

Position Paper “Koel- en Ketelwateradditieven”

Auteur(s) **Ronny Adriaensen (BetzDearborn)**
 Evert Biesma (Aqualink/Tauw)
 Herman Brinkhoff (ONDEO Nalco)
 Jos Driever (ONDEO Nalco)
 Luc Huysmans (BetzDearborn)

Aqua Nederland
Boerhaavelaan 40
Postbus190
2700 AD ZOETERMEER

tel. : **079 - 353 12 03**
fax : **079 - 353 13 65**
e-mail : **aquaned@fme.nl**
homepage: **www.aquanederland.com**

Inhoud

1. Inleiding	4
2. Koelwaterbehandeling	5
2.1. Systemen en problematiek	5
2.1.1. Inleiding	4
2.1.2. Doorstroomkoelsystemen	4
2.1.3. Gesloten koelsystemen	5
2.1.4. Open recirculerende koelsystemen	6
2.2. Behandelingsprogramma's	8
2.2.1. Inleiding	8
2.2.2. Kalkstabilisatie en corrosiebescherming	9
2.2.3. Dispersie d.m.v. dispergeermiddelen.....	11
2.2.4. Biologische controle d.m.v. biociden.....	11
2.2.5. Opmerkingen.....	13
2.2.6. Overzichtstabel	15
3. Ketelwaterbehandeling	16
3.1. Inleiding.....	16
3.2. Zuurstofbinders	17
3.3. Kalkstabilisatoren.....	17
3.4. Condensaatbehandeling	17
3.5. Overzichtstabel	18

1. Inleiding

Bij een groot aantal bedrijven in Nederland wordt gebruik gemaakt van specifieke additieven voor de behandeling van zowel koel- als ketelwatersystemen.

Koelwater wordt gebruikt voor het afvoeren van warmte van processen. Ketelwatersystemen produceren stoom, die wordt gebruikt voor verwarmen (productie, ruimte), in productieprocessen, als ook voor electriciteitsproductie etc.

Water heeft een aantal eigenschappen, waardoor bij onbehandeld gebruik ernstige problemen kunnen ontstaan. De fenomenen waar we over spreken zijn afzettingen (kalk, ijzer, mangaan, slijm, vuil etc.) corrosie en microbiologische groei.

De specifieke additieven dienen voor verschillende doeleinden, zoals tegengaan kalkafzettingen, voorkomen van corrosie, tegengaan van microbiologische groei als wel het tegengaan van overige vervuiling in dit type systemen.

Omdat er een groot aantal verschillende producten op de markt aanwezig zijn van uiteenlopende leveranciers, welke ook nog meestal diverse chemische componenten bevatten, is het moeilijk voor waterkwaliteitsbeheerders om “door de bomen heen het bos te zien”.

Deze positionpaper is bedoeld om o.a. waterkwaliteitsbeheerders een inzicht te geven in alle mogelijke varianten van de koel- en ketelwaterbehandelingen en de beoordeling van de lozingen uit deze systemen in het kader van vergunningverlening.

2. Koelwaterbehandeling

2.1. Systemen en problematiek

2.1.1. Inleiding

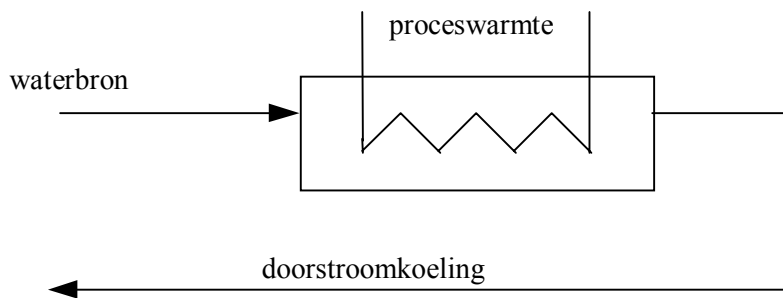
Water wordt veelvuldig gebruikt als koelmedium. Warmte wordt afgegeven aan water, dat op zijn beurt die warmte weer afstaat aan de omgeving.

Er zijn diverse koelwater systemen:

1. Doorstroom koelsystemen
2. Gesloten koelsystemen
3. Open recirculerende koelsystemen

2.1.2. Doorstroom koelsystemen:

In doorstroom koelsystemen, ook wel once-through systemen genoemd, wordt eenmalig het koelwater door het systeem geleid om de af te voeren proceswarmte op te nemen. Deze wijze van koeling vereist een relatief groot water volume.



Hierboven: **voorbeeld van een doorstroom koelsysteem.**

Kenmerken:

- Er treedt nauwelijks verdamping op
- De verblijftijd van het koelwater in het systeem is erg kort

Lokatie:

- Omwille van de grote waterhoeveelheden liggen deze installaties vaak nabij zeeën, meren, kanalen en rivieren
- Het waterdebiet varieert van 5.000 m³/hr en 250.000 m³/hr.

