



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 251 397 A1

4(51) F 28 G 9/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP F 28 G / 292 877 8

(22) 25.07.86

(44) 11.11.87

(71) Institut für Energetik/ZRE, Torgauer Straße 114, Leipzig, 7024, DD

(72) Langner, Alexander, Dr. Dipl.-Chem.; Pflugbeil, Klaus, Dipl.-Chem.; Schindler, Kurt; Moldenhauer, Dorothea; Dipl.-Ing. oec.; Köhler, Siegfried, Dr. sc. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Reinigung von Dampf- und Heißwassererzeugern

(57) Das Verfahren zur Reinigung von Dampf- und Heißwassererzeugern dient zur Entfernung von Belägen aus Kupfer, Oxiden von Schwermetallen, insbesondere der Eisengruppe, und Ca- sowie Mg-Phosphaten.

Erfindungsgemäß werden die Schwermetalloxide mit Salzen der Polyaminocarbonsäuren entfernt und nach Abkühlung der Reinigerlösung das Schwermetallkomplexonat und das Kupfer oxidiert. Anschließend wird das Oxidhydrat durch Filtration entfernt und innerhalb einer Verweilzeit von 2–8 h ein Kupferkomplexonat gebildet. Durch Kationenaustauscher oder Reduktionsmittel wird das Kupfer aus der Reinigerlösung entfernt, wonach die Reinigerlösung zurückgewonnen werden kann.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Reinigung von Dampf- und Heißwassererzeugern, thermischen Wasseraufbereitungsanlagen, Behältern und Wärmeübertragern von Belägen mit den Hauptbestandteilen Eisenoxide, metallisches Kupfer und Kupferoxide und den Nebenbestandteilen Ca- und Mg-Phosphate sowie ZnO mit den Salzen der Polyaminocarbonsäuren, **gekennzeichnet durch** folgende Verfahrensschritte:
 - a. Entfernung der Eisenoxide in bekannter Weise mit 1–50 g/kg, vorzugsweise 3–20 g/kg der Salze der Polyaminocarbonsäuren, vorzugsweise der Nitrilotriessigsäure (NTE) ohne oder mit 0,1–2,0 g/kg, vorzugsweise 0,2–0,5 g/kg Hydrazin im pH-Bereich von 6–10 bei Temperaturen von 130–260°C, vorzugsweise 180–220°C 3–24 h lang, vorzugsweise 5–10 h.
 - b. Abkühlen der Reinigungslösung in der Anlage auf $\leq 100^\circ\text{C}$.
 - c. Oxydation des Fe-II-NTE-Komplexonates in der Reinigungslösung und des in den Restbelägen vorhandenen metallischen Kupfers durch Zugabe von Oxydationsmitteln z. B. H_2O_2 oder Luft
 - d. Entfernen des Eisen-III-Oxidhydrates durch Filtration
 - e. Bildung des Cu-II-NTE-Komplexonats in einer Verweilzeit von 2 bis 8 h
 - f. Entfernen des Kupfers aus dem Cu-II-NTE-Komplexonat
 - zum Beispiel an einem starksauren Kationenkunstharzionaustauscher in der H^+ -Form
 - durch Filtration über ein Reduktionsmittel z. B. Eisenfeilspäne
 - g. Rückgewinnung der NTE mittels alkalischer Lösungen vom Ionenaustauscher und/oder Ausfällung der NTE aus dem Regenerat durch Säuren bzw. durch mechanische Filtration und/oder Ausfällen der NTE aus dem Filtrat durch Säuren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** die aufeinanderfolgenden Verfahrensschritte a–c und e–g oder durch die Verfahrensschritte a, b, c und e und Ablassen der Lösung in einen außerhalb des Systems befindlichen Auffangbehälter zwecks Rückgewinnung der NTE.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Reinigung im An- und Abfahrbetrieb des Kessels durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Reinigung im Kreislauf mit NTE-Konzentrationen von 0,1–1 g/kg, vorzugsweise 0,2–0,3 g/kg durchgeführt wird und die NTE auf Kationenaustauscher während der Reinigung regeneriert wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Reinigung von Dampf- und Heißwassererzeugern, thermischen Wasseraufbereitungsanlagen, Behältern und Wärmeübertragern mit den Salzen der Polyaminocarbonsäuren unter teilweiser Einbeziehung bekannter technischer Einzellösungen zur Entfernung der meisten der in der betrieblichen Praxis in Kernkraftwerken (primär- und sekundärseitig) und in konventionellen Wärmekraftwerken sich bildenden Beläge, die als Hauptbestandteile Eisenoxide und Oxide anderer Schwermetalle vorwiegend der Eisengruppe, metallisches Kupfer und Kupferoxide und als Nebenbestandteile Ca- und Mg-Phosphate und ZnO enthalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt ist, daß neben den konventionellen Säurereinigungsverfahren auch Methoden zur Belagsentfernung mit Gemischen organischer Komplexbildner und organischer Säuren, d. h. im sauren Bereich angewendet werden. Weiterhin sind Verfahren zur selektiven Eisenoxidentfernung sowie zur selektiven Cu- und CuO-Entfernung bekannt, die ausschließlich mit Komplexbildnern sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich eingesetzt werden.

