

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 860 517 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

26.08.1998 Patentblatt 1998/35

(51) Int. Cl.⁶: **C23F 11/18**

(21) Anmeldenummer: **98101043.2**

(22) Anmeldetag: **22.01.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **19.02.1997 DE 19706410**

(71) Anmelder:

**Metakorin Wasser-Chemie GmbH
51427 Bergisch Gladbach (DE)**

(72) Erfinder:

- **Schmidt, Peter
51399 Burscheid (DE)**
- **Wons, Werner
51427 Bergisch Gladbach (DE)**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Lippert, Stachow, Schmidt &
Partner
Frankenforster Strasse 135-137
51427 Bergisch Gladbach (DE)**

(54) **Verfahren und Mittel zur Korrosionsschutzbehandlung wasserführender Metallsysteme**

(57) Es ist bekannt, in wasserführenden Durchflußsystemen aus Metallen wie Eisen, Kupfer, Blei, dem Wasserstrom zum Korrosionsschutz Kombinationen aus Silikaten und Phosphaten zuzusetzen. Mit diesen bekannten Kombinationen kann jedoch das von Wasserqualität und Betriebsbedingungen abhängige optimale Verhältnis von Silikat und Phosphat nicht eingehalten werden. Die Erfindung schlägt vor, Silikat und Phosphat getrennt voneinander zuzusetzen und zu dosieren. Die Erfindung ist auf dem Gebiet der Wasserversorgung anwendbar.

EP 0 860 517 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung von wasserführenden Systemen, insbesondere aus niedrig legiertem oder unlegiertem Stahl, aus Kupfer oder Blei, sowie Mittel und Vorrichtungen zur Durchführung des Verfahrens.

Es ist bekannt, in wasserführenden Metallsystemen zur Verhinderung der Korrosion und der damit verbundenen Beeinträchtigung der Wasserqualität dem Wasser bestimmte chemische Stoffe zuzusetzen. Bei Durchflußsystemen, insbesondere für die Trinkwasserversorgung, kommen dabei nur wenige Stoffe in Frage, weil die Gesundheitsgefährdung der Verbraucher unbedingt und die Belastung des Abwassers soweit wie möglich vermieden werden müssen. Die EP 102587-B1 beschreibt ein Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung wasserführender Systeme durch Zusätze von Phosphaten und/oder Silikaten, wobei dem Wasser Natrium- oder Kaliumcarbonate oder -hydrogencarbonate in Kombination mit diesen Phosphaten und/oder Silikaten zugegeben werden. Hierzu wird in den Wasserstrom ein Mittel dosiert, welches Trinatriumphosphat, Natriumsilikat und Natriumhydrogencarbonat enthält.

Die EP 510989-A1 beansprucht ein Mittel zur Verhinderung der Korrosion von Gußeisen in Trinkwassersystemen, welches etwa drei Gewichtsteile Orthophosphat und ein Gewichtsteil Natriumsilikat, ausgedrückt als PO_4 bzw. SiO_2 , enthält. Durch Zusatz dieses Mittels zum Trinkwasser soll die Ausfällung gelöster Mangan- und Eisenionen verhindert und der Gehalt an gelöstem Blei aus der Korrosion von Bleirohren vermindert werden. Durch diese Veröffentlichung wird der bereits von D. Liebich (Forum Städte-Hygiene 40 (1989) Seite 102 bis 107) berichtete synergistische Effekt einer Zubereitung mit Phosphat und Silikat gegenüber reinem Phosphat bestätigt.

Die zur optimalen Ausnutzung des synergistischen Effekts zuzudosierenden Gewichtsmengen Phosphat und Silikat sind nicht konstant, sondern hängen beispielsweise von der Art des Wassers sowie von den Betriebsbedingungen und der Art des gewünschten Korrosionsschutzes ab. So fördert ein hoher Gehalt an Neutralsalzen wie Chloriden und Sulfaten bei geringer Säurekapazität die Korrosion (DIN 50930 Teil 2, Kapitel 5.2). Eine im stationären Durchflußbetrieb gebildete Deckschicht aus Eisenhydroxyden, die an sich den Korrosionsvorgang verlangsamt, kann sich bei instationärem Betrieb, d. h. bei Sauerstoffmangel, wieder zurückbilden (A. Kuch et al., gwf-wasser/abwasser 127 (1986), Seiten 621-629). Andererseits ist nach den gesetzlichen Vorschriften jeder Zusatz zum Trinkwasser auf das notwendige Minimum zu beschränken. Bezüglich aller Durchflußsysteme gilt dies insbesondere für Phosphat, da es über das Abwasser zu einer unerwünschten und schädlichen Überdüngung der Oberflächengewässer führen kann.

