

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87117112.0**

51 Int. Cl.⁴ **G21F 9/00**, **C23G 1/19**

22 Anmeldetag: **19.11.87**

30 Priorität: **01.12.86 DE 3640428**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.07.88 Patentblatt 88/27

94 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB LI NL SE

71 Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft Berlin**
und München
Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2(DE)

72 Erfinder: **Kuhnke, Klaus**
Bunsenstrasse 24
D-8520 Erlangen(DE)
Erfinder: **Langner, Alexander, Dr.**
Lipsiusstrasse 2
DDR-7050 Leipzig(DD)
Erfinder: **Pflugbeil, Klaus, Dipl.-Chem.**
Strasse der Jugend 126
DDR-7060 Leipzig(DD)
Erfinder: **Schindler, Kurt, Dipl.-Ing.**
Rudolf-Hermann-Strasse 31
DDR-7027 Leipzig(DD)
Erfinder: **Moldenhauer, Dorothea, Dipl.-Ing.**
August-Bebel-Strasse 9
DDR-8223 Tharandt(DD)
Erfinder: **Köhler, Siegfried, Dr.**
Fliederhof 26
DDR-7024 Leipzig(DD)

54 **Verfahren zum Reinigen eines Behälters.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen eines Behälters, insbesondere eines Dampferzeugers in einem Kernkraftwerk, wobei im Behälter befindliches Eisenoxid durch eine komplexbildende Säure aufgelöst wird. Es ist vorgesehen, daß in den Behälter ein gelöstes Salz, das aus einer als Komplexbildner wirkenden Säure, flüchtigen Alkalisierungsmitteln und einem Reduktionsmittel besteht, bei Temperaturen zwischen 150°C und 250°C und knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur des Komplexbildners zum Zweck der Eisenkomplexierung eingebracht wird. Das Eisenoxid wird dann als gelöster Eisenkomplex durch Entleeren des Behälters entfernt.

EP 0 273 182 A1

Verfahren zum Reinigen eines Behälters

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen eines Behälters, insbesondere eines Dampferzeugers in einem Kernkraftwerk, wobei im Behälter befindliches Eisenoxid durch eine komplexbildende Säure aufgelöst wird.

Derartige Reinigungsverfahren sind bekannt. Dem zu reinigenden Behälter werden dabei komplexbildende Säuren zugeführt, die abgelagerte Eisenoxide durch Komplexbildung auflösen. Alle bekannten derartigen Reinigungsverfahren arbeiten im sauren oder im neutralen Bereich und bei Temperaturen unter 100°C.

Durch die beim Bekannten verwendete saure Reinigungslösung werden die Werkstoffe des Behälters und besonders auch die Werkstoffe der Zuführungsleitungen einer hohen Gefährdung ausgesetzt. Die Säure greift die Metalloberflächen von Behälter und Leitungen an. Falls im neutralen Bereich gearbeitet wird, erzielt man jedoch nur eine geringe Wirksamkeit des Reinigungsverfahrens.

Es ist auch bereits ein Mehrstufen-Verfahren, das sogenannte Mark-III-Verfahren bekannt, das abwechselnd im sauren und im neutralen Bereich durchgeführt wird. Dieses aufwendige Reinigungsverfahren nimmt sehr viel Zeit in Anspruch und verursacht sehr hohe Kosten.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Reinigen eines Behälters, insbesondere eines Dampferzeugers zu entwickeln, das bei sehr guter Wirksamkeit Angriffe der Reinigungskemikalien auf die Werkstoffe des Behälters und der Leitungen minimiert.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in den Behälter ein gelöstes Salz, das aus einer als Komplexbildner wirkenden Säure, flüchtigen Alkalisierungsmitteln und einem Reduktionsmittel besteht und alkalisch reduzierend wirkt, bei Temperaturen zwischen 150°C und 250°C und knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur des Komplexbildners zum Zweck der Eisenkomplexbildung eingebracht wird und daß dann das Eisenoxid als gelöster Eisenkomplex durch Entleeren des Behälters entfernt wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Eisenkomplexbildung und damit die Reinigung des Behälters bei großer Wirksamkeit im alkalischen Bereich. Die Säure bewirkt dabei die Komplexbildung. Das flüchtige Alkalisierungsmittel und das Reduktionsmittel heben einerseits den pH-Wert der Reinigungslösung bis in den alkalischen Bereich an und bewirken andererseits reduzierende Bedingungen im Dampferzeuger. Diese reduzierenden Bedingungen sind notwendig, um einerseits dreiwertiges Eisen zu zweiwertigem Eisen zu reduzieren und um andererseits schädliche Einwirkun-

gen der Reinigungslösung auf die Metalloberflächen des Behälters zu verringern. Durch das erfindungsgemäße Einstellen der Temperatur im zu reinigenden Behälter auf einen Wert zwischen 150°C und 250°C, der nur wenig unterhalb der Zersetzungstemperatur des Komplexbildners liegt, wird die gewünschte Eisenkomplexbildung im alkalischen Bereich erst ermöglicht.