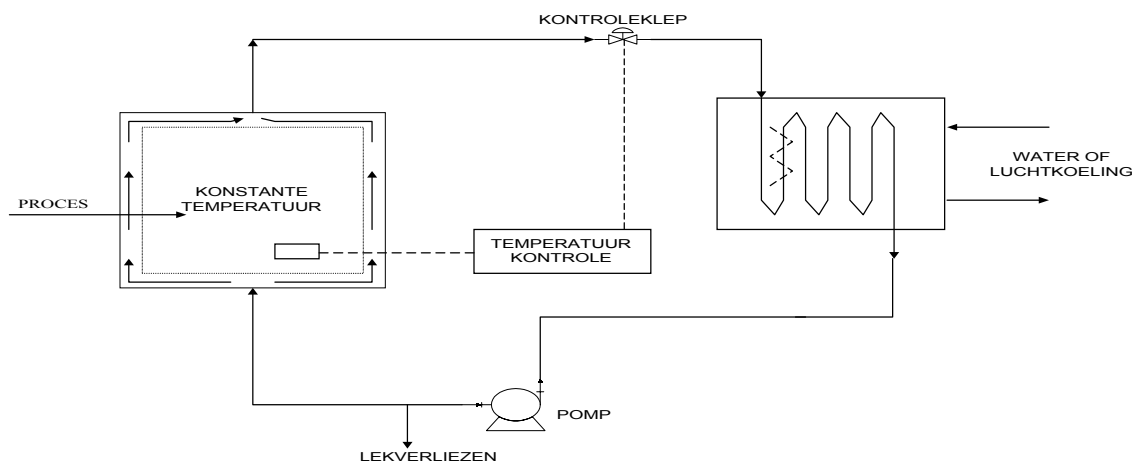
De problemen die zich kunnen voordoen zijn:

- (Micro)biologische vervuiling (zeepokken, mosselen,..)
- Corrosie/aantasting van systeemmaterialen
- Vervuiling/afzetting door zand, slib en zwevend materiaal

2.1.3. Gesloten koelsystemen

In gesloten koelsystemen circuleert water voortdurend rond in een gesloten circuit. Er vinden onder normale omstandigheden geen lozingen plaats uit deze circuits. Incidenteel kan de inhoud van een gesloten systeem buiten het circuit terechtkomen, bijvoorbeeld bij periodieke verversing, lekkage, etc.

Voorbeelden zijn koeling van compressoren, verbrandingsmotoren, tapwatersystemen en ijswater- of chilled watersystemen.



Hierboven: **Voorbeeld van een gesloten koelcircuit**

Kenmerken:

- Er treedt nauwelijks verdamping op
- Het water wordt nauwelijks ververs
- Omwille van de relatief kleine waterverliezen wordt meestal onthard water, demiwater, RO-water of condensaat gebruikt

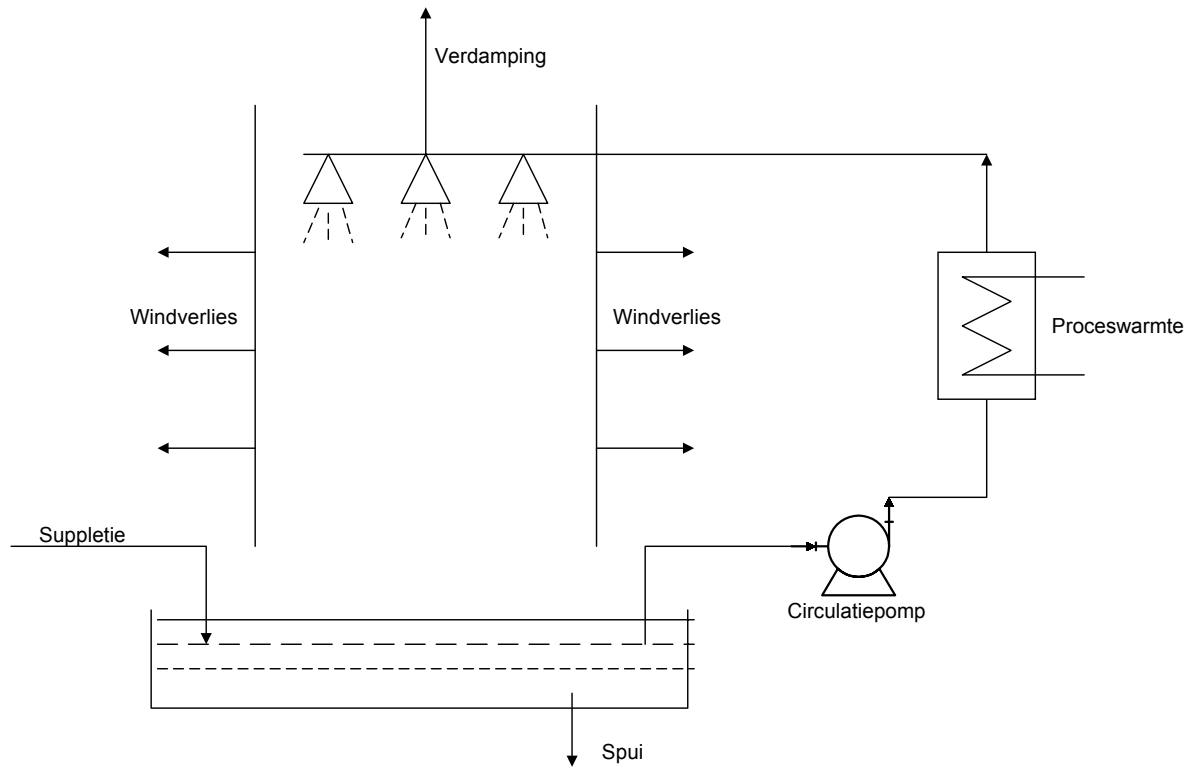
De problemen die zich kunnen voordoen zijn:

- Corrosie/aantasting van systeemmaterialen
- Microbiologische vervuiling

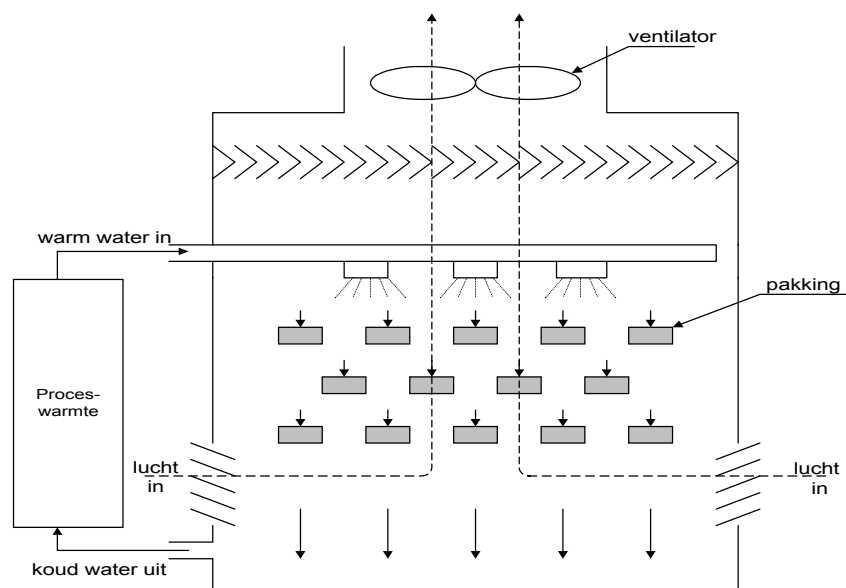
2.1.4. Open recirculerende koelsystemen

De categorie tussen de once-through en de gesloten systemen is die van de open recirculerende koelsystemen. In deze koelsystemen recirculeert het water via warmtewisselaars over het proces en staat het de opgenomen warmte af via verdamping in bijvoorbeeld een koeltoren of condensor. De bij de verdamping alsmede bij het spuien verloren gegane hoeveelheid water wordt aangevuld met vers water (suppletiewater).

Hieronder: **Voorbeeld van een watercircuit van een recirculerend koelsysteem**



Hieronder: **Koeltoren met mechanische circulatie (tegenstroom)**



Kenmerken:

- Door verdamping van het water neemt de zoutconcentratie toe (de zg. indikking stijgt)
- Tevens neemt de concentratie aan zwevend materiaal, o.a. vanuit de lucht, toe
- Er dient een evenwicht ingesteld te worden tussen verdamping, spui en suppletie (gecontroleerde indikking)
- Als suppletiewater wordt (voorbehandeld) oppervlaktewater, leidingwater, (ontijzerd) bronwater of gezuiverd afvalwater gebruikt.
- Vele open recirculerende systemen zijn uitgerust met een deelstroomfilter om zwevend vuil uit het koelwater te verwijderen

De problemen die zich kunnen voordoen zijn:

- Biologische vervuiling en slijmvorming (diverse bacterien waaronder legionella, algen, schimmels, gisten)
- Macrovervuiling (bijvoorbeeld mosselen en zeepokken)
- Corrosie/aantasting van systeemmaterialen
- Vervuiling/afzetting door zouten, voornamelijk kalk, ijzer en mangaan
- Vervuiling/afzetting door zand, slib en zwevend materiaal
- Proces lekkages

2.2. Behandelingsprogramma's

2.2.1. Inleiding

Corrosie van diverse materialen, evenals afzettingen of vervuiling van anorganische en microbiologische aard vormen de basis voor slechte warmtewisselingsrendementen, lokale oververhitting of verstopping van afsluiters en buizen van warmtewisselaars.

Corrosie en afzettingen in warmtewisselaars kunnen vaak leiden tot een onverwachte noodstop. Productieverlies, reinigings - en herstelkosten zijn hiervan het gevolg. Daarnaast kan er sprake zijn van een milieurisico, omdat, als gevolg van lekkages, processtoffen via het koelwater in het milieu zouden kunnen komen.

Kleine oorzaken, grote gevolgen. Deskundigen schatten dat de schades ten gevolge van corrosie, afzettingen en microbiologische en macro-vervuiling in de miljarden Euro's per jaar lopen.

Redenen in overvloed om gerichte oplossingen te zoeken, die te dienen voldoen aan vier functionele doelstellingen, nl.:

- 1) Kalkstabilisatie, waardoor de drempel voor neerslagvorming van onder meer hardheid wordt verhoogd. Een hogere neerslagdrempel laat toe dat een hogere indikkingsgraad van het koelwater kan worden bereikt, zonder dat neerslagvorming optreedt. Een hogere indikkingsgraad betekent dus een lager waterverbruik en een verminderde spui. De kalkstabilisatie wordt bereikt met behulp van polymeren en organische fosfaatverbindingen.
- 2) Corrosiebescherming, waardoor de aantasting van metalen (zoals koolstofstaal, verzinkt staal, koper, koper/nikkelstaal, roestvaststaal, etc.) in een koelwatersysteem wordt tegengegaan. De corrosie-inhibitie wordt bereikt middels verhoogde alkaliteit, specifieke (an-)organische filmvormers en eventueel een azole (koperbeschermer).
- 3) Dispersie, waardoor uit de lucht of suppletiewater opgenomen (stof)deeltjes in de vloeistoffase worden gehouden met behulp van specifieke polymeren, zodat deze zich niet gaan afzetten of neerslaan.
- 4) Biologische controle, waardoor microbiologische vervuiling van metaalwanden, koeltorenpakketen en warmtewisselaars wordt voorkomen. Een ander belangrijk objectief is de beperking van de groei van ziekteverwekkende organismen, zoals Legionella.

Voor het opereren en in stand houden van een goed functionerend koelwater systeem zijn diverse behandelingsprogramma's ontwikkeld, gericht op het voorkomen van bovenvermelde fenomenen. Hierbij wordt het behandelingsprogramma bepaald in functie van de systeem parameters, probleemfactoren en waterkwaliteiten, zoals:

- Samenstelling suppletiewater
- Proces- en watertemperaturen
- Watersnelheden
- Toegepaste materialen
- Te koelen processen
- Procescontaminatie
- Milieu, gezondheid en veiligheid
- Wettelijke kaders
- Ligging/locatie
- Optimale bedrijfsvoering
- ...

