



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 598 629 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.12.2005 Patentblatt 2005/50

(51) Int Cl.7: **F28G 9/00, F22B 37/48, F22B 37/52**

(21) Anmeldenummer: **04011890.3**

(22) Anmeldetag: **19.05.2004**

(54) **Verfahren zum chemischen Reinigen einer Gas- und Dampfanlage**

Method of chemical cleaning of a gas and vapor installation

Procédé de nettoyage chimique d'une installation de gaz et de vapeur

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.2005 Patentblatt 2005/47

(73) Patentinhaber: **Therm-Service für Kraftwerke und Industrie GmbH**
21217 Seevetal (DE)

(72) Erfinder: **Borchardt, Heinz-Peter**
21220 Seevetal (DE)

(74) Vertreter: **Fleck, Thomas**
Raffay & Fleck
Patentanwälte
Geffckenstrasse 6
20249 Hamburg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-C- 19 843 442 **GB-A- 1 198 693**
US-A- 4 720 306

EP 1 598 629 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Derartige Verfahren sind in unterschiedlichen Ausführungsformen im Stand der Technik bekannt. Es wird hierzu beispielsweise verwiesen auf die VGB-Richtlinie R 513, von 2002- sowie auf die Patentschrift DE 198 43 442.

[0002] Nachteilig hat sich bei diesen Anlagen, die üblicherweise eine Leistung von zur Zeit bis 1000 MW besitzen, der extrem hohe Wasserverbrauch bemerkbar gemacht, der aus den Maßnahmen der Beizung/chemischen Reinigung (VGB-Standard: ca. zwölf Anlagenvolumina Deionat) entsteht. Diese Anlagenvolumina verteilen sich auf das Füllen und Vorspülen, bei dem üblicherweise drei Anlagenvolumina erforderlich sind. Beim Entfetten und Spülen auf Trübung werden ein bzw. weitere drei Anlagenvolumina benötigt, sowie beim Beizen und Spülen auf Gleitfähigkeit zusätzlich ein bzw. vier Anlagenvolumina. Es sind also zahlreiche Zwischenspülschritte erforderlich. Häufig ist allerdings nur eine begrenzte Verfügbarkeit an demineralisiertem oder voll entsalztem Wasser (Deionat) oder eine nicht ausreichende Rohrwasserversorgung vorhanden. Des Weiteren wird auch aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen immer eine Reduzierung des Wasserverbrauchs angestrebt.

[0003] Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren zum chemischen Reinigen derart zu verbessern, dass sein Bedarf an demineralisiertem oder voll entsalztem Wasser erheblich verringert und ein wirtschaftlich Wasser sparendes Konzept aufgestellt wird.

[0004] In überraschender Weise wird diese Aufgabe oder das bestehende Problem dadurch gelöst, dass das Verfahren die nachstehend beschriebenen Stufen aufweist, die zusammen mit ihren Parametern und Stoffen fein aufeinander abgestimmt sind und maximal sechs Anlagenvolumina Deionat verbrauchen:

a. Füllen der Anlage mit Deionat, Entlüften und Abdrücken der Leitungen zum Überprüfen der Dichtigkeit, ggf. Beseitigen von Undichtigkeiten,

b. Vorspülen mit maximal zwei Anlagenvolumina Deionat zum Beseitigen von groben Verunreinigungen im Open-Circuit (OC)-Verfahren mit einer Geschwindigkeit von $> 0,5$ m/s bis die Trübung am Austritt (8) = $< 0,5$ (photometrisch 435 nm, 50 mm Küvette) unterschreitet,

c. Zudosieren einer Netzmittellösung (Entfetten) an der Pumpstation (2) in den Mischtank im Kreislaufbetrieb zum Beseitigen von Öl- und Fettresten bis sie eine Konzentration von 0,05 - 0,1 Vol. % erreicht hat, einwirken lassen von mindestens 2 Std. während des Aufheizens auf eine Temperatur von 50-80°C,

d. Beenden des Aufheizens, nachdem eine Temperatur von 50-80°C am Rücklauf 10 eingestellt ist,

e. Zudosieren einer mit der Netzmittellösung verträglichen Beiz-/Reinigungslösung in Form von etwa 0,8 - 1,5 Vol. % inhibierter Flußsäure über den Mischtank der Pumpstation im Kreislaufverfahren bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $> 0,2$ m/s in den zu behandelnden Rohrleitungen,

