

Höhere Korrosionssicherheit durch verbesserte Inhibitorsysteme

Das Korrosionsverhalten von Kühlsolen

Peter Minks, Burgkirchen

Die bewährten Wärme- und Kälte-träger von Hoechst, [®]Antifrogen und [®]Thermogen werden seit dem 1. 7. 1997 von der Clariant GmbH hergestellt. Diese Firma entstand im Sommer 1997 durch die Einbringung des Geschäftsbereichs Spezialchemikalien von Hoechst in die neu gegründete Clariant GmbH, eine 100 %ige Tochtergesellschaft der Clariant AG, Schweiz, die 1995 durch die Verselbständigung der Division Chemikalien von Sandoz gegründet worden ist. Nachstehender Artikel befaßt sich insbesondere mit modernen Kühlsolen auf Basis von Glykolen und organischen Salzen. Er soll dem Planer und Anlagenbetreiber wertvolle Hinweise besonders über das Korrosionsverhalten dieser Solen gegenüber metallischen Werkstoffen geben.

zum Autor

Ing. Peter Minks
Clairant GmbH,
Burgkirchen,
Werk Gendorf



Zum Transport von Wärme bzw. Kälte sind zahlreiche Wärmeträgermedien bekannt, die in einem weitem Temperaturbereich arbeiten können. Wasser ist in wärmetechnischen Anlagen der älteste, billigste und am meisten verbreitetste Wärmeträger. Es hat jedoch neben vielen Vorteilen die bekannte unangenehme Eigenschaft, bei Temperaturen unter 0 °C einzufrieren. Es fehlte nicht an Versuchen, den Gefrierpunkt des Wasser durch Zusätze von beispielsweise Kochsalz, Kalziumchlorid oder Brennspiritus herabzusetzen. Bald jedoch erkannte man die gravierenden Nachteile

eines derartigen Verfahrens: eine hohe Korrosivität der eingesetzten Salze, die leichte Flüchtigkeit und Brennbarkeit des Alkohols.

Trotz dieser Nachteile haben in der Technik Salzsolen auf Basis von Kalziumchlorid, Magnesiumchlorid oder Kaliumcarbonat weite Verbreitung gefunden, da sie sehr preisgünstig sind. Moderne hochwertige Anlagen erfordern jedoch weitgehend neutrale, nicht korrosive Medien. Seit vielen Jahren werden daher in der Kältetechnik Glykolsolen, die für diese Anwendungsgebiete mit speziellen Korrosionsschutzadditiven versehen sind, angewendet. Bekannt sind diese Solen z. B. unter den Markennamen [®]Antifrogen N (Basis Ethylenglykol) und [®]Antifrogen L (Basis ist das physiologisch unbedenkliche 1,2 Propylenglykol).

Bei Anlagen im Lebensmittelsektor wirkt sich bei tiefen Temperaturen, ab -20 °C, die hohe Viskosität der Propylenglykol-Wassermischungen störend aus. Daher wurde Anfang 1996 eine neue Kühlsol auf Basis von korrosionsinhibierten Acetaten unter der Bezeichnung [®]Antifrogen KA vorgestellt, die diesen Nachteil

