

Anwendung innovativer deutscher Wassertechnologien MOL®Clean-Verfahren und MOL®LIK-Verfahren in Russland

Spezifika des russischen Marktes

Russland ist reich an Rohstoffen sowie Energieträgern und interessiert an nützlichen Technologien zur immer effektiveren Erschließung dieser Reichtümer. Nützliche Technologien bedeutet, dass es sich um Technologien handeln muss, die unter unterschiedlichsten klimatischen Bedingungen mit möglichst geringem Transportaufwand und Reiseaufwand und unter Beachtung der russischen Mentalität einfach und sicher funktionieren.

Sofern Technologien diese Anforderungen erfüllen, sind sie in Russland willkommen und selbst aktuelle Erschwernisse, wie

- Aus- und Einfuhrbeschränkungen
- Währungsturbulenzen
- Vertrauensschwund

verhindern die Einführung und Nutzung dieser Technologien nicht.

Die Nutzung von Energieträgern ist ohne Kühlwasser nicht denkbar. Diesem Zusammenhang wird auch durch die russische Gesetzgebung Rechnung getragen, die durchaus mit den meisten europäischen Normen vergleichbar ist. Hinzu kommt die Tatsache, dass die maßgeblichen russischen Spezialisten durchaus verstehen, dass die bisher praktizierten konventionellen Technologien zur Wasserentkeimung unter Benutzung von Chlor und analogen Produkten unter russischen Verhältnissen an Grenzen gestoßen sind, die neue Behandlungskonzepte erfordern.

Das MOL®Clean-Verfahren in Kühlkreisläufen (KKL)

Das sogenannte MOL®Clean-Verfahren wird in Russland als komplexe Entkeimungstechnologie seit 2008 genutzt. Wir verstehen darunter eine katalytische Wasserentkeimung mit Hilfe von Wasserstoffperoxid an Mineral-Metall-Drähten.

Wasserstoffperoxid wird hierbei als biozide Komponente eingesetzt. Es entfaltet seine Wirkung sehr selektiv an der Oberfläche des Mineral-Metall-Katalysators. Dort wird es aktiviert und in die gewünschte Reaktionsrichtung dirigiert. Die Unterschiede zum Einsatz des nicht katalysierten Wasserstoffperoxids sind qualitativer Art.

Die Mineral-Metall-Drähte werden als strukturierte Drahtgestrick-Packung vorzugsweise in Gitterboxen aus Kunststoff (Maße ca. 1 x 1 x 0,8 m; Masse: ca. 100 bis 150 kg) an eine schwach durchströmte Stelle im Kühlkreislauf platziert (Kühlturm- und Pumpenvorlage, etc.). Das Wasserstoffperoxid wird als 30 %ige Lösung in Intervallen von beispielsweise ein- bis zweimal pro Woche direkt auf den Katalysator dosiert, wobei die zugesetzte Menge zwischen 10 bis 50 kg liegt.

Danach laufen folgende Prozesse ab.

