

## GESTRA Steam Systems

# GESTRA Information B 1.3

## Kesselwasser richtig analysieren

**Schäden an Dampferzeugern werden zu 70 % auf mangelhafte Wasserqualität zurückgeführt. Aus diesem Grund kommt der Überwachung der Speise- und Kesselwasserqualität besondere Bedeutung zu. Eine hohe Qualität des Speise- und Kesselwassers wirkt sich durchweg positiv auf die Lebensdauer eines Dampferzeugers aus.**

Gemäß TRD 611 (Technische Regeln für Dampferzeuger), sowie den Europa-Normen EN 12952 und EN12953 sind neben der kontinuierlichen Überwachung der Anlage eine Vielzahl weiterer Daten erforderlich, die zum Teil nur analytisch ermittelt werden können. Wenn die Prüfintervalle gemäß TRD 601, Absatz 7 und EN 12952, EN 12953 zwischen Hersteller, Aufsteller und Betreiber der Anlage fest definiert sind, wird in der TRD 604, Absatz 4.8 eine tägliche Überprüfung der betriebsseitigen Parameter gefordert.

### Elektrische Leitfähigkeit messen

Neben den in den einschlägigen Regelwerken beschriebenen und zum Teil aufwendigen Messungen von Säurekapazität, Phosphat, Kieselsäure oder Summe Erdalkalien, stehen für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Werts handliche Messgeräte zur Verfügung.

Schon vor Jahren wurde die Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Kesselwassers mittels Aräometer (Dichtespindel) abgelöst durch die kontinuierliche, stationäre Messung im Dampferzeuger. Stand der Technik bei diesen Systemen ist hier nicht nur die automatische Temperaturkompensation, sondern auch die hohe Güte der Messung an sich. Das VdTÜV-Merkblatt „Wasserüberwachungseinrichtung 100“ bildet die Basis für die TÜV-Zulassung eines Messsystems für Leitfähigkeit, Fremdstoffe und Resthärte.

Die gleiche Entwicklung hat sich in den vergangenen Jahren auch bei Handmessgeräten vollzogen. Bei der Auswahl eines Handmessgerätes sollte deshalb beachtet werden, dass die physikalischen Zusammenhänge zwischen Temperatur und Leitfähigkeit bei der Messung geräteintern berücksichtigt werden.

Der Temperatureinfluss auf die elektrische Leitfähigkeit ist wie folgt definiert:

$$\gamma_{\Theta} = \gamma_{25} \left[ 1 + \frac{\alpha}{100} (\Theta - 25^{\circ}\text{K}) \right]$$

$\alpha \sim 2 - 3\% / ^{\circ}\text{K}$   
 $\gamma_{\Theta}$  = tatsächliche Leitfähigkeit  
 $\gamma_{25}$  = Leitfähigkeit bei 25 °K  
 $\Theta$  = tatsächliche Temperatur  
 $\alpha$  = Temperaturkoeffizient

**Fig. 2** Temperatureinfluss auf die elektrische Leitfähigkeit nach DIN EN 27888

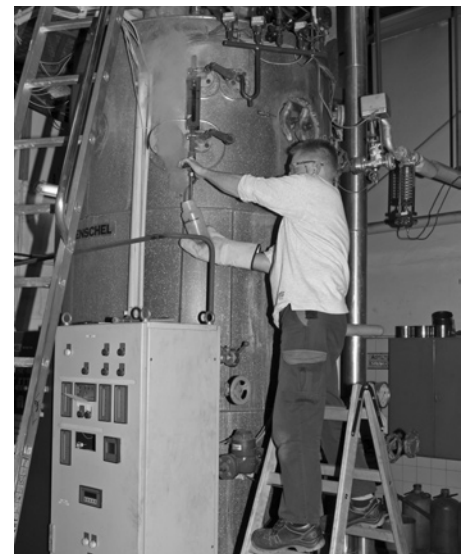
Mit einem Beispiel soll die Bedeutung der Temperaturkompensation verdeutlicht werden:

Grenzwert, zum Beispiel gemäß TRD 611 (EN 12953, Teil 10) bei einem Betriebsdruck von > 1 bar < 22 bar: 8.000 µS/cm

Bei einer Abweichung um 5 K von der Referenztemperatur 25 °C und einem Temperaturkoeffizienten von 2 %/K ergibt sich eine Differenz von 800 µS/cm, das entspricht einer relativen Messabweichung von 10 %. Bei 10 K Abweichung von der Referenztemperatur liegt die relative Messabweichung bereits bei 20 %.