f. mehrfaches Bestimmen der Konzentration von Fe-Konzentration bei ausreichend freier HF Säure bis die Fe-Werte konstant sind,

g. Verdrängen der HF-Säure mittels Zugabe von maximal vier Anlagenvolumina Deionat für die Spülung, Entlüften der Anlage, Prüfung auf Leitfähigkeit im Hochgeschwindigkeitsverfahren bis dieselbe < 10 bzw. $20 \mu\text{s/cm}$ über dem Eingangswert liegt,

h. Wiederaufnehmen des Zirkulationskreislaufs und Anheben des pH-Wertes auf $> 10,0$ (Alkalisieren) Zudosieren von H_2O_2 zum Ausbilden einer Passivschicht auf den Metallinnenflächen der Leitungen bis ein positives Redox-Potential $> +10\text{mV}$ gemessen wird,

i. Spülen sämtlicher Leitungen, Entleeren der vorhandenen Lösungen.

[0005] Erfindungsgemäß werden die Beiz- und Reinigungsmittel der Stufe e direkt in die Entfettungslösung der Stufen c und d hineindosiert, ohne dass die Entfettungslösung vorher aus der Anlage entfernt wurde. Dadurch entfallen zahlreiche Zwischenspülschritte; auch wird durch das Aufheizen der Netzmittel- bzw. Entfettungslösung in den Stufen c und d die Wirkung derselben erhöht.

[0006] Anders ausgedrückt, das erfindungsgemäße Verfahren erzielt das gleiche verfahrenstechnische Ergebnis wie der Stand der Technik mit geringeren Anlagenvolumina dadurch, dass nach dem ersten Vorspülen alle Behandlungen im Kreislauf durchgeführt werden, was dadurch möglich wird, dass zwischen der Netzmittellösung und der Beiz-/Reinigungslösung keine negativen Reaktionen auftreten, d.h. die Flußsäure mit dem Inhibitor reagiert nicht

mit dem Netzmittel der Entfettung.

[0007] Vorteilhafterweise werden im Extremfall nur 3,5 Anlagenvolumina Deionat insgesamt verbraucht, was gegenüber den zwölf Anlagenvolumina des Standes der Technik eine erhebliche Reduzierung darstellt.

[0008] Weitere Vorteile und Merkmale der vorliegenden Erfindung gehen aus den Unteransprüchen hervor, die auch gemeinsam mit dem Hauptanspruch von erfinderischer Bedeutung sein können.

[0009] Im folgenden wird ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel anhand der Zeichnung zum besseren Verständnis der Erfindung erläutert. Es dürfte jedoch einleuchten, dass die Erfindung nicht auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt ist. Es zeigt:

Fig. 1 eine Schemaskizze der Anlage, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren chemisch gereinigt wird.

[0010] Die Schemaskizze der Fig. 1 zeigt die zu reinigende Kesselanlage, die allgemein mit 3 bezeichnet ist. Die Kesselanlage 3 wird von einer externen Umwälzpumpe 1 aus dem damit verbundenen Mischbehälter 2 mit der gewünschten Chemikaliendosierung 7 (Netzmittellösung ((TS LT 711)) und/oder mit Rodine 31 A inhibierte Flusssäure) und dem Deionat 9 versorgt. Andere Produkte für die Netzmittellösung und den Inhibitor sind im Handel erhältlich. Der Leitungskreislauf weist einen by-pass mit Filter 4 auf, der rückspülbar ist. An den by-pass sind Rückspülanschlüsse 5 und 6 angeschlossen. Der Austritt für die zu entsorgenden Lösungen ist mit 8 bezeichnet. Es sind zur Steuerung des erfindungsgemäßen Verfahrens zahlreiche Ventile vorgesehen, die bei 11 bis 20 angedeutet sind. In der Kesselanlage 3 befindet sich ein Verdampfer 22, während dazwischen ein Überhitzer 21 vorgesehen ist. Es dürfte einleuchten, dass das System Anzeigeinstrumente für die gewünschten Parameter aufweist. Ebenso gehören zur Deionat-Versorgung entsprechende Tanks und eine entsprechende Wasseraufbereitungsanlage (nicht gezeigt).