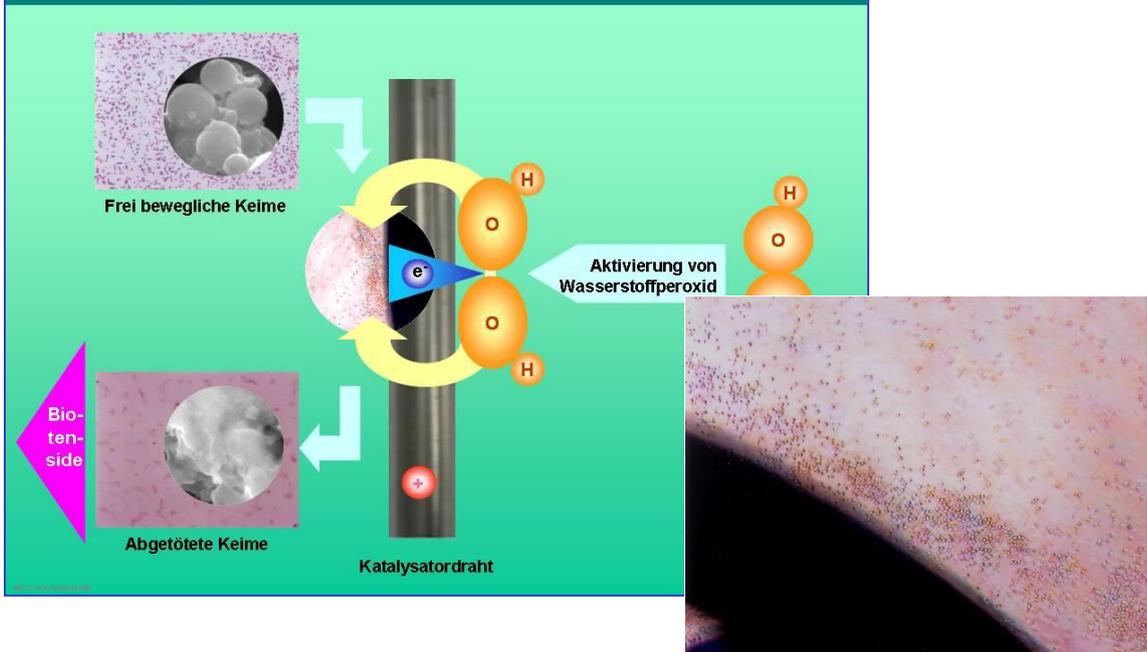
Prinzipschema MOL[®]CLEAN-Verfahren

Abb. 1 + 2: Mechanismus des MOL®Clean-Verfahrens

Das Wasserstoffperoxid wird an der nach außen zeigenden Mineraloberfläche adsorbiert. Durch Aufnahme eines Elektrons aus der innen liegenden Metallschicht erfolgt die Aktivierung des Wasserstoffperoxids. Aufgrund der Elektronenabgabe wird die Mineral-Metalstruktur elektrisch positiv geladen. Das Potenzial beträgt ca. 300 – 500 mV. Dadurch werden negativ geladene Mikroorganismen in den Bereich des aktivierten Wasserstoffperoxids dirigiert und selektiv oxidiert.

Das Ergebnis ist die völlige Destrukturierung von Mikroorganismen und die Oxidation von Phospholipiden der Zellmembranen zu Substanzen, die aufgrund ihrer Wirkung als „Biotenside“ bezeichnet werden. Diese Biotenside sind in der Lage, Biofilme abzulösen und deren weitere Bildung zu unterbinden. Dies ist ein entscheidender Beitrag zur Senkung der Populationskapazität.

Der erste Kühlkreislauf, der seit 2008 in Russland mit dieser Technologie betrieben wird, befindet sich in Kazan (mittleres Wolgagebiet, ca. 800 km südöstlich von Moskau) und zwar im Chemiewerk OAO Kazanorgsyntez.

Das Kühlwasservolumen beträgt von 7 500 m³ und der Volumenstrom 8 000 m³/h.



Abb. 2: Kühlturm Kazanorgsyntez



Abb. 3: Eingebaute Katalysatoren Typ MOL®GB 5000 in Kühlturmtasse

Die Ergebnisse hinsichtlich Entkeimung entsprachen den Erwartungen. OAO Kazanorgsyntez setzt zur Korrosionsbehandlung Polyphosphat ein. Auch nach mehr als 7 Jahren Einsatz funktionieren die installierten Mineral-Metall-Drahtgestricke noch immer zur vollsten Zufriedenheit.

Es folgten Einsatzfälle in Kombination mit unterschiedlichsten Korrosioninhibitoren bzw. Härtestabilisatoren, und zwar zunächst auf Basis von ATMP und Polyacrylaten. Interessant war, dass unter diesen Bedingungen das ATMP nicht oxidiert wurde und seine volle Wirkung in Bezug auf Härtestabilisierung und Korrosionsinhibierung entfalten konnte. Das war Neuland in Bezug auf Effektivität und Wirtschaftlichkeit, wie Abb. 6 verdeutlicht.

Die Vorteile der MOL®Clean-Technologie waren somit: Deutlich geringerer Biozideinsatz und damit deutlich geringere Transportkosten sowie Kombination mit unterschiedlichsten Härtestabilisatoren/Korrosionsinhibitoren und damit Festhalten an gewohnten Lieferantenbeziehungen.

Auf der Suche nach Alternativen zum Hypochlorit rüsteten bisher 8 petrochemischen Betriebe AUF DIESE Technologie um unter Nutzung der bisherigen Zusammenarbeit mit den Marktführern wie General Electric und Nalco auf dem Gebiet der Härtestabilisierung/Korrosionsinhibierung. Auch die Kombination mit weiteren Produkten zur Härtestabilisierung/Korrosionsinhibierung (z.B. von Jurby) bewährte sich.

