

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
6. September 2013 (06.09.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/127842 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

G21C 15/28 (2006.01) G21C 17/022 (2006.01)
C23F 11/00 (2006.01) G21D 1/00 (2006.01)
F01D 25/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/053919

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Februar 2013 (27.02.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 203 010.7
28. Februar 2012 (28.02.2012) DE

(71) Anmelder: AREVA GMBH [DE/DE]; Paul-Gossen-
Straße 100, 91052 Erlangen (DE).

(72) Erfinder: RAMMINGER, Ute; Schleifweg 18, 91154
Roth (DE). FANDRICH, Jörg; Eichenstraße 10, 90587
Obermichelbach (DE). ROUMIGUIÈRE, Fernando-
Mario; Böhmlach 26, 91058 Erlangen (DE).

(74) Anwalt: MÖRTEL, Alfred; Meissner Bolte & Partner
GbR, Büro Nürnberg II, Äußere Sulzbacher Straße
159/161, 90491 Nürnberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

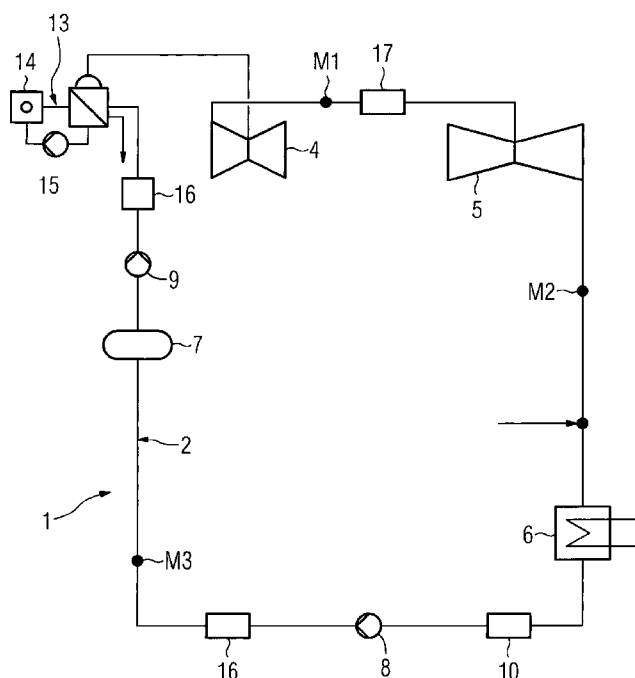
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING AND CONDITIONING THE WATER-STEAM CIRCUIT OF A POWER PLANT, ESPECIALLY OF A NUCLEAR POWER PLANT

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR REINIGUNG UND KONDITIONIERUNG DES WASSER-DAMPFKREISLAUFES EINES KRAFTWERKES, INSBESONDERE EINES KERNKRAFTWERKES

FIG 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for purifying and conditioning the water-steam circuit (1) of a power plant, especially of a nuclear power plant. According to said method, an amine as the film-forming agent is metered to the working medium circulating in the water-steam circuit (1), said film-forming agent forming a hydrophobic film on the surfaces of the circuit (1). During the process, the concentration of at least one impurity contained and the concentration of the film-forming agent at least in the feed water of the steam generator are monitored by way of measurement, and the concentration of the film-forming agent is varied subject to the concentration of the impurity.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung und Konditionierung des Wasser-Dampf-Kreislaufs (1) eines Kraftwerks, insbesondere eines Kernkraftwerks, bei dem während des Leistungsbetriebs dem im Wasser-Dampf-Kreislauf (1) zirkulierenden Arbeitsmedium ein Amin als Filmbildner zudosiert wird, das auf den Oberflächen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

des Kreislaufs (1) einen hydrophoben Film bildet, wobei während der Dauer des Verfahrens die Konzentration von wenigstens einer enthaltenen Verunreinigung und die Konzentration des Filmbildners jeweils zumindest im Dampferzeuger-Speisewasser durch Messungen überwacht werden, und die Konzentration des Filmbildners in Abhängigkeit von der Konzentration der Verunreinigung verändert wird.

Beschreibung

Verfahren zur Reinigung und Konditionierung des Wasser-

5 Dampfkreislaufes eines Kraftwerkes, insbesondere eines Kernkraftwerkes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung und Konditionierung des Wasser-Dampfkreislaufes eines Kraftwerkes,

10 insbesondere eines Kernkraftwerkes. Unter dem Begriff „Konditionierung“ ist hier eine Maßnahme zu verstehen, mit der die Oberflächen der Komponenten des Wasser-Dampfkreislaufes vor Korrosion geschützt werden. Wenn von Oberflächen gesprochen ist, so sind damit zum Einen die inneren Oberflächen bei-

15 spielsweise von Leitungen, Wärmetauschern und Behältern und zum Anderen von dem Arbeitsmedium (Wasser, Dampf) des Kreislaufes umströmte Oberflächen von Bauteilen wie etwa Turbinenschaufeln gemeint. Beispielsweise aus der DE-

Offenlegungsschrift 2625607 und dem DD-Patent 107962 sind
20 Verfahren bekannt, bei denen in den Sekundärkreislauf von Druckwasserreaktoren während des Leistungsbetriebes filmbildende Amine (FFA = film forming amines) dosiert werden.

