

Wasser- und Korrosionschemie

Kompetenz.
Sicherheit.
Qualität.

Erläuterungen zur VDI-Richtlinie 2035, Blatt 2

(Ausgabe September 1998)

*"Vermeidung von Schäden in Warmwasser-Heizanlagen
- Wasserseitige Korrosion"*

für Planer, Heizungsbauer und Betreiber von Warmwasser-Heizanlagen unter spezieller Berücksichtigung von Anlagen mit Heizleistungen > 350 kW.

1 Vorbemerkungen

Die VDI - Richtlinie 2035, Blatt 2 beschreibt umfangreich viele mögliche Korrosions-Effekte und Einflüsse zur Entstehung und Vermeidung von Korrosionsschäden in Warmwasser(WW-)Heizanlagen.

Diese Erläuterung soll Technikern aus der SHK - Branche und Maschinenbau-Ingenieuren helfen, komprimiert wichtige Informationen zu erhalten und gewisse Passagen besser zu verstehen. Quer-verweise zur VDI 2035 , Blatt 2 werden gegeben. Für bestimmte Ausführungen wird auch auf die VDI 2035, Blatt 1 Bezug genommen.

2 Geltungsbereich

Die VDI-Richtlinie 2035 gilt für Warmwasser-Heizanlagen nach DIN 4751-1/-3, deren Betriebstemperaturen 100°C nicht überschreiten. Für WW-Heizanlagen im Verbund von Heißwasser-Heizanlagen und Heizanlagen mit Temperaturen > 100°C gilt das VdTÜV- / AGFW-Merkblatt TCh 1466 bzw. 5/15.

3 Korrosionsverhalten der in Heizanlagen üblichen Werkstoffe

Die Gebrauchsdauer von WW-Heizanlagen wird wesentlich von der Lebensdauer der hierfür verwendeten metallischen und nichtmetallischen Werkstoffe beeinflusst. Bei Metallen ist diese entscheidend geprägt vom Aufbau und Erhalt von dünnen *Schutzschichten* aus Metalloxiden auf deren Oberflächen, die Korrosionsvorgänge soweit hemmen, dass eine Nutzungszeit nach VDI 2067 erreicht wird.

Die *Schutzschichtbildung* ist am Anfang ein Korrosionsvorgang, der bei guter Ausbildung der Schutz-schicht quasi zum Stillstand kommt. Die Schutzschichten der diversen Werkstoffe weisen ihre optima-le Beständigkeit bei unterschiedlichen chemischen Bedingungen auf, weshalb artähnliche Werkstoffe (z.B. Eisenwerkstoffe) den Korrosionsschutz erleichtern. Kupferwerkstoffe sind unter „normalen“ Bedingungen problemlos zu integrieren. Aluminiumbauteile erfordern besondere Berücksichtigung.



Industrie Service

Kompetenz.
Sicherheit.
Qualität.

Die *Korrosion* selbst ist ein elektrochemischer Vorgang in sog. Korrosionselementen, der von *lokalen* Unterschieden im Werkstoff, den Schutzschichten und den wasserchemischen Verhältnissen beeinflusst wird. Je stärker die Unterschiede, desto kräftiger ist das Korrosionselement (Korrosionspotential) und desto größer ist die Gefahr für örtliche Korrosion. Gleichmäßige Verhältnisse führen zu flächenförmiger Korrosion, die so gering sein kann, dass man die technisch übliche Lebensdauer erreicht.

Die Korrosionsgeschwindigkeit wird auch durch die elektrische Leitfähigkeit (LF) des Heizmediums beeinflusst. Eine niedrige LF behindert den Fluss des Korrosionsstromes, eine hohe LF (geringer elektrischer Widerstand) erleichtert Korrosionsvorgänge.