Ein weiterer Aspekt der Leitfähigkeitsmessung zeigt sich, bei einer Probenentnahme **ohne** Probenentnahmekühler. Wenn heißes Kesselwasser ungekühlt zu Analysezzwecken aus dem Dampferzeuger entnommen wird, birgt dies nicht nur erhöhte Unfallgefahr für das Bedienpersonal,

sondern verfälscht auch das Analyseergebnis. Bei einer Probenentnahme ohne Probenkühler entweicht aus der Kesselwasserprobe Entspannungsdampf. Dies führt zu einer höheren Dichte und repräsentiert somit nicht den wahren Salzgehalt des Kesselwassers. Außerdem entweichen dampfflüchtige Stoffe, wodurch die Leitfähigkeitsmessung und die pH-Wert-Messung verfälscht werden. Wird die Kesselwasserprobe anschließend offen abgekühlt, werden Gase (u. a. CO<sub>2</sub>) aus der Luft absorbiert, die das Analyseergebnis ebenfalls beeinflussen. Wenn zudem eine Kesselwasserprobe aus einer direkt anzeigenden Wasserstand-Anzeigeeinrichtung (Schauglas) entnommen wird, gelangt „abgestandenes“ oder durch Kondensation „verdünntes“ Kesselwasser aus dem Schauglas in die Kesselwasserprobe (siehe auch TRD 604, Blatt 2, Absatz 4.10). Die Messergebnisse werden somit insgesamt verfälscht, die Folgen sind Energieverlust durch große Absalzmengen und auf lange Sicht Schäden am Dampferzeuger.



**Fig. 3** So sollte eine Kesselwasserprobe nicht entnommen werden!



**Fig. 1** Auf den Heizflächen dieses Dampferzeugers bildete sich starker Belag infolge schlechter Wasserqualität. Zunächst brachte die wachsende Stärke des Belags einen hohen Energieverlust, später führte der Wärmestau an den Heizflächen zu einer Einbeulung der Wendekammer. Dieses Schadensbild birgt eine erhebliche Gefahr für Mensch und Anlage.



**Fig. 4** GESTRA Servicekoffer VRM 2 mit Leitfähigkeitsmessgerät GMH 3410

Korrekturfaktor für Kesselwasserproben, die **ohne** Probenentnahmekühler entnommen wurden. Der Faktor gilt für alle Parameter, ausgenommen sind pH-Wert und dampfflüchtige Stoffe.

| Kesseldruck [bar] | Faktor | Kesseldruck [bar] | Faktor |
|-------------------|--------|-------------------|--------|
| 5                 | 0,91   | 14                | 0,80   |
| 6                 | 0,90   | 15                | 0,79   |
| 7                 | 0,88   | 16                | 0,78   |
| 8                 | 0,87   | 17                | 0,77   |
| 9                 | 0,86   | 18                | 0,76   |
| 10                | 0,85   | 19                | 0,75   |
| 11                | 0,84   | 20                | 0,74   |
| 12                | 0,83   | 21                | 0,73   |
| 13                | 0,82   | 22                | 0,72   |

Quelle: Handbuch der Kesselbetriebstechnik, 11. Auflage, Verlag Dr. Ingo Resch

Ein Rechenbeispiel aus der Praxis mit Anwendung eines Korrekturfaktors.