Begünstigend war dabei, dass sich die MOL®Clean-Technologie nicht auf das Abtöten von planktonischen Mikroorganismen beschränkt sondern zielgerichtet an der Ablösung von Biofilmen ansetzt. Dies erwies sich für die seit Jahrzehnten genutzten Kühlkreisläufe mit teilweise gigantischen Ölabscheidern als außerordentlich geeignet.

Trotz der permanent vorhandenen Nahrungsgrundlage für Mikroorganismen, speziell in den Ölabscheidern, hatte man Keimzahlen und Biofilme schnell und dauerhaft im Griff.



Abb. 4: Ölabscheider im KKL „BOV-7“ in Perm



Abb. 5: Montage zylindrischer Katalysatorgehäuse
Am KKL „Tit. 526“ in Perm

Besonders im Sommer stellen diese Ölabscheider eine Herausforderung für jedes konventionelle Biozid dar. Die enormen Zehrungen für beispielsweise Hypochlorit und ähnliche Produkte in den Ölabscheidern führen dazu, dass die biozide Wirkung fast vollständig ausbleibt und es zu starkem mikrobiologischen Wachstum kommt.

Mit der MOL®Clean-Technologie blieben – aufgrund der Biofilmeliminierung - diese **saisonalen mikrobiologischen Schwankungen** im System aus, was sich auch in einer verbesserten Wirkung der Härtestabilisatoren und Korrosionsinhibitoren zeigte.

Wichtig dabei ist lediglich die wirksame Vermeidung von Belägen und Ablagerungen (Kalk, Schlamm) als möglicher Schutzraum für Mikrobiologie.

Insbesondere bei stark organisch belasteten Systemen zeigten sich die Vorteile dieser MOL®Clean-Technologie.

Aufgrund des Fehlens von Biofilmen konnte die Mikrobiologie das erhöhte Nährstoffangebot nicht mehr in Wachstum umsetzen. Die folgenden Grafiken aus Raffinerien in Perm und Moskau demonstrieren das sehr eindrucksvoll.

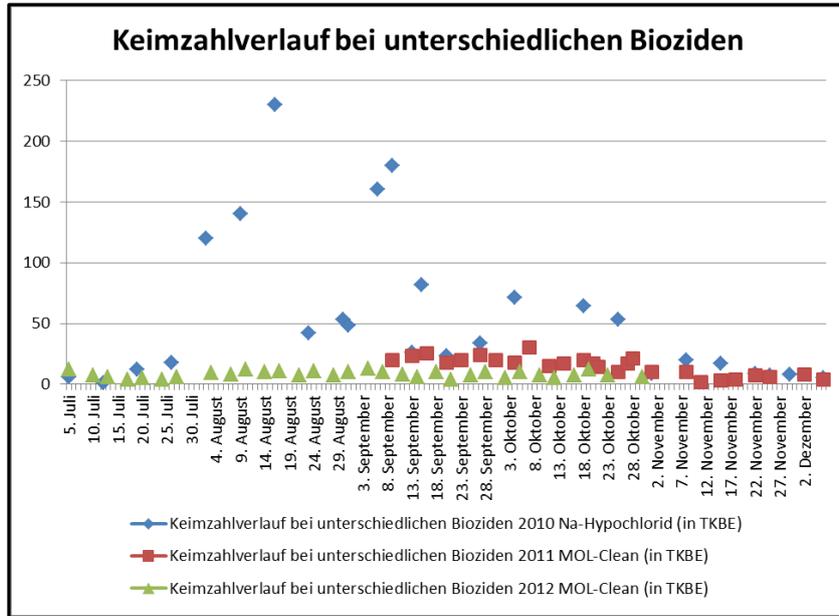


Abb. 6: Vergleich der Keimzahlen in der Sommer-Herbst-Periode der Jahre 2010 (Na-Hypochlorit), 2011 und 2012 (MOL®Clean) am Beispiel des KKL BOV-7 in Perm