Schutzschichten können durch chemische und physikalische Vorgänge geschädigt werden, indem z.B. durch einen zu niedrigen pH-Wert die Schutzschichten aufgelöst werden oder durch zu viel Sauerstoff die übliche Schutzschichtbildung „gestört“ wird, siehe VDI 2035, Blatt 2, Abschnitt 5+6. Werden Schutzschichten durch mechanische (z.B. Vibrationen, Schwingungen, zu hohe Strömung) oder thermische (Wechsel-) Beanspruchungen abgetragen, ist dort der Korrosionsschutz nicht mehr gegeben und der Werkstoff korrodiert lokal. Fehlstellen in Schutzschichten können sehr rasch korrodieren, wenn in der Umgebung große Flächen geschützt und nur kleine aktive Korrosionsstellen vorhanden sind. Der Korrosionsstrom konzentriert sich dabei auf die Fehlstellen und führt zu Lochkorrosion.

Nichtmetallische Werkstoffe versagen meist durch falsche Behandlung beim Einbau (z.B. zu geringer Anpressdruck bei Dichtungen), behinderte Dehnung oder Überdehnung bei Polymeren (andere Wärmedehnung als Metalle), chemische Einflüsse (z.B. zu hoher pH-Wert des Heizwassers, Inhibitoren) und ungünstige Werkstoffwahl, siehe VDI 2035, Blatt 2, Abschn. 6.6.

3.1 Eisenwerkstoffe („Schwarzer“ Stahl / Guss / Nichtrostender Stahl)

3.1.1 Un- und niedrig legierte Eisenwerkstoffe („Schwarzer“ Stahl, Kohlenstoff-, C-Stahl sowie bearbeiteter Guss) korrodieren bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser und *Sauerstoff* (aus der Luft) unter Bildung von Eisenoxiden (Rost), Original-Gussoberflächen mit sog. Gushaut deutlich langsamer.

Abhängig von den betrieblichen und wasserchemischen Bedingungen erfolgt eine relativ langsam ablaufende flächige oder muldenförmige Korrosion mit der Bildung von Rostschlamm, aber auch die relativ schnell ablaufende Lochkorrosion ist möglich. Bevorzugt korrodieren die thermisch (durch Schweißen), mechanisch, geometrisch (in Spalten) oder chemisch (Lufteinzug) besonders beeinflussten Bereiche. Die Korrosionsprodukte können zu Verstopfungen z.B. in Fußbodenheizrohren und Armaturen etc., sowie zu wärmestauenden Ablagerungen im Heizkessel führen.

Verzinkter Stahl ist eher ungünstig, weil die Verzinkung bei Temperaturen > 60°C leicht abplatzt und mittelfristig in alkalischem Wasser aufgelöst wird, wobei sich das Zink ähnlich verhält wie die Erdalkalien (Härtebildner), siehe VDI 2035, Blatt 1.

Ein wichtiges Ziel des Korrosionsschutzes in WW-Heisanlagen muss es deshalb sein, den Zutritt von *Sauerstoff* so gut wie technisch möglich zu unterbinden. Darüber hinaus ist ein „schwach alkalischer“ *pH-Wert* von mind. 8,3, optimal 8,5-9,5 (max. 10,0) erforderlich. Ein niedriger *Salzgehalt* (gemessen durch die *elektrische Leitfähigkeit*) des Umlaufwassers ist sehr vorteilhaft, siehe Abschnitte 4 bis 7.

3.1.2 Nichtrostender Stahl ist in WW-Heisanlagen gut beständig. Korrosion durch eingeschwemmte Eisenoxide tritt nicht auf, wenn die im Abschnitt 7 genannten Bedingungen eingehalten sind.



Industrie Service

Kompetenz.
Sicherheit.
Qualität.

3.2 Kupferwerkstoffe (Kupfer, Nickelbronze, Rotguss, Messing)

Kupfer, Nickelbronze, Rotguss, entzinkungsbeständiges und Sondermessing sind in schwach alkalischem (pH-Wert 8,3-9,5), sauerstoffarmem Umlaufwasser gut beständig. Messing mit zu niedrigem Kupfergehalt kann bei bestimmter Wasserzusammensetzung (u.a. bei Füllung mit reinem Weichwasser mit hoher Chlorid- und Natriumhydrogencarbonat-Konzentration) durch Entzinkung geschädigt werden, siehe auch VDI 2035, Blatt 2, Abschnitt 6.1.