Gemessene Leitfähigkeit  $\gamma_{\Theta}$ : 9.412  $\mu\text{S/cm}$   
 Leitfähigkeit bei 25 °C  $\gamma_{25}$ : 8.000  $\mu\text{S/cm}$  (bekannter Wert)  
 Betriebsdruck des Dampferzeugers p: 10 bar  
 Korrekturfaktor: 0,85 (Wert aus der Tabelle)  
 9.412  $\mu\text{S/cm}$  · 0,85 = **8.000  $\mu\text{S/cm}$**   
 Absoluter Messfehler F:  
 9.412  $\mu\text{S/cm}$  – 8.000  $\mu\text{S/cm}$  = **1412  $\mu\text{S/cm}$**   
 Relative Messabweichung f:  
 $\frac{(9412 - 8000)}{8000} \cdot 100 = \mathbf{17,68\%}$

Das folgende Rechenbeispiel soll den Messfehler bei der Probenentnahme **ohne** Kühler und **ohne** Temperaturkompensation verdeutlichen:

Leitfähigkeit bei 25 °K  $\gamma_{25}$ : 8.000  $\mu\text{S/cm}$  (bekannter Wert)  
 Temperaturkoeffizient  $\alpha$ : 2 %/K  
 Tatsächliche Probenentemperatur  $\Theta$ : 80 °K  
 Gesucht: Tatsächliche Leitfähigkeit  $\gamma_{\Theta}$  (ausgegebener Wert)  
 $8.000 \left[ 1 + \frac{2}{100} (80 - 25) \right] = \gamma_{\Theta}$   
 16.800  $\mu\text{S/cm}$  =  $\gamma_{\Theta}$   
 Absoluter Fehler F:  
 16.800  $\mu\text{S/cm}$  – 8.000  $\mu\text{S/cm}$  = **8.800  $\mu\text{S/cm}$**   
 Relative Messabweichung f:  
 $\frac{(16.800 - 8.000)}{8.000} \cdot 100 = \mathbf{110\%}$

Das Beispiel macht deutlich, warum eine Probenentnahme ohne Probenentnahmekühler erhebliche Risiken birgt.

### pH-Wert messen

Wie bei der Leitfähigkeit existieren auch für den pH-Wert des Kesselwassers Richtwerte:

| pH-Richtwerte gemäß TRD 611 (EN 12953, Teil 10)                     | Betriebsdruck [bar]  | Leitfähigkeit [ $\mu\text{S/cm}$ / 25 °C]  | Richtwert [pH / 25 °C]   |
|---|--|--|--|
| Salzfreies Speisewasser (Deionat)                                   | > 0,5 ... 20   | < 0,2                                      | > 9,0  |
| Salzhaltiges bzw. salzarmes Speisewasser                            | < 68<br>(> 0,5 ... 20)                                       |  | > 9  |
| Kesselwasser aus salzfreiem Speisewasser                            | $\geq 68$  | < 50                                       | 9,5 .... 10,5  |
| Kesselwasser aus salzarmen Speisewasser (< 30 $\mu\text{S/cm}$ )    | $\leq 22$<br>> 22 $\leq 44$<br>(> 0,5)                       | < 8.000<br>< 4.000<br>(< 1.500)            | 10,5 .... 11,5<br>10,0 .... 11,0<br>(10,0 .... 11,0)                     |
| Kesselwasser aus salzhaltigem Speisewasser (> 30 $\mu\text{S/cm}$ ) | $\leq 22$<br>> 22 $\leq 44$<br>(> 0,5 ... 20)<br>(> 20 < 40) | < 8.000<br>< 4.000<br>< 6.000<br>< 3.000** | 10,5 .... 12,0<br>10,0 .... 11,8<br>(10,5 .... 12,0)<br>(10,5 .... 11,8) |

\*\* entsprechend Bild 5-1a aus EN 12093, Teil 10, ab 6.000  $\mu\text{S/cm}$  abnehmend  
 Weitere Informationen bitte den Regelwerken TRD und EN 12952, Teil 12 und EN 12953, Teil 10 entnehmen.