Ziel einer Konditionierung der in Rede stehenden Art ist es, einen möglichst durchgängigen dünnen, maximal ein bis zwei

25 Molekülschichten dicken Film auf den Oberflächen zu erzeugen. Dabei besteht bei den herkömmlichen Verfahren jedoch die Gefahr, dass sich dickere FFA-Ablagerungen bilden, welche einerseits den Betriebsablauf stören, indem sie beispielsweise den Wärmetransport in Dampferzeugern oder anderen Wärmetauschern
30 verringern oder Strömungsquerschnitte verengen. Außerdem besteht die Gefahr, dass sich Teile der Ablagerungen lösen und Turbinenschaufeln beschädigen oder mechanische Filteranlagen

und Ionentauscher zusetzen, so dass diese ausgetauscht werden müssen.

Ein weiteres bei der Erzeugung eines Films auftretendes Problem ist, dass bei der Dosierung des Filmbildners an den Bauteiloberflächen vorhandene bzw. dort anhaftende Verunreinigungen freigesetzt werden und ins Arbeitsmittel übertreten. Dieser Effekt beruht auf zweierlei Ursachen. Zum Einen lagern sich Moleküle des Filmbildners, die aufgrund ihres chemischen Aufbaus wie ein Tensid wirken, an Partikel von Korrosionsprodukten wie Magnetit an, wodurch die Partikel von der Oberfläche abgelöst und im Arbeitsmedium kolloidal in der Schwebe gehalten werden. Zum Anderen werden bei der Adsorption der filmbildenden Amine an den Oberflächen der Bauteile dort adsorbierte ionale Verunreinigungen, beispielsweise Kationen wie Natrium-, Kalium-, Magnesium-, und Calciumionen, und Anionen wie etwa Chlorid-, Fluorid-, Sulfat-, Sulfit-, Carbonat-, und Silikationen von der Oberfläche verdrängt und gelangen dadurch in Lösung.

20

Der in Rede stehende Effekt des Filmbildners ist unerwünscht, weil Verunreinigungen, die bisher in einem begrenzten Bereich des Wasser-Dampf-Kreislauf immobilisiert waren, über das gesamte System verteilt werden. Weiterhin besteht die Gefahr, dass vorgegebene Grenzwerte für Verunreinigungen überschritten werden, so dass entsprechende Gegenmaßnahmen zu ergreifen sind. Im Kernkraftwerksbereich muss beispielsweise bei einer Natriumkonzentration von mehr als 0,1 mg/kg oder einer Leitfähigkeit (hinter Kationentauscher) von mehr als 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Dampfzeugerwasser ein zeitlich beschränkter Betrieb mit einer Leistungsreduzierung auf 30% und bei über 0,5 mg/kg bzw. 7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ein Abfahren der Anlage erfolgen.

30

Bei herkömmlichen Verfahren wurden die oben genannte Probleme außer Acht gelassen oder es wurde, um die Probleme zu vermeiden, mit sehr niedrigen FFA-Konzentrationen gearbeitet, was
5 aber mit extrem langen Verfahrensdauern und entsprechenden Kosten verbunden war.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren vorzuschlagen, mit dem die geschilderten Nachteile vermieden werden.

10

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, dass während des Leistungsbetriebes dem im Wasser-Dampfkreislauf zirkulierenden Arbeitsmedium ein Amin zudosiert wird, welches als Filmbildner wirkt und auf den
15 Oberflächen des Kreislaufes einen hydrophoben Film bildet. Das Verfahren wird dabei so durchgeführt, dass praktisch zu jedem Verfahrenszeitpunkt eine Kontrolle sowohl über die Konzentration des Filmbildners bzw. den Fortgang der Filmbildung als auch über die Auswirkungen der Filmbildner-Dosierung hinsichtlich
20 dadurch mobilisierter Verunreinigungen gegeben ist. Dies wird dadurch erreicht, dass während der Dauer des Verfahrens die Konzentration von wenigstens einer Verunreinigung sowie die Konzentration des Filmbildners gemessen wird und zwar zumindest im Dampferzeuger-Speisewasser, wobei die Konzentra-
25 tion des Filmbildners in Abhängigkeit von der Konzentration wenigstens einer Verunreinigung verändert wird. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass zu jedem Verfahrenszeitpunkt vorgegebene Richt- und Grenzwerte einer Verunreinigung, insbesondere einer korrosiv wirkenden ionalen Verunreinigung wie
30 etwa Chlorid- oder Natriumionen, eingehalten bzw. nicht überschritten werden. Außerdem kann wirksam verhindert werden, dass eine an einem lokal begrenzten Oberflächenbereich des

Wasser-Dampf-Kreislaufs immobilisierte Verunreinigung durch die Dosierung des Filmbildners rasch mobilisiert und in großer Menge im gesamten Kreislauf verteilt wird.

Als Gegenmaßnahme auf einen Anstieg der Konzentration einer

- 5 Verunreinigung kann die Dosierate des Filmbildners insbesondere mit Blick auf die Einhaltung von Grenzwerten verringert oder unterbrochen werden. Eine weitere Gegenmaßnahme besteht darin, die Konzentration von in das Arbeitsmedium übergetretenen Verunreinigungen zu verringern. Dies geschieht vorzugsweise
- 10 se dadurch, dass der Wasser-Dampf-Kreislauf gespült wird und dabei unter anderem partikelförmige Verunreinigungen durch Abschlämmen des Dampferzeugers entfernt werden. Vorzugsweise erfolgt diese Maßnahme etwa aus verfahrensökonomischen Gesichtspunkten im Anschluss an eine Unterbrechung der Dosierung des
- 15 Filmbildners. Denkbar ist auch, dass zur Entfernung von Verunreinigungen aus dem Wasser-Dampf-Kreislauf Filter eingesetzt werden, etwa die Filteranlagen des kraftwerkseigenen Kondensat-Reinigungssystems.