Bei Strömungsgeschwindigkeiten (auch lokal an Turbulenzonen) > 2 m/s kann bei Kupfer Erosionskorrosion auftreten. Die Kupferlegierungen verhalten sich etwas besser, sind aber auch anfällig. Normales Messing mit etwa < 70 % Kupfer ist in Gegenwart von > 10-15 mg/l Ammoniak im Heizwasser in Gegenwart von Zugspannungen anfällig gegen Spannungsriss-Korrosion.

Kupfer und seine Legierungen versagen in Gegenwart von Sulfiden unter Bildung schwarzer, kristalliner Beläge aus Kupfersulfid. Sulfide können im Heizwasser aus dem Sulfat des Füllwassers durch mikrobielle Vorgänge und chemisch durch Umwandlung aus Sulfit (z.B. aus dem Sauerstoffbindemittel Natriumsulfit) entstehen. Wenn man Proben sulfidhaltigen Wassers mit verdünnter Säure versetzt, entsteht ein typischer Geruch nach faulen Eiern.

3.3 Aluminiumwerkstoffe

Anlagen mit nennenswertem Anteil an Aluminium-Werkstoffen werden ohne Inhibitoren am besten mit salzarmem Heizwasser (el. LF bei 25°C < 100 µS/cm) betrieben. Sie sollen zudem nur begrenzte Anteile an Kupferwerkstoffen aufweisen. Al-Werkstoffe neigen in Heizanlagen zur längeren Gasbildung bis sich eine homogene, dichte Schutzschicht ausgebildet hat. Inhibitoren können die Gasproduktion verringern. Al-Werkstoffe werden durch zu alkalisches Wasser (pH-Wert > 9) angegriffen, wobei verstärkt Gas (Wasserstoff) entwickelt wird. Strömungsgeschwindigkeiten > 2 m/s können Erosionskorrosion verursachen. Wenn die auf Al-Legierungen grundsätzlich vorhandene Schutzschicht chemisch oder mechanisch geschädigt wird, ist Aluminium das unedelste Gebrauchsmetall in Heizanlagen!

3.4 Kontaktkorrosion durch Mischinstallation metallischer Werkstoffe

Als Kontaktkorrosion bezeichnet man eine lokale Korrosion, die bei direktem Kontakt von elektrisch leitenden Stoffen mit deutlich verschiedenem elektrochemischem Potential entsteht. Als Beispiel wird häufig „edles“ Kupfer und „unedles“ Eisen angeführt, bei dem das Eisen korrodiert. Dies ist richtig, wenn man die sog. *Normalpotentiale* betrachtet, die metallisch blanke Oberflächen in starken Lösungen von Kupfer- und Eisensalzen zugrunde legen. Blanke Metall-Oberflächen sind aber in Heizanlagen i.d.R. nicht gegeben, allenfalls Metalle mit unzureichenden Schutzschichten.

Da alle Oxide der Metalle „edler“ als die Grundwerkstoffe sind, ist lokale Korrosion auch am gleichen Werkstoff an Fehlstellen der Schutzschicht möglich! Für die Praxis wichtig sind die *aktuellen Potentiale* der Werkstoffe incl. ihrer Schutzschichten in dem gegebenen Heizungswasser. Aus diesem Grund ist die Gefahr von Kontaktkorrosion in Heizanlagen nicht gegeben, wenn die Korrosionspotentiale der eingesetzten Werkstoffe *mit* ihren Schutzschichten in einem Heizungswasser ähnlich sind. Dies ist der Fall bei artähnlichen Werkstoffen (z.B. Eisenwerkstoffen), aber auch bei anderen Werkstoffen mit ähnlich Korrosionspotential, z.B. Kupferwerkstoffen. Al-Legierungen sind bei den für Eisen- und Kupferwerkstoffe idealen pH-Werten schlechter beständig und können durch Kontaktkorrosion versagen.



Industrie Service

Kompetenz.
Sicherheit.
Qualität.

