

Katalytische Reduktion von Sauerstoff in Kesselspeise- und Kreislaufwasser zur Korrosionsprävention

Dr. rer. nat. Konrad Matt

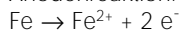
Anforderungen an Kesselspeise- und Kreislaufwasser

Mit der Verbesserung der Methoden zur Verminderung von Ablagerungen in Kesselanlagen, insbesondere der Einführung phosphatbasierter Stabilisatoren in den dreißiger Jahren, traten durch den Wegfall der früher üblichen „Schutzschichten“, die vornehmlich aus Niederschlägen von Sulfaten und Carbonaten der Erdalkalien Calcium und Magnesium bestanden, verstärkt Probleme durch Korrosion insbesondere an den thermisch höher belasteten Anlagenteilen auf. Diese sind hauptsächlich auf Reaktionen der meist nur noch durch dünne Oxidschichten geschützten metallischen Wandungen mit Wasser und/oder Dampf und deren Inhaltsstoffe zurückzuführen.

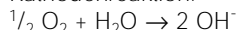
Speziell im Rohwasser gelöster Sauerstoff stellt wegen seiner korrosiven Wirkung, die sich schon bei sehr niedrigen Konzentrationen in Lochfraß und Muldenkorrosion äußert, einen höchst unerwünschten Begleitstoff dar.

Der Angriff des Sauerstoffs ist ein elektrochemischer Prozess, der durch folgende Gleichungen beschrieben werden kann:

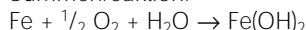
Anodenreaktion:



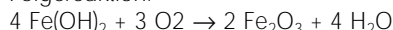
Kathodenreaktion:



Summenreaktion:



Folgereaktion:



Neben dem Materialverlust durch Korrosion, der zu einer raschen Zerstörung der Anlagenkomponenten führt, können im System Ablagerungen von ausgewaschenem Eisenoxid auftreten, die den Wärmeübergang behindern.

Die VdTÜV-Merkblätter 1453 [1] und 1466 [2] nennen daher auch für Speisewasser von Kesseln mit Betriebsüberdrücken von 1 bis 68 bar und für Kreislaufwasser in Industrie- und Fernwärmenetzen einen Grenzwert von 0,02 mg/l (20 ppb) [1,2], das ist etwa 1/500 der in reinem Rohwasser üblicherweise anzutreffenden maximalen Sauerstoffkonzentration. Für Kreislaufwasser gelten bei salzreicher Fahrweise leitfähigkeitsabhängig Grenzwerte von 0,05-0,1 mg/l (50-100 ppb) [2].

In den USA gelten erheblich niedrigere Grenzwerte von 7 ppb (ASME, TAPPI) bzw. 5 ppb für fossil beheizte Kraftwerke (EPRI), verbunden mit der Empfehlung, den O₂-Gehalt möglichst nahe 0 ppb zu halten [3].

Klassische Entgasungsmethoden

Als klassische Entgasungsmethoden sind zunächst die physikalischen Methoden zu nennen, und zwar:

- die thermische Entgasung und
- die Vakuumentgasung.

Beide Methoden erfreuen sich heute großer Beliebtheit und können als technisch ausgereift angesehen werden.

Bei der thermischen Entgasung macht man sich die Verringerung der Löslichkeit von Gasen in Wasser bei steigender Temperatur zunutze. Thermische Entgaser arbeiten bei Temperaturen >373,16 K und erhöhtem Druck. In der Praxis benutzt man einen Teil des erzeugten Dampfes (ca. 0,5-2%) zur Aufheizung des Rohwassers und als Strippmedium für gelösten Sauerstoff. Das zufließende Rohwasser wird über Düsen in eine Dampfatmosphäre eingesprüht und dabei aufgeheizt. Gelöste Gase diffundieren aufgrund des Partialdruckgefälles in den Dampfraum. Der sauerstoffangereicherte Strippdampf wird in die Atmosphäre abgeleitet. Mit gut arbeitenden thermischen Entgasern werden Sauerstoffkonzentrationen von minimal 7 bis 20 ppb erreicht [3, 4].