Nachteile dieser Verfahren sind:

- Die Anwendung der Verfahren erfordert den Stillstand der Anlagen.
- Die in sich abgeschlossenen Verfahren mit unterschiedlichen Zielstellungen sind nur einzeln anwendbar, erfordern deshalb jeweils unterschiedliche, neue Reinigungsschemikalien.
- Die Reinigungslösungen können nicht ökonomisch auf einfache Weise aufbereitet werden.
- Die Forderungen an den Umweltschutz werden nicht oder nur mit einem unzumutbar hohem technologischen und ökonomischen Aufwand eingehalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren unter Einbeziehung zum Teil bekannter Verfahren zur Entfernung von Belägen aus Dampferzeugern in Kernkraftwerken und konventionellen Wärmekraftwerken. Die genannten Nachteile der bekannten Reinigungsverfahren sollen durch das erfindungsgemäße Verfahren überwunden werden. Insbesondere soll der Aufwand an Energie und Reinigungsdauer sowie an Reinigungschemikalien wesentlich gesenkt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, daß es gestattet, unter einmaligem Einsatz von Komplexbildnern die Reinigung durchzuführen und diese aus der Reinigungslösung abzutrennen, so daß die Reinigungslösung regeneriert und nach Beendigung der Reinigungen fast vollständig zurückgewonnen werden kann.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß die Reinigung auf der Basis der Salze der Polyaminocarbonsäuren, vorzugsweise der Salze der Nitrilotriessigsäure zunächst in bekannter Weise zur Eisenoxidentfernung unter reduzierenden Bedingungen bei erhöhten Temperaturen im alkalischen Medium erfolgt.

Nachfolgend wird die Reinigungslösung auf $\leq 100^\circ\text{C}$ abgekühlt und durch Zugabe eines Oxydationsmittels (z. B. H_2O_2 oder Luft) oxydiert. Diese Oxydation bewirkt sowohl die Oxydation des relativ stabilen Fe-II-NTE-Komplexonats zum instabilen FE-III-NTE-Komplexonats, das damit zerfällt unter Ausflockung von Eisen-III-Oxidhydrat und Regeneration der NTE, als auch die Oxydation des in den Restbelägen vorhandenen metallischen Kupfers und der Cu-I-Oxide zu den entsprechenden Cu-II-Verbindungen, die nunmehr durch die regenerierte NTE als Cu-II-NTE-Komplexonats aufgelöst werden. Zur vollständigen Auflösung der Kupferverbindungen ist nach der Oxydation bei $\leq 100^\circ\text{C}$ die Einhaltung einer Reaktionsdauer von 2 bis 8 Std. erforderlich. Abschließend werden das ausgefallene Eisen-III-hydroxid, das Kupfer und die NTE durch verschiedene Verfahrensschritte abgetrennt bzw. zurückgewonnen.

Das ausgeflockte Eisenhydroxid kann sowohl vor, während oder nach dem Kupferentfernungsschritt durch mechanische Filtration aus der Reinigungslösung entfernt werden. Zweckmäßigerweise erfolgt diese Abtrennung vor und während der Oxydation.