Die abgebildete Kurve zeigt deutlich, welche Abhängigkeit zwischen Eisenkorrosion und pH-Wert besteht. Gleichzeitig zeigt die Kurve die nach TRD 611, EN 12952 und EN 12953 geforderten Richtwerte.

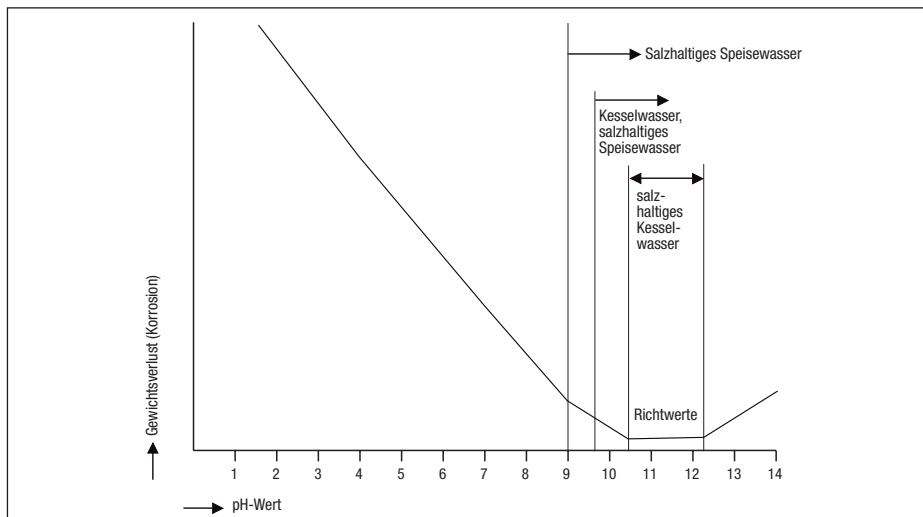


Fig. 5 Korrosion von Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert

Um die Qualität der pH-Messung richtig beurteilen zu können, muss berücksichtigt werden, dass die Empfindlichkeit der pH-Wert-Messelektrode ebenfalls vom Temperaturverlauf abhängt.

Die Ausgangsspannung der Messelektrode beträgt ca. 60 mV pro pH-Einheit, das heißt bei einer Änderung des pH-Wertes einer Lösung von pH 7,5 auf pH 8,5 ändert sich die Ausgangsspannung um 60 mV.

Für pH-Werte < 7 ist die Elektrodenspannung positiv, für pH-Werte > 7 negativ. Trägt man die Ausgangsspannung der Messelektroden gegen den pH-Wert auf, erhält man eine Gerade, wie in der nachstehenden Abbildung dargestellt.

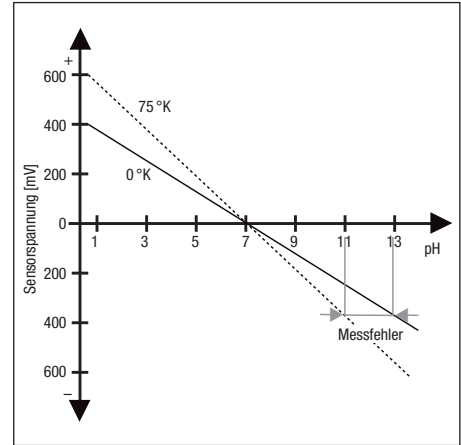


Fig. 6 Temperatureinfluss auf den pH-Wert

Die durchgezogene Linie hat jedoch nur für die Temperatur (25 °C) Gültigkeit. Bei anderen Temperaturen ändert sich die Steilheit der Geraden (gestrichelte Linie).

Bei fehlender Temperaturkompensation besteht die Gefahr, dass bei höheren Temperaturen pH-Werte angezeigt werden, die tatsächlich niedriger liegen.

Beispiel:  
 Probenentemperatur: 100 °C,  
 angezeigter pH-Wert: 11.

Bezogen auf 25 °C liegt der pH-Wert jedoch bei 13,3. Notwendig ist hierbei anzumerken, dass die Messtemperatur einer pH-Wert-Messelektrode nur kurzfristig 100 °C erreichen darf. Üblich sind Messtemperaturen zwischen –5 °C und 80 °C.