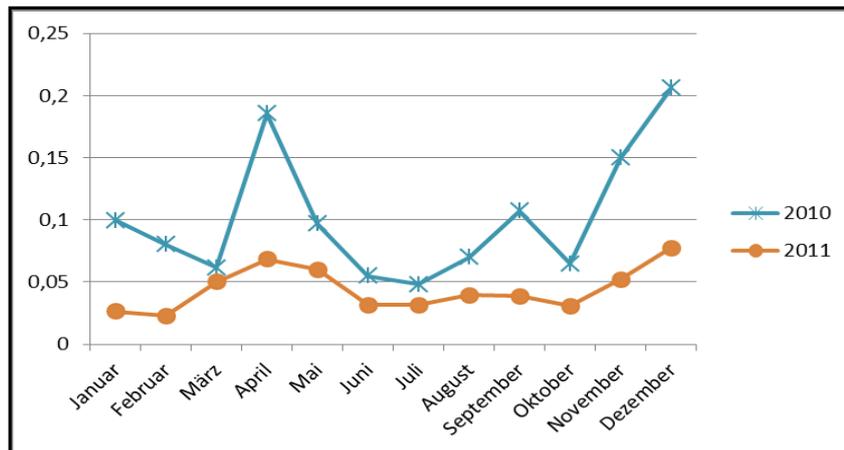


Abb. 7: Korrosionswerte (mm/a) im KKL „BOV-7“ – 2010: Inhibitor mit Na-Hypochlorit
2011: Inhibitor mit MOL®Clean-Technologie

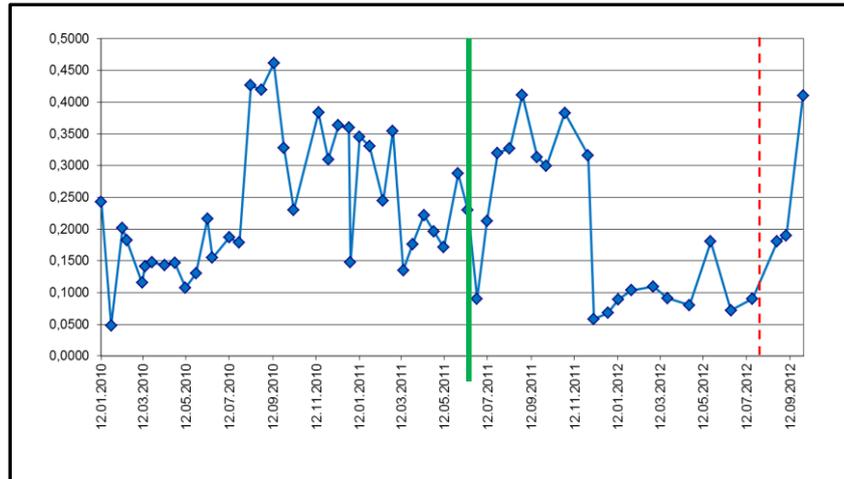


Abb. 8: Korrosionswerte (mm/a) im KKL „BOV-5/2“ einer Moskauer Raffinerie; Vergleich Inhibitoren/Na-Hypochlorit; im eingegrenzten Bereich - Inhibitoren/MOL®Clean

Die Vermeidung der oben genannten saisonalen Schwankungen erfolgt durch eine zielgenaue Anpassung der Dosierung des Wasserstoffperoxids.

Im Rahmen der Inbetriebnahme wird innerhalb von 4 – 8 Wochen eine optimale Dosierung des Biozids erarbeitet. 1 Tag vor jeder Dosierung erfolgt eine Analyse der Keimzahl. Bei einer Überschreitung der geforderten Normgröße von 10^4 KBE wird die Dosierung erhöht, bei Unterschreitung von 10^3 KBE wird entsprechend weniger dosiert oder die planmäßige Dosierung ausgelassen.

Das heißt, der einzige Parameter zur Steuerung des Prozesses ist die Keimzahl. Wir sichern damit die volle Funktionalität als auch die Ökonomie der Prozesse. Der Einsatz des Biozids wird systemspezifisch optimiert und im Gegensatz zu Bioziden auf Chlor/Hypochlorid-Basis wird nicht überdosiert.

Mit der Anwendung der geschilderten Verfahrensweise garantieren wir dem Kunden unter allen regulären Bedingungen die Einhaltung der geforderten Keimzahlen und durch die wirksame Bekämpfung der Biofilme eine verbesserte Wirkung von Korrosioninhibitoren und in den meisten Fällen die Senkung des Verbrauchs dieser Inhibitoren.