Vakuumentgaser basieren auf der Verringerung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten bei Druckerniedrigung gemäß dem Henry'schen Gesetz:

$$c_{sT} = H_T \cdot p \text{ mit:}$$

c_{sT} : Sättigungskonzentration des Gases bei Temperatur T [mg/l]

H_T : Henry-Konstante des Gases in Wasser bei Temperatur T [mg/(l · bar)]

p : Partialdruck des Gases über der Lösung [bar]

	Zulässiger Betriebsüberdruck [bar]	
	≤1	>1 ≤68
1. salzfreies Speisewasser	zulässiger Sauerstoffgehalt [mg/l]	
1.1. Umlauf- und Großraumwasserkessel *)	<0,1	
1.2. Durchlaufkessel und Einspritzwasser *)	kein Richtwert	
1.3. Kreislaufwasser direkt od. indirekt beheizter Systeme **)	<0,05 – 0,10	
1.4. Kreislaufwasser von Heizungsanlagen mit Mischkondensation **)	<0,02	
2. salzhaltiges Speisewasser		
2.1. Umlaufkessel (Wasserrohr- und Großraumkessel	<0,1	<0,02
1.3. Kreislaufwasser direkt od. indirekt beheizter Systeme ***)	<0,02	
1.4. Kreislaufwasser von Heizungsanlagen mit Mischkondensation ***)	<0,02	

*) alkalische Fahrweise

**) Leitfähigkeit <100 µS/cm

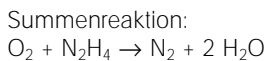
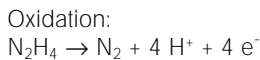
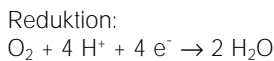
***) Leitfähigkeit 100 – 1500 µS/cm

Tabelle 1: Grenzwerte für O₂ in Speisewasser in mg/l

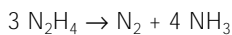
In der Praxis wird das Rohwasser bei Temperaturen < 373,16 K in evakuierte Behälter oder Kolonnen eingesprüht und das austretende Gas zusammen mit Wasserdampf über Vakuumpumpen abgesaugt. Mit Vakuumentgasung können in einstufigem Betrieb O₂-Konzentrationen von ca. 330-660 ppb [3], bei dreistufigem Betrieb minimal 15-20 ppb erreicht werden [5].

Den physikalischen Methoden gemeinsam ist ein hoher technologischer und energetischer Aufwand, insbesondere, wenn die eingangs genannten Grenzwerte zuverlässig und dauerhaft unterschritten werden sollen.

Üblicherweise wird daher eine chemische Entgasung nachgeschaltet, die aber auch oft, vor allem bei kleineren Anlagen, als einzige Methode der Sauerstoffreduktion eingesetzt wird. Als Reduktionsmittel dient dabei meist Hydrazin (N₂H₄), das in wässrigen Lösungen von 15-64% (m/m) im Handel ist. Die Sauerstoffentfernung mit Hydrazin folgt nachstehender Stöchiometrie:



Im Überschuß dosiertes Hydrazin wird bei erhöhten Temperaturen im Kessel zu Ammoniak und Stickstoff aufgespalten:



Dies führt zu einer in Anlagen aus Normalstahl durchaus erwünschten Alkalisierung des Wassers, aber auch, besonders bei höheren Temperaturen, zu Korrosion an Buntmetallen, so daß Armaturen aus diesen Materialien in Anlagen mit Hydrazinentgasung nicht eingesetzt werden können.

Den offensichtlichen Vorteilen der Hydrazinmethode — einfache Dosierung, keine Aufsalzung — stehen jedoch eine Reihe gravierender Nachteile aus der Sicht des Arbeits- und Umweltschutzes entgegen. Hydrazin wirkt aufgrund seiner Alkalität ätzend, ist toxisch, cancerogen und sensibilisierend, was zu allergischen Kontaktexzemen führen kann. Die Resorption erfolgt über Haut, Lunge und den Magen-Darmtrakt, also über alle denkbaren Inkorporationspfade [6].

	Dampfflüchtige Mittel			Nicht dampfflüchtige Mittel ^(a)		
	DEHA, NIPHA	Hydrochinon ^(b)	MEKO	Ascorbate	Sulfite	Tannine
1. Dampferzeuger						
1.1 Bei Speisung mit salzfreiem Wasser						
1.1.1. Durchlaufkessel – alle Druckstufen	—	—	—	—	—	—
1.1.2. Umlaufkessel ^(c)						
— bis 44 bar zul. Betriebsüberdruck	+	m.E.	+	m.E.	m.E.	m.E.
— 44-68 bar zul. Betriebsüberdruck	+	m.E.	+	m.E.	—	m.E.
— 68-125 bar zul. Betriebsüberdruck	m.E.	m.E.	m.E.	—	—	—
1.2. Bei Speisung mit salzarmem und salzhaltigem Wasser						
1.2.1 Umlaufkessel						
— bis 1 bar zul. Betriebsüberdruck ^(d)	+	+	+	+	+	+
— bis 44 bar zul. Betriebsüberdruck ^(c)	+	+	+	+	+	+
— 44-68 bar zul. Betriebsüberdruck ^(c)	+	+	+	m.E.	—	m.E.
— 68 – 125 bar zul. Betriebsüberdruck ^(e)	m.E.	m.E.	m.E.	—	—	—
1.3. Einspritzwasser zur Dampfkühlung – alle Dampferzeuger ^(c)	+	m.E.	+	—	—	—
2. Heißwasser und Warmwassererzeuger in geschlossenen, technisch „sauerstoffdichten“ Systemen						
2.1. Bei Betriebsweise mit salzarmem Wasser	m.E.	m.E.	m.E.	m.E.	—	m.E.
2.2. Bei Betriebsweise mit salzhaltigem Wasser	+	+	+	+	m.E.	+
3. Toxikologische Bewertung	u	u	u	u	u	u

