, die zur Entschlammung oder vor dem Einsatz so genannter Vollschutzmittel eingesetzt werden
- Füllwasser aus einer Umkehrosmose, das noch größere Mengen nicht ausgegaster Kohlensäure enthält
- Versauerung stark eisenhaltiger Anlagenwässer mit Sauerstoffzutritt infolge einer Bildung saurer Korrosionsprodukte.

Korrosionsprobleme mit Frostschutzmittelresten

Die gezielte Zugabe von Frostschutzmitteln stellt in der Regel kein Problem dar, weil hier auf Mindestkonzentrationen geachtet wird und die Fertigmischungen auch entsprechende Schutzstoffe wie Korrosionsinhibitoren und Pufferungsmittel enthalten. Als problematisch erweisen sich vielmehr un-

„
Einmal für Wasser-Frostschutzmittel-Befüllungen genutzte Komponenten nicht für die Heizungsanlage nutzen
VDI-Richtlinie 2035, 03-21



4 – Anlagenwässer, die durch eingebrachte Reste von Frostschutzmitteln verunreinigt sind, zeigen einen auffallend niedrigen pH-Wert. Grund dafür sind organische Säuren, die als Abbauprodukt aus Glykolen entstehen.



Mehr zum Thema

Korrosionsschäden
durch Sauerstoff im
Heizungswasser

MGT 05/2020

tga-praxis.de/20200526

pH-Wert

Der pH-Wert gibt an, ob eine Lösung sauer ($\text{pH} < 7$), neutral ($\text{pH} 7,0$) oder basisch ($\text{pH} > 7$) reagiert. Die Skala reicht im wässrigen Bereich von 0–14, die Größe ist dimensionslos. Für das Korrosionsverhalten der Metalle ist der pH-Wert ein wichtiger Parameter, denn von ihm hängt es ab, ob sich auf dem Metall eine schützende Deckschicht ausbilden kann. Da wir es hier mit einer logarithmischen Größe zu tun haben, sind Korrekturmaßnahmen für das Anlagenwasser für den Nichtchemiker eher schwer einzuschätzen. Dazu ein Beispiel: Vermischt man je einen Liter Wasser (bei vergleichbarer elektrischer Leitfähigkeit) mit einem pH-Wert von 7 und pH 10, so erhält man zwei Liter Wasser mit einem pH-Wert von 9,7! Zum Vergleich verhält sich die elektrische Leitfähigkeit im üblichen Bereich der Anlagenwässer linear, d. h., mischt man je 1 l Wasser mit einer Leitfähigkeit von 300 und 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, erhält man 2 l mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ursache dafür ist die logarithmische Skala, nach der sich die Konzentration mit jeder Stufe um den Faktor 10 verändert.

beabsichtigt eingebrachte Kleinmengen im Bereich von $< 0,5\%$. Primäre Quellen dafür sind Spülpumpen und Schläuche, die gleichzeitig für das Füllen thermischer Solaranlagen genutzt werden. Daneben werden auch zur Dichtheitsprüfung mancher Aggregate, z. B. Wärmepumpen, Glykole benutzt, die vor der Installation ausgespült werden müssten. Ethylenglykol, oder das aus gesundheitlicher Sicht ungefährlichere Propylenglykol sind zunächst vom pH-Wert her neutral. Kommen aber diese zweiwertigen Alkohole in der Hitze in Gegenwart von Eisenionen mit etwas Sauerstoff in Kontakt, bauen sie sich zu organischen Säuren ab. Eisenionen beschleunigen dabei die Degradation erheblich, während Kupfer, Messing und Aluminium keine alterungsfördernde Wirkung zeigen, wie Stichel (siehe Literaturhinweise 4/5) beschreibt. Als Reaktionsendprodukte sind v. a. Essigsäure, aber auch Oxal-, Milch-, und Glykolsäure nachweisbar, die den pH-Wert stark absenken.

Auch die aktuelle VDI-Richtlinie 2035 hat dies in Kapitel 10/Tab. 2 aufgegriffen und nennt als Ursache für orangefarbene Heizungswässer mit niedrigem pH-Wert die organischen Säuren aus verschleppten, bereits abgebauten Frostschutzmitteln. Gefolgt von der Empfehlung, Komponenten, die bereits für Wasser-Frostschutzmittel-Befüllungen genutzt wurden, nicht weiter für die Heizungsanlage einzusetzen. Reste von Frostschutzmitteln sind eine Quelle



5 – Wird saures, stark eisenhaltiges Anlagenwasser direkt in den von den Richtlinien geforderten Bereich (8,2–10,0) alkalisiert, fallen Eisenoxidhydrate aus, welche Filterkerzen schnell verblocken können.