Im Rahmen der Arbeiten in der Moskauer Raffinerie im Sommer 2012 wurden wir erstmals mit realen Überprüfungen der russischen staatlichen Organe hinsichtlich Legionellen konfrontiert.

Die entsprechende gesetzliche Grundlage existiert seit dem 05.05.2010 und wird zwar langsam aber stetig zur Anwendung gebracht. Noch fehlen ausreichende analytische Möglichkeiten. Aber es ist eine Frage der Zeit, dass beispielsweise im Stadtgebiet stehende Kühltürme durch die wesentlichen Entscheider als die Gefahr erkannt werden, die sie nun mal darstellen.

Mit dem MOL®Clean-Verfahren wurde auch auf diesem Teilsegment die nötige Sicherheit gewährleistet, wobei auch hier wichtig ist, dass Ablagerungen und Sedimente vermieden werden.

Kühlkreisläufe in der Mineraldüngerindustrie zeigen einige Besonderheiten, die auch dann zutreffen, wenn in der Düngerperiode Zusatzwasser aus dem Einzugsbereich landwirtschaftlich genutzter Flächen zum Einsatz kommt.

Dies betrifft explizit Systeme mit regelmäßigen oder sporadischen Einleitungen von Ammonium-Ionen bzw. Ammoniak in das Kühlwasser. Die damit verbundene überproportionale Entwicklung von nitrifizierenden Bakterien im Biofilm führt zu teilweise gravierenden pH-Änderungen und damit zu einer verstärkten Korrosion.

Ohne Biofilm ist diese Situation längere Zeit beherrschbar.

Die gezielte Entfernung von Biofilmen als einen der entscheidenden Faktoren zur Beeinflussung der Populationskapazität ist ein Grund dafür, dass Biozidverbräuche (Wasserstoffperoxidlösung) von nur 3 – 10% gegenüber einem Verbrauch an Hypochlorit-Lösung deutlich vermindert werden können. Die Reduzierung bzw. Eliminierung der Biofilme führt dazu, dass die Zunahme von Mikroorganismen selbst bei erhöhter Wachstumsgeschwindigkeit sehr schnell an die Grenzen der Populationskapazität stößt. Mit der Wegnahme der Biofilme wird der Mikrobiologie die Möglichkeit für die nicht limitierte Vermehrung genommen. Dieses limitierte Nachwachsen an Bakterien ist der entscheidende Grund der niedrigen Biozidverbräuche.

Darüber hinaus wird ein Teil der toten Biomasse, die Basis für Kannibalismus und damit Nahrungsgrundlage anderer Mikroorganismen sein können, an den Mineral-Metall-Strukturen zu wertvollen Biotensiden oxidiert und damit dem mikrobiologischen Nahrungskreislauf entzogen.

MOL-Technologie im Schwimmbadbereich

Russland – Sauna – Schwimmbecken...Das bildet eine Einheit.

So ließ es sich nicht vermeiden, dass die MOL-Technologien auch in russischen Privatbädern zum Einsatz kamen, insbesondere bei den für die Kühlkreisläufe verantwortlichen Personen.

Anbei einige Eindrücke zu diesem Kapitel.



Abb. 9: Schwimmbad „Lebjazhe“ in Kazan seit 2008 mit MOL®Clean

Weitere Einsatzfälle mit der biozidfreien MOL®LIK-Technologie überraschten die russischen Partner gewaltig. Unter MOL®LIK-Technologie verstehen wir eine chemikalienfreies und biozidfreies Verfahren auf Basis der Licht induzierten Katalyse, welches mit geringen Beleuchtungsleistungen (ca. 2 bis 3 W) ebenfalls in der Lage ist, Biotenside aus bakteriologischen Strukturen zu erzeugen.

Eine Entkeimung findet bei diesem Prozess nicht statt. Aber allein die Tatsache, dass Biotenside das System ständig frei halten von Biofilmen, reicht aus, um in niedrig belasteten Schwimmbädern hygienisch einwandfreie Bedingungen – auch in Bezug auf Legionella - aufrecht zu erhalten. Zusätzlich ist hier, im Gegensatz zum MOL®Clean-Verfahren ein kombinierter Einsatz von Chlor und anderen Bioziden möglich. In Deutschland wird diese Kombination in öffentlichen Schwimmbädern und Therapiebecken genutzt.