- (a) Ammoniumsalze spalten beim Erhitzen NH₃ ab
 (b) Hydrochinon ist als krebserzeugend im Tierversuch eingestuft (Gruppe III A2). Sobald eine entsprechende Einstufung in der TRGS 905 erfolgt, wird Hydrochinon in der Tabelle gestrichen
 (c) Physikalische Entgasung auf < 100 ppb Sauerstoff vorausgesetzt
 (c) Physikalische Entgasung auf < 1000 ppb Sauerstoff vorausgesetzt
 DEHA: Diethylhydroxylamin NIPHA: N-Isopropylhydroxylamin MEKO: Methyl-Ethylketoxim
 +: i.d.R. einsetzbar —: i.d.R. nicht einsetzbar m.E.: mit Einschränkungen einsetzbar
 u: zur Zeit unzureichend

Tabelle 2: Hydrazin -Ersatzstoffe für den Einsatz in Dampfkesselanlagen (nach [6])

Hydrazin ist wassergefährdend (Wassergefährdungsklasse 3), so daß bei Transport, Lagerung und Gebrauch eine Reihe einschlägiger Vorschriften zu beachten sind, deren Erläuterung in diesem Rahmen zu weit führen würde. In Verbindung mit Chlor oder chlorhaltigen Verbindungen im Wasser ist die Bildung toxischer und cancerogener Chloramine möglich.

Von der Sicht des Arbeitsschutzes aus ist es daher naheliegend, auf längere Sicht die Verwendung von Hydrazin auf das absolut notwendige Mindestmaß zu beschränken und es, wo immer möglich, zu substituieren (s. Tabelle 2). Leider führen die meisten Hydrazinersatzstoffe jedoch zu einer Aufsalzung des Kreislaufwassers, die unerwünscht ist und in der Folge zu Abwasserproblemen führt. Abge-

sehen davon sind auch die Substituenten, insbesondere die Hydrochinon- und die Hydroxylaminderivate, toxikologisch meist nicht unbedenklich bzw. deren Toxikologie noch zu wenig untersucht [16].

Katalytische Sauerstoffreduktion

Vor ca. 30 Jahren wurde daher bei der Bayer AG, Leverkusen, damit begonnen, die Möglichkeiten einer katalytischen Umsetzung gelösten Sauerstoffs mit H₂ in wässrigen Medien zu untersuchen [9, 17]. Als Katalysator verwendet man Ionenaustauscherharz-Perlen von 0,5-1,3 mm Durchmesser, meist mit Styrol-Divinylben-

Verfahrenstechnik der katalytischen Entgasung

Der spezifische stöchiometrische Wasserstoffbedarf zur Sauerstoffreduktion beträgt $m_{H_2,sp} = 0,125$ mg H_2 je Milligramm O_2 . Da die Henry-Konstante für Wasserstoff in Wasser bei 293,16 K $H_{H_2,293} = 1,582$ mg/(l · bar) beträgt (vgl. Tabelle 4), ist in luftgesättigtem Wasser bei dieser Temperatur (Sauerstoffkonzentration $c_{O_2,s,293} = 8,8$ mg/l) folgender Betriebsüberdruck minimal erforderlich:

$$p = m_{H_2,sp} \cdot c_{O_2,s,293} / H_{H_2,293} \text{ [bar]}$$

$$p = 0,125 \cdot 8,8 / 1,582 = 0,695 \text{ [bar].}$$

In der Praxis laufen katalytische Entgasungsanlagen üblicherweise bei Betriebsüberdrücken von 3-8 bar, was eine ausreichende H_2 -Löslichkeit gewährleistet.

Besonders vorteilhaft ist, daß, abgesehen von evtl. notwendigen Druckerhöhungspumpen, keine mechanischen Komponenten zwingend erforderlich sind und Energie für Temperaturerhöhung oder Vakuumerzeugung nicht aufgewendet werden muß. Da bereits in einstufigen Anlagen Restsauerstoffkonzentrationen <20 ppb problemlos erreichbar sind (typisch 2-3 ppb), macht eine katalytische Entgasung sowohl physikalische als auch chemische Verfahren überflüssig.