Hierna volgt een overzicht op hoofdlijnen van de belangrijkste karakteristieken van het koelwater, dat uiteindelijk wordt geloosd. De geselecteerde behandelingsprogramma's vertegenwoordigen het overgrote deel van de programma's die in Nederland worden toegepast.

2.2.2. Kalkstabilisatie en corrosiebescherming

2.2.2.1. All Organic behandeling

Beschrijving programma

De behandeling is gericht op het voorkomen van kalkafzettingen, onderdrukken van corrosie en het in dispersie houden van vaste stoffen.

De All Organic behandeling vindt zijn toepassing vooral in water met hogere hardheid en bicarbonaatgehaltes. Polymeren, organische fosfaatverbindingen en azolen zijn de belangrijkste componenten in deze programma's.

Evaluatie van de belangrijkste lozingsaspecten:

De All Organic behandeling levert een zekere bijdrage aan CZV van het koelwater, in de orde van grootte van enkele tientallen mg/l. De pH van het koelwater bevindt zich meestal in het licht alkalische gebied (pH 8.0 - 9.5). De totale fosfaatbijdrage bedraagt slechts enkele mg P/l. Middels de All Organic behandeling worden geen (substantiele) bijdragen geleverd aan sulfaat, chloride of metalen.

2.2.2.2. Gestabiliseerde fosfaatbehandeling

Beschrijving programma

Deze behandeling richt zich met name op de watersoort met lagere alkaliteiten, waarbij de nadruk wordt gelegd op de corrosiebescherming. Dit programma vindt dikwijls zijn toepassing in de meer kritische systemen (hoge warmtebelasting, lage watersnelheden, lange verblijftijden, etc.).

Polymeren, anorganische en organische fosfaatverbindingen en azolen zijn de belangrijkste componenten in deze categorie.

Evaluatie van de belangrijkste lozingsaspecten:

De gestabiliseerde fosfaatbehandeling levert, net als de All Organic behandeling, een zekere bijdrage aan CZV van het koelwater, in de orde van grootte van enkele tientallen mg/l.

De pH van het koelwater bevindt zich meestal in het neutrale tot licht alkalische gebied (pH 6.5-8.5). De totale fosfaatbijdrage bedraagt slechts enkele mg P/l. Middels de gestabiliseerde fosfaatbehandeling worden geen (substantiele) bijdragen geleverd aan chloride of metalen.

Ter controle van de pH kan in voorkomende gevallen een zuurdosering (zwavelzuur) noodzakelijk zijn, waardoor het sulfaatgehalte kan stijgen.

2.2.2.3. Zinkbehandeling

Beschrijving programma

De multifunctionele zinkbehandeling is primair gericht op corrosiebescherming, naast het voorkomen van afzettingen in open recirculerende koelsystemen. Zink is daarbij de belangrijkste corrosiebescherming in de formulaties. De zinkprogramma's zijn toepasbaar in een breed gebied, van lage tot hoge alkaliteit en van lage tot hoge hardheid. Zink,

organische fosfaatverbindingen, polymeren en organische dispergeermiddelen zijn de voornaamste componenten in deze categorie.

Evaluatie van de belangrijkste lozingsaspecten:

De pH van het koelwater bevindt zich in het licht alkalische gebied (pH 7.5 – 9.0).

De totale fosfaatbijdrage bedraagt slechts enkele mg P/l. Zink is aanwezig in de orde tot ca. 5 mg/l. als Zn.

Middels de zinkbehandeling worden geen (substantiële) bijdragen geleverd aan chloride of metalen (behalve zink).

Ter controle van de pH kan in voorkomende gevallen een zuurdosering (zwavelzuur) noodzakelijk zijn, waardoor het sulfaatgehalte kan stijgen.

2.2.2.4. Molybdaat behandeling

Beschrijving programma

Het molybdaat programma wordt nog maar weinig toegepast in open recirculerende systemen.

Het behandelingsprogramma is gericht op watersoorten met lage hardheid en lage alkaliteit, kortom watersoorten met een hoge corrosiedruk.

Naast molybdaat zijn organische fosfaatverbindingen en azolen de belangrijkste componenten in deze categorie.

Evaluatie van de belangrijkste lozingsaspecten:

De molybdaatbehandeling levert een geringe bijdrage aan de CZV van het koelwater, in de orde van grootte tot ca. 10 mg/l . De pH van het koelwater bevindt zich in het licht alkalische gebied (pH 7.5 - 9.5).

Middels de molybdaatbehandeling worden geen (substantiële) bijdragen geleverd aan sulfaat, chloride of metalen (behalve molybdeen in de vorm van molybdaat). Molybdaat is aanwezig in de orde tot 20 mg/l als MoO₄. De totale fosfaatbijdrage in een molybdaat behandelingsprogramma bedraagt slechts enkele mg P/l.

2.2.2.5. Koperbescherming

Beschrijving programma

Koperinhibitoren zijn specifiek gericht op de bescherming van in koelsystemen aanwezig kopermateriaal, zoals leidingen, warmtewisselaars, etc.

Een tweede doelstelling is het voorkomen van lozing van koper-ionen (ontstaan door corrosie) naar het milieu.

Voor de inhibitie van koper worden azolen ingezet. De voornaamste vertegenwoordigers van deze groep zijn Tolyltriazole (TT), Benzotriazole (BZT) en Mercaptobenzotriazole (MBT) en Tolyltriazole-derivaat (HRA).

Koperinhibitie is in een aantal hoofdprogramma's reeds inbegrepen in de multifunctionele formulaties (paragraaf 2.2.2.1 t/m 2.2.2.4.) en wordt alleen aanvullend toegepast, als de systeemopbouw en -dynamiek daartoe aanleiding geven.