- 20 Bei einer besonders bevorzugten Verfahrensvariante erfolgt die Ermittlung der Konzentration des Filmbildners und der Verunreinigung an mehreren über den Wasser-Dampf-Kreislauf verteilten Messpunkten, wodurch sich eine Aussage darüber treffen lässt, wie sich die Wirkung einer Maßnahme, etwa eine Reduzierung der Dosierate des Filmbildners an unterschiedlichen
- 25 Stellen des Wasser-Dampf-Kreislauf auswirkt. Außerdem wird die Genauigkeit der Verfahrenssteuerung bzw. -regelung erhöht.

- Zusätzlich zu den oben beschriebenen Maßnahmen zur Vermeidung
- 30 der eingangs geschilderten nachteiligen Effekte wird bei einem erfindungsgemäßen Verfahren der Filmbildner so dosiert, dass sich in der Wasserphase des Wasser-Dampf-Kreislaufs, zumindest

- im Dampferzeuger-Speisewasser, eine Konzentration von 1 bis 2 ppm, vorzugsweise von 1 bis 1,5 ppm, ergibt. Es hat sich gezeigt, dass, wenn innerhalb dieser Grenzen, insbesondere maximal bis 1,5 ppm Filmbildner gearbeitet wird, die Ausbildung dicker Schichten des Filmbildners vermieden werden kann. Es hat sich gezeigt, dass in vielen Fällen bereits ein ausreichender Film auf den Oberflächen vorhanden ist, wenn die vorgenannte Konzentration bzw. Zielkonzentration erreicht ist.
- 10 Mit größerer Zuverlässigkeit wird jedoch auf den Oberflächen ein diese im Wesentlichen vollständig überdeckender einlagiger bzw. im Wesentlichen monomolekularer Film erhalten, wenn das Verfahren unter den oben erwähnten Prämissen so lange fortgesetzt wird, bis die Konzentration des Filmbildners – bei konstanter Dosierate – an mehreren über den Wasser-Dampf-
- 15 Kreislauf verteilten Messpunkten im zeitlichen Mittel gesehen an mehreren Messpunkten (M1, M2, M3) gleich bleibt, wenn sich also an den Messpunkten eine Gleichgewichtskonzentration einstellt. Die bereits weiter oben schon erwähnten Messpunkte
- 20 sind hier und ganz allgemein so verteilt, dass wenigstens ein Messpunkt sich im Einphasengebiet und wenigstens ein Messpunkt sich im Zweiphasengebiet des Wasser-Dampf-Kreislauf befindet. Unter dem o.g. zeitlichen Mittel ist der Trendverlauf zu verstehen, der sich ergibt, wenn messtechnisch bedingte Schwankungsbreiten durch geeignete Verfahren der klassischen Fehler-
- 25 rechnung eliminiert wurden.

Als besonders wirksam sowohl für die Reinigungswirkung als

30 auch für die Filmbildung haben sich Monoamine mit einem 8 bis 22 Kohlenstoffatome umfassenden Kohlenwasserstoffrest herausgestellt, wobei hier besonders Octadecylamin geeignet ist.

Monoamine der vorliegenden Art liegen bei Raumtemperatur als wachsähnliche Substanz vor. Herkömmliche, daraus hergestellte Emulsionen enthalten üblicherweise relativ große Mengen an organischen Emulgatoren, welche im Wasser-Dampf-Kreislauf

5 schädliche Auswirkungen haben können. Daher wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das FFA vorzugsweise in Reinform eingesetzt, nämlich als wässrige Emulsion ohne Zusatz von Emulgatoren, die durch ein rein mechanisches Vermischen unter Anwendung von erhöhter Temperatur erhalten werden können.

10

Das Verfahren wird nun anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die beigefügten Abbildungen näher erläutert. Es zeigen:

15 Fig. 1 in stark schematisierter Ansicht den Wasser-Dampfkreislauf eines Druckwasserreaktors,

Fig. 2 ein Diagramm, das den zeitlichen Verlauf der durch eine ODA-Dosierung hervorgerufene Konzentration von ODA im Dampferzeuger-Speisewasser wiedergibt,

20

Fig. 3 ein Flussdiagramm einer Konditionierung.

Der Wasser-Dampfkreislauf 1 (im Folgenden abgekürzt mit WDK)

25 eines Druckwasserreaktors umfasst ein Rohrleitungssystem 2, mehrere Dampferzeuger 3, üblicherweise mehrere Turbinen, beispielsweise eine Hochdruckturbine 4 und eine Niederdruckturbine 5, einen Wasserabscheider-Zwischenüberhitzer 17 zwischen HD und ND-Turbinen, einen Kondensator 6, einen Speisewasserbehälter 7, eine zwischen dem Kondensator 6 und dem Speisewasserbe-

30 hälter 7 angeordnete Kondensatpumpe 8, mehrere Speisewasser-Vorwärmer 16 und eine zwischen dem Speisewasserbehälter 7 und

dem Dampferzeuger angeordnete Speisewasserpumpe 9. Außerdem ist ein dem Kondensator 6 nachgeschaltetes Kondensat-Reinigungssystem 10 vorhanden, welches mechanische Filter und ebenso Ionentauscher umfassen kann. Der Dampferzeuger 3 ist primärseitig mit dem Primärkreislauf 13 des Kernreaktors verbunden, welcher den Reaktordruckbehälter 14 und eine Hauptkühlmittelpumpe 15 umfasst (Fig. 1).