Obwohl in den letzten Jahren entsprechende Katalysatormaterialien auf unterschiedlichen Trägermaterialien von verschiedenen Herstellern auf den Markt gebracht wurden, arbeiten bis heute nahezu alle weltweit betriebenen Anlagen (ca. 80) zur katalytischen Sauerstoffentfernung mit eingangs erwähntem Katalysatorharz der Bayer AG, so daß die weiteren Betrachtungen die Verwendung dieses Materials (Bayer Katalysator K 6333) voraussetzen.

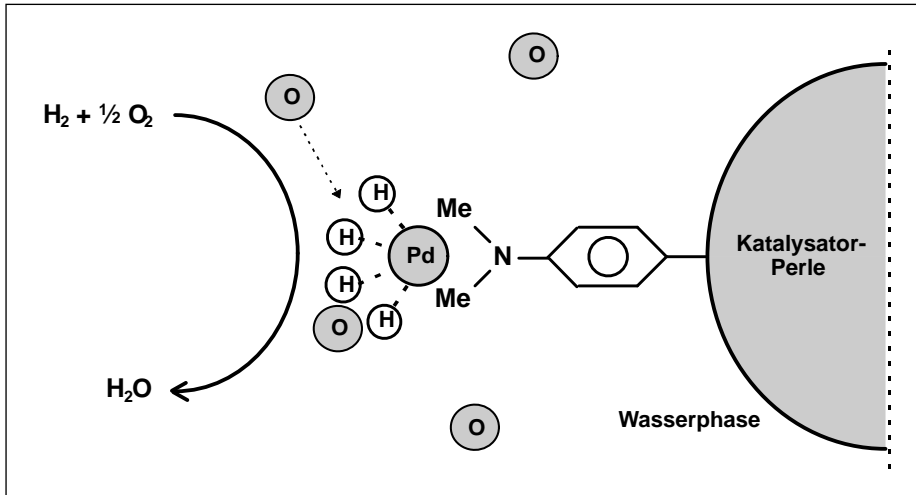


Bild 1 — Reaktionsmechanismus der katalytischen O_2 -Reduktion (schematisch, nach [7])

Saure Bedingungen	Reaktionsgleichung	E_0 [V]
Oxidation:	$2 H_2 \leftrightarrow 4 H^+ + 4 e^-$	0
Reduktion:		
1.)	$O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \leftrightarrow H_2O_2$	+ 0,68
2.)	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \leftrightarrow 2 H_2O$	- 1,77
1.) + 2.)	$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \leftrightarrow 2 H_2O$	- 1,23
Summe:	$O_2 + 2 H_2 \leftrightarrow 2 H_2O$	$\Delta H = -264,8$ kJ/Mol
Alkalische Bedingungen		
Oxidation:	$2 H_2 + 4 OH^- \leftrightarrow 4 H_2O + 4 e^-$	- 0,83
Reduktion:		
1.)	$O_2 + H_2O + 2 e^- \leftrightarrow HO_2^- + OH^-$	+ 0,08
2.)	$HO_2^- + H_2O + 2 e^- \leftrightarrow 3 OH^-$	- 0,88
1.) + 2.)	$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \leftrightarrow 4 OH^-$	- 0,40
Summe:	$O_2 + 2 H_2 \leftrightarrow 2 H_2O$	$\Delta H = -264,8$ kJ/Mol

Tabelle 3: Reaktionsgleichungen zur O_2 -Reduktion mit Wasserstoff (nach [9])

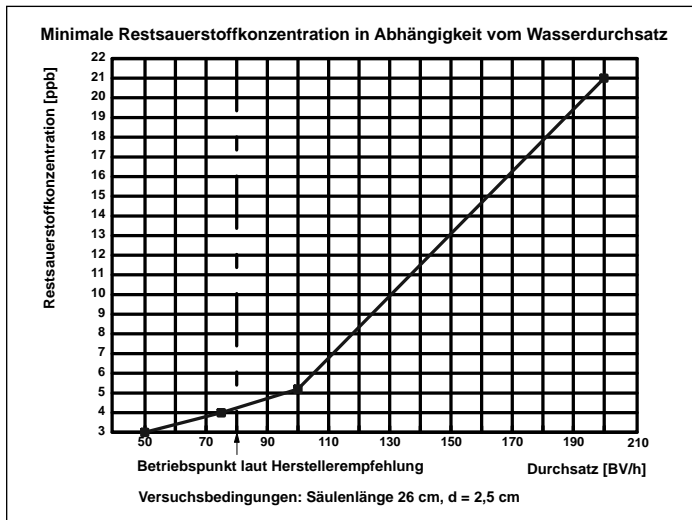
zol-Copolymerisat als Grundmaterial, die mit einer dünnen Palladiumschicht (ca. 20 μ m) überzogen sind. Palladium ist unter diesen Bedingungen in der Lage, etwa 6 g Wasserstoff je kg adsorptiv zu binden (1 m³ Katalysatorharz enthält ca. 1 kg Pd) und die Reaktion von O_2 mit H_2 zu H_2O („Knallgasreaktion“) bereits bei Raumtemperatur heterogen zu katalysieren [8].