Im Handel sind Zubereitungen, bei denen das Gewichtsverhältnis Phosphat zu Silikat unterschiedlich eingestellt ist. Von diesen Zubereitungen kann im konkreten Fall diejenige ausgewählt werden, die dem Optimum am nächsten kommt. Es ist auch bekannt, zu Beginn des Phosphat/Silikat-Korrosionsschutzverfahrens eine höhere Phosphatkonzentration zu verwenden und später, wenn angenommen werden kann, daß sich hinreichend stabile Deckschichten ausgebildet haben, auf eine niedrigere Phosphatkonzentration umzustellen. Mit den genannten Produkten kann das optimale Phosphat/Silikat-Verhältnis jedoch nur zufällig und ausnahmsweise erreicht werden. Auch ist für die Anwendung des Zweistufenverfahrens oder bei wechselnder Wasserqualität die unwirtschaftliche Vorratshaltung mehrerer Produkte notwendig.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung wasserführender Metallsysteme durch Dosierung einer Kombination von Phosphaten und Silikaten in den Wasserstrom anzugeben, mit dem zu jeder Zeit ein optimales Verhältnis von Silikat zu Phosphat bei gleichzeitiger Minimierung der Phosphatmenge eingehalten werden kann.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach dem Anspruch 1 gelöst.

Es wurde nämlich überraschenderweise festgestellt, daß die bekannte synergistische Korrosionsschutzwirkung von Phosphat/Silikat-Kombinationen auch dann eintritt, wenn Phosphat und Silikat dem Wasserstrom getrennt zugesetzt werden. Im allgemeinen hängt nämlich die Wirksamkeit solcher Komponenten durchaus davon ab, ob sie vorgemischt sind oder nicht. Beispielsweise wirkt das nach der Lehre der EP 102587 dem Phosphat-Silikat-Gemisch zugesetzte Hydrogencarbonat völlig anders als das bereits vorher im Wasser vorhandene.

Der Zusatz der Phosphate und der Silikate kann auf jede dem Fachmann bekannte Weise geschehen. Beide können in fein verteilter fester Form durch bekannte mechanische Dosiereinrichtungen zugesetzt werden. Es ist auch möglich, die fein verteilten festen Wirkstoffe vor der Verwendung mittels eines geeigneten, ggf. wasserlöslichen Bindemittels zu granulieren. Bevorzugt werden die Silikate und die Phosphate als konzentrierte wässrige Lösungen eingesetzt. Es ist selbstverständlich auch möglich, eine Komponente in fester Form wie beschrieben und die andere als Lösung zu verwenden.

Bevorzugte Silikatlösungen enthalten Alkalimetallsilikate, insbesondere mit einem Modul von 1,8 bis 3,5. Mit Modul wird das Molverhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalioxid bezeichnet.

Besonders bevorzugt ist Natriumsilikat mit einem Modul von 2,6 bis 3,5. Vorteilhaft sind wässrige Silikatlösungen mit einem Gehalt von mindestens 20 Gew.-% SiO_2 .

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Silikatlösung ein wasserlösli-

ches Carbonat oder Hydrogencarbonat, beispielsweise des Natriums oder des Kaliums. Die Menge dieses Carbonats oder Hydrogencarbonats ist nach oben hin durch seine Löslichkeit in der Silikatlösung begrenzt. Vorzugsweise beträgt sie - ausgedrückt als CO_3 - mindestens ein Zehntel, besonders bevorzugt mindestens ein Fünftel des Gewichtanteiles SiO_2 in der Lösung.

Die wässrige Phosphatlösung hat bevorzugt eine Konzentration von mindestens 20 Gew.-% PO_4 . Als Phosphate kommen Orthophosphate, insbesondere Natriumorthophosphat, Kaliumorthophosphat, Oligophosphate wie Natrium- und Kaliumdiphosphat, Natrium- und Kaliumtriphosphat, Polyphosphate wie Natrium- und Kaliumpolyphosphat oder Gemische hiervon, in Betracht. Bevorzugt sind Lösungen, die sowohl Ortho- als auch Oligo- und/oder Polyphosphate enthalten. Letztere können sich zu Orthophosphaten umsetzen und dienen als Orthophosphat-Reservoir für den Schutz werksefner Teile des Metallsystems, insbesondere instationär betriebener Endstränge, wenn das ursprünglich vorhandene Orthophosphat zur Deckschichtbildung in den werksnahen Teilen zum großen Teil aufgebraucht wurde. Bevorzugte Lösungen enthalten 25 bis 75 % des Gesamtphosphates als Orthophosphat und 25 bis 75 % in Form eines oder mehrerer Oligo- oder Polyphosphate, jeweils als Gewichtsanteil am Gesamt- PO_4 gerechnet.