3.5 Dichtungen und Packungen, Elastomere und Kunststoffe

Die vorgenannten Komponenten und Werkstoffe sind in Heizungswasser ohne besondere Konditionierungsmittel in der Regel gut beständig, wenn sie sachgemäß angewendet und eingebaut wurden. Ausnahmen können sich bei Dichtungen und Packungen bei zu stark alkalischem Wasser (z.B. bei Füll- und Ergänzungswasser aus enthärtetem Wasser mit hoher Säurekapazität [$KS_{4,3} > 5 \text{ mmol/l}$]) ergeben, wenn sich an Leckstellen die Inhaltsstoffe des Heizungswassers aufkonzentrieren können, siehe VDI 2035, Blatt 2, Abschn. 6.6. Elastomere und Kunststoffe können durch Inhibitoren, sog. „filmbildende Amine“ und ölartige Stoffe geschädigt werden (quellen, Festigkeitsverlust).

4 Ursachen und Vermeidung von Sauerstoff- (Luft-) Zutritt

Ein außergewöhnlicher Zutritt von Luft in WW-Heisanlagen macht sich primär durch verstärktes Auftreten von Gaspolstern bemerkbar, weil die ca. 21 % Sauerstoff der Luft durch Korrosion an „schwarzem“ Stahl verbraucht werden und die 79 % Inertgase (Stickstoff) an den höchsten Punkten der Heizanlage ausgasen. Bei automatischer Systemlüftung geht diese wichtige Information oft verloren! Trotz richtiger Bau- und Betriebsweise von WW-Heisanlagen ist der Zutritt geringer Mengen von Luft nicht zu vermeiden und in aller Regel auch tolerierbar. Man spricht dann von einer geschlossenen, technisch gasdichten Anlage oder in der VDI 2035, Blatt 2 von einem „korrosionstechnisch geschlossenen System“ (geschlossenes System, in dem keine Schaden verursachende Korrosion abläuft). Sachgemäß gebaute und betriebene Heizanlagen weisen im Wasser Sauerstoffgehalte $< 0,05 \text{ mg/l}$ auf! Werte um und $> 0,1 \text{ mg/l O}_2$ sind Indizien für Mängel mit korrosionschemischen Folgen, weil man berücksichtigen muss, dass diese Werte aus einem Sauerstoffeintrag und einem gewissen Sauerstoffverbrauch durch Korrosion von „schwarzem“ Stahl resultieren.

In WW-Heisanlagen mit oben liegendem, offenem Ausdehnungsgefäßen (*Offene Anlagen*) ist der Zutritt von Luft besonders ausgeprägt, wenn Heizungswasser durch das Ausdehnungsgefäß zirkuliert. Die Anbindung mittels Stichelungen vermindert den Luftzutritt, s. VDI 2035, . 2, Abschn. 7.2. In Anlagen mit Membran-Ausdehnungs-Gefäß (sicherheitstechnisch *Geschlossene Anlagen*) ist der Luftzutritt in der Regel minimal. Es kann aber relativ viel Luft eindringen, wenn u.a. (siehe auch VDI 2035, Blatt 2, Abschn. 7.4, 9.2, 9.3 und Anhang A)

- das Ausdehnungsgefäß (AD-Gefäß) falsch ausgelegt ist (nicht das Ausdehnungswasser-Volumen aufnehmen kann),
- der Druck im AD-Gefäß nicht auf den statischen Druck der WW-Heisanlage abgestimmt ist,
- die WW-Heisanlage zu wenig Wasser enthält und der Druck zu niedrig ist (Wartungsproblem),
- zu starke Umwälzpumpen installiert sind und der Wasserfluss an nicht vakuumdichten Ventilen „abgearbeitet“ wird,
- „nicht sauerstoffdichte“ (s. DIN 4726) Kunststoffrohre für Flächenheizungen oder Rohre / Schläuche zur Heizkörper-Anbindung in nennenswerter Menge eingebaut sind (gilt auch für offene Anlagen).