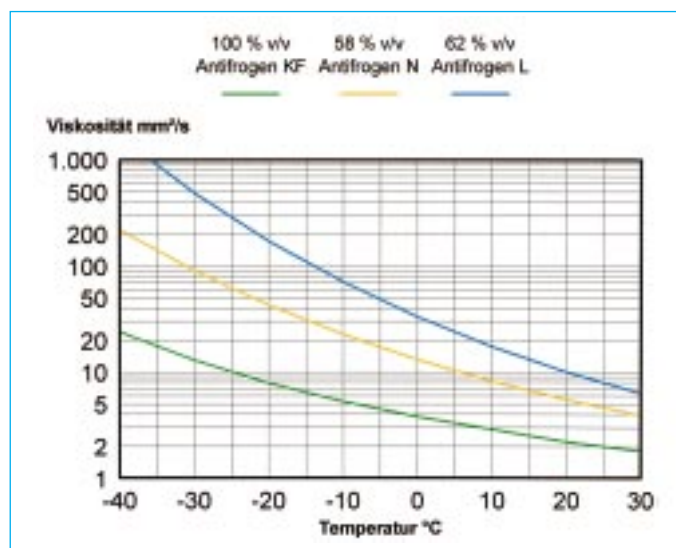
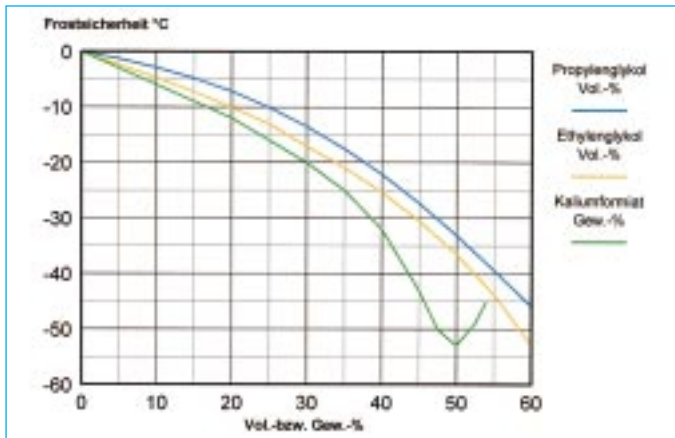


Abb. 1 Viskositätsvergleich von Antifrogen bei einer Frostsicherheit von -50 °C

Abb. 2
Frostsicherheit von
Grundstoffen in Solen
nach ASTM D 1177



nicht aufweist. Als Nachfolgeprodukt steht nunmehr [®]Antifrogen KF zur Verfügung, das im wesentlichen eine wäßrige Lösung von Kaliumformiat mit Korrosionsinhibitoren ist. Es ist im Tieftemperaturbereich bis -50 °C noch niedrigviskos, wie aus Abbildung 1 hervorgeht.

Als weitere physikalisch bedeutsame Eigenschaft ist die Frostschutzwirkung zu nennen. In der Kälte- und Klimatechnik ist es üblich, die Frostsicherheit der Mischungen auf die niedrigst vorhandene Innentemperatur des Kühlkreislaufes auszuliegen. Weiterhin spielt auch die Außentemperatur, z. B. bei der Installation von Anlagenteilen im Außenbereich von Gebäuden, eine Rolle. In Abbildung 2 ist das Frostschutzverhalten der verschiedenen Grundstoffe in Solen dokumentiert.

Die reinen nicht inhibierten Grundstoffe, die allein für die Frostsicherheit verantwortlich sind, werden in Mischung mit Wasser stark korrosiv. Glykole erleiden durch oxidative Einflüsse eine Zersetzung zu organischen Säuren, Salze spalten durch Hydrolyse aggressive Bestandteile wie Chlorid-, Acetat- oder Formationen ab. Besonders auch bei modernen Kühlsolen auf Basis organischer Salze ist diese Erscheinung stark ausgeprägt vorhanden. Durch geeignete Schutzstoffe (Inhibitoren) kann der Chemiker das Korrosionsverhalten deutlich, bis um den Faktor 100, verbessern. Es handelt sich in der Regel um eine Kombination anionisch und kationisch wirkender Inhibitoren wie Carbonsäuren, Triazolen, und Silikaten mit anderen Pufferstoffen und Antioxidantien.

Da durch die Verdünnung mit Wasser auf die gewünschte Frostsicherheit auch die Konzentration dieser Inhibitoren absinkt, sollten gewisse Mindesteinsatzkonzentrationen, die vom Hersteller anzuge-

ben sind, nicht unterschritten werden. So ist beispielsweise bei Antifrogen N und L eine Mindestfrostsicherheit von -10 °C , bei Antifrogen KF -20 °C einzuhalten.

Zur Ermittlung und Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Solen werden zahlreiche Methoden, wie ASTM D 1384, Heißkorrosionsverhalten, elektrochemische Untersuchungsverfahren, praxisnahe Umlauftests usw., verwendet. Derartige Prüfungen sind sehr zeit- und kostenaufwendig, so daß sie besonders für Entwicklungsarbeiten gerechtfertigt sind. Die in der Technik am weitesten verbreitete Korrosionsmethode ist die nach ASTM D 1384 (American Society of Testing and Materials). Obwohl oder gerade deshalb, daß die Methode auf ein Alter von über 50 Jahren zurückblickt, ermöglicht sie auch heute noch eine rasche Bewertung des Korrosionsverhalten in Mischinstallation unter Sauerstoffzutritt innerhalb von 336 Stunden. Zur Beschleunigung der Korrosionsrate wird unter erhöhter Temperatur (88 °C) und Luftdurchleitung gearbeitet.