Die Formulierung " PO_4 " ohne Ladungsangabe dient, wie auch " SiO_2 " und " CO_3 ", lediglich der Definition der stöchiometrischen Rechengröße und nicht der Beschreibung des tatsächlichen ionischen Zustands.

Das getrennte Dosieren der Phosphate und der Silikate kann mittels an sich bekannter Mehrkomponenten-Dosiereinrichtungen geschehen. Diese Vorrichtungen können an beliebiger Stelle stromaufwärts vor dem zu schützenden Metallsystem angeordnet sein. Dabei können beide Komponenten an der gleichen Stelle dem Strom zugefügt werden, etwa mittels gegenüberliegender Düsen. Es kann aber auch zunächst eine Komponente zugesetzt und im Stromverlauf, beispielsweise mittels statischer Einbauten oder mit Hilfe von Rührern, mit dem Wasserstrom gemischt und dann die andere Komponente zugesetzt werden. Im letzteren Fall wird bevorzugt zunächst Phosphat und dann Silikat zudosiert. Auf diese Weise kann die bei manchen Wässern beim Einbringen der alkalischen Silikatkomponente auftretende Ausfällung von Erdalkalicarbonaten, die zur störenden Verkrustung der Dosiervorrichtung führen kann, vermieden werden.

Die Dosiermengen werden vorzugsweise so bemessen, daß im Wasserstrom die Konzentration des Phosphats 0,1 bis 6,7 mg PO_4/l , die des Silikats 1 bis 40 mg SiO_2/l beträgt. Vorzugsweise werden die dosierten Mengen der Silikat- und Phosphatlösung unabhängig voneinander eingestellt oder geregelt. Grundlage für die Einstellgrößen können beispielsweise Vorversuche mit den jeweils gegebenen Wandmaterialien des metallischen wasserführenden Systems sein. Man kann aber

diese Größen auch nach der aus der Wasseranalyse ableitbaren korrosiven Aggressivität des Wassers festlegen.

Bei einer vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens werden die Dosiermengen der Silikate bzw. Phosphate im Laufe der Zeit verändert. Dadurch kann beispielsweise ein optimaler Korrosionsschutz aufrechterhalten werden, wenn sich die Wasserqualität ändert. Andererseits kann auch die Dosierung, insbesondere des Phosphats, zurückgenommen werden, wenn sich in dem Metallsystem eine ausreichende korrosionshemmende Deckschicht ausgebildet hat. Dies ist sowohl hinsichtlich des Umweltschutzes als auch mit Bezug auf die Wirtschaftlichkeit günstig.

Eine zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Silikatlösung enthält in wässriger Lösung Alkalisilikate in einer Konzentration entsprechend mindestens 20 Gew.-% SiO_2 sowie Alkalicarbonat und Hydrogencarbonate in einer Konzentration entsprechend mindestens 0,1 Gew.-% CO_3 , vorzugsweise mindestens ein Zehntel, besonders bevorzugt mindestens ein Fünftel des Gewichtsanteils SiO_2 .

Eine zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Phosphatlösung enthält in wässriger Lösung Alkaliortho- und Polyphosphate, wobei jeweils 25 bis 75 Gew.-% des Gesamtphosphats, als PO_4 gerechnet, in Form von Ortho- und von Polyphosphat vorliegt. Der Begriff Polyphosphat soll hier Oligophosphate einschließen.