Die Bedeutung einer Fehlmessung wird deutlich, wenn der pH-Wert 13,3 in die in die Kurve des Diagramms Korrosion von Eisen in Abhängigkeit vom pH-Wert gelegt wird: Der Korrosionsgrad bei einem pH-Wert 13,3 ist höher als der bei einem pH-Wert 11.



Fig. 7 GESTRA Servicekoffer VRM 3 mit Leitfähigkeitsmessgerät GMH 3410 und pH-Wert-Messgerät GMH 3510

Die Ursachen für einen Messfehler bei einer Probenahme ohne Probenentnahmekühler sind bei der pH-Wert-Messung ähnlich wie bei der Leitfähigkeitsmessung: Entweichen von Gasen und dampfflüchtigen Stoffen, Absorption von CO<sub>2</sub> bei einem offenen Abkühlprozess der Probe.

Für die hinreichende Genauigkeit der pH-Wert-Messung ist es notwendig, die pH-Wert-Messelektrode regelmäßig in einer Pufferlösung zu eichen.

Mit zunehmender Gebrauchsdauer ändert sich jedoch trotz regelmäßiger Eichung die Empfindlichkeit der pH-Wert-Messelektrode. Der fortschreitende Alterungsprozess zeigt sich dadurch, dass die Anzeige zu langsam ist oder die Drift des pH-Wertes immer größer wird. Eine Korrektur durch Eichung ist dann nicht mehr möglich und die pH-Wert-Messelektrode muss ausgewechselt werden.

Mit den GESTRA Servicekoffern VRM, dem GESTRA Probenentnahmekühler PK und unter Beachtung der einschlägigen Regelwerke kann eine praxisgerechte, bedienerfreundliche und zugleich kostengünstige Lösung für den sicheren Betrieb von Dampferzeugern erreicht werden.

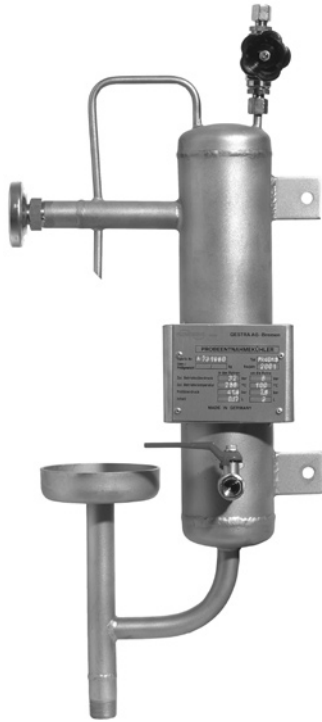


Fig. 8 GESTRA Probenentnahmekühler PK

## Einige Grundbegriffe der Wasserchemie

### Einheiten und Größen in der Wasseranalytik

| ALT                  |                         | NEU  |         |
|----------------------|-------------------------|--|---------|
| Messgröße            | Einheit                 | Messgröße  | Einheit |
| p-Wert               | mval/l                  | Säurekapazität K <sub>S</sub> 8,2                  | mmol/l  |
| m-Wert               | mval/l                  | Säurekapazität K <sub>S</sub> 4,3                  | mmol/l  |
| - m-Wert             | mval/l                  | Basekapazität K <sub>B</sub> 4,3                   | mmol/l  |
| - p-Wert             | mval/l                  | Basekapazität K <sub>B</sub> 8,2                   | mmol/l  |
| Härte                | mval/l                  | Summe Erdalkalien                                  | mmol/l  |
| Permanganatverbrauch | mg KMnO <sub>4</sub> /l | Oxidierbarkeit, Mn VII zu II (als O <sub>2</sub> ) | mg/l    |

### Härte des Wassers (Summe Erdalkalien)

Die Härte wird durch die im Wasser gelösten Erdalkalien gebildet. In den meisten Wässern sind Erdalkalien in Form von Calcium- und Magnesiumionen vorhanden, selten jedoch als Barium- und Strontiumionen. Die Summe der im Wasser gelösten Ionen von Erdalkalien ist der Maßstab für die „Härte“ des Wassers. Meistens setzt sich die Summe der Erdalkalien aus Calcium- und Magnesiumionen zusammen.