Für einen optimalen Wirkungsgrad der Reinigung ist neben der Temperatur auch der pH-Wert der Reinigungslösung von entscheidender Bedeutung. Ein zu niedriger pH-Wert würde zu einem hohen Grundmetallabtrag an unlegierten und niedrig legierten Werkstoffen im Behälter führen. Ein zu hoher pH-Wert hat eine starke Verminderung der Eisenlöslichkeit zur Folge.

Ein optimaler Reinigungserfolg bei gleichzeitigem niedrigem Grundmetallabtrag an unlegierten und niedrig legierten Werkstoffen wird mit dem erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren bei einem pH-Wert zwischen 9,0 und 9,5 und bei einer Temperatur zwischen 170°C und 220°C erreicht.

Mit der Erfindung wird der Vorteil erzielt, daß in nur einem Verfahrensschritt und mit großer Wirksamkeit der Behälter von Eisenoxidablagerungen befreit wird, ohne daß die Oberflächen des Behälters und der Zuleitungsrohre durch Säuren angegriffen oder sogar beschädigt werden. Behälter und Rohre werden durch die alkalische chemische Lösung nicht angegriffen. Gegenüber dem bekannten Mehrstufen-Verfahren ist das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren 40 mal schneller durchführbar und verursacht nur ein Zehntel der dort anfallenden Kosten.

Als komplexbildende Säure wird beispielsweise die an sich bekannte Nitrittriacessigsäure eingesetzt. Geeignete flüchtige Alkalisierungsmittel sind vorzugsweise Ammoniak, Hydrazin, Morpholin oder eine Mischung der genannten Substanzen. Als Reduktionsmittel wird beispielsweise Hydrazin verwendet. Hydrazin kann also als flüchtiges Alkalisierungsmittel und als Reduktionsmittel wirken.

Beispielsweise wird das gelöste Salz vor dem Einbringen in den zu reinigenden Behälter durch einen weiteren Zusatz von flüchtigem Alkalisierungsmittel auf einen pH-Wert, der größer als 9,6 ist, eingestellt und dann in den Behälter dosiert. Nach oder während der Dosierung wird der für die Reinigung optimale pH-Wert, der zwischen 9,0 und 9,5 liegt, durch teilweises Verdampfen des flüchtigen Alkalisierungsmittels und von Wasser im Behälter eingestellt. Durch diese pH-Wert-Steuerung wird vorteilhaft eine Komplexbildung und damit ein Abtrag bereits in der meist sehr langen Zuführungsleitung zum Behälter vermieden, was

eine verringerte Reinigungsleistung im Behälter selbst zur Folge hätte.

Der pH-Wert ist über die Zusammensetzung der dosierten Lösung und über die Dauer des Verdampfens des Alkalisierungsmittels zu steuern. Durch den Verdampfungsvorgang wird gleichzeitig vorteilhaft eine homogene Durchmischung der Lösung im Behälter erzielt.

Beispielsweise wird während des Reinigungsvorganges, der maximal 12 Stunden lang dauert, zeitlich begrenzt ein Teil der im Behälter befindlichen Lösung verdampft. Dadurch wird eine Strömung innerhalb des Behälters erzeugt, was zu einem noch besseren Kontakt zwischen der Reinigungslösung und den zu reinigenden Oberflächen führt. Die durch das Verdampfen hervorgerufene Absenkung des pH-Wertes wird durch regelmäßige Zudosierung von Alkalisierungsmitteln, z.B. Hydrazin, kompensiert.

Damit während der gesamten Reinigungsdauer reduzierende Bedingungen stets vorherrschen, wird das zu dosierende gelöste Salz beispielsweise vor der Dosierung entgast und es wird ihm 0,1 % bis 5 % Hydrazin als Reduktionsmittel zugegeben. Auch während der Reinigung wird regelmäßig Hydrazin in dem Behälter dosiert, so daß dort eine Hydrazinkonzentration von 10 bis 500 Milligramm pro Gramm eingestellt wird.

Nachdem das Eisenoxid aufgelöst ist, wird der Behälter entleert. Zur Vermeidung von Lufteintritt beim Entleeren wird der Behälter beispielsweise durch ein inertes Gas, insbesondere durch Stickstoff oder Wasserdampf leergedrückt. Damit wird verhindert, daß durch eindringenden Luftsauerstoff erneut Eisenoxid gebildet wird.