Das Reinigungs- und Konditionierungsverfahren wird, wie weiter oben bereits erwähnt, während des Leistungsbetriebs durchgeführt. Darunter sind auch Phasen während des Anfahrens und Abfahrens des Kraftwerks umfasst. Bei dem im Folgenden geschilderten Ausführungsbeispiel wird die Konditionierung des Wasser-Dampf-Kreislaufs bzw. die Dosierung eines Filmbildenden Amins, kurz vor dem Herunterfahren des Kernreaktors durchgeführt. In der Beschreibung wird exemplarisch auf ODA als Filmbildner Bezug genommen. Die von Beginn des Verfahrens an durchgeführte laufende Überwachung von Konzentrationen bzw. Konzentrationsänderungen von ODA und Verunreinigungen (siehe II in Fig. 3) erfolgt über mehreren an unterschiedlichen Positionen des WDK 1 angeordneten Messpunkten. Exemplarisch sind einige dieser Messpunkte M1, M2, M3 in Fig. 1 dargestellt.

Von Beginn der FFA-Dosierung an, ergibt sich aufgrund der tensidartigen Eigenschaften des ODA eine Mobilisierung von Verunreinigungen. Für die Konzentration dieser Verunreinigungen sind daher, wie weiter oben schon erwähnt, Grenzwerte gesetzt, die nicht überschritten werden dürfen. Die Messung der Konzentration erfolgt im Falle ionaler Verunreinigungen entweder unmittelbar, d.h. bezogen auf ein ganz bestimmtes Ion mit bekannten nasschemischen oder physikalisch-chemischen Messverfahren. Die Konzentrationsbestimmung kann aber auch

mittelbar, d.h. über die durch die Mobilisierung bzw. das Übertreten von Ionen in das Arbeitsmedium hervorgerufene Erhöhung von dessen elektrischer Leitfähigkeit erfolgen. Die dabei angewendeten Messmethoden sind dem Fachmann allgemein bekannt, so dass darauf nicht eingegangen werden muss. Ein weiterer für eine kontrollierte Durchführung des Verfahrens wichtiger Parameter ist die FFA- bzw. ODA-Konzentration im Arbeitsmedium, dem im WDK vorhandenen Wasser.

Schließlich werden infolge der ODA-Dosierung auch Korrosionsprodukte freigesetzt, also feinste Partikel von Magnetit, welche an den Oberflächen haften und durch die Wirkung von ODA kolloidal in Lösung gehen. Da der überwiegende Teil an Korrosionsprodukten auf Metalloxide wie Magnetit zurückgeht, ist es im Normalfall ausreichend, wenn nur diesbezüglich Messungen durchgeführt werden. Dabei wird z.B. der Eisengehalt des Speisewassers auf bekannte Weise bestimmt. Schließlich wird noch der pH-Wert überwacht, um eine Korrosion der metallischen Bauteile des WDK 1 zu verhindern. Auch ist es denkbar, dass der TOC-Wert (Total Organic Carbon) überwacht wird, um eine eventuelle Zersetzung des zudosierten ODA bei den herrschenden Bedingungen, also Temperaturen über 250°, somit die Bildung von Zersetzungsprodukten, die korrosiv wirken können, auszuschließen.

Die ODA-Dosierung bzw. die pro Zeiteinheit in den WDK 1 dosierte ODA-Menge wird - anhand der an den Messpunkten M1 bis M3 ermittelten Messdaten so geregelt, dass die Konzentrationen der aufgrund der ODA-Dosierung ins Arbeitsmedium übergetretenen Verunreinigungen Art unterhalb vorgegebener Grenzwerte bleiben (siehe III in Fig. 3). Darüber hinaus kann durch die Kontrolle der oben genannten Konzentrationswerte schon früh-

zeitig ein Trend erkannt werden, so dass frühzeitig eine Gegenmaßnahme eingeleitet, z.B. die ODA-Dosierung reduziert oder unterbrochen werden kann. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich eine Dosierungsänderung aufgrund des Wasservolumens und der Rohrleitungslänge des WDK 1 erst einige Stunden später auswirkt. Diese zeitliche Verzögerung spielt aber bei einem erfindungsgemäßen Verfahren praktisch keine Rolle, da aufgrund der permanenten ganzheitlichen Überwachung an mehreren Messpunkten M1 bis M3 eine Änderung eines kritischen Konzentrationswerts erkannt wird, noch lange bevor dieser seine kritische Grenze erreicht hat.

Um einen Anhaltspunkt zu haben, welche ODA-Mengen für einen gegebenen WDK 1 erforderlich ist, ist es zweckmäßig abzuschätzen, welche ungefähre Menge an ODA erforderlich ist, um einen monomolekularen hydrophoben Film auf den Oberflächen des WDK zu erzeugen. Diese Menge kann noch mit einem Faktor multipliziert werden, um die bei submikroskopischer Betrachtung doch erhebliche Rauigkeit der Oberflächen sowie ODA verbrauchende Effekte, beispielsweise den Verschmutzungsgrad des WDK, zu berücksichtigen. Anhand dieser Abschätzung lässt sich bei vorgegebener ODA-Dosiertrate ein definierter Zeitraum dafür angeben, in welchem ein die Oberflächen vollständig überziehender z.B. monomolekularer ODA-Film entstanden ist.