Die getesteten Metallcoupons stehen zum Teil untereinander in leitender Verbindung. Man muß natürlich sehen, daß die so erhaltenen Metallabträge (üblicherweise im g/m^2) relativ sind und erst durch andere Untersuchungsmethoden und unter Praxisbedingungen erhärtet werden müssen.

Nachstehende Abbildung 3 zeigt beispielsweise die hohe Korrosivität der vorgenannten chemischen Frostschutz-Grundstoffe Glykol, Kalziumchlorid, Kaliumacetat und Kaliumformiat im Vergleich zu reinem Wasser. Bei den verwendeten Prüfmetallen handelt es sich im Einzelnen um Stahl (St37), Gußeisen (GG25), Kupfer (rein), Messing (MS63), Alu-Guß (AlSi_6Cu_3) und Weichlot (WL30). Vor der Verwendung dieser Stoffe ohne entsprechende Korrosionsinhibitoren ist daher dringend zu warnen.

Um nicht alle Anlageteile aus den teuren und schwer zu verarbeitenden Edelstählen fertigen zu müssen, kann auf Stahl und Gußeisen (z. B. Pumpen!) in der Regel nicht verzichtet werden. Auch Aluminiumlegierungen erlangen als Konstruktionsmaterialien eine verstärkte Bedeutung. Es ist daher Stand der Technik, daß Kühlsolen mit entsprechenden Inhibitoren versetzt werden. Sie sollen den Korrosionsschutz aller in den Anlagen befindlicher metallischer Werkstoffe bewirken, was auch mehr oder weniger gelingt. Dagegen ist z. B. Zink durch die alkalische Einstellung der Solen in der Regel nicht beständig, so daß man verzinkte Wärmetauscher und Rohre, die üblicherweise in Kaltwassersätzen zum Einsatz kommen, wegen Zinkschlammabildung nicht verwenden sollte. Ein gewisser Anteil, z. B. als Rohrkörper oder Verbindungsstücke ist je-

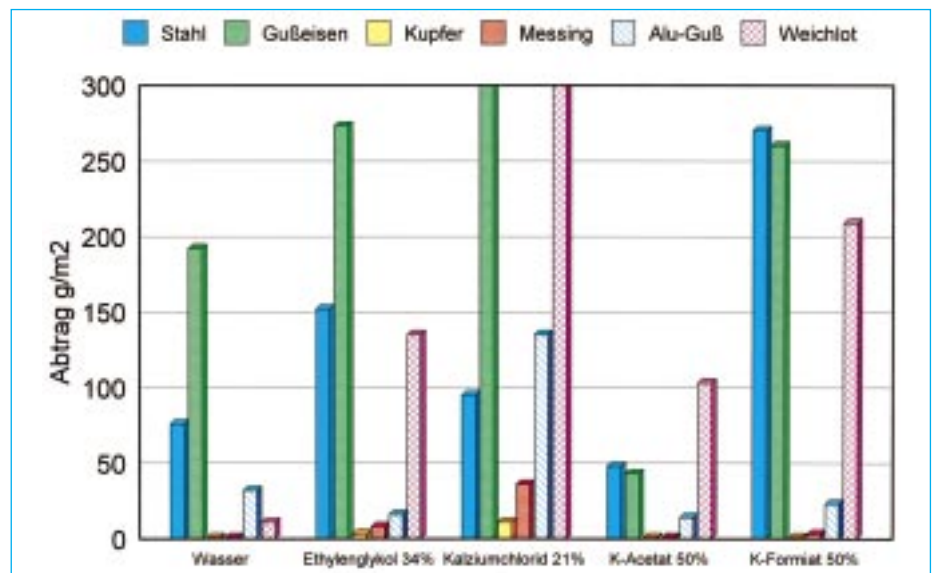


Abb. 3 Das Korrosionsverhalten nicht inhibierter Grundstoffe nach ASDTM D 1384 (Abtrag in g/m^2)