[0011] Nachfolgend wird das Wasser- bzw. Deionat sparende erfindungsgemäße Verfahren der chemischen Reinigung des Wasser-Dampf-Kreislaufs mit Flusssäure nach dem Zirkulationsverfahren beschrieben, wobei für sämtliche Verfahrensschritte vollentsalztes Wasser eingesetzt wird.

Stufe a. Füllen und Dichtigkeitsprüfung

[0012] Nachdem die zu behandelnden Anlagenkomponenten vorbereitet und alle temporären Anschlüsse und Verbindungen erstellt worden sind, müssen die Anlagenventile 11 - 20 gemäß einer Ventilstellungsliste geschlossen, bzw. geöffnet werden.

[0013] Während des langsamen Füllens der Anlage mit Wasser wird die Dichtigkeit des Systems kontrolliert. Sobald das System gefüllt und entlüftet ist, werden alle Leitungen, einschl. der temporären Rohrleitungen und provisorischen Verbindungen mit dem maximalen Pumpendruck (oder max. 10 bar) abgedrückt.

[0014] Evtl. auftretende Undichtigkeiten werden beseitigt. Die Dichtigkeit des Systems wird in einem Druckprobenprotokoll festgehalten.

Stufe b. Vorspülen auf niedrige Trübung

[0015] Der erste Schritt nach dem Füllen des Systems ist das Vorspülen mit Deionat, um grobe Verunreinigungen und lose Schmutzpartikel zu entfernen. Das Spülen erfolgt im Open-Circuit-Verfahren (OC-Verfahren) mit einer Rohrleitungsgeschwindigkeit von > 0,5 m/s.

[0016] Das Vorspülen ist beendet, wenn die Trübung am Austritt 8 des Systems den weiter unten angegebenen Grenzwert unterschreitet.

[0017] Es wird angestrebt, den Grenzwert schnellstmöglich zu erreichen, um den Wasserverbrauch möglichst auf ein halbes bis maximal ein Anlagevolumen zu begrenzen.

[0018] Nachdem das Vorspülen beendet ist, wird das System vom OC-Verfahren (offener Kreislauf) auf Kreislaufschaltung umgestellt.

Stufe c: Dosierung von Netzmittel

[0019] Durch das Vorspülen des Systems sind lose Partikel entfernt worden. Da die Rohrleitungsoberflächen und Heizflächen durch den Transport und die Montage jedoch mit Ölen und Fetten verschmutzt sein können, muss eine Behandlung mit Netzmittel vorgesehen werden.

[0020] Durch die Netzmittelbehandlung werden hydrophobe Oberflächen in hydrophile überführt, um der auf Wasser basierenden Reinigungslösung Kontakt mit allen zu reinigenden Oberflächen zu ermöglichen.

[0021] Die Entfettungslösung wird an der Umwälzpumpe 1 direkt in den Mischbehälter 2 dosiert. Es wird ein nichtionisches, biologisch abbaubares und für einen großen Temperaturbereich geeignetes Netzmittel verwendet. Zudem wird erfindungsgemäß darauf geachtet, dass sich das Netzmittel mit dem Inhibitor der eingesetzten Reinigungslösung

verträgt.

[0022] Das Netzmittel wird im Kreislaufverfahren dosiert, bis die Netzmittellösung eine Konzentration von ca. 0,05 % erreicht hat.

[0023] Die Einwirkzeit der Netzmittellösung sollte mindestens 3 Stunden andauern. Während dieser Einwirkzeit wird die Netzmittellösung auf 50 - 80°C aufgeheizt.

[0024] Das Verdrängen der Netzmittellösung nach dem Stand der Technik entfällt.

[0025] Nachdem das Netzmittel dosiert worden ist, wird die Netzmittellösung weiter im Zirkulationskreislauf gefahren. Während der Zirkulation der Netzmittellösung können größere Partikel von den Oberflächen gelöst werden. Diese Partikel > 100 µm werden mittels eines im by-pass installierten Mikrofilters 4 aus dem System entfernt.

[0026] Der Mikrofilter 4 hat eine Kapazität von 200 m³/h, Filtergröße 100 µm.

[0027] Das System wird im Zirkulationskreislauf aufgeheizt, um die Reaktionsgeschwindigkeit und die Effizienz der Säurelösung zu erhöhen. Mit der Zunahme der Temperatur um 10°C verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion. Es wird daher darauf geachtet, dass eine möglichst hohe Temperatur erreicht wird.