Bei Erreichen einer kritischen Konzentration einer Verunreinigung (III in Fig. 3) besteht eine wirksame Maßnahme zur Reduzierung der kritischen Konzentration in einer Unterbrechung der FFA-Dosierung und einer nachfolgenden Spülung bzw.

Abschlammung der Dampferzeuger, bei der die Verunreinigung aus dem WDK ausgeschleust wird (VII in Fig. 3). Dabei wird laufend überwacht, ob die anlagenspezifischen Kontrollparameter bzw.

Konzentrationen in einem zulässigen Bereich liegen (VIII in Fig. 3). Wenn dies der Fall ist, wird die Konditionierung durch Wiederaufnahme der FFA-Dosierung fortgesetzt.

- 5 Die Konzentration an ODA in der wässrigen Phase wird durch entsprechende Dosierraten so geregelt, dass dieser Wert praktisch bis zum Schluss des Verfahrens eine obere absolute Sicherheitsgrenze von 2 ppm, vorzugsweise 1,5 ppm nicht überschreitet. Dadurch wird verhindert, dass eine zu starke, über
- 10 die gesetzten Grenzwerte hinaus gehende Mobilisierung von Verunreinigungen oder eine nicht mehr kontrollierbare massive ODA-Abscheidung auftritt. Auch ist sichergestellt, dass sich keine unerwünschten massiven ODA-Ablagerungen bilden. Dabei wird so dosiert, dass sich zunächst eine niedrige ODA-
- 15 Konzentration ergibt, die erst gegen Ende des Verfahrens auf eine Zielkonzentration von oberhalb 1 ppm, maximal bis 1,5 ppm oder 2 ppm (C_{Target} in Fig. 1) ansteigt. Vorzugsweise wird so lange zudosiert, bis die ODA-Konzentration mit steigender Tendenz die maximalen Werte von 2 ppm bzw. 1,5 ppm erreicht
- 20 hat. (VI in Fig. 3). Zur Bestimmung der Zielkonzentration reicht die Messung an einem Messpunkt aus, wobei vorzugsweise die Zielkonzentration im Dampferzeuger-Speisewasser (Messpunkt M1) gemessen wird.
- 25 Das Erreichen in vorstehenden Absatz genannten Zielkonzentrationen könnte bereits ein Abbruchkriterium für die Dosierung des Filmbildners bzw. ODA, d.h. ein Anzeichen dafür sein, dass sich auf den Oberflächen des Wasser-Dampf-Kreislaufs ein dieser vollständig bedeckender Film ausgebildet hat.
- 30 Vorzugsweise wird zusätzlich zu dem im vorgehenden Absatz genannten Kriterium der Verlauf der ODA-Konzentration bei gleichbleibender ODA-Dosierrate beobachtet. Wenn die Gleichge-

wichts-Konzentration des ODA an mehreren Messpunkten, vorzugsweise an allen Messpunkten, im Beispiel M1 bis M3, erreicht ist, wenn also eine gleichbleibende oder geringfügig fallende ODA-Konzentration zu beobachten ist (V in Fig. 3), ist der Zeitpunkt erreicht, die ODA-Dosierung bzw. das Konditionierungsverfahren zu beenden (VI in Fig. 3, Linie CP in Fig. 2). Die gleichbleibende ODA-Konzentration gegen Ende der Filmbildung könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Bildung von ODA-Doppel- und Mehrfachschichten kinetisch und/oder thermodynamisch begünstigt ist und daher schneller von sich geht als die anfängliche Filmbildung auf den metallischen Oberflächen des WDK 1.

Der auf die Oberflächen des WDK aufgebrachte ODA-Film kann mit der Zeit seine Wirksamkeit verlieren oder verringern, indem er sich beispielsweise teilweise von Oberflächen ablöst oder etwa thermischen oder chemischen Abbauprozessen unterliegt. Es ist daher zweckmäßig, zu gegebener Zeit eine Auffrischungskonditionierung vorzunehmen. Hierzu ist eine permanente Überwachung des Arbeitsmediums auf die Anwesenheit von Korrosionsprodukten, also mit der Bildung von Oxidationsschichten in Zusammenhang stehenden Produkten, beispielsweise von aus den Bauteilmaterialien des WDK stammenden Metallionen, zweckmäßig. Sobald ein signifikanter - Anstieg von Korrosionsprodukten erkennbar wird (X in Fig. 3), wird eine Konditionierung der oben beschriebenen Art in Gang gesetzt.

Legende zum Flussdiagramm gem. Fig. 3:

- I Start FFA-Konditionierung
- II Prozess-Überwachung
 - FFA-Konzentration (M1-M3 in Fig. 1)

- Kontrollparameter gemäß Anlagenspezifikation

III Grenzwerte Kontrollparameter erreicht?

IV Zielkonzentration FFA in M1 erreicht?

V Gleichgewichtskonzentration FFA über M1-M3 erreicht?

5 VI Ende FFA-Konditionierung

VII Dosierung unterbrechen, Spülen

VIII Werte der Kontrollparameter in zulässigem Bereich?

IX Prozess-Überwachung von Korrosionsprodukten

X Steigt die Konzentration von Korrosionsprodukten an?