Evaluatie van de belangrijkste lozingsaspecten:

De doseringen variëren per systeem en zijn in de orde van grootte tot max. 5 mg/l. De maximale CZV bijdrage van de azolen bedraagt enkele mg/l. Op basis van de acute toxiciteitswaarden (LC50 range 10 – 100 mg/l) worden azolen als "schadelijk voor waterorganismen" ingedeeld. Hierbij dient duidelijk te worden opgemerkt dat er geen alternatieve inhibitoren voor de huidige azolentypes beschikbaar zijn om corrosie van kopermaterialen te voorkomen.

2.2.3. Dispersie d.m.v. dispergeermiddelen

Beschrijving programma

Dispergeermiddelen dienen voor het in de waterfase houden en/of brengen van aanwezige vervuiling. Hoofdzakelijk bestrijken de dispergeermiddelen de gebieden organische vervuiling (microbiologie, ingewaaid stof, zand, etc) en afzettingen (carbonaat-, fosfaat-, zinkneerslagen).

In feite zijn de dispergeermiddelen een aanvulling en versterking van de programma's zoals beschreven in de paragrafen 2.2.2.1 t/m 2.2.2.4., als ook op het biocide programma (2.2.4.)

De voornaamste componenten in deze categorie zijn polymeren, organische fosfaatverbindingen en oppervlakte-actieve stoffen.

Evaluatie van de belangrijkste lozingsaspecten:

De grootste groep der dispergeermiddelen is van dezelfde origine als de componenten in de paragrafen 2.2.2.1 t/m 2.2.2.4. Dit houdt in dat een aanvullende bijdrage wordt geleverd aan CZV en P van het afvalwater. De doseringen variëren per toepassing en liggen gemiddeld in de range van 5 tot 50 mg/l. koelwater. Afhankelijk van de dosering zal de bijdrage aan CZV en P in orde van grootte tot maximaal die van de hoofdprogramma's zelf zijn.

2.2.4. Biologische controle d.m.v. biociden

Beschrijving programma

Bacteriën, algen, schimmels en gisten kunnen rijkelijk floreren in koelwater, afhankelijk van de aanwezigheid van onder meer zouten, organisch materiaal, warmte en verblijftijd.

Eén doel van het gebruik van biociden is het onderdrukken van slijmvorming en -afzetting op metaalwanden, koeltorenpakketten, warmtewisselaars en leidingsystemen ten gevolge van microbiologische organismen.

Een tweede doel is de noodzakelijke beheersing van de groei van ziekteverwekkende organismen zoals de Legionella Pneumophila.

Voor de bestrijding van microbiologische groei worden oxiderende en/of niet-oxiderende biociden ingezet.

Oxiderende biociden werken op basis van afbraak van de biomassa, simpelweg verbranding of oxidatie. Middelen uit deze categorie zijn chloorbleekloog, chloorbleekloog in combinatie met natriumbromide, BCDMH (broom chloor di methyl hydantoin), chloordioxide, ozon en peroxide.

Niet-oxiderende biociden werken op basis van toxiciteit ten opzichte van de biomassa. Tot deze categorie behoren middelen op basis van isothiazoline, glutaaraldehyde, DBNPA (Di bromo nitrilo propion amide) en quarternaire ammonium zouten (Quats).

Voor de toepassing van biociden in Nederland wordt verwezen naar de Bestrijdingsmiddelenwet. De in Nederland in gebruik zijnde middelen dienen een toelating namens het CTB (www.ctb-wageningen.nl) te hebben.

Evaluatie van de belangrijkste lozingsaspecten:

Biocide programma's worden zowel continu als discontinu toegepast.

Oxiderende programma's worden veelal continu gedoseerd, waarbij de vrij-halogenconcentratie of overmaat oxidant veelal op maximaal 1 mg/l wordt gehouden. Als oxiderende programma's discontinu worden gedoseerd, varieert de overmaat tussen nul tot ca. 5 mg/l gedurende korte tijd.

Niet-oxiderende biociden worden vrijwel uitsluitend discontinu gedoseerd, variërend van 1 tot 2 maal per dag tot 1 maal per week.

Omdat biociden tot doel hebben microbiologische controle te bewerkstelligen, kan de spui uit een koelsysteem als zodanig een acuut toxisch profiel hebben. De gebruikte middelen hebben echter een laag risico niveau, omdat koelwaterspui veelal via een afvalwaterzuivering geloosd wordt, de verdunningsfactor dikwijls zeer hoog is en ook de

afbraaksnelheid van de middelen hoog is. Hierdoor wordt snel de no-effect concentration bereikt (PEC:PNEC<1).

De gebruikte middelen hebben geen bio-accumulerend profiel.

Enkele voorbeelden van biociden.

Naam	Type	Molecuul-formule	CAS nummer	Aanvangs-dosering	Onderhouds-dosering	Opmerkingen
Chloor-bleekloog	Oxidatief	NaOCl	7681-52-9	Zoveel als nodig om na 5 minuten een werkzame concentratie van 0,5 - 5,0 ppm FO te hebben	0,5 - 5,0 ppm	
Natrium Bromide		NaBr	7647-15-6			Middel alleen werkzaam in combinatie met natrium-hypochloriet
1-Broom-3-chloor-5,5-dimethyl-hydantoïne	Oxidatief	C ₅ H ₆ BrClN ₂ O ₂	32718-18-6	5 - 20 g/m ³	3 - 10 g/m ³	Genereert zowel natrium-hypobromiet als natrium-hypochloriet
Isothiazoline mix	Non oxidatief	C ₄ H ₄ CINOS C ₄ H ₅ NOS	26172-55-4 2682-20-4	1,5 – 5 g/m ³	1,0 – 3 g/m ³	
2,2 Dibroom-3-nitrilo-propionamide	Non oxidatief	C ₃ H ₂ ON ₂ Br ₂	10222-01-2	6 - 12 g/m ³ voor bacteriën; 60 - 120 g/m ³ voor algen en schimmels	3 - 12 g/m ³ voor bacteriën; 36 - 120 g/m ³ voor algen / schimmels	
Glutaaraldehyde	Non oxidatief	C ₅ H ₈ O ₂	111-30-8	15 - 50 g/m ³	5 - 30 g/m ³	