Membran-AD-Gefäße mit Pressluftpolster führen der WW-Heisanlage auch definierte Luftmengen zu, da die Membranen nicht gasdicht sind. Ein Inertgaspolster aus Stickstoff vermeidet das Problem.

Mängel der beiden ersten Spiegelstriche führen auch zu erhöhter Wassernachspeisung mit der Gefahr von übermäßiger Belagbildung durch „Kesselstein“, siehe VDI 2035, Blatt 1.



Industrie Service

Kompetenz.
Sicherheit.
Qualität.

Als *Abhilfemaßnahmen* bei verstärktem Luftzutritt sollen zuerst immer *technische Lösungen* gesucht und realisiert werden! Dies gilt auch bei erhöhtem Sauerstoffeintrag durch „nicht sauerstoffdichte“ Flächenheizungen, bei der die Systemtrennung als erste Wahl anzusehen ist, siehe VDI 2035, Blatt 2, Abschn. 7.1 und 7.5.

Chemische *Mittel zur Sauerstoffbindung* und *Korrosionsinhibitoren* sollten nur zum Einsatz gelangen, wenn technische Lösungen nicht oder nur sehr schlecht durchzuführen sind. Sie erfordern eine regelmäßige Kontrolle der Wirksamkeit und ggf. Nachdosierung, siehe VDI 2035, Blatt 2, Abschn. 8.3 - 8.4. In größeren Abständen kann ein Ersatz der Wasserfüllung erforderlich werden.

Elektrochemische Verfahren führen oft zu ungünstiger Schlamm- und Kalkbildung. Physikalisch wirkende Anlagen entgasen nicht nur, sondern belüften oft auch das Heizungswasser. Sie sind nur in der Anfangszeit von schlecht entlüftbaren Heizanlagen sinnvoll, nicht aber im Dauerbetrieb, siehe 4, Absatz 1.

5 Ursachen und Vermeidung von pH-Wert Veränderungen

Trinkwasser von öffentlichen Versorgern hat eine verborgene Alkalität in Form von Verbindungen der Kohlensäure mit Erdalkalien („Karbonathärte“) oder Alkalien (Natriumbikarbonat). Die Verbindungen der Kohlensäure zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung alkalischer Stoffe (Karbonate), weshalb sich im Heizungswasser nach kurzer Betriebszeit in der Regel ein „schwach alkalischer“ pH-Wert über 8,3 von selbst einstellt. Bei Verwendung von enthärtetem Wasser (Weichwasser) als Füll- und Ergänzungswasser kann der pH-Wert über 9,5 ansteigen, s. Abs.3.5. Den pH-Wert senkende, saure Stoffe resultieren aus Chemikaliengaben (z.B. Ascorbinsäure) oder unzureichend ausgespültem Frostschutzmittel (gesamtes System mehrmals gründlich spülen!).

Falls sich nach kurzer Betriebszeit im Heizungswasser ein „schwach alkalischer“ pH-Wert von $> 8,3$ *nicht* selbst einstellt, ist dieser durch Zugabe von 10 g/m^3 Trinatriumphosphat (Na_3PO_4) oder 5 g/m^3 Natriumhydroxid (NaOH) zu korrigieren. Vor weiteren Korrekturen erst 2-4 Wochen Betrieb abwarten!

6 Ursachen und Vermeidung hoher elektrischer Leitfähigkeit

(LF) Die LF (vereinfacht ein Maß für den „Salzgehalt“) des Heizungswassers ergibt sich primär aus der LF des Füll- und Ergänzungswassers. Bei Füllung mit Trinkwasser kann sich die LF mit der Zeit vermindern, wenn Kalk ausgefällt wird. Bei enthärtetem Wasser nimmt die LF in der Regel zu. Auch durch Zugabe von Korrosions-Inhibitoren und verschiedene andere Mittel (z.B. Frostschutzmittel, Natriumsulfit) wird die LF deutlich erhöht.

Durch „salzarmes“ Heizwasser mit einer LF bei $25^\circ\text{C} < 100 \mu\text{S/cm}$ lassen sich Korrosionsvorgänge stark vermindern, Leitfähigkeiten $> 1000 \mu\text{S/cm}$ sind möglichst zu vermeiden.

