



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-8401

(11)

1603 45

Int.Cl.³

3(51) C 23 F 11/08

C 02 F 1/20

C 09 K 15/00

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1) WP C 23 F/ 2242 47

(22) 01.10.80

(44) 01.06.83

1) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA 3;DD;

2) FUCHS, WILFRIED, DR. DIPL.-CHEM.; RICHTER, HORST, DR. DIPL.-CHEM.; KAUFMANN, VENDELIN;
KOBEL, ROLAND, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

3) siehe (72)

4) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", FOIP, 4220 LEUNA 3

4) VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER ANFANGSAKTIVITAET VON AKTIVIERTEM HYDRAZIN

57) Das Verfahren zur Verbesserung der Anfangsaktivität von aktiviertem Hydrazin wird beim Korrosionsschutz für Kesselspeisewasser und bei der Naßkonservierung von außer Betrieb befindlichen Anlagenteilen angewendet. Ziel ist es, die Anfangsaktivität von mit Komplexen des reiwertigen Kobaltes aktivierten Hydrazinlösungen gegenüber von in Wasser gelöstem Sauerstoff zu erhöhen, wobei die Aufgabe bestand, daß die aktivatorhaltige Hydrazinlösung sofort ihre volle Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Gelöst wird die Aufgabe dadurch, daß die aktivatorhaltige Hydrazinlösung unmittelbar nach ihrer Herstellung oder vor ihrer Verwendung mit Luft begast wird, wobei die Begasungszeiten vorzugsweise 5 bis 15 min betragen.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, 22.08.80

LP 8053

Titel der Erfindung

Verfahren zur Verbesserung der Anfangsaktivität von
aktiviertem Hydrazin

Anwendungsgebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Anfangsaktivität von Hydrazin gegenüber in Wasser gelöstem Sauerstoff, das durch Zusatz von Komplexen des dreiwertigen Kobaltes mit anorganischen Liganden als Komplexbildner aktiviert ist. Aktiviertes Hydrazin wird als Mittel zur Entfernung von Sauerstoff aus Wasser, insbesondere aus Kessel-speisewasser und aus Wasser, das zur Konservierung von außer Betrieb genommenen Anlagen benutzt wird, eingesetzt, um Behälter, Leitungen, Dampfkessel, Wärmetauscher und andere Anlagenteile vor Korrosion zu schützen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Entfernung von in Wasser gelöstem Sauerstoff werden verschiedene Verfahren angewendet. So sind Sulfite als Reduktionsmittel eingesetzt worden. Sie haben den Nachteil, daß sie zu Sulfaten oxydiert werden und dadurch eine unerwünschte Salzkonzentration auftritt. Außerdem können bei

höheren Temperaturen korrosive Gase, wie Schwefeldioxid, entstehen. Deswegen hat man seit längerer Zeit Hydrazin als Reduktionsmittel eingesetzt, das durch Sauerstoff zu unschädlichem Stickstoff umgesetzt wird. Als Nachteil hat sich herausgestellt, daß eine befriedigende Reduktionswirkung erst bei höheren Temperaturen eintritt.

Diesen Nachteil hat man durch Verwendung von Aktivatoren beseitigt, die im allgemeinen der wäßrigen, etwa 10 bis 25 %igem Hydrazinlösung zugesetzt werden. Es werden besonders chinoide Verbindungen, aromatische Diamine, Aminophenole, Sulfonsäuren und heterocyclische Verbindungen vorgeschlagen

(DE-PS 1 521 749, DE-PS 2 601 466, DE-PS 2 115 463). Nachteilig ist, daß organische Verbindungen in die Dampfphase übertreten können und Komplikationen bei der Verwendung des Dampfes als Prozeßdampf bewirken.

Ferner ist nachteilig, daß zur Gewährleistung einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit ein enger pH-Bereich von 10,0 bis 10,4 eingehalten werden muß. Die Einstellung des pH-Wertes muß durch festgesetzte Zugabe von Alkali erfolgen. Zahlreiche der vorgeschlagenen Aktivatoren sind so kostspielig, daß sie für eine praktische Verwendung nicht in Betracht kommen.

Ferner wurde vorgeschlagen, Mangan-, Kupfer-, Kobalt- oder Vanadiumverbindungen einzusetzen (US-PS 4 022 711, US-PS 4 079 018, US-PS 3 764 548), die jedoch den Nachteil einer geringen Aktivität haben oder selbst unerwünschte Korrosionseffekte verursachen können. Außerdem bewirken sie eine Zersetzung des Hydrazins während der Lagerung.

Beseitigt man diese Nachteile durch Einsatz von Komplexverbindungen dieser Metalle mit organischen Liganden als Komplexbildner, z.B. durch Verwendung von Kobaltmaleinsäurehydrazid (DE-PS 2 232 548) oder von Kobalt (II)-Komplexen mit 3,4-Diaminotoluen, 1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure oder Brenzcatechin (DE-PS 2 636 955), muß dennoch bei hohen pH-Werten gearbeitet werden. Das Problem der organischen Bestandteile wird dadurch nicht gelöst.

Organische Aktivatoren haben außerdem den schwerwiegenden Nachteil, daß ihre Wirkung in Abhängigkeit von der Zeit während der Entfernung des Sauerstoffs nachläßt.