2.2.5. Opmerkingen

2.2.5.1. Gesloten koelsystemen

De term gesloten houdt in dat het betreffende koelsysteem geen verliezen kent en de inhoud "oneindig" rond wordt gepompt in een circuit. Aangezien dergelijke systemen geen lozing kennen en alleen incidenteel bij onderhoud, reparatie, etc. leeg worden gehaald (inhoud apart af te voeren of te hergebruiken) beperkt deze paragraaf zich tot het aangeven van de belangrijkste component per programma:

Molybdaat	200 – 1000 ppm als MoO ₄
Nitriet	500 – 2000 ppm als NaNO ₂
Silicaat	20 - 50 ppm als SiO ₂

2.2.5.2. Doorstroomsystemen

De grote hoeveelheid water en de korte verblijftijd maken dat een behandeling van doorstroomsystemen meestal slechts economisch haalbaar is bij periodieke en lage doseringen van additieven, met name dispergeermiddelen (5 – 10 mg/l) en oxidatieve biociden (0,1 – 0,3 mg FO/l). Niet-oxidatieve biociden worden niet of nauwelijks gebruikt in doorstroomsystemen

2.2.5.3. Stabiliteit middelen

Open recirculerende koelsystemen karakteriseren zich door een langere verblijftijd van water en additieven. Bij de keuze van de additieven moet derhalve naast functionaliteit gelet worden op de stabiliteit van de middelen. Deze stabiliteit heeft tot logisch gevolg dat de verhouding BZV₅ / CZV van de meeste additieven laag is. De toepassing van componenten met een verhouding BZV₅ / CZV die op een hoger niveau ligt, leidt reeds in de koelsystemen tot degradatie van deze additieven en dientengevolge een toename van de microbiologische groei. Deze toegenomen microbiologische groei geeft weer aanleiding tot een verhoogd biocide gebruik, hetgeen verhoudingsgewijs milieutechnisch minder gunstig is dan de toepassing van een stabiel additief.

2.2.5.4. Gevaar versus risico

De EU Stoffen en Preparaten Richtlijnen zijn bepalend voor de classificatie en labelling van de producten zoals aangeleverd. Deze classificaties zijn gebaseerd op stofintrinsicke eigenschappen. De koel- en ketelwaterproducten (over het algemeen preparaten, dus mengsels van 2 of meer stoffen), worden in relatief lage concentraties toegepast. Risicobeoordeling is gebaseerd op blootstelling in combinatie met de stofintrinsicke eigenschappen. Veelal wordt gestreefd naar een PEC:PNEC verhouding <1 (Predicted Environmental Concentration : Predicted No Effect Concentration), omdat een lozing niet mag leiden tot het overschrijden van de kwaliteitsdoelstellingen van het betrokken watersysteem.

De CIW (Commissie Integraal Waterbeheer) ABM (Algemene Beoordelingsmethodiek) voor stoffen en preparaten is een hulpmiddel om de waterbezwaarlijkheid van stoffen en preparaten te bepalen. Hieraan wordt een voorafgaande saneringsinspanning gekoppeld (aangeduid als A, B of C) om de lozing van stoffen en preparaten te verminderen.

Deze inspanningen kunnen de volgende stappen omvatten:

- aanpassen en/of verbeteren van bedrijfsprocessen en het inzetten van andere stoffen of preparaten volgens de best bestaande technieken (BBT) teneinde een nullozing zo dicht mogelijk te benaderen (saneringsinspanning A).
- lozing van bezwaarlijke stoffen en preparaten zoveel mogelijk voorkomen door optimale processen en interne bedrijfsvoering volgens de best uitvoerbare technieken (BUT) (saneringsinspanning B).

Na de bepaling van de waterbezwaarlijkheid c.q. saneringsinspanning dient steeds de werkelijke (rest-)lozing geëvalueerd te worden via de Emissie-Immissietoets. Uitgangspunt bij dit alles is een realistische benadering, waarbij naast het milieubelang ook de economische belangen worden meegewogen.

In deze Position Paper worden in overzichtstabellen voor de diverse koel- en ketelwaterprogramma's kenmerkende concentraties van diverse stoffen in de spuistromen vermeld en op deze wijze informeert Aqua Nederland op hoofdlijnen de gebruikers van de koel- en

ketelwateradditieven en de waterkwaliteitsbeheerders over de effecten van het gebruik van deze stoffen en preparaten.