Es handelt sich um eine stark exotherme Reaktion, die sowohl im sauren als auch im basischen Milieu praktisch quantitativ über H_2O_2 bzw. das Hydroperoxid-Anion als Intermediärstufe verläuft (Tabelle 3, [9]). Die anfallende Reaktionsenthalpie wird durch das Wasser gefahrlos abgeführt.

Entsprechend den vorstehenden Reaktionsgleichungen kann auch, anders als bei anderen chemischen Entgasungsverfahren, keine Aufsalzung eintreten.

Temperatur [K]	H_{H_2} [mg/(l · bar)]	H_{Luft-O_2} [mg/(l · bar)]
278,16	1,804	12,4
283,16	1,715	10,9
288,16	1,644	9,8
293,16	1,582	8,8
298,16	1,519	8,1
303,16	1,448	7,5

Tabelle 4: Henry-Konstanten von Wasserstoff und Luftsauerstoff bei verschiedenen Temperaturen



Vom Hersteller wird ein maximaler Wasserdurchsatz von 80 BV/h empfohlen, woraus sich ein minimales Katalysator-schüttvolumen von $Q_{H_2O}/80$ [m³] ergibt. Mit den Herstellerangaben für minimale Katalysatorschütthöhe und maximal zulässigen Druckverlust in der Schüttung ergeben sich hieraus die Grenzen für die Auslegung des Katalysebehälters [12]. Dieser wird üblicherweise als abwärts durchströmter Festbettreaktor ausgeführt.

Der Aufbau des Reaktors entspricht im wesentlichen dem gängiger Ionenaustauscherfilter, wenn man von Vorrichtungen zur Entlüftung des Reaktorkopfraums, die der Vermeidung von Wasserstoffansammlungen dienen, einmal absieht. Durch den geringen Katalysatorbedarf (ca. 10 l Schüttvolumen je m³ Wasser und Stunde) kommt eine katalytische Entgasung mit relativ kleinen Reaktoren aus.

Die katalytische Sauerstoffentfernung hängt wesentlich von der präzisen Dosierung und möglichst quantitativen Lösung des benötigten Wasserstoff im Zulauf des Reaktors ab.

Die Linde AG, Werksgruppe Technische Gase, hat in den vergangenen Jahren dazu präzise Verhältnisregelungen zur H₂-Dosierung entwickelt (SOLVOGEN®-Verfahren). Mit diesen kann der Wasserstoffeintrag — im einfachsten Fall — proportional der durchgesetzten Wassermenge geregelt werden. Abhängig von der Aufgabenstellung können der O₂-Gehalt im Rohwasser und am Reaktorauslauf sowie die Wasserstoffkonzentration im Ein- und Auslauf als zusätzliche Führungs- bzw. Störgrößen aufgeschaltet werden.