Ein möglicher Kupferanteil an den Ablagerungen im Behälter stört das erfindungsgemäße Verfahren nicht, solange er kleiner als 10 % ist. Eine Entfernung des Kupfers ist dann nach der erfindungsgemäßen Entfernung des Eisenoxides möglich.

Falls der Kupferanteil an den Ablagerungen im Behälter größer als 10 % ist, ist es notwendig, das Kupfer vor der erfindungsgemäßen Auflösung des Eisenoxides zu entfernen. Dazu ist das in der europäischen Patentanmeldung 01 98 340 beschriebene Reinigungsverfahren geeignet.

Mit der Erfindung wird der Vorteil erzielt, daß Behälter, insbesondere Dampferzeuger eines Kernkraftwerkes bei Schonung der Metalloberflächen in kurzer Zeit und mit geringen Kosten zuverlässig von Eisenoxidablagerungen zu befreien sind. Gerade bei Kernkraftwerken ist ein besonderer Vorteil darin zu sehen, daß für eine vollständige Reinigung eines Dampferzeugers nur eine Stillstandszeit von ca. 12 Stunden benötigt wird. Außerdem werden mit dem Verfahren nach der Erfindung im Behälter im Dauerbetrieb eingetragene und abgelagerte in

Form von Salzen anfallende Verunreinigungen wirksam entfernt. Mit dem schonenden erfindungsgemäßen Verfahren ist zudem eine Beschädigung der niedrig- und unlegierten Grundmetalle durch Verätzen ausgeschlossen. Schließlich verursachen die für das erfindungsgemäße Verfahren benötigten Chemikalien im Vergleich zu anderen Reinigungsverfahren erheblich geringere Kosten.

Ansprüche

1. Verfahren zum Reinigen eines Behälters, insbesondere eines Dampferzeugers in einem Kernkraftwerk, wobei im Behälter befindliches Eisenoxid durch eine komplexbildende Säure aufgelöst wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Behälter ein gelöstes Salz, das aus einer als Komplexbildner wirkenden Säure, flüchtigen Alkalisierungsmitteln und einem Reduktionsmittel besteht und alkalisch reduzierend wirkt, bei Temperaturen zwischen 150°C und 250°C und knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur des Komplexbildners zum Zweck der Eisenkomplexierung eingebracht wird und daß dann das Eisenoxid als gelöster Eisenkomplex durch Entleeren des Behälters entfernt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die als Komplexbildner wirkende Säure Nitrotriessigsäure ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüchtige Alkalisierungsmittel Ammoniak, Hydrazin und/oder Morpholin ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Reduktionsmittel Hydrazin ist.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das gelöste Salz vor dem Einbringen in den Behälter durch einen weiteren Zusatz von flüchtigem Alkalisierungsmittel auf einen pH-Wert größer als 9,6 eingestellt und dann in den Behälter dosiert wird und daß nach oder während der Dosierung ein für die Reinigung optimaler pH-Wert zwischen 9,0 und 9,5 durch teilweises Verdampfen des flüchtigen Alkalisierungsmittels und von Wasser im Behälter eingestellt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Behälterinhalt teilweise verdampft wird, damit eine homogene Verteilung des Inhaltes im Behälter erfolgt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor dem Einbringen in den Behälter das gelöste Salz entgast und mit 0,1 % bis 5 % Hydrazin versetzt wird und daß während der Reinigung regelmäßig Hydrazin zudo-

siert wird und dadurch eine Hydrazinkonzentration zwischen mg/kg und 500 mg/kg im Behälter eingestellt wird.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß beim Entleeren des Behälters dieser durch ein inertes Gas, insbesondere durch Stickstoff oder Wasserdampf leergedrückt wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einer Kupferkonzentration größer als 10 % in den Ablagerungen im Behälter das Kupfer vor der Auflösung des Eisenoxides entfernt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	CA-A-1 062 590 (ATOM. ENERGY OF CAN.) * Seite 5, Zeilen 5-13; Ansprüche 1-3 * ---	1-3.	G 21 F 9/00 C 23 G 1/19
X	DE-A-1 517 406 (DOW) * Seite 2, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 1 * ---	1,2	
A	EP-A-0 158 566 (ELECTR. DE FRANCE) * Insgesamt * ---	1-9	
A	US-A-3 627 687 (F.N. TEUMAC et al.) * Spalte 2, Zeilen 1-17 * ---	1,2,5	
A	GB-A-2 113 254 (DEARBORN) * Insgesamt * ---	1-4	
A	DE-A-1 517 473 (NALCO) * Ansprüche 1-4 * ---	1,2,6	
A	DE-A-2 114 839 (UNILEVER) * Seiten 5,6 * -----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 G G 21 F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-03-1988	Prüfer VAN AKOLEYEN H.T.M.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	