[0028] Über einen im by-pass installierten Wärmeaustauscher (nicht gezeigt) wird das System auf 50 - 80°C erhitzt. Als Wärmequelle dient entweder vom Betreiber bereitgestellter Hilfsdampf oder ein eigener ölgefeuerter Warmwasserkessel.

[0029] Der Wärmeaustauscher ist so ausgelegt, dass eine Temperatur von ca. 50 - 80°C innerhalb von 6 - 10 Stunden erreicht werden kann.

[0030] Es ist zu beachten, dass alle Öffnungen der Kesselanlage 1, einschließlich der Rauchgasklappe (nicht gezeigt), geschlossen sind. Werden diese Öffnungen nicht vollständig geschlossen, entsteht durch die Anwärmung der Kessel- und Rohrleitungsflächen eine Kaminwirkung, die einen Durchzug entstehen lässt. Dieser Durchzug würde die erwärmten Rohrleitungen schnell wieder auskühlen, so dass die spezifizierete Temperatur mit einem Hilfskessel nicht erreicht werden kann.

[0031] Während das Hauptsystem erhitzt wird, werden nacheinander auch die Nebensysteme durchströmt, um diese ebenfalls zu erhitzen.

Stufe d:

[0032] Die Beheizung der Systeme ist zu beenden, sobald eine Temperatur von 50 - 80°C am Rücklauf 10 festgestellt wird. Der Zirkulationskreislauf wird weiterhin aufrecht erhalten.

Stufe e: Dosierung inhibierter Flusssäure

[0033] Die Reinigungslösung besteht mit Rodine aus inhibierter 1%iger Flusssäure. Die Flusssäure und der Inhibitor Rodine werden über den Mischbehälter der Umwälzpumpe 1 im Zirkulationsverfahren direkt in die Netzmittellösung hineindosiert, wobei darauf zu achten ist, dass das Netzmittel und die inhibierte Flusssäure sich nicht gegenseitig negativ beeinflussen.

[0034] Die Strömungsgeschwindigkeit der Reinigungslösung in den zu behandelnden Rohrleitungen beträgt in der Regel 0,2 m/s.

Stufe f:

[0035] Während der Kreislauf weiterhin aufrecht erhalten wird, und die einzelnen Teilsysteme durchströmt werden, werden sowohl die Eisenkonzentration als auch die Konzentration der Flusssäure in regelmäßigen Abständen und herkömmlicher Weise bestimmt.

[0036] Die Konzentration an gelöstem Eisen darf die maximale Eisenkonzentration nicht überschreiten. Die Überwachungswerte sind weiter unten angegeben.

[0037] Die Reinigung ist beendet, wenn die Eisenkonzentration bei freier Säure konstant ist. Mit dem Erreichen der konstanten Werte wird der Zirkulationskreislauf gestoppt. Alle Ventile (Zulauf 20 und Rücklauf 11) werden geschlossen. Je nach Anlagentyp kann die Säure jetzt bis zu 12 h im System verbleiben (Standphase), um die Reinigungsleistung zu erhöhen.

Stufe g: Verdrängen der Säure und Spülen auf Leitfähigkeit

[0038] Die Säure wird im Durchstoßverfahren mit Deionat aus dem System verdrängt. Nach dem Entlüften des Systems müssen alle Abschnitte und Teilabschnitte auf Leitfähigkeit geprüft werden. Dieses wird im Hochgeschwindigkeitsverfahren mit Hilfs-Pumpen durchgeführt.

[0039] Die Überwachungswerte sind weiter unten angegeben. Sobald die Werte an den Entwässerungen / Entlee-

rungen des Systems feststellbar sind, ist da Hochgeschwindigkeitsspülen beendet.

[0040] Für das Verdrängen der Säure und das anschließende Hochgeschwindigkeitsspülen werden etwa min. drei bis max. vier Anlagenvolumina Deionat benötigt.

5 Stufe h: Alkalisierung und Passivierung

[0041] Das gesamte System ist nach dem Spülen auf Leitfähigkeit mit Deionat gefüllt. Der Zirkulationskreislauf wird wieder aufgenommen.