Das im Cu-II-NTE-Komplexonats enthaltene Kupfer wird im System durch Filtration über einen starksauren Kationenkunstharzionaustauscher in der H^+ -Form am Austauschharz und dadurch aus der Reinigungslösung entfernt. Wegen der angewendeten NTE-Konzentration kommt es dabei zumindest teilweise wegen der schlechten Löslichkeit der dabei entstehenden reinen NTE zu deren Ausfällung und mechanischen Abscheidung auf diesem Filter. Sie kann z. B. durch Auflösen mit alkalischer Lösung zurückgewonnen werden.

Eine zweite Möglichkeit ist die Filtration der Reinigungslösung entweder über ein mit einem Reduktionsmittel z. B. Eisenfeilspäne gefülltes Filter oder das Ablassen der Reinigungslösung in einen Behälter, der dieses Reduktionsmittel enthält. Dabei werden die Cu-II-Ionen im Komplexonats zu metallischem Kupfer reduziert, das dabei z. B. auf den Eisenfeilspänen abgeschieden wird. Somit kann der Komplexbildner zurückgewonnen werden, wobei bei diesen Verfahrensschritten auch das ausgeflockte Eisen-III-hydroxid ohne vorherige mechanische Filtration neben dem metallischen Kupfer erst außerhalb des Systems abgetrennt wird.

Das Verfahren wird besonders vorteilhaft im An- und Abfahrbetrieb des Kessels durchgeführt, da dabei die vorhandene Prozeßwärme genutzt werden kann. Dadurch verringert sich die Reinigungsdauer erheblich.

Anderenfalls kann mit geringen NTE-Konzentrationen von 0,1 bis 1 g/kg im Kreislaufbetrieb eine Reinigung mit ständiger Regeneration der NTE auf Kationenaustauschern erfolgen, wodurch erhebliche Mengen an Reinigungschemikalien eingespart werden.

Ausführungsbeispiel

Ein nuklearer Dampferzeuger wies Beläge aus, die als Hauptbestandteile Eisenoxide, metallisches Kupfer und Kupferoxid und als Nebenbestandteile Härtebildner als Phosphat enthielten. Nach Abschalten des Reaktors wurde auf 230°C abgekühlt. Die weitere Kühlung des Reaktors übernahmen die zwei Dampferzeuger, die nicht gereinigt werden sollten. Über einen geschaffenen Reinigungskreislauf wurde über eine Umwälzpumpe (200 t/h) die 60 m^3 umgewälzt und dabei die Reinigungslösung (16 g/kg Ammonsalz der NTE und 200 mg/kg Hydrazin) in das System eingebracht. Die Lösung wurde 10 h bei $200\text{--}220^\circ\text{C}$ umgepumpt. Dabei betrug der pH-Wert 8,8–9,0. Der Eisengehalt stieg auf einen konstanten Wert von 5,0 g/kg an. Nach Abkühlung auf $\leq 100^\circ\text{C}$ wurde 304 kg H_2O_2 (30%ig) zur Oxydation der Fe^{++} - zu Fe^{+++} -Ionen und zusätzlich (je nach der Menge des zu oxydierenden metallischen Kupfers in den Belägen) 180 kg H_2O_2 (30%ig) in den Kreislauf eidosiert. Die Reinigungstemperatur betrug $80\text{--}100^\circ\text{C}$. Es wurde 6 h bei dieser Temperatur umgewälzt. Die Lösung wurde durch das gebildete Cu-NTE-Komplexonats blau und dabei braun und trüb (ausfallendes Eisenoxidhydrat). Der Kupfergehalt stieg auf 3,2 g Cu/kg an und blieb am Ende konstant. Anschließend wurde der Eisenoxidhydratschlamm, der durch die Umwälzung am Aussedimentieren auf den DE-Rohren gehindert wurde, durch Umschaltung auf ein mechanisches Filter abgetrennt. Nachfolgend wurde auf ein Kunstharzionaustauscherfilter umgeschaltet. Dabei wurden die Cu^{++} -Ionen am stark sauren Kationenaustauscher in der H^+ -Form ausgetauscht, wobei das NTE im Harz auskristallisierte. Nach Beendigung dieses Prozesses wurde das Filter zunächst mit Säure regeneriert und anschließend die ausgefällte NTE mit Kalilauge auf- und damit vom Harz im Filter abgelöst und wurde zur Reinigung eines zweiten Dampferzeugers wiederverwendet.