Abb. 10: Privates Hallenbad, Kazan, seit 2012



Abb. 11: Privater Saunapool, Moskau, seit 2009

Vermeidung von Legionella in raumlufttechnischen Anlagen (LTA)

Raumlufttechnische Anlagen und die Gefahr von Legionella sind auch Gegenstand der russischen Gesetzgebung durch das bereits erwähnte Gesetz zur Bekämpfung der Legionella, das auch die Behandlung von Befeuchterwasser in klimatechnischen Anlage vorsieht.

Zwei überaus prestigeträchtige Einrichtungen in Moskau - das Tschaikowskij-Konservatorium und die Tretjakovgalerie - nutzen diese Technologien zur sicheren Vermeidung von Legionella.



Abb. 12: Außenansicht Tschaikowskij-Konservatorium, Moskau



Abb. 13: Konzertsaal Tschaikowskij-Konservatorium

Antifouling und Filtertechnik, am Beispiel von RO-Anlagen

Wesentliches Kriterium für den Erfolg der MOL-Technologien im Bereich der RO-Anlagen ist die Erzeugung von Biotensiden. Diese tragen nicht nur dazu bei, dass man die Entwicklung der schnell Membran verblockenden Biofilme hemmt. Hier ist vor allem der Fakt von Bedeutung, dass Biotenside die Benetzungsfähigkeit von Oberflächen verbessern und damit die Permeabilität der Membranen erhöht wird. So konnten wir bei einer Anlage in Perm beobachten, dass

- Die Zeiträume zwischen Membranrückspülungen mindestens um den Faktor 2 erhöht wurden
- Die Produktivität in einem Filterzyklus um mehr als das Doppelte anstieg und
- Die Druckdifferenz an Kerzenfiltern und RO-Membranen stark reduziert wurden

Sehr anschaulich geht dies aus der Grafik der Druckdifferenz an 2 Kerzenfiltereinheiten hervor. Diese wurden parallel mit dem gleichen Rohwasser beschickt. Wobei ein Filtergehäuse (siehe Abb. 13) mit auf Metallstäben aufgewickeltem Mineral-Metall-Drahtgestrick in Strumpfform bestückt und in einem Intervall von 3 Stunden mit je 400 ml Wasserstoffperoxid beschickt wurde.

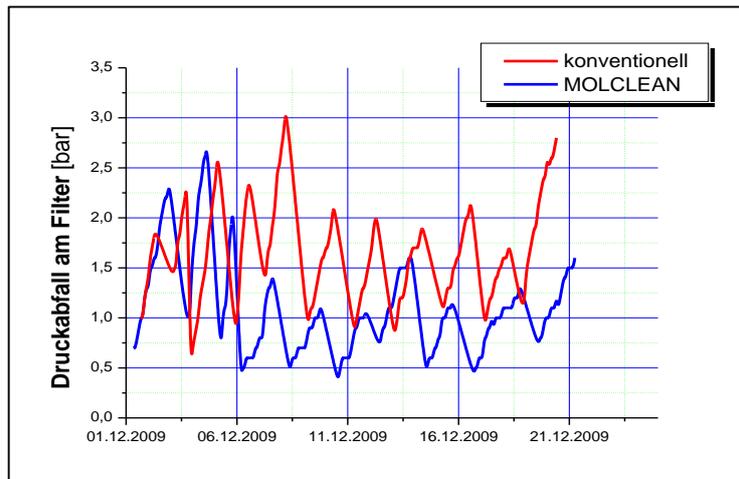


Abb. 14: Druckabfall an Kerzenfiltern vor der RO-Anlage mit und ohne MOL®Clean



Abb. 15: Bestückung des Filtergehäuses mit Mineral-Metall-Drahtgestrick in Strumpfform

Die Anwendung erfolgte hierbei im Durchlauf mit einem Volumenstrom von ca. 125 m³/h.

MOL-Technologie im Durchlauf mit großen Volumenströmen

Die Reinigung von Trinkwassernetzen, besonders im Bereich der Warmwasserversorgung hat in Russland noch weit höhere Prioritäten als in Deutschland. Dies hängt in erster Linie mit der Tatsache zusammen, dass der Anteil an zentralen Warmwasserversorgungssystemen außerordentlich hoch ist. Mikroflora, die sich in diesen Systemen gebildet hat, lässt sich nur mit sehr hohem Aufwand beseitigen. Beispielsweise werden solche Systeme durch sulfatreduzierende Bakterien (SRB) teilweise in solchen Maße verunreinigt, dass das Wasser einen starken Geruch von Schwefelwasserstoff und/oder Merkaptanen annehmen kann.

