



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 265 887 A1

4(51) C 02 F 1/64

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 02 F / 308 902 4	(22)	11.11.87	(44)	15. 03. 89
------	-----------------------	------	----------	------	------------

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(72) Gohlke, Ulrich, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Dietrich, Klaus, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Jobmann, Monika, Dipl.-Ing.; Ziehe, Helmut, DD

(54) Fällungsmittel zum Abtrennen von in Oberflächenwässern gelösten Eisensalzen

(55) Fällungsmittel, gelöste Eisensalze, Erdalkalitionen, Acryloguanamin-Copolymer, Wasserreinigung, Kühlsystem, Kraftwerke, Oberflächenwasser, Enteisung, Filtration

(57) Die Erfindung betrifft ein Fällungsmittel zum Abtrennen von in Oberflächenwässern gelösten Eisensalzen.

Aufgabe ist es, mit Hilfe eines geeigneten Fällungsmittels und bei geringen Einsatzmengen Rohrverengungen und Verschlüsse von Kühlsystemen, z. B. in Kraftwerken, die sich durch Eisenablagerungen bilden können, sicher zu verhindern. Dazu eignet sich erfindungsgemäß eine salzsaure Lösung der Kombination des an sich bekannten Acryloguanamin-Copolymeren nach DD-PS 211 795 mit Erdalkalitionen in der Konzentration von 10^{-1} bis $5 \cdot 10^{-3}$ Mol Erdalkalitionen pro Gramm Acryloguanamin-Copolymer, wobei schon geringe Einsatzmengen der Flockungsmittelkombination von 0,5 bis 10 mg/l Oberflächenwasser ausreichend sind.

Titel der Erfindung

Fällungsmittel zum Abtrennen von in Oberflächenwässern gelösten Eisensalzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung dient dazu, Eisensalzspuren aus Oberflächenwässern zu entfernen, um Rohrverengungen und Verschlüsse von Kühlsystemen, wie sie z.B. beim Kühlkreislauf in Kraftwerken auftreten können, zu vermeiden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

In Kraftwerken wird der überwiegende Teil des Brauchwassers zum Kühlen verwendet. Bei der Kreislaufführung des Wassers in Kühltürmen erfolgt eine Oxidation der Wasserinhaltsstoffe, die bei Verwendung eisenhaltigen Brauchwassers zur Ausfällung von wasserunlöslichem Eisen-III-hydroxid führt. Das im Wasser suspendierte Hydroxid führt durch Ablagerung zu Rohrverengungen und Verschlüssen von Kühlsystemen und bewirkt damit Ausfälle von Aggregaten. Die Enteisenung durch Belüftung und damit Oxidation der 2-wertigen Eisensalze sowie Ausfällung als Hydroxid erfordert gesonderte umfangreiche Belüftungsanlagen und ist bei hohen Brauchwassermengen unökonomisch, da man mit Mengen von 1-1,5 m³ zur Oxidation von 1 g Eisen-III-salz zu rechnen hat. Zur Enteisenung sind weiter Ionenaustauscher bekannt, die jedoch bei den hohen Brauchwassermengen in Kraftwerken ebenfalls ökonomisch nur sehr aufwendig zu realisieren sind. Weiterhin ist bekannt, eisenhaltiges Wasser durch ein Bett mit modifizierter Aktivkohle zu filtrieren, wobei ebenfalls keine selektive Bindung der Eisenionen erfolgt.

Als Modifikatoren für die Aktivkohle werden Thiole und vorzugsweise Alkyl-Alkenyl und Arylmercaptane eingesetzt. Es ist weiterhin bekannt, Schwermetallionen durch Komplexbildung aus wässrigen Lösungen zu entfernen. Als Komplexbildner werden z.B. Mercaptide oder Hydroxy-Ethercarbonsäuren eingesetzt.

Die genannten Verfahren besitzen vor allem ökonomische Nachteile, die sich in der technischen Realisierung oder der Regenerierung (Oxidation, Aktivkohlebett, Ionenaustauscher) oder im Preis der verwendeten Chemikalien (Komplexbindung) nachteilig auswirken. Darüberhinaus besteht besonders bei der Komplexbindung die Gefahr der Einbringung toxischer Substanzen in das Wasser.