6 – permaLine mobil ist eine schnelle und praktikable Lösung für jeden Sanierungsfall.

für organischen Kohlenstoff und somit ein relevanter Wasserparameter, der mikrobiologische Prozesse ermöglicht. Organischer Kohlenstoff ist unter anderem auch für die Sulfatreduktion notwendig, die entstehenden Schwefelspezies wirken z. B. stark korrosiv auf Stahl. Als Messgröße ist hier der TOC-Gehalt (total organic carbon), Regelwerke wie die BTGA 3.003 oder die Schweizer SWKI BT102 geben dafür Richtwerte von < 25 bzw. $< 30 \text{ mg/l}$ vor. Be-

lastete Anlagen im Feld zeigen oft Werte bis 2000 mg/l.

Sanierungsmöglichkeiten

In einem so hohen Ausmaß belastete Anlagen sollten, wenn möglich, erst mit Leitungswasser querspült werden, danach wäre als Mittel der Wahl eine Aufbereitung im Teilstromverfahren zu empfehlen. Sofern das Anlagenwasser betriebsbedingt oder aufgrund entsprechender Einleitgrenzwerte nicht einfach abgelassen oder vorher gespült werden kann, so lässt sich zur Sanierung des Anlagenwassers die Teilstromaufbereitung auch direkt einsetzen. In diesem Fall sollte das Anlagenwasser weitgehend entsalzt werden ($LF < 60 \mu S/cm$), um dessen Pufferung zu vermindern und nebenbei das gelöste Eisen zu entfernen. Findet eine solche Entsalzung nicht statt, wird spätestens bei der pH-Korrektur nach oben viel Eisen(III)oxidhydrat ($FeOOH$) als Schlamm ausfallen und ggf. Filter verblocken. In einem weiteren Arbeitsschritt sind die degradierten Rückstände des Glykols, z. B. durch intensive Teilstromfiltration über Aktivkohle, bestmöglich zu eliminieren. Andernfalls darf davon ausgegangen werden, dass sich der pH-Wert im Laufe der Zeit erneut absenken wird. Abschließend wird ein alkalischer pH-Stabilisator eingespült. Alle Arbeits-

schritte lassen sich zum Beispiel sehr einfach mit der multifunktionalen, kompakten Teilstromentsalzungseinheit permaLine mobil ausführen. Voraussetzung für den Verfahrenserfolg ist immer das Erfassen des kompletten Anlagenvolumens.

Fazit

Unabsichtlich eingebrachte Frostschutzmittelreste sorgen für eine überraschend deutliche Verminderung der Heizungswasserqualität. Eine Sanierung lässt sich jedoch mit intelligenten Teilstromverfahren leicht und ohne Betriebsunterbrechung durchführen. Allerdings nur unter der Voraussetzung, dass dabei auch das gesamte Anlagenvolumen erfasst wird.



Mehr zum Thema

Die drei „S“ des Heizungswassers – Sauerstoff, Salzgehalt, Säuregehalt

MGT 7-8/2021

tga-praxis.de/20210842

Literatur

- /1/ VDI-Richtlinie 2035, Vermeidung von Schäden in Warmwasser-Heizungsanlagen, Steinbildung und wasserseitige Korrosion (03/2021)
- /2/ Ende, D. Korrosionsschutz für Heizungen, SBZ 23/2013
- /3/ Ende, D. Heizungswasseraufbereitung ohne Betriebsunterbrechung, Heizungsjournal 06/2015
- /4/ Stichel, W. <https://www.ikz.de/ikz-archiv/1997/21/9721032.php>
- /5/ Stichel, W. <https://www.ikz.de/ikz-archiv/1997/23/9723035.php>
- /6/ Seyfert, H. Stolperstein Wasserqualität?, Der österreichische Installateur 7-8a/2007

OCHSNER AIR HAWK 518

HÖCHSTE EFFIZIENZ – MINIMALE GERÄUSCH-EMISSIONEN

Die High-End Luft/Wasser-Wärmepumpe **AIR HAWK 518** liefert Spitzenwerte in Neubau und Sanierung aufgrund innovativer Technik mit modernstem Kältemittel.

Gesteuert durch die hochintelligente und dennoch einfach zu bedienende OCHSNER Tronic Smart für höchsten Komfort und Energieeffizienz im Heiz- und Kühlbetrieb.

ochsner.com

OCHSNER | 150
WÄRMEPUMPEN JAHRE



Besuchen Sie uns auf der

SHK ESSEN
Halle 3, Stand 3B28