Ansprüche

- 5 1. Verfahren zur Reinigung und Konditionierung des Wasser-Dampf-Kreislaufs eines Kraftwerks, insbesondere eines Kernkraftwerks, bei dem
- während des Leistungsbetriebs dem im Wasser-Dampf-Kreislauf zirkulierenden Arbeitsmedium ein Amin als Filmbildner
- 10 zudosiert wird, das auf den Oberflächen des Kreislaufs einen hydrophoben Film bildet, wobei
- während der Dauer des Verfahrens die Konzentration von wenigstens einer im Arbeitsmedium enthaltenen Verunreinigung und die Konzentration des Filmbildners jeweils zumindest im
- 15 Dampferzeuger-Speisewasser durch Messungen überwacht werden, und
- die Konzentration des Filmbildners in Abhängigkeit von der Konzentration der Verunreinigung verändert wird.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ermittlung der Konzentration des Filmbildners und der Verunreinigung an mehreren über den Wasser-Dampf-Kreislauf verteilten Messpunkten (M1, M2, M3) erfolgt.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Zunahme der Konzentration der wenigsten einer Verunreinigung die Dosierate des Filmbildners verringert wird.
- 30 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dosierung des Filmbildners unterbro-

chen wird, wenn sich die Konzentration der wenigstens einen Verunreinigung einem Grenzwert annähert.

5 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasser-Dampf-Kreislauf gespült wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Spülung im Anschluss an die Unterbrechung der Dosierung des Filmbildners erfolgt.

10

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Filmbildner mit einer solchen Rate dosiert wird, dass seine Konzentration in der flüssigen Phase des Arbeitsmediums eine Konzentration von 2 ppm nicht überschreitet.

15

8. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch eine maximale Konzentration an Filmbildner von maximal 1,5 ppm.

20 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Dosierung des Filmbildners beendet wird, wenn dessen Konzentration einen Wert von 1 ppm bis 2 ppm oder 1 bis 1,5 ppm erreicht hat.

25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Dosierung des Filmbildners beendet wird, wenn dessen Konzentration bei konstanter Dosierate – im zeitlichen Mittel gesehen – an mehreren Messpunkten (M1, M2, M3) gleich bleibt.

30

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass eine gleichbleibende Konzentration an Filmbildner an mehreren

über den Wasser-Dampf-Kreislauf verteilten Stellen gemessen wird.

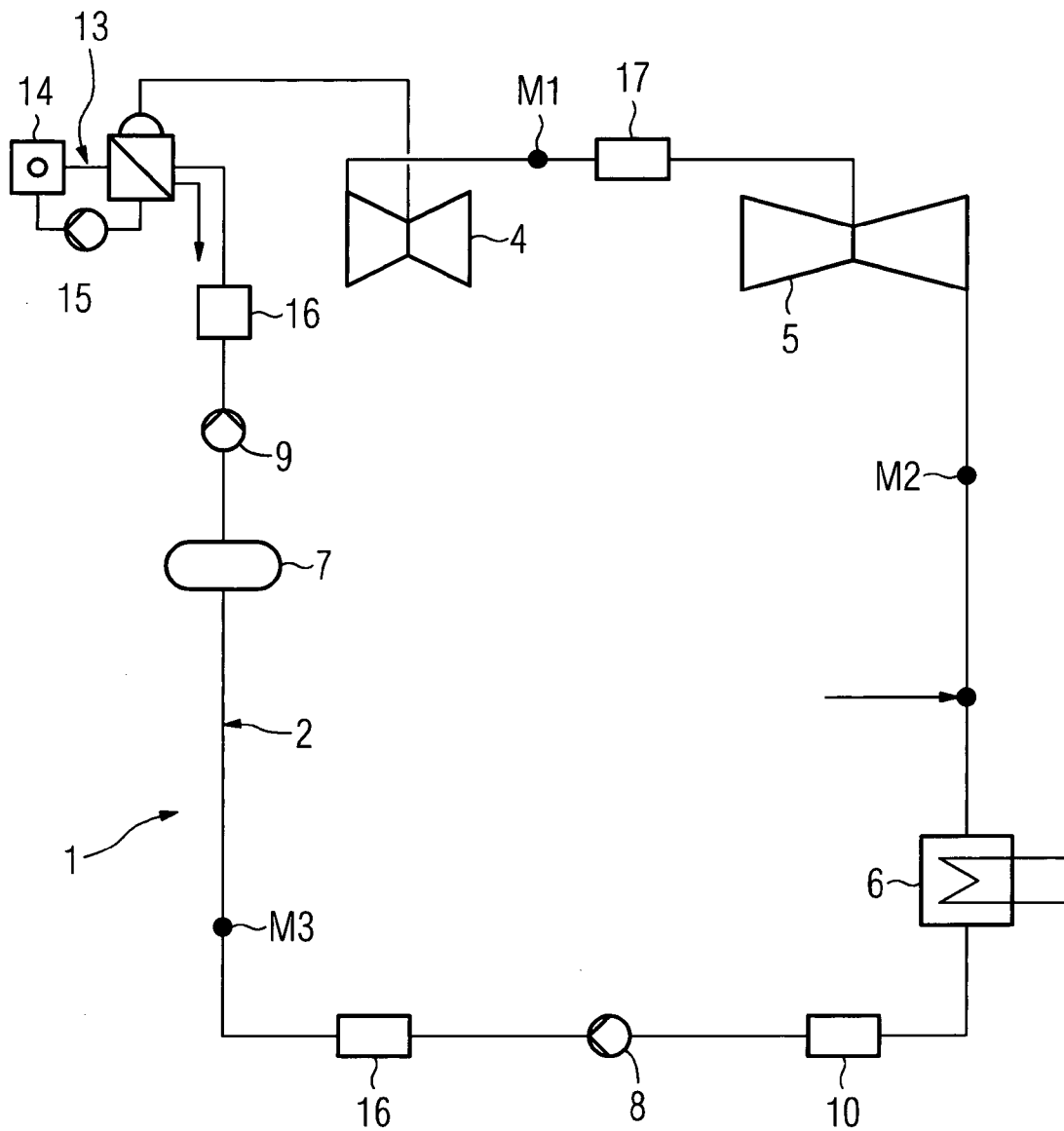
5 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch wenigstens ein Messpunkt (M1) im Zweiphasengebiet und wenigstens ein Messpunkt im Einphasengebiet des Wasser-Dampf-Kreislaufs.