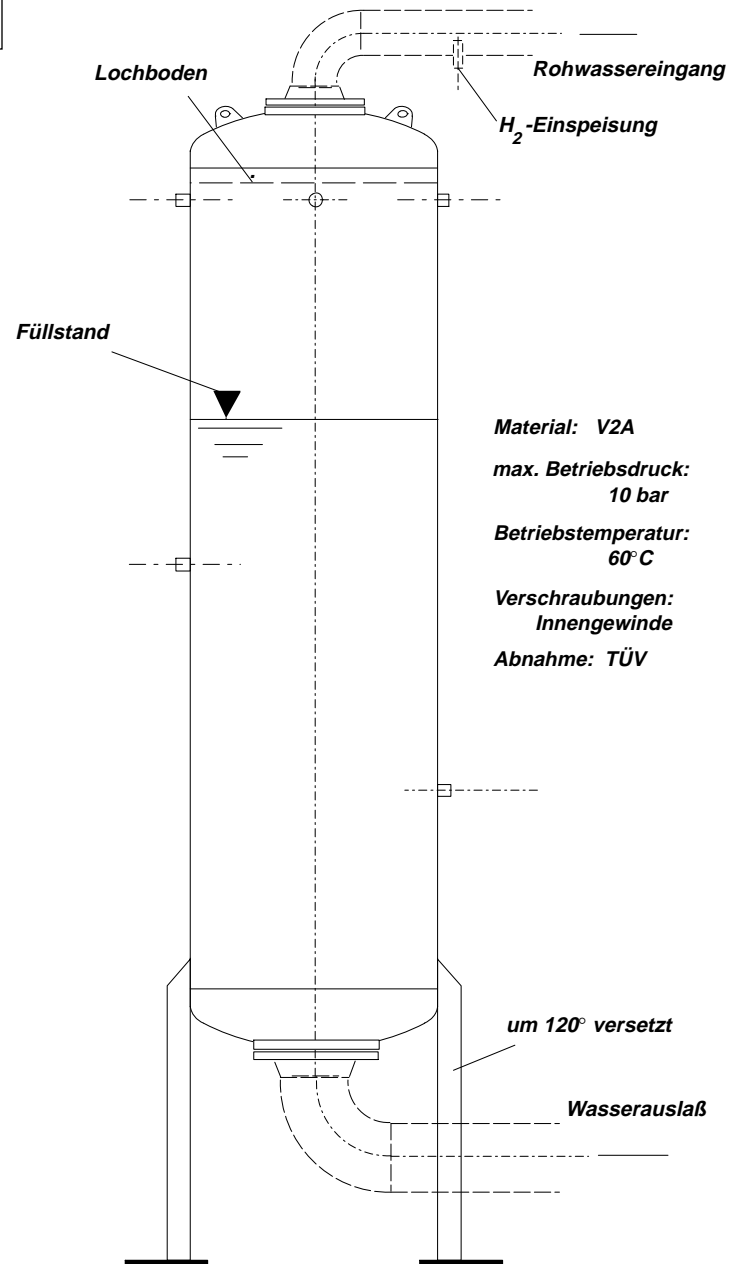
Bild 3 — Linde-Wasserstoffsättiger

Bild 2 — Restsauerstoffgehalt nach dem Katalysereaktor in Abhängigkeit vom Wasserdurchsatz

Ein äußerst kritischer Punkt ist der Eintrag des Wasserstoffs in das Rohwasser. Die Lösungskinetik von Wasserstoff in Wasser ist äußerst ungünstig, dazu kommt der Dichteunterschied zu Wasser, der eine rasche Entmischung bewirkt.

Abhängig von den Anforderungen des Einsatzfalls können verschiedene Stoffübergangsapparate zur Anwendung kommen [13]:

- Bei weitgehend konstanter Wasserzufuhr eignen sich Säulenreaktoren vom Typ SOLVOGEN®-R (Bild 3).



SOLVOGEN[®]-S

Eintrag von Wasserstoff über statische Mischer

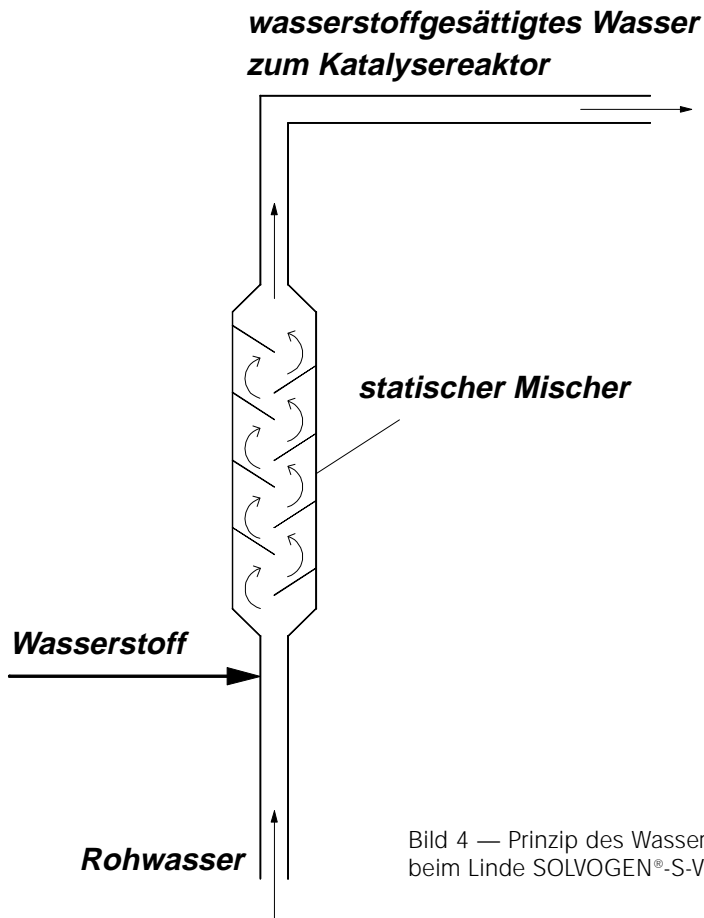


Bild 4 — Prinzip des Wasserstoffeintrags beim Linde SOLVOGEN[®]-S-Verfahren

— Variiert der Rohwasserstrom, so empfiehlt sich der Einsatz von Einspeisedüsen und statischen Mixern (SOLVOGEN[®]-S, Bild 4).