2.2.6. Overzichtstabel

Behandelingsprogramma	pH range	Bijdrage in gram / ton koeltorensui aan					
		P	N	Zn	Mo	CZV	TOC
Gestabiliseerd fosfaat bij neutrale pH	6.5 – 7.8	< 6.5	< 1.0	n.v.t.	n.v.t.	< 15	< 6
Gestabiliseerd fosfaat bij alkalische pH	8.0 – 9.5	< 3.5	< 1.0	n.v.t.	n.v.t.	< 25	< 9
All Organic op basis van organische fosfaatverbindingen	8.0 – 9.5	< 2.0	< 1.0	n.v.t.	n.v.t.	< 25	< 9
All Organic op basis van polymeren	8.0 – 9.5	< 2.0	< 1.0	n.v.t.	n.v.t.	< 35	< 9
Zink in combinatie met organische fosfaatverbindingen	7.5 – 9.0	< 2.0	< 0.5	< 3.0	n.v.t.	< 20	< 9
Dispergeermiddelen op basis van organische fosfaatverbindingen	n.v.t.	< 1.0	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	< 5	< 3
Dispergeermiddelen op basis van polymeren	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	< 15	< 5
Dispergeermiddelen op basis van oppervlakte-actieve stoffen	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	< 40	< 10
Gesloten systemen inhibitors op basis van molybdaat	8.0 - 10.0	< 2.5	< 10.0	n.v.t.	< 180	< 250	< 35
Gesloten systemen inhibitors op basis van nitriet	8.0 - 10.0	n.v.t.	< 300	n.v.t.	n.v.t.	< 250	< 35
Gesloten systemen inhibitors op basis van All Organic	8.0 - 10.0	< 10.0	< 10	n.v.t.	n.v.t.	< 250	< 70
Oxiderende Biociden <ul style="list-style-type: none"> • Op basis van BCDMH • Op basis van chloorbleekloog (en eventueel NaBr) en oppervlakte-actieve stoffen 	6.5 – 9.5	n.v.t. n.v.t.	n.v.t. n.v.t.	n.v.t. n.v.t.	n.v.t. n.v.t.	< 10 < 5.0	
Niet – oxiderende slijmbestrijdingsmiddelen <ul style="list-style-type: none"> • Op basis van DBNPA • Op basis van Isothiazoline • Op basis van Glutaraldehyde 	6.5 – 9.5	n.v.t. n.v.t. n.v.t.	< 1.0 < 0.25 n.v.t.	n.v.t. n.v.t. n.v.t.	n.v.t. n.v.t. n.v.t.	< 50.0 < 5.0 < 100	< 15 < 2 < 35

3. Ketelwaterbehandeling

3.1. Inleiding

Er worden een aantal zeer specifieke behandelingswijzen toegepast in de industrie. De keuze voor een bepaalde behandeling hangt sterk af van een aantal specifieke parameters van het te behandelen systeem. Enkele voorbeelden hiervan de corrosie-invloeden van het water, de gebruikte materialen in het systeem, etc.

Een ketelwaterbehandeling is vaak opgebouwd uit meerdere componenten. Op hoofdlijnen kunnen we twee groepen onderscheiden, enerzijds de producten die zorgdragen voor de kwaliteit van de stoomketel zelf en anderzijds de producten die zorgdragen voor de kwaliteit van het stoom / condensaatstelsel.

Dit betekent niet dat u bij elke stoomketel een tweetal behandelingsproducten tegenkomt. Het behandelingsproduct voor de stoomketel kan een gecombineerd product zijn (kalkstabilisatoren te samen met zuurstofbinder), maar het kan ook voorkomen dat voor de ketel zelf twee of zelfs drie verschillende producten worden gebruikt. Indien de omstandigheden van het ketelsuppletie sterk wisselen, wordt vaak gekozen voor verschillende producten zodat de samenstelling van de behandeling per situatie kan worden bijgesteld. Voor de behandeling van stoom / condensaatnetten geldt hetzelfde. Doorgaans gebruikt men één behandelingsproduct, echter bij complexe problemen kan het ook gebeuren dat er twee producten worden ingezet (neutraliserende amine en filmvormende amine). Daarnaast bestaan er zelfs mengproducten die zowel de stoomketel als het condensaatnet kunnen beschermen. In de dagelijkse praktijk kan het dus voorkomen dat u te maken krijgt met 1 product oplopend tot 5 producten in een complexe situatie.

Hieronder worden de hoofdgroepen behandeld. U dient hierbij bovenstaande opmerkingen in uw achterhoofd mee te nemen en te realiseren dat de verschillende werkgroepen in verschillende combinaties kunnen voorkomen.

3.2. Zuurstofbinders

De meest voorkomende corrosievorm in stoomketels is zuurstofcorrosie. Door de omstandigheden in de ketel (temperatuur, druk, etc.) kan bij een slechte ketelwaterbehandeling dit corrosieproces snel optreden. Het is van groot belang dat de hoeveelheid zuurstof in het ketelvoedingswater zoveel mogelijk wordt gereduceerd. Dit gebeurt in het algemeen door middel van fysisch proces in een ontgasser. Hier wordt stoom door water geleid, waardoor zuurstofbelletjes ontwijken en het water wordt ontgast. Na de ontgasser blijft een kleine hoeveelheid zuurstof over, welke fysisch niet meer te verwijderen valt. Om de resten zuurstof te verwijderen worden chemische stoffen aan het water toegevoegd om de aanwezige zuurstof te binden. Veel gebruikte producten zijn: sulfiet (bisulfiet), hydrochinon, ascorbinezuur, hydroxylamine en carbohydrazide. In het verleden werd ook hydrazine voor dit doeleinde toegepast. Soms wordt aan het product ook nog een katalysator toegevoegd om de reactie te versnellen. Indien een eigenaar van een ketelhuis geen fysische ontgassing toepast is het benodigde doseerniveau zuurstofbinder aanzienlijk hoger. Dit is milieutechnisch minder gewenst.

De chemische eigenschappen van de verschillende zuurstofbinders verschillen sterk. De keuze voor een bepaalde zuurstofbinder wordt in het algemeen bepaald door de temperatuur, de druk in de stoomketel, wel / niet vluchtig in verband bescherming condensaatnet en de kostprijs van de component. In het algemeen kan worden gesteld dat in lagedruk en middendruk stoomketels meestal sulfiet wordt toegepast (soms ook ascorbinezuur), terwijl de overige producten vooral worden toegepast in hogedruk stoomketels.