10 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Filmbildner ein Monoamin mit einem 8 bis 22 Kohlenstoffatome umfassenden Kohlenwasserstoffrest verwendet wird.

15 14. Verfahren nach Anspruch 13, gekennzeichnet durch die Verwendung von Octadecylamin.

1/3

FIG 1



2/3

FIG 2

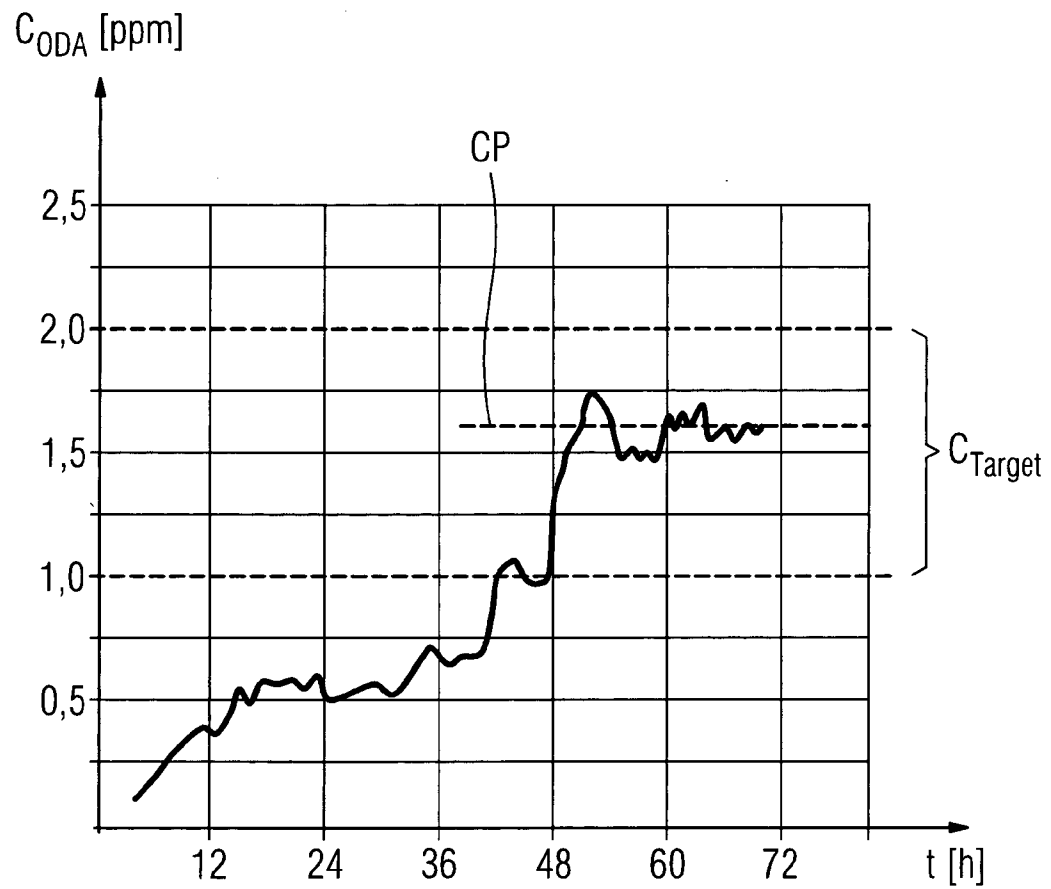
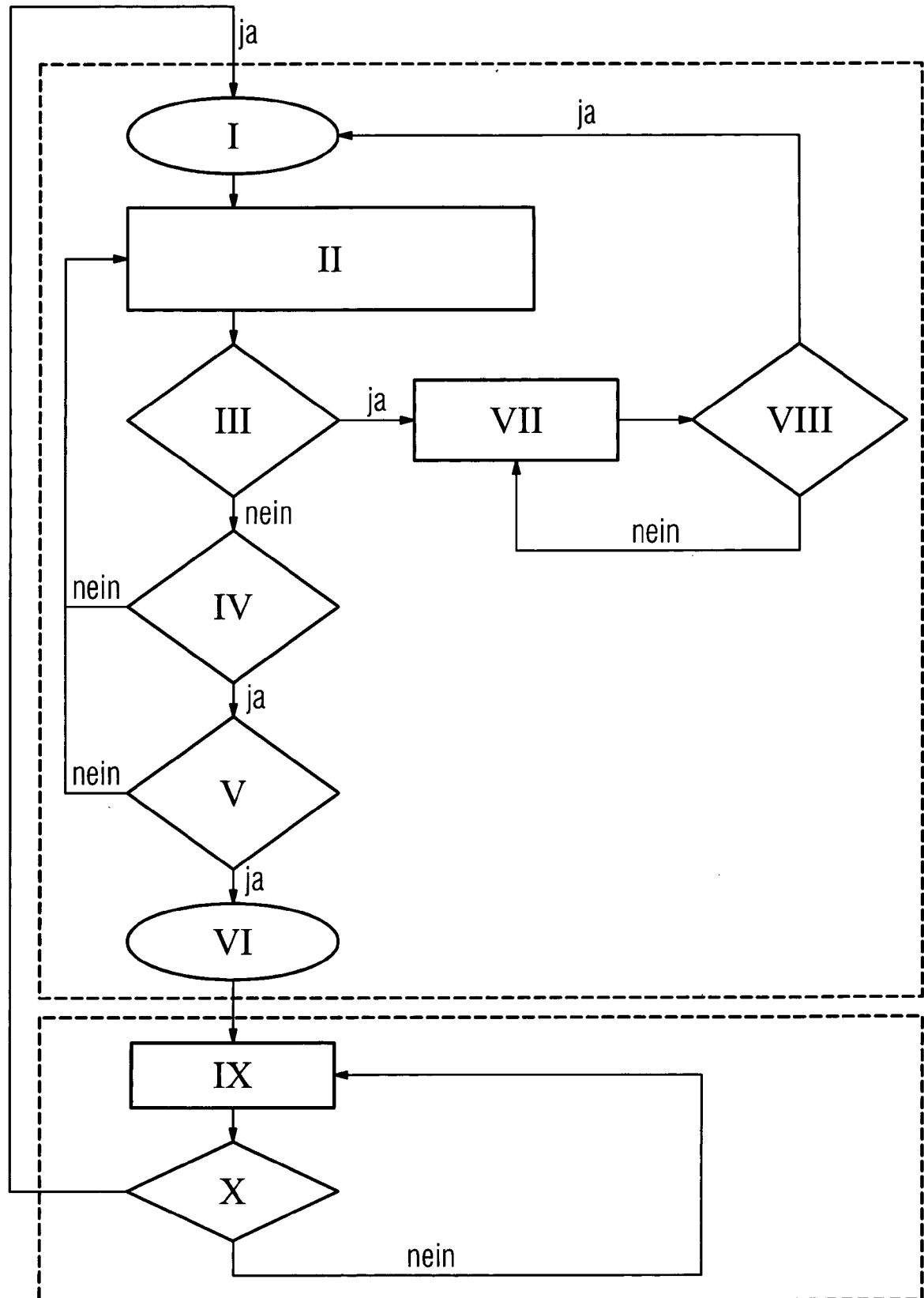