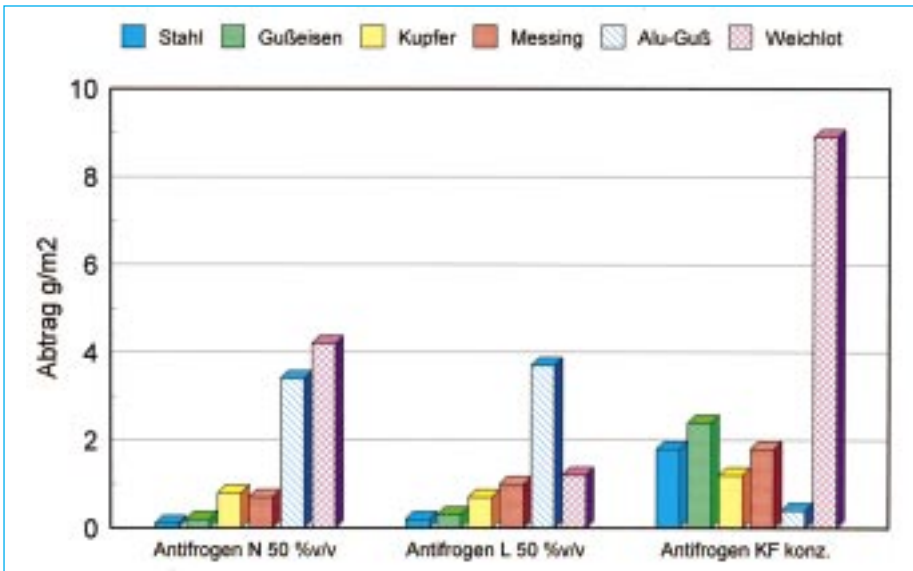


Abb. 4 Das Korrosionsverhalten inhibierter Solen; obere Anwendungsgrenze, ASTM D 1384 (Abtrag in g/m²)

doch erfahrungsgemäß zulässig, wenn etwa 5 % der gesamten Metalloberfläche des Systems nicht überschritten werden. Gelbchromatierte Verzinkungen sind aus korrosionstechnischer Sicht deutlich beständiger.

In den Zusammenstellungen der Abbildungen 4 und 5 ist das Korrosionsverhalten gebrauchsfertiger Solen am Beispiel von Antifrogen verdeutlicht.

Es wurde in zwei typischen Einsatzkonzentrationen getestet, so daß der Bereich der hohen Frostsicherheiten (obere Einsatzgrenze bei [®]Antifrogen N bzw. L ca. -40 °C bzw. -30 °C, bei [®]Antifrogen KF ca. -50 °C) und bei den niedrigen Frostsicherheiten in unterer Verdünnungsgrenze (bei [®]Antifrogen N und L -10 °C und -20 °C bei [®]Antifrogen KF) erfaßt wird. Zu Beachten ist der im Vergleich zu Abbildung 3 stark vergrößerte Maßstab. Im Allgemeinen können Korrosionsabträge, die unterhalb von ca. 4 g/m² liegen als unbedenklich bewertet werden, d. h. die Solen sind mit Ausnahme von Weichlot bei Antifrogen KF praktisch nicht korrosiv. Bei noch stärkerer Verdünnung ist eine Korrosion besonders an Stahl und Gußeisen unvermeidlich, da die Schutzwirkung der Inhibitoren nicht mehr ausreichend ist. Die jeweiligen Empfehlungen der Hersteller bezüglich der minimalen Einsatzkonzentrationen sind daher unbedingt einzuhalten.