10 **[0042]** Um die gebeizte Metalloberfläche zu neutralisieren, wird Ammoniakwasser in das System dosiert. Durch das Ammoniak wird der pH-Wert auf > 10,2 angehoben. Zeitgleich wird Wasserstoffperoxyd in den Kreislauf dosiert. Dieses Oxidationsmittel bewirkt die Ausbildung einer Passivschicht auf der gebeizten, neutralisierten Metalloberfläche. Die Passivierung ist abgeschlossen, wenn ein positives Redox-Potential gemessen wird. Die Überwachungswerte sind weiter unten aufgeführt.

15 Stufe i: Systementleerung

[0043] Nach der Alkalisierung und Passivierung müssen alle anlageneigenen am System angeschlossenen Mess- und Dosierleitungen gespült werden.

20 **[0044]** Wenn möglich, wird die Passivierungslösung aus dem System und den Teilabschnitten statisch, durch geodätische Höhe, entleert. Gegebenenfalls werden die Hilfs-Pumpen zur Entleerung des Systems eingesetzt.

[0045] In der nachfolgenden Tabelle werden die erfindungsgemäßen Überwachungswerte während des Reinigungsverfahrens angegeben:

Stufe	Erforderliche Analysen/ mit:
b: Hochgeschwindigkeitsspülen	bis Trübung = < 0,5 (photometrisch 435 nm, 50 mm Küvette)
e: Beizung mit Flusssäure alle 30 Minuten	Leitfähigkeit (Handmessgerät) Säurekonzentration (Titration) gelöstes Eisen in der Lösung (photometrisch m. 500 nm, 10 mm)
f: Spülen auf Leitfähigkeit	Leitfähigkeit < 20 µS/cm über dem Eingangswert
h: Passivierung alle 30 Minuten	pH-Wert ≥ 10,2 Redox-Potential >+10 mV (positiv) (Handmessgerät m. pH-/Redoxelektrode)

35 **[0046]** Bei den erf. Verfahren der Reinigung des Wasser-Dampf-Kreislaufs fällt Abwasser an. Dieses Abwasser wird aufgefangen und nach einer Behandlung bei Bedarf wieder in den Wasserkreislauf des Kraftwerks zurückgegeben. Der ausgefällte Dünnschlamm wird mit einer Kammerfilterpresse entwässert und deponiert.

40 **[0047]** Das gesamte Vorspülwasser, die Beizlösung und das Spülwasser werden in einem Abwasserbecken gesammelt. Durch das Wasser sparende Konzept wird nun das ca. 3,5 - 6-fache Anlagenvolumina an Deionat verwendet. Damit das gesamte Abwasser aufgefangen werden kann, ist das Abwasserbecken entsprechend auszulegen. Das Abwasserbecken dient als Zwischenlagerung.

[0048] Die Flusssäurekonzentration im Abwasser liegt in dem Bereich zwischen 0,01 % bis 0,2 %. Zusätzlich befinden sich im Abwasser der eingesetzte Inhibitor und gelöste Eisenionen (Fe⁺⁺).

45 **[0049]** Die Beizlösung wird während des Verdrängens online mit Kalkhydrat vorneutralisiert. Im Anschluss an die Beizung wird das Abwasser im Abwasserbecken entsprechend durch weitre Zugabe von Kalkhydrat neutralisiert.

[0050] Um den Neutralisationsvorgang und die Oxidation der Fe⁺⁺-Ionen zu beschleunigen, wird Pressluft aus kleinen Schlauchöffnungen in das Abwasser eingedüst.

50 **[0051]** Die organischen Bestandteile des Abwassers werden durch Adsorption an Aktivkohle abgetrennt, indem pulverförmige Aktivkohle dem Abwasser zugegeben wird.

[0052] Die Flusssäure reagiert mit dem Kalkhydrat zu Flussspat (CaF₂) und Wasser. Der wasserunlösliche Flussspat, das ausgefällte Eisenhydroxid Fe(OH)₃ und die Aktivkohle setzen sich ab.

[0053] Nachdem sich die Klarphase vom Schlamm getrennt hat, wird der geklärte und pH-neutrale Überstand abgepumpt.

55 **[0054]** Das Abwasser aus der Alkalisierung und Passivierung enthält Ammoniak und Wasserstoffperoxid. Dieses Abwasser wird in einem zusätzlichen Abwassertank aufgefangen, da es nicht mit dem fluoridhaltigen Abwasser aus der Beizung gemischt werden kann.