Gegenüber den Verfahren nach dem Stand der Technik, bei denen Silikat-Phosphat-Gemische dem Wasserstrom zudosiert werden, zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, daß die getrennt zudosierten Silikat- und Phosphatlösungen wesentlich höher konzentriert sein können, als die Phosphat-Silikat-Zubereitung nach dem Stand der Technik. Hieraus ergeben sich beispielsweise weitere wirtschaftliche Vorteile bei Transport- und Lagerhaltung. Dies wird auch durch die DE 4321883-A1 belegt, die einen anderen Weg zur Realisierung solcher Vorteile vorschlägt.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch bei Änderungen der Wasserqualität und der Betriebsbedingungen lediglich durch Einstellung der Dosiermengen das optimale Silikat-Phosphat-Verhältnis aufrechterhalten werden. Diese Einstellung ist wesentlich einfacher und schneller durchführbar als die Beschaffung und Verwendung einer neuen Kombinationszubereitung.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann nicht nur die unerwünschte Rostfärbung des Wassers in Metallsystemen auf der Basis von Eisen, sondern auch das Inlösungsgehen gesundheitsschädlicher Mengen von Kupfer- und Bleionen aus kupfer- bzw. bleihaltigen Systemen mit minimalem Materialeinsatz vermieden werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Korrosionsschutzbehandlung wasserführender Metallsysteme durch Dosierung einer Kombination von Phosphaten und Silikaten in den Wasserstrom, **dadurch gekennzeichnet**, daß Phosphate und Silikate getrennt voneinander zudosiert werden. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Silikate als wäßrige Silikatlösung mit einem Modul von 1,8 bis 3,5 und einer Konzentration von mindestens 20 Gew.-% SiO_2 zudosiert werden. 10
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Silikatlösung ein lösliches Carbonat oder Hydrogencarbonat enthält. 15
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Phosphate als wäßrige Phosphatlösung mit einer Konzentration von mindestens 20 Gew.-% PO_4 zudosiert werden. 20
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Phosphat in der Phosphatlösung zu jeweils 25 bis 75 Gew.-% als Ortho- und Polyphosphat vorliegt. 25
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit Bezug auf die Stromrichtung des Wassers die Dosierung des Phosphats vor der Dosierung des Silikats erfolgt. 30
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gewichtsmengen der zudosierten Silikate und Phosphate so bemessen werden, daß dem Wasserstrom 1,0 bis 40 mg/l SiO_2 und 0,1 bis 6,7 mg/l PO_4 zugesetzt werden. 35
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gewichtsmengen der zudosierten Silikate und Phosphate aufgrund von Wasseranalysen und/oder Vorversuchen festgelegt werden. 40
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gewichtsmengen der zudosierten Silikate und Phosphate im Laufe der Zeit verändert werden. 45
10. Mittel zur Korrosionsschutzbehandlung wasserführender Metallsysteme in einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend in wäßriger Lösung Alkalisilikate, -carbonate und -hydrogencarbonate in Konzentrationen von mindestens 20 Gew.-% SiO_2 bzw. 0,1 Gew.-% CO_3 . 50
11. Mittel zur Korrosionsschutzbehandlung wasserführender Metallsysteme in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend Alkaliortho- und -polyphosphate, wobei der Gewichtsanteil der Ortho- und Polyphosphaten am Gesamtphosphatgehalt, ausgedrückt als PO_4 , jeweils 25 bis 75 Gew.-% und die Gesamtkonzentration an PO_4 mindestens 20 Gew.-% beträgt. 55

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 1043

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DE 35 08 526 C (KAMP O.) 19.Juni 1986 * Anspruch 3 *	11	C23F11/18
Y	* Anspruch 3 *	4,5	
D,Y	EP 0 510 989 A (CALGON CORP) 28.Oktober 1992 * Seite 5, Zeile 16-18; Anspruch 1 *	1-5,7-9	
Y	US 4 867 944 A (BUCHER BRADLEY A ET AL) 19.September 1989 * Spalte 3, Zeile 59-64 *	1	
D,Y	DE 43 21 883 A (HENKEL KGAA ;KODIAK WASSERTECH GMBH (DE)) 12.Januar 1995 * Ansprüche 1,3,8 *	2-5,7-10	
Y	EP 0 479 572 A (BETZ EUROP INC) 8.April 1992 * Seite 3, Spalte 49-51 *	8	
D,Y	EP 0 102 587 A (HENKEL KGAA ;METAKORIN GMBH (DE)) 14.März 1984 * Seite 6, Zeile 14-15; Anspruch 1 *	10	
A	US 3 935 125 A (JACOB JOSE T) 27.Januar 1976 * Spalte 3, Zeile 13-17 *	1	
A	US 4 134 959 A (MENKE RUSSELL O ET AL) 16.Januar 1979 * Spalte 4, Zeile 15-16 *	1	
A	EP 0 339 716 A (CALGON CORP) 2.November 1989 * Seite 3, Spalte 50 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28.Mai 1998	Prüfer Torfs, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 1043

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	FR 2 130 717 A (HERCULES INC) 3.November 1972 * Seite 15, Zeile 23-40 * ---	1	
A	WO 83 02628 A (DEARBORN CHEMICALS CO) 4.August 1983 * Seite 5, Absatz 3 * ---	1	
A	BE 674 450 A (RWW-FILTER) 14.Januar 1966 ---		
A	EP 0 054 083 A (GRAM C H DE) 23.Juni 1982 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28.Mai 1998	Prüfer Torfs, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)