Mit solchen Anordnungen sind Ausnutzungsgrade von 80-90% erzielbar.

Wegen der Eigenschaft des Wasserstoffs, mit Luft brennbare und explosible Gemische zu bilden, muß auf die Leckfreiheit sämtlicher Anlagenteile größter Wert gelegt werden. Es sind daher an die Qualität der verwendeten Bauteile höchste Ansprüche zu stellen. Explosionsschutz bzw. eigensichere Ausführung der elektrischen Komponenten in der Ex-Schutzzone verstehen sich von selbst.

Natürlich hat auch ein auf den ersten Blick bestechendes Verfahren einige Nachteile, die nicht verschwiegen werden sollen. Wie eingangs erwähnt, speichert Palladium H₂ ähnlich einem Schwamm.

Anfangs wird H₂ nur adsorbiert, die katalytische Aktivität ist in dieser Beladungsphase gering. Die optimale Reduktionswirkung setzt erst mit vollständiger H₂-Sättigung des Katalysators ein. Genau dieser adsorbierte und während der Betriebsphase gespeicherte Wasserstoff muß nach Abschaltung der Anlage durch weiteres Überleiten sauerstoffhaltigen Wassers möglichst weitgehend entfernt werden, um die Bildung zündfähiger Atmosphären sicher zu verhindern.

Dieser „Badeschwammeffekt“ bedingt auch, daß eine katalytische Entgasung auf sprunghafte Änderungen der O₂-Konzentration im Rohwasserstrom nur träge reagiert. Da diese Störungen in der Regel nur kurzzeitig auftreten, sind jedoch keine Schäden an der Anlage zu befürchten [13].

Ebenso wie bei den anderen chemischen Entgasungsverfahren entfernt auch die katalytische Methode im Gegensatz zu den physikalischen Verfahren CO₂ nicht aus dem System. Hierzu sind andere geeignete Methoden einzusetzen (z. B. Verrieselung in einem Luftstrom).

Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Entgasungsverfahren

Für den Betreiber von großer Bedeutung sind neben den technischen Aspekten, der Betriebssicherheit und Gesichtspunkten des Arbeitsschutzes vor allem auch

Kostenvergleich für verschiedene Entgasungsverfahren

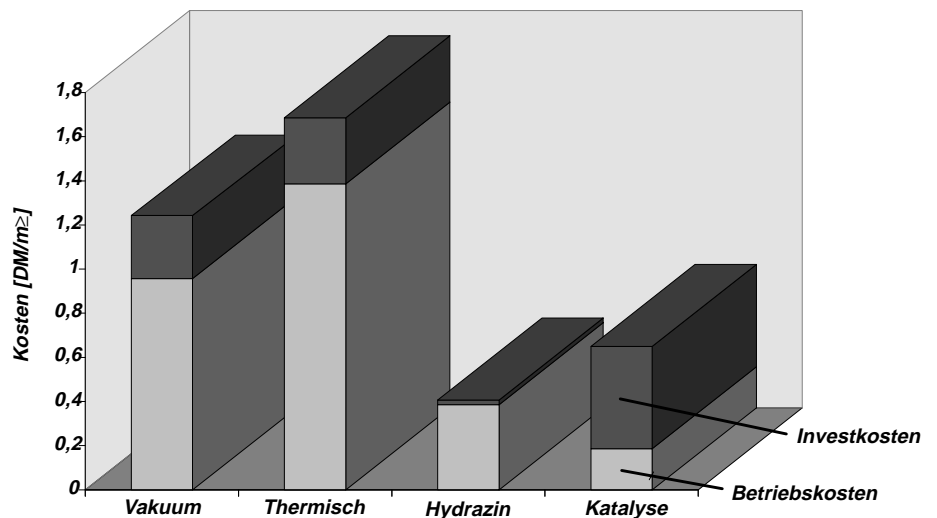


Bild 5 — Vergleich der Entgasungskosten in DM/m³ behandelten Wassers für die gängigen Verfahren bei einem angenommenen Wasserdurchsatz von 10 m³/h (nach [7, 9, 14, 15])

die Wirtschaftlichkeit der einzelnen Verfahren. Ein Vergleich (Bild 5) zeigt, daß sich die einzelnen Verfahren hinsichtlich der Gewichtung von Betriebs- und Investitionskosten erheblich voneinander unterscheiden. Die in o.g. Tabelle zugrundeliegenden Daten sind verschiedenen einschlägigen Literaturstellen entnommen und aus Gründen der Vergleichbarkeit auf den Bezugszeitpunkt Dezember 1996 umgerechnet [7, 9, 14, 15]. Basis dafür war der Preisindex der chemischen Industrie der jeweiligen Veröffentlichungsjahre.