EP 1 598 629 B1

[0055] Die Abwasserabgabe erfolgt über eine Wasseraufbereitungsanlage im Kationen/Anionenaustausch mit vorgeschaltetem Aktivkohlefilter. Dadurch wird erreicht, dass sowohl die gelösten Ionen zurückgehalten, als auch der CSB-Gehalt des Wassers reduziert wird.

5 Folgende Grenzwerte werden eingehalten:

[0056]

10

pH-Wert	6, 5 - 9,0
absetzbare Stoffe	max. 5 ml/l
ungelöste Stoffe	max. 20 mg/l
CSB-Wert	max. 100 mg O ₂ /l
Eisen (Fe)	max. 5 mg/l
Ammonium (NH ₄ ⁺)	max. 2 mg/l
Fluorid (F ⁻)	max. 5 mg/l
Färbung	klar, farblos

15

[0057] Das Abwasser hat eine Temperatur von max. 35°C.

20

[0058] Das so aufbereitete Abwasser kann problemlos über das Service- oder Rohwasser in den Wasserkreislauf der Anlage zurückgegeben werden.

[0059] Die ausgefällten Kalziumfluoridsalze und das Eisenoxid bildet zusammen mit der Aktivkohle ein Dünnschlammgemisch. Dieser Dünnschlamm enthält auch die aus der Anlage heraus gespülten Feststoffe.

[0060] Der Dünnschlamm wird über eine Kammerfilterpresse abgepresst.

25

[0061] Der entstandene Filterkuchen (Wassergehalt 45 - 55%) wird in abgedeckten Containern bis zur Entsorgung auf einer geeigneten Deponie zwischengelagert. Ein zugelassenes lokales Entsorgungsunternehmen wird mit der fachgerechten Entsorgung beauftragt. Gegebenenfalls wird der Filterkuchen laborchemisch untersucht.

[0062] Das Permeat wird in die Kanalisation abgegeben. Während der Abgabe werden die Abwasserwerte überwacht.

30

[0063] Folgende Grenzwerte zum Abpumpen in die öffentliche Kanalisation oder in die vorhandene Aufbereitungsanlage werden eingehalten:

35

pH-Wert	6,5 - 9,0
absetzbare Stoffe	max. 50 ml/l
ungelöste Stoffe	max. 100 mg/l
CSB-Wert	max. 2.000 mg O ₂ /l
Eisen (Fe)	max. 10 mg/l
Ammonium (NH ₄ ⁺ /NH ₃)	max. 20 mg/l
Fluorid (F ⁻)	max. 50 mg/l
Färbung	klar, farblos

40

[0064] Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet, dass die behandelten Oberflächen frei von Rost, Zunder und nachgebildetem Magnetit sind.

45

[0065] Der während der Behandlung maximale Gesamtabtrag an Eisen wird 20 g/m² nicht übersteigen, gilt auch für Chromstähle.

[0066] Maximaler Leitfähigkeitszuwachs nach einem Kationenfilter, gemessen in der Frischdampfleitung nach 10 h durchgehenden Vollastbetrieb = 0,3 µS/cm. Maximaler Eisenanstieg, gemessen in der Frischdampfleitungen nach 10 h durchgehenden Vollastbetrieb = 20 µS/l, nach 50 h durchgehenden Schwachlastbetrieb = 20 µS/l.

50

Patentansprüche

55

1. Verfahren zum chemischen Reinigen einer Vorwärmer, Verdampfer, Überhitzer, Leitungen, Pumpen, Ventile, Klappen, Tanks und/oder Kessel und dgl. enthaltenden Gas- und Dampf (GuD)-Anlage oder -Kraftwerk mit folgenden Stufen, die zusammen mit ihren Parametern und Stoffen fein aufeinander abgestimmt sind und maximal sechs Anlagenvolumina Deionat verbrauchen:

EP 1 598 629 B1

a. Füllen der Anlage mit Deionat, Entlüften und Abdrücken der Leitungen zum Überprüfen der Dichtigkeit, ggf. Beseitigen von Undichtigkeiten,

5 b. Vorspülen mit maximal zwei Anlagenvolumina Deionat zum Beseitigen von groben Verunreinigungen im Open-Circuit (OC)-Verfahren mit einer Geschwindigkeit von $> 0,5$ m/s bis die Trübung am Austritt (8) = $< 0,5$ (photometrisch 435 nm, 50 mm Küvette) unterschreitet,