Voor de lozing van zuurstofbinders in het afvalwater is vooral van belang of het product reeds is uitgereageerd en dus niet meer een zuurstofbindende werking heeft. Het controleren van het juiste doseerniveau van het product in het ketel- en / of ketelvoedingswater is van groot belang.

3.3. Kalkstabilisatoren

Door de hoge temperatuur en druk in een stoomketel kunnen hardheidszouten gemakkelijk neerslaan in een stoomketel. Hardheidszouten die neergeslagen zijn zorgen o.a. voor een aanzienlijk rendementsverlies op het gebied van energie. Hardheid in de stoomketel moet ten alle tijden worden voorkomen. Het suppletiewater van een stoomketel wordt om deze reden in het algemeen volledig onthard. Dit kan geschieden door middel van een ontharder (ionenuitwisselingsproces) waarbij enkel calcium en magnesiumionen worden verwijderd, door middel van een demi-installatie (ionenuitwisselingsproces waarbij alle ionen worden verwijderd) of door een membraantechniek (reversed osmose). Om de laatste sporen hardheid in het ketelvoedingswater of hardheid als gevolg van een calamiteit van de voorbehandeling niet te laten neerslaan worden in de meeste stoomketels hardheidstabilisatoren toegevoegd. Deze producten werken op verschillende wijzen, o.a. door oplosbare complexen te vormen of door het tegengaan van de aangroei van kristallen.

Bekende voorbeelden van kalkstabilisatoren zijn fosfaatproducten, fosfonaatproducten alsmede zogenaamde "all-polymer"-behandelingen. In het hoofdstuk koelwaterbehandeling zijn deze grondstoffen ook al toegelicht. Het doseerniveau is sterk afhankelijk van de kwaliteit van het ketelvoedingswater, temperatuur en druk in de stoomketel en het type stoomketel. Soms wordt aan het product ook nog een antischuimmiddel toegevoegd om de schuimvorming in de ketel tegen te gaan.

3.4. Condensaatbehandeling

Stoom / condensaatssystemen kunnen aanzienlijke problemen hebben met zuurcorrosie. Het aanwezige koolstofdioxide in de ketel verdwijnt in de stoomfase en vormt bij condensatie koolzuur. Door het zuivere karakter van stoom kan de pH van het condensaat hierdoor snel dalen. Met als gevolg het optreden van zuurcorrosie.

Om dit verschijnsel tegen te gaan worden er aan de stoom stoffen toegevoegd die zowel vluchtig zijn als een pH-verhogend effect hebben. In de praktijk gebruikt met hiervoor voornamelijk zogenaamde neutraliserende amines. Deze amines zijn redelijk vluchtig en geven een pH verhoging als ze mee condenseren. De toegepaste producten zijn vaak mengsels van twee of meer verschillende amines, die elk hun eigen specifieke eigenschappen hebben (qua neutraliserende karakter als qua vluchtigheid). Door een mengsel toe te passen kunnen ook uitgebreide stoom / condensaatssystemen worden beschermd. In een enkel geval wordt in plaats van neutraliserende amines ook wel ammoniak gebruikt. Ammoniak heeft een soortgelijke functie, maar is erg vluchtig en kan slechts een beperkt deel van het condensaatnet beschermen. Ammoniak wordt vanwege regelgeving soms in de melkindustrie toegepast.

Naast het gebruik van neutraliserende amines worden ook in sommige situaties filmvormende amines toegepast. Dit zijn producten die een vettig laagje achterlaten op de leidingen van het stoom / condensaatnet. Ook hier betreft het meestal een mengsel van verschillende amines. Hierdoor worden de wanden beschermd tegen zuurcorrosie en zuurstofcorrosie. Het doseren van deze producten is wat moeilijker dan bij neutraliserende amines. Voordeel van filmvormende amines is de werking bij perioden van stilstand daar waar neutraliserende amines niet meer werken.

In sommige zeer corrosieve situaties worden zowel neutraliserende als filmvormende amines toegepast.

Naast bovenstaande twee typen condensaatbehandelingen bestaat er ook nog de groep van de zogenaamde "All organic non amine" producten. Deze producten zijn volledig op organische basis.

3.5. Overzichtstabel

Behandelingsprogramma	Bijdrage in gram/ton ketelwater spui aan								
	pH	P	N	S	Cl	Co	Mo	CZV	TOC
Zuurstofbinders op basis van:									
• Sulfit (bisulfit)	9,5 -12,5	n.v.t.	n.v.t.	8 - 40	n.v.t.	<2	n.v.t.	3,5-15	n.v.t.
• Hydrochinon	9,5 -12,5	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	< 5	< 2
• Ascorbinezuur	9,0 -12,5	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	20-40	8,5-15
• Hydroxylamine*	9,0 -12,5	n.v.t.	<1	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.b.	n.b.
• Carbohydrazide	9,0 -12,5	n.v.t.	<1	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	< 5	< 2
Kalkstabilisatoren op basis van:									
• Fosfaten/Polyacrylaten	9,5 -12,5	1,5 - 30	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	< 10	< 5
• Organische fosfaatverbindingen	9,5 -12,5	1,5 – 5	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	< 10	< 5
• All Polymer	9,5 -12,5	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	< 300	< 100
Condensaatbehandelingen op basis van:									
• Neutraliserende amines*	7,5 - 9,5	n.v.t.	< 10	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	< 15	< 5
• Filmerende amines*	6,0 - 9,0	n.v.t.	< 2	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	< 5	< 3
• All Organic Non amine	5.5 - 9,0	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.b.	n.b.
* Stoomvluchtig zodat het product eindigt in de stoom.									