Bekanntlich sind die Korrosionsergebnisse auch von der Wasserqualität abhängig. Die Inhibitoren des Antifrogen N und L

sind jedoch in der Lage, auch bei hartem Wasser die volle Aktivität zu entfalten. Geeignet ist daher jedes Trinkwasser, das max. 100 mg/kg Chloride enthält. Eine evtl. Trinkwasserchlorung ist in diesem Zusammenhang unbedenklich. Auskünfte erteilen ggf. die örtlichen Wasserwerke. Es kann auch Kondensat oder entionisiertes Wasser verwendet werden. Bei Antifrogen KF ist zum Verdünnen ausschließlich vollentsalztes (entionisiertes) Wasser einsetzbar, um Niederschlagsbildung durch die Härtebildner des Wassers zu vermeiden. Im praktischen Betrieb mit dieser Sole ist auch auf dichtgeschlossene Anlagen zu achten, da die Schutzstoffe in Ge-

genwart von Sauerstoff schneller verbraucht werden. Bei offenen Kreisläufen ist ein Betrieb als Warmsole, z. B. für Abtauzwecke, nicht zu empfehlen. Darüber hinaus ist bei allen Solen jeder unnötige Lufteintrag zu vermeiden.

Das vom jeweiligen Hersteller sorgfältig entwickelte Inhibitorsystem ist immer auf die jeweilige Sole und den Verwendungszweck abgestimmt. Eine gegenseitige Vermischung, besonders von Kühlsolen mit unterschiedlicher Zusammensetzung, ist daher auch aus korrosionstechnischen Gründen nicht statthaft. Beim Befüllen älterer Anlagen, die mit chloridhaltiger Salzsole befüllt waren, ist eine sorgfältige Reinigung vorzunehmen, um die äußerst korrosiven Chloride restlos zu beseitigen. Dies ist in der Regel mit großen Schwierigkeiten verbunden. Bei der Montage von Anlagen ist darauf zu achten, daß ausschließlich mit chloridfreien Lötmitteln gearbeitet wird. Hartlotverbindungen sind daher solchen aus Weichlot vorzuziehen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß moderne Kühlsolen viskositätsmäßig abgestuft für praktisch alle Verwendungszwecke zur Verfügung stehen. Aus korrosionstechnischer Sicht können fast alle metallischen Werkstoffe mit Ausnahme von Zink und Weichlot, das gegenüber Antifrogen KF nur bedingt beständig ist, empfohlen werden. Zur Verlängerung der Lebensdauer tragen zusätzliche Maßnahmen wie Ausschluß von Luftsauerstoff, aber auch die regelmäßige Überwachung und Prüfung des Korrosionsverhaltens durch den Lieferanten bei. □

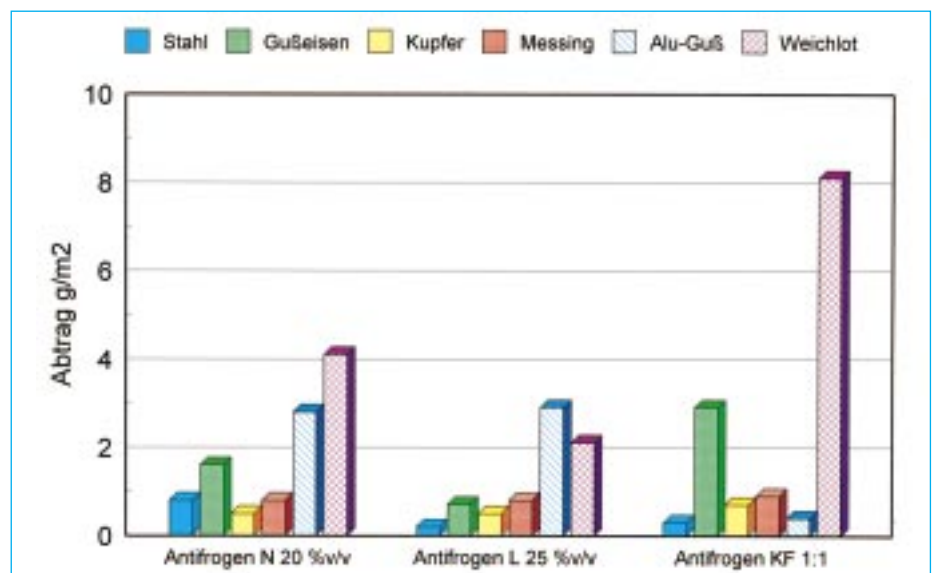


Abb. 5 Das Korrosionsverhalten inhibierter Solen; untere Verdünnungsgrenze, ASTM D 1384 (Abtrag in g/m²)