10 c. Zudosieren einer Netzmittellösung (Entfetten) an der Pumpstation (2) in den Mischtank im Kreislaufbetrieb zum Beseitigen von Öl- und Fettresten bis sie eine Konzentration von 0,05 - 0,1 Vol. % erreicht hat, einwirken lassen von mindestens 2 Std. während des Aufheizens auf eine Temperatur von 50-80°C,

d. Beenden des Aufheizens, nachdem eine Temperatur von 50-80°C am Rücklauf (10) eingestellt ist,

15 e. Zudosieren einer mit der Netzmittellösung verträglichen Beiz-/Reinigungslösung in Form von etwa 0,8 - 1,5 Vol. % inhibierter Flusssäure über den Mischtank der Pumpstation im Kreislaufverfahren bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $> 0,2$ m/s in den zu behandelnden Rohrleitungen,

20 f. mehrfaches Bestimmen der Konzentration von Fe-Konzentration bei ausreichend freier HF Säure bis die Fe-Werte konstant sind,

g. Verdrängen der HF-Säure mittels Zugabe von maximal vier Anlagenvolumina Deionat, Entlüften der Anlage, Prüfung auf Leitfähigkeit im Hochgeschwindigkeitsverfahren bis dieselbe < 10 bzw. $20 \mu\text{s/cm}$ über dem Eingangswert liegt,

25 h. Wiederaufnahmen des Zirkulationskreislaufs und Anheben des pH-Wertes auf $> 10,0$, (Alkalisieren) Zudosieren von H_2O_2 zum Ausbilden einer Passivschicht auf den Metallinnenflächen der Leitungen bis ein positives Redox-Potential $> +10\text{mV}$ gemessen wird,

30 i. Spülen sämtlicher Leitungen, Entleeren der vorhandenen Lösungen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Vorspülen der Stufen a und b mit max. 0,5 - 1 Anlagenvolumen Deionat durchgeführt wird, wobei für die anschließenden Stufen c - f keine zusätzlichen Anlagenvolumina an Deionat eingesetzt werden, und wobei in der Stufe g 3 - 3,5 Anlagevolumina Deionat eingesetzt werden.

35 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Entfernen von Oberflächenpartikel > 100 nm über einen im by-pass installierten Filter (4) während des Kreislaufs der Netzmittellösung erfolgt.

40 4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** etwa 1 Vol. % inhibierter Flusssäure in der Stufe e zur Beiz-/Reinigungslösung zudosiert wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Stufe f der Kreislauf angehalten und in eine bis zu 12 Std. andauernde Standphase übergegangen wird.

45 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** mind. 90% des Abwassers nach Behandlung in einer Abwasseraufbereitungsanlage wieder in den Wasserkreislauf des Kraftwerks zurückgeführt wird.

50 Claims

1. Method for the chemical cleaning of a gas and steam plant or power station containing preheaters, evaporators, superheaters, pumps, pipes, valves, flaps, tanks and/or boilers and the like, with the following steps, which are precisely matched to one another together with their parameters and materials and consume a maximum of six plant volumes of deionate:

55 a. filling the plant with deionate, venting and pressure ejecting of the pipes for checking tightness and if necessary eliminating leaks,

EP 1 598 629 B1

b. prerinsing with a maximum of two plant volumes of deionate for removing coarse impurities in the open circuit process at a rate of > 0.5 m/s until the turbidity at the outlet (8) drops below < 0.5 (photometrically 435 nm, 50 mm cell),

5 c. dosing in a wetting agent solution (degreasing) at pumping station (2) into the mixing tank in recycling operation for eliminating oil and grease residues until a concentration of 0.05 to 0.1 vol.% is reached and allowing to act for at least 2 h during heating to a temperature of 50 to 80°C,

10 d. ending heating when a temperature of 50 to 80°C is set at return (10),

e. dosing in a scouring/cleaning solution, compatible with the wetting agent solution, in the form of an approximately 0.8 to 1.5 vol.% inhibited hydrofluoric acid via the pumping station mixing tank in the recycling process at a flow rate of > 0.2 m/s into the pipes to be treated,

15 f. multiple determination of the Fe concentration in the case of adequate free hydrofluoric acid until the values are constant,

20 g. displacing the hydrofluoric acid through the addition of a maximum of four plant volumes of deionate, venting the plant, conductivity testing in the high speed process until it is < 10 or $20 \mu\text{s/cm}$ above the initial value,

h. resumption of the circulation cycle and raising the pH value to > 10.0 (alkalizing), dosing in H_2O_2 for forming a passive layer on the inner metallic faces of the pipes until a positive redox potential $> +10\text{mV}$ is measured,

25 i. rinsing all the pipes and emptying the solutions present.