Es ist schon versucht worden, mit anorganischen Aktivatoren dadurch auszukommen, daß man der Hydrazinlösung kleine Mengen von Jod oder Brom bzw. Salze der Säuren dieser Elemente zusetzt (DE-PS 1 186 305). Nachteilig dabei ist, daß die Wasser, deren Sauerstoffgehalt beseitigt werden soll, nach Zumischen des aktivierten Hydrazins über Aktivkohlefilter geführt werden müssen, was zusätzliche Aufwendungen erfordert. Nachteilig ist weiterhin die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit des mit Jod oder Brom aktivierten Hydrazins mit in Wasser gelöstem Sauerstoff.

Die genannten Schwierigkeiten können beseitigt werden, wenn man als Aktivatoren kationische oder anionische Komplexe des dreiwertigen Kobalts mit anorganischen Liganden als Komplexbildner zur Aktivierung des Hydrazins verwendet. Wenn auch dieses Verfahren als günstig einzuschätzen ist, so besteht doch noch der Nachteil, daß ein so aktiviertes Hydrazin seine volle Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem im Wasser gelösten Sauerstoff nicht von Anfang an erreicht.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die Anfangsaktivität von aktiviertem Hydrazin gegenüber in Wasser gelöstem Sauerstoff zu verbessern, wenn als Aktivatoren Komplexe des dreiwertigen Kobalts mit anorganischen Liganden als Komplexbildner verwendet werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, welches gewährleistet, daß die mit den genannten Aktivatoren versehene Hydrazinlösung ihre volle Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber von in Wasser gelöstem Sauerstoff sofort erreicht. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die aktivatorhaltige Hydrazinlösung vor ihrem Zusatz zu sauerstoffhaltigem Wasser, dessen Sauerstoffgehalt beseitigt werden soll, mit Luft begast. Zweckmäßigerweise wird die Begasung mit Luft unmittelbar nach Zumischen des Aktivators zu der im allgemeinen 15 bis 25 Masse% Hydrazin enthaltenen Lösung vorgenommen. Der Luftstrom wird durch eine Fritte in die Lösung mit einer Durchsatzmenge von 2 bis 5 l/h je 100 ml Lösung geleitet. Die Begasungszeit soll 3 bis 30 min, vorzugsweise 5 bis 15 min, betragen. Längere Begasungszeiten bringen keinen Vorteil. Die Begasung kann bei Umgebungstemperatur durchgeführt werden. So behandelte, mit Komplexen des dreiwertigen Kobalts aktivierte Hydrazinlösungen haben überraschenderweise eine erheblich höhere Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber in Wasser gelöstem Sauerstoff als es ohne Luftbegasung der Fall ist.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In 100 ml einer wäßrigen Hydrazinlösung mit einem Gehalt von 220 g Hydrazin pro Liter, die mit 0,15 Masse% Hexamincobalt-(III)-chlorid aktiviert ist, wurde ein Luftstrom von 4 l/h eingeleitet. Nach jeweils 5, 10 und 15 min wurde die Begasung abgebrochen und 1 ml der so behandelten Lösung zu einem Liter eines sauerstoffhaltigen Wassers, das 6 bis 7 mg O_2 /l gelöst enthielt, zugemischt. Der Restsauerstoffgehalt wurde nach einer Reaktionszeit von 10 min bestimmt. Das sauerstoffhaltige Wasser wurde vorher auf einen pH-Wert von 9,4 bzw. 10,4 eingestellt.

Die Temperatur betrug 293 K. Tabelle 1 enthält die Restsauerstoffgehalte in mg O₂/l nach unterschiedlichen Begasungszeiten und den Restsauerstoffgehalt unter Verwendung einer unbegasten Lösung

Tabelle 1

Begasungszeit in min	Restsauerstoffgehalt in mg O ₂ /l	
	pH-Wert 9,4	pH-Wert 10,4
ohne Begasung	4,8	2,4
5	4,1	0,7
10	3,5	0,5
15	1,3	0,7

Beispiel 2

100 ml einer wäßrigen Hydrazinlösung mit einem Gehalt von 220 g Hydrazin pro Liter, die mit 0,15 Masse% Natriumhexanitritocobaltat (III) aktiviert war, wurden wie in Beispiel 1 beschrieben, mit Luft begast und zur Entfernung von Sauerstoff aus Wasser eingesetzt.

Tabelle 2 enthält den Restsauerstoffgehalt nach unterschiedlichen Begasungszeiten.

Tabelle 2

Begasungszeit in min	Restsauerstoffgehalt in mg O ₂ /l	
	pH-Wert	pH-Wert
	9,4	10,4
ohne Begasung	4,9	2,7
5	4,5	1,3
10	2,4	0,9
15	1,3	1,0

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Verbesserung der Anfangsaktivität von aktiviertem Hydrazin, das durch Zusatz von Komplexen des dreiwertigen Kobalts aktiviert ist, gegenüber in Wasser gelöstem Sauerstoff, gekennzeichnet dadurch, daß die aktivierte Hydrazinlösung unmittelbar nach ihrer Herstellung oder vor ihrer Verwendung mit Luft begast wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Begasungszeit 3 bis 30 min, vorzugsweise 5 bis 15 min, beträgt.