Aus DD-PS 217 196 ist weiter die Verwendung eines Acrylguanaminocopolymeren als Flockungsmittel zur Entfernung von Nitrat und/oder Schwermetallionen aus Wasser bekannt. Dabei erfolgt die Eliminierung der im basischen Bereich als Hydroxide vorliegenden Schwermetalle durch Flockung und Koagulation der Hydroxidkolloide. Dazu sind, wie bei Primärflockungsmitteln üblich, Einsatzmengen von 50-100 mg/l notwendig.

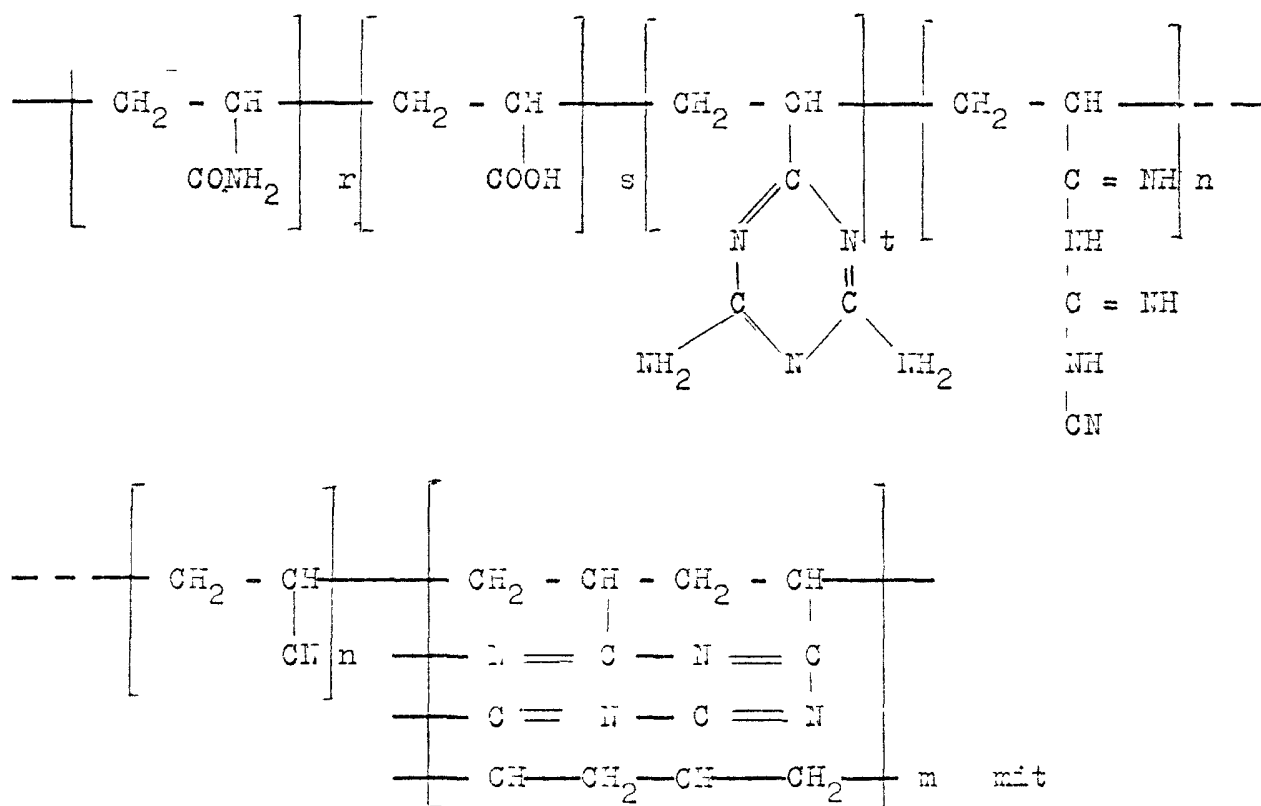
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Eisensalzspuren aus Oberflächenwässern abzutrennen, um deren schädliche Wirkung in Brauchwässern für Kraftwerke auszuschalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe besteht darin, ein Fällungsmittel einzusetzen, mit dem es gelingt, die gelösten Eisensalze im sauren Medium mit geringen Einsatzmengen an Fällungsmittel abzutrennen.

Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe gelöst, indem als Fällungsmittel das an sich bekannte Acryloguanamin-Copolymere (AC) der Formel I



0 $\leq$ r, s, t, n, m $\leq$ 1000 Kettenbausteinen im Polymermolekül und einer Molmasse > 2000 Dalton in Kombination mit wasserlöslichen Erdalkalisalzen in der Konzentration von $1 \cdot 10^{-1}$ Mol bis $5 \cdot 10^{-3}$ Mol Erdalkalitionen pro g Acryloguanamin-Copolymer nach Formel I eingesetzt wird.

Dabei bewirken bereits geringe Mengen der Fällmittelkombination von 0,5 bis 10 mg/l eine ökonomisch günstige Abtrennung der im sauren Oberflächenwasser vorliegenden gelösten Eisensalze.

Die Enteisung erfolgt durch Ausfällung der gelösten Eisensalze nach Zudosierung der Polymerlösung praktisch zeitgleich mit einer intensiven Vermischung der Lösung mit dem Wasser, wobei der Einsatz schon bei geringen Temperaturen oberhalb des Gefrierpunktes möglich ist. Als wasserlösliche Erdalkalisalze eignen sich z.B. Calciumchlorid, Magnesium- und/oder Bariumchlorid oder Magnesiumsulfat.

Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Fällungsmittelkombination wird in ökonomischer Weise der Anteil an Eisenionen und gleichzeitig die Einsatzmengen an Fällungsmittel stark verringert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

In einem simulierten Oberflächenwasser mit Karbonathärte von 16 ° dH wurden 17,3 mg/l $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ aufgelöst. Die Konzentration an Eisen-II-Ionen betrug damit 2 mg/l.

Zu 100 ml der klaren Lösung (pH = 6,5) wurden 10 µl (entspricht 0,1 mg, 1 ppm) einer 1-%igen salzsauren Lösung des Acryloguanamin-Copolymeren (hergestellt nach DD-PS 211 795) zugesetzt. Nach anschließender Filtration betrug der polarographisch bestimmte Eisengehalt im Filtrat 1,8 mg $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{l}^{-1}$.

Beispiel 2

In 100 ml der entsprechend Beispiel 1 bereiteten Eisen-II-Ammoniumsulfatlösung mit einem Eisengehalt von 2 ppm wurde eine Mischung von 0,25 ml einer 0,01 molaren Lösung von $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (entsprechend 1 ppm Ca^{2+} im Fällmedium) mit steigenden Mengen zugesetzt und nach Filtration der Resteisengehalt bestimmt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 1.

Tabelle 1: Ausgangskonzentration an Fe^{2+} = 2 mg/l Oberflächenwasser

<u>Einsatzmengen (mg/l)</u> <u>Acryloguanamin-</u> <u>Copolymer</u>		Mol Ca^{2+} pro g Acryloguanamin- Copolymer	Endkonzentration Fe^{2+} (mg/l)
	Ca^{2+}		
0,5	1,0	$5 \cdot 10^{-2}$	0,30
1,0	1,0	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,20
10,0	1,0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,20

Beispiel 3

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise wurde eine Eisen-III-Chloridlösung mit einem Ausgangs-pH-Wert von 4,0 mit einem Gemisch des Acryloguanamin-Copolymeren und MgSO_4 in verschiedenen Verhältnissen behandelt. Die Ausgangskonzentration an Fe^{3+} betrug 2 mg/l. Die Ergebnisse enthält Tabelle 2.

Tabelle 2: Ausgangskonzentration an Fe^{3+} = 2 mg/l Oberflächenwasser

Einsatzmengen (mg/l)		mol Mg^{2+} pro g Acryloguanamin- Copolymer	Endkonzentration Fe^{3+} (mg/l)
Acryloguanamin- Copolymer	Mg^{2+}		
0,5	1	$8 \cdot 10^{-2}$	0,20
1	1	$4 \cdot 10^{-2}$	0,15
1	-	-	1,75
5	3	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,10
10	1	$4 \cdot 10^{-3}$	0,10
10	10	$8 \cdot 10^{-2}$	0,10

Die verbleibenden Restkonzentrationen an Eisensalzen im Wasser lassen einen problemlosen Einsatz in Kraftwerken zu.