Wenn man Heizanlagen mit Leitungswasser abdrückt, normal entleert und mit entsalztem Wasser (mit $\text{LF} < 20 \mu\text{S/cm}$) füllt, ergibt sich oft ein ideales „salzarmes“ Gemisch aus 10-20% Rest-Rohwasser und entsalztem Wasser für den Betrieb von WW-Heizanlagen. Dies gilt besonders für größere Anlagen mit $> 3 \text{ m}^3$ Netzinhalt. Durch den ebenfalls reduzierten Calciumgehalt wird auch die Steinbildung minimiert. Entsalztes Wasser kann vor Ort z.B. in mobilen Mischbett-Filtern erzeugt werden. Durch enthärtetes Wasser (Weichwasser) wird die Kesselsteinbildung vermindert, nicht aber die LF!



Industrie Service

Kompetenz.
Sicherheit.
Qualität.

7 Wasserchemische Anforderungen

Ein pH-Wert bei 25°C von (min. 8,3) 8,5 - 9,5 (max. 10,0) und eine elektrische Leitfähigkeit bei 25°C unter 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Heizungs-Umwälzwasser verringern die Korrosionsgefahr an Eisen- und Kupfer-Werkstoffen auf ein Minimum, wenn zugleich ein niedriger Sauerstoffgehalt von unter 0,05 mg/l vorliegt. Bei einer Heizwasser-Leitfähigkeit > 800-1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ist eher ein pH-Wert von 9-9,5 zu empfehlen. Bei Aluminiumwerkstoffen soll der pH-Wert bei 25°C 9,0 nicht übersteigen.

In richtig gebauten und betriebenen WW-Heizanlagen aus überwiegend un- oder niedrig legiertem Stahl stellt sich nach kurzer Betriebszeit ein sauerstoffarmes Heizungswasser mit < 0,05 mg/l O₂ von selbst ein, wenn unüblicher Luftzutritt vermieden wird. Auch ein „schwach alkalischer“ pH-Wert ergibt sich oft von selbst, s. Abs. 5. Eine LF < 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erhält man durch entsalztes Füllwasser, s. Abs. 6. Wenn das Füllwasser eine LF > 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aufweist, oder das Anlagenvolumen 3 m³ übersteigt, ist eine Entsalzung des Füllwassers dringend anzuraten.

8 Korrosionsschutz durch sachgerechte Planung

Der optimale Korrosionsschutz aller technischen Anlagen - auch von WW-Heizanlagen - muss bei der Planung beginnen und deren anlagen- und betriebs-spezifische Eigenheiten berücksichtigen, siehe VDI 2035, Blatt 2, Abschn. 7. Wichtige Punkte sind u.a. die

- *Anlagenbauart* : Günstig geschlossene Anlagen mit Membran AD-Gefäß mit Stickstoffpolster. Systemtrennung bei Flächenheizungen mit sauerstoffdurchlässigen Werkstoffen.
- *Auslegung*: Heizkessel, Umwälzpumpen, AD-Gefäß und Heizflächen gut aufeinander abgestimmt.
- *Werkstoffwahl*: Günstig „schwarzer“ Stahl mit Pumpen und Armaturen aus Guss, ggf. Kupferwerkstoffe, auch mit „sauerstoffdichten“ Flächenheizungen. Aluminium mit angepasster Wasserchemie.
- *Wasserbehandlung*: Mit „Chemie“ sparsam umgehen (ggf. zur pH-Korrektur) und salzarmes Heizwasser anstreben. Bei salzarmem Füllwasser mit LF < 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (siehe Abs. 6) kann die *normale* Nachspeisung für Anlagen < 350 kW mit Rohwasser, > 350 kW soll sie mit entsalztem Wasser erfolgen. Dadurch werden auch die Forderungen der VDI 2035 Blatt 1 hinsichtlich Steinschutz erfüllt.
- Die Zeit zwischen Druckprobe und Inbetriebnahme soll möglichst kurz sein.