FIG 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/053919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G21C15/28 C23F11/00 F01D25/00 G21C17/022 G21D1/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G21D F01D C23F G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DD 107 962 A1 (E. CZEMPIK, A. LANGNER, K. PFLUGBEIL, K. SCHINDLER) 20 August 1974 (1974-08-20) cited in the application page 2, column 2, line 56 - page 3, line 32, paragraph 2; figure 1 -----	1-14
Y	JP 2011 033301 A (KURITA WATER IND LTD) 17 February 2011 (2011-02-17) paragraphs [0009], [0012], [0022], [0033] - [0035]; figure 2; table 1 -----	1-14
Y A	US 4 999 161 A (PIERCE CLAUDIA C [US] ET AL) 12 March 1991 (1991-03-12) column 2, lines 3-28; claims 1-3 column 3, lines 40-45 -----	1,7-9, 13,14 2-6, 10-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 June 2013

Date of mailing of the international search report

14/06/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sewtz, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/053919

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 107962	A1	20-08-1974	DD 107962 A1	20-08-1974
			DE 2450253 A1	22-05-1975

JP 2011033301	A	17-02-2011	NONE	

US 4999161	A	12-03-1991	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. G21C15/28 C23F11/00 F01D25/00 G21C17/022 G21D1/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) G21D F01D C23F G21C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DD 107 962 A1 (E. CZEMPIK, A. LANGNER, K. PFLUGBEIL, K. SCHINDLER) 20. August 1974 (1974-08-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Spalte 2, Zeile 56 - Seite 3, Zeile 32, Absatz 2; Abbildung 1 -----	1-14
Y	JP 2011 033301 A (KURITA WATER IND LTD) 17. Februar 2011 (2011-02-17) Absätze [0009], [0012], [0022], [0033] - [0035]; Abbildung 2; Tabelle 1 -----	1-14
Y	US 4 999 161 A (PIERCE CLAUDIA C [US] ET AL) 12. März 1991 (1991-03-12) Spalte 2, Zeilen 3-28; Ansprüche 1-3 Spalte 3, Zeilen 40-45 -----	1,7-9, 13,14 2-6, 10-12
A		
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
4. Juni 2013		14/06/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Sewtz, Michael

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/053919

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DD 107962	A1	20-08-1974	DD 107962 A1 20-08-1974
			DE 2450253 A1 22-05-1975
JP 2011033301	A	17-02-2011	KEINE
US 4999161	A	12-03-1991	KEINE