Beispiel 4

Zur Enteisung von Rohwasser mit einem Gehalt an Fe^{3+} -Salzen von 2,98 mg/l und Fe^{2+} -Salzen von 1,73 mg/l sowie einer Menge abfiltrierbarer Trübstoffe von 20,4 mg/l für die Kühlwasserbereitstellung eines Kraftwerkes wurde in einem mehrstündigen Versuch eine Rohwassermenge von 2100 m³/h mit einer Mischung von 1 ppm Acryloguanamin-Copolymer und 1 ppm Mg^{2+} (aus $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) behandelt und wie üblich über Kiesfilter filtriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt..

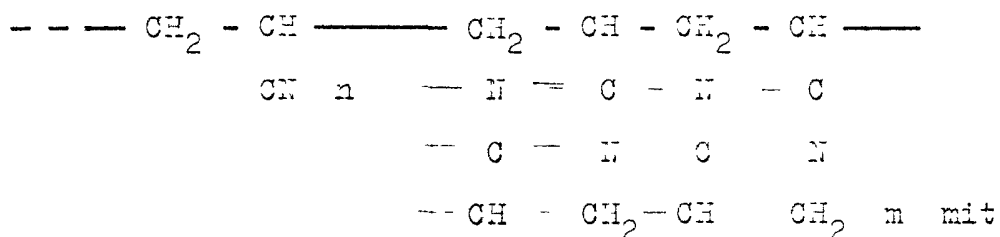
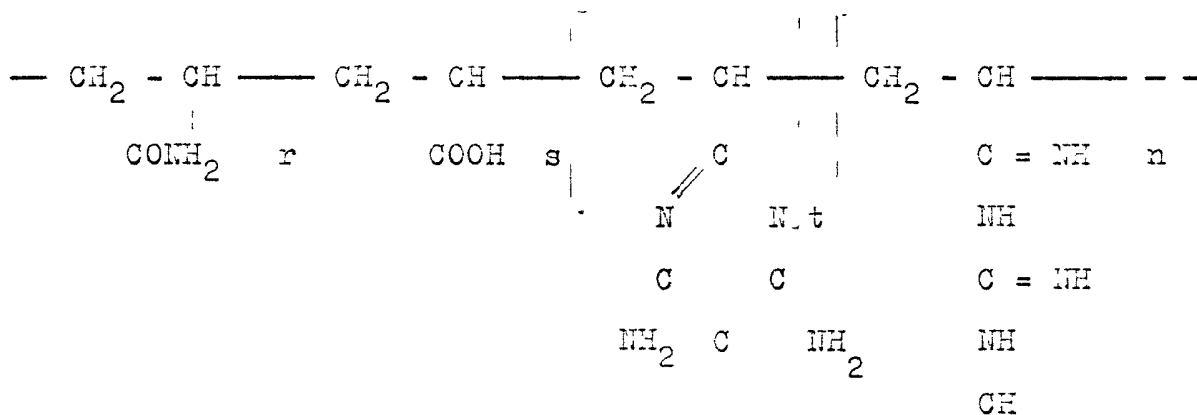
Tabelle 3:

Zeitlicher Ablauf	Fe ³⁺ (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)	abfiltrier- bare Trübung (mg/l)
Vor Versuchsbeginn	2,78	1,70	14,2
1 ppm Acryloguanamin- Copolymer ohne Zusatz	1,82	1,07	9,3
Fällungsmittelgemisch s. Beispiel	0,96 0,81	0,19 0,03	6,0 5,3
Nach Versuchsabschluß wieder eingestellt	2,97	2,02	16,0

Das Beispiel zeigt noch einmal deutlich die Verringerung des Anteils von Fe³⁺- und Fe²⁺-Ionen und damit verbunden eine verringerte Trübung des Oberflächenwassers durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Fällungsmittelkombination.

Patentansprüche

1. Fällungsmittel zum Abtrennen von in Oberflächenwässern gelösten Eisensalzen, gekennzeichnet dadurch, daß das Fällungsmittel aus einer salzsauren Kombination des an sich bekannten Acryloguanamin-Copolymeren nach Formel I



- O = r, s, t, n = 1 000 Kettenbausteinen im Polymermolekül mit einer Molmasse > 2 000 und wasserlöslichen Erdalkalisalzen in einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-1}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ Mol Erdalkalitionen pro Gramm Acryloguanamin-Copolymer besteht.
2. Fällungsmittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die wasserlöslichen Erdalkalisalze Calcium-, Magnesium- und/oder Bariumchloride sind.
3. Fällungsmittel nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß als Erdalkalisalz Magnesiumsulfat eingesetzt wird.