Aufgrund des Gesetzes über Einheiten im Messwesen, wird die Härte seit 01. 01. 78 als „Summe Erdalkalien“ in mmol/l angegeben.

1 mmol/l Calciumionen = 40,08 mg Ca<sup>++</sup>/l  
 1 mmol/l Magnesiumionen = 24,32 mg Mg<sup>++</sup>/l  
 1 mmol/l entspricht 56,08 mg CaO/l bzw.  
 100,08 mg CaCO<sub>3</sub>/l

Umrechnung zur früheren Einheit  
 °dH = „Grad deutsche Härte“:  
 1°dH = 10 mg CaO/l = 0,179 mmol/l

### Salzgehalt des Rohwassers

Außer den im Wasser gelösten Erdalkalien enthalten fast alle Rohwässer auch Alkalisalze (z. B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Die Summe der gelöst vorliegenden Erdalkali- und Alkalisalze ergeben den Gesamtsalzgehalt.

### Alkalität des Kesselwassers

Alkalien sind basisch wirkende Substanzen. Wenn Alkalien in Wasser gelöst sind, spricht man von Laugen. Zum Schutz des Kessels vor Korrosion, insbesondere bei hohen Neutralsalzgehalten (vornehmlich Chloriden) und restlichem CO<sub>2</sub>-Gehalt, ist eine höhere Alkalität des Kesselwassers erforderlich.

Die Säurekapazität (K<sub>S</sub>), früher p-Wert, ist ein Ausdruck für die Alkalität des Wassers. Die Säurekapazität bis pH 8,2 (K<sub>S</sub> 8,2) soll für den Alkalischutz ausreichen, jedoch wegen der Schaumneigung bekannte Grenzwerte nicht übersteigen.

### Der pH-Wert

Unter dem pH-Wert versteht man den negativen, dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration [H<sup>+</sup>], bzw. den Logarithmus ihres reziproken Wertes.

$$pH = -\log [H^+] = \log 1/[H^+]$$

Das Ionenprodukt [H<sup>+</sup>] \* [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-14</sup> besagt, dass das Produkt der molaren Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxidionen eine konstante Größe darstellt (Bezugstemperatur 20 °C). Der negative Exponent ist das Maß für die [H<sup>+</sup>] Konzentration. Da das Rechnen mit negativen Exponenten unbequem ist, verwendet man den absoluten Wert des Exponenten und gelangt damit zu der pH-Skala 0 bis 14.

pH < 7 = sauer  
 pH = 7 = neutral  
 pH > 7 = alkalisch

### Salzgehalt des Kesselwassers

Durch den Verdampfungsprozess reichern sich die im Kesselwasser enthaltenen Salze an. Mit Hilfe der periodischen oder kontinuierlichen Abführung einer angemessenen Kesselwassermenge („Absalzen“), wird die Salzanreicherung in der zulässigen Grenze gehalten.

Die Ermittlung des Gesamtsalzgehaltes erfolgt heute fast ausschließlich mit Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Kesselwassers. Die Leitfähigkeit wird bei 25 °C nach Neutralisation mit HCL gegen Phenolphthalein gemessen und in µS/cm (Mikro-Siemens pro cm) ausgedrückt.

1 µS/cm Leitfähigkeit entspricht ungefähr 0,5 mg Salz/l.

---

## **GESTRA AG**

Postfach 10 54 60, D-28054 Bremen  
Münchener Str. 77, D-28215 Bremen

Telefon +49 (0) 421 35 03 - 0, Telefax +49 (0) 421 35 03-393

E-Mail [gestra.ag@flowserve.com](mailto:gestra.ag@flowserve.com), Internet [www.gestra.de](http://www.gestra.de)



**GESTRA**