Als technische Randbedingungen wurden festgelegt:

Rohwassertemperatur:
 $T = 298,16 \text{ K}$

O_2 -Konzentration (Eingang)
 $c_{\text{O}_2, \text{Ein}} = 8,0 \text{ mg/l}$

O_2 -Restkonzentration
 $c_{\text{O}_2, \text{Rest}} = 0,02 \text{ mg/l}$

Es zeigt sich, daß bei den betrachteten Anlagengrößen die katalytische Sauerstoffentfernung in jedem Fall eine auch wirtschaftlich sehr interessante Alternative zu klassischen Entgasungsverfahren darstellt. Dies wird auch durch die zunehmende Nachfrage nach solchen Anlagen bestätigt. Die Linde AG hat in den vergangenen Jahren bereits über 20 Anlagen dieser Art an Kunden aus dem Kraftwerksbereich und der Getränkeindustrie ausgeliefert.

Da die katalytische Entgasung mittlerweile weitgehend technisch ausgereift ist, können Anlagenkomponenten (Gasregelung und -einspeisung) bzw. Komplettanlagen von Linde unter den Verfahrensnamen SOLVOGEN® bzw. LinOKat® als standardisierte Einheiten bezogen werden.

Literatur

- [1] VdTÜV-Richtlinie 1453 für Speisewasser, Kesselwasser und Dampf von Dampferzeugern bis 68 bar zulässigem Überdruck, 4/1983
- [2] VdTÜV-Richtlinie 1466 für das Kreislaufwasser in Heißwasser- und Warmwasserheizungsanlagen (Industrie- und Fernwärmenetze), 2/1989
- [3] Betz Handbook of Industrial Water Conditioning, 9th Ed., Betz Lab. Inc., Trevoze (1991), 73-78
- [4] W. Beitz, K.-H. Küttner (Hg): Dubbel / Taschenbuch für den Maschinenbau, 16. Aufl., Springer, Berlin (1987), L72
- [5] Degremont Water Treatment Handbook, 6th Ed., Lavoisier, Paris (1991), 864
- [6] BG Chemie: Merkblatt M 011, Hydrazin — Umgang mit wässrigen Lösungen ($\leq 64\%$ Hydrazin) — Ersatzstoffe — Ersatzverfahren, Ausg. 6/95, Jedermann-Verlag, Heidelberg (1995)
- [7] T. G. Cleather: The Catalytic Reduction of Oxygen in Brewing Liquor, Proc. 5th Int. Brewing Conference (1992), 287
- [8] R. D. Wagner, P. M. Lange: The Application of Ion Exchange Catalysts for the Catalytic Removal of Dissolved Oxygen from Water, XIV. Europ. Brewing Convention Monographs Symposium on water in the brewing industry (1988), 90
- [9] F. B. Martinola, P. Thomas: Saving Energy by Catalytic Reduction of Oxygen in Feedwater, Proc. 41th Int. Water Conf., Pittsburgh (1980), 77
- [10] Technische Regeln für Dampfkessel (TRD), TRD 611: Speisewasser und Kesselwasser von Dampferzeugern der Gruppe IV, C. Heymanns Verlag, Köln – Berlin, Ausg. 06/1981
- [11] VdTÜV-Richtlinien für die Speise- und Kesselwasserbeschaffenheit bei Schnelldampferzeugern (Ausgabe März 1973), TÜ 14 (1973) 326
- [12] Katalytische Entfernung von gelöstem Sauerstoff aus Wasser, Firmenschrift Bayer AG Nr. OC/I 20 377, Ausg. 06/1992
- [13] K. Matt: Wasserstoff schützt Dampfkreisläufe vor Korrosion, Chemie-Technik 20 (1991) Nr.10
- [14] F. Spielberger: Neue Wege der Sauerstoffentfernung im Brauwasser, Brauwelt Nr. 23 (1991) 975
- [15] o. A. Autor: Wasserentgasung und Einsatz entgasten Prozeßwassers (nach einem Vortrag v. H.V. Kohnke anl. d. 78. Brau- und maschinentechnischen Arbeitstagung, Freiburg 1991), Brauwelt Nr. 32 (1991) 1357
- [16] K. Matt: Sauerstoffentfernung aus Kesselspeisewasser auf katalytischem Weg, Sichere Chemiarbeit Nr. 5 (1996) 58
- [17] H. Kurapkat: Die katalytische Reduktion von Sauerstoff in wässriger Lösung, Sonderheft VGB-Speisewassersertagung 1967, 53