Ein aktuelles Projekt zur Beseitigung von SRB aus Trinkwassersystemen befindet sich in der Stadt Kirovsk in Murmanger Gebiet.

Kirovsk, nördlich des Polarkreises gelegen, ist kalt und als Stadt dann zu genießen, wenn man Luxus verabscheut. Die Umgebung beeindruckt durch ihre natürliche Schönheit.

Das folgende Bild ist 1.00 Uhr nachts am 21.05.2014 aufgenommen worden. Achten Sie bitte besonders auf den sonne-beschienenen Streifen an der Oberkante der Berge.



Abb. 16: Kirovsk, nördlich des Polarkreises, 1.00 Uhr nachts

Das zentrale Wasserversorgungssystem, welches 3 Städte bzw. Siedlungen versorgt, hat Trassenlängen zwischen den Städten von ca. 15 km und ist damit vergleichbar mit langen Versorgungsleitungen in Kraftwerken, Raffinerien und Chemiewerken.

Die Rohwasserentnahme erfolgt aus natürlichen Seen, die alle mit Sulfatreduzierern besiedelt sind. Deren geruchsträchtiges Wirken entwickelt sich jedoch nicht im Kaltwasser, sondern ausschließlich im Warmwasser. Man kann sagen, mit dem Erwärmen des Wassers auf über 90°C beginnen sich anaerobe SRB unbeschwert zu vermehren und H₂S in spürbarem bzw. riechbarem Maße zu produzieren. Seitens der Bevölkerung gibt es in der warmen Jahreszeit bis zu 400 Anrufe täglich wegen unerträglicher Geruchsbelästigung aus der Warmwasserleitung.

Durch Analysen konnte der Fakt des Vorhandenseins von Sulfatreduzierern bewiesen werden und es wurde die Durchführung eines Pilotprojektes vereinbart, welches mittels der unten abgebildeten Apparatur realisiert wurde.



Abb. 17: Pilotanlage zur Eliminierung von sulfatreduzierenden Bakterien in Warmwasserversorgungssystemen

Zum Einsatz kam ein kombinierter Reaktor, der sowohl mit Mineral-Metall-Drahtgestrick (MOL®Clean) als auch mit Mineral-Metall-Folien (MOL®LIK) bestückt war.

Das Behandlungskonzept wurde in der Weise erarbeitet, dass das Wasserversorgungssystem in der Zeit der Sommerreparaturen mit MOL®Clean durchgespült wird (analog Anti-*Legionella*-Spülung) und in der Zeit der Wasserabnahme durch die Bevölkerung ausschließlich der Reinigungsmechanismus des MOL®LIK-Systems genutzt wird.

Die Erprobung erwies sich als erfolgreich:

- Biofilme wurde im Pilotkreislauf abgelöst;
- Sulfatreduzierer wurden auf „nicht nachweisbar“ reduziert;

Das seit kurzer Zeit vorliegende Zertifikat eines unserer russischen Vertreter für den Einsatz der MOL®LIK-Technologie im Trinkwasser gestattete uns, das Verfahren ab Juni 2015 in Kirovsk in Betrieb zu nehmen. Für ein System mit einem Durchfluss von ca. 200 m³/h setzen wir einen kombinierten Katalysator folgender Bauart ein.

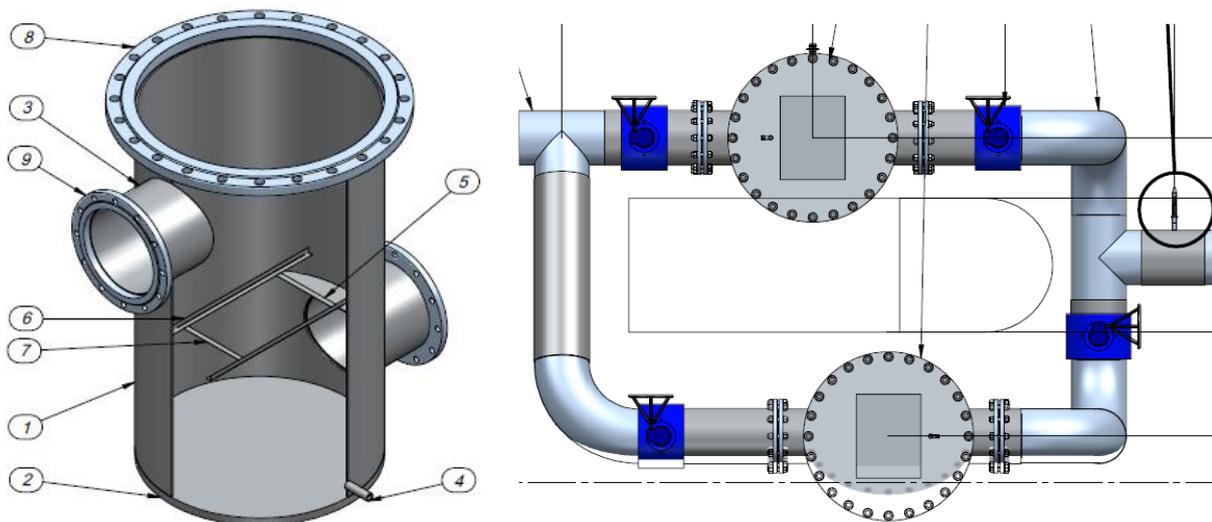


Abb. 18: Gehäuse und Rohreinbindung für kombiniertes Entkeimungs- und Reinigungsverfahren

Das Gehäuse wird im unteren Totraum mit einer Mineral-Metall-Drahtgestrickpackung (MOL®Clean) für einen Durchlauf von bis zu 1 000 m³/h bestückt. Die Dosierung des Wasserstoffperoxids erfolgt ca. mittig der Packung.

Die Mineral-Metall-Folien (MOL®LIK) für einen Durchfluss von ca. 200 m³/h werden oberhalb des Einflusses installiert. Die Strömung im Gehäuse beträgt im Mittel 0,05 - 0,1 m/sec.

Parallel dazu wird noch ein zweites Reaktorgehäuse ausschließlich mit Mineral-Metall-Folien installiert. Dies erhöht

- a) Die technologische Sicherheit im Falle eines technischen Defektes an einem Reaktor und
- b) Die Effektivität des Gesamtsystems bei der Systemreinigung

Eine ähnliche Aufgabenstellung gibt es hinsichtlich der Beseitigung von eisenoxydierenden Bakterien in einem anderen städtischen Warmwassersystem. Die Erprobung dazu hat am Freitag, den 03.04. in der Stadt Almetevsk in der Republik Tatarstan begonnen.

In unmittelbarer Vorbereitung befinden sich weitere Arbeiten an Pufferbehältern in Trinkwassersystemen. Diese werden derzeit in Abhängigkeit vom Grad der Verschmutzung regelmäßig entleert, mit Hochdruckreinigern bearbeitet, anschließend mit Hypochloritlösungen behandelt, gespült und wieder aufgefüllt.

Mit einem einfachen Vorversuch konnte der Vorteil der MOL®LIK-Technologie aufgezeigt werden.



Abb. 19: Moskauer Trinkwasser nach 4 Monaten mit und ohne MOL[®]LIK-Katalysatoren

Neben dem Einsatz im Trinkwasserbereich werden auch Einsätze im Abwasserbereich vorbereitet. Der Einsatz in der Kühlwasserbehandlung im Durchlauf erscheint ausgehend von diesen Erfahrungen möglich.

Ausblick

Innovative Technologien, auch im Bereich Entkeimungs- und Reinigungstechnologien, sind am russischen Markt willkommen und unverzichtbar. Es existiert eine große Offenheit gegenüber neuen Entwicklungen. Deutsche Produkte und Spezialisten haben nach wie vor ein hervorragendes Image.

Tendenzen zur Abkehr von chlorbasierten oxidativen Bioziden sind zunehmend zu spüren.

Eine moderne Gesetzgebung hinsichtlich hygienischer Fragen (Legionellabekämpfung etc.) wird modernen Entwicklungen wie den geschilderten MOL[®]Clean- und MOL[®]LIK-Technologien auf absehbare Zeit eine gute Zukunft an diesem Markt sichern.

Bei Ausnutzung von zum Teil einfacheren Zulassungsverfahren für Trinkwasserprozesse ist es sogar möglich, für diese Anwendungen einen gewissen Vorsprung gegenüber Entwicklungen am deutschen Markt zu erzielen.