2. Method according to claim 1, **characterized in that** the prerinsing of steps a and b is performed with max. 0.5 to 1 plant volume of deionate and for the following steps c-f no additional deionate plant volumes are used and where in step g 3 to 3.5 deionate plant volume are used.

30 3. Method according to claims 1 and 2, **characterized in that** > 100 nm surface particles are removed during the wetting agent solution circulation y means of a bypass-installed filter (4).

35 4. Method according to one or more of the claims 1 to 3, **characterized in that** approximately 1 vol.% inhibited hydrofluoric acid is dosed in to the scouring/cleaning solution in step e.

5. Method according to one or more of the claims 1 to 4, **characterized in that** in step f the circulation is stopped and there is a passage into a holding phase lasting up to 12 h.

40 6. Method according to one or more of the claims 1 to 5, **characterized in that** min. 90% of the waste water is returned to the power station water cycle following treatment in a waste water treatment plant.

Revendications

45 1. Procédé de nettoyage chimique d'une installation ou centrale de gaz et de vapeur (GV) contenant préchauffeur, évaporateur, surchauffeur, conduites, pompes, soupapes, clapets, réservoirs et/ou cuves et similaires, comprenant les étapes suivantes, qui concordent étroitement au niveau de leurs paramètres et substances et consomment au maximum six volumes unité installation d'eau déminéralisée :

50 a. remplissage de l'installation avec de l'eau déminéralisée, aération et dépressurisation des conduites pour contrôler l'étanchéité, le cas échéant remédiation aux lacunes d'étanchéité,

b. prérinçage avec au maximum deux volumes unité installation d'eau déminéralisée pour éliminer les impuretés grossières dans le procédé en circuit ouvert (CO) à une vitesse de $> 0,5$ m/s jusqu'à obtention d'une turbidité à la sortie (8) = $< 0,5$ (photométriquement 435 nm, cuvette 50 mm),

55 c. addition d'une solution mouillante (dégraissage) au niveau de la station de pompage (2) dans le réservoir de mélange, en mode de fonctionnement circuit, pour éliminer les résidus d'huile et de graisse, jusqu'à obtention d'une concentration de 0,05 à 0,1 % en volume, temps de repos d'au moins 2 heures pendant le chauffage à une température de 50 à 80°C,

EP 1 598 629 B1

- d. arrêt du chauffage, après avoir ajusté une température de 50 à 80°C au reflux (10),
- e. addition d'une solution de décapage/nettoyage compatible avec la solution mouillante prenant la forme d'environ 0,8 à 1,5 % en volume d'acide liquide inhibé, par le biais du réservoir de mélange de la station de pompage dans le procédé en circuit pour une vitesse de circulation de > 0,2 m/s dans les conduites à traiter,
- f. détermination répétée de la concentration en Fe pour un acide HF suffisamment libre, jusqu'à ce que les valeurs Fe soient constantes,
- g. refoulement de l'acide HF par addition d'au maximum quatre volumes unité installation d'eau déminéralisée, aération de l'installation, vérification de la conductivité dans le procédé haute vitesse, jusqu'à ce que celle-ci se situe à < 10 ou 20 $\mu\text{s/cm}$ au-dessus de la valeur d'entrée,
- h. reprise du circuit de circulation et élévation du pH à > 10,0, (alcalisation) addition de H_2O_2 pour former une couche passive sur les surfaces internes métalliques des conduites jusqu'à mesurer un potentiel rédox positif > +10mV,
- i. rinçage de toutes les conduites, vidange des solutions présentes.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le pré-rinçage des étapes a et b est réalisé avec au maximum 0,5 à 1 volume unité installation d'eau déminéralisée, aucun volume unité installation supplémentaire d'eau déminéralisée n'étant mis en oeuvre pour les étapes adjointes c à f, et des volumes unité installation de 3 à 3,5 d'eau déminéralisée étant mis en oeuvre à l'étape g.
3. Procédé selon la revendication 1 et 2, **caractérisé en ce que** l'élimination des particules superficielles > 100 nm se fait par le biais d'un filtre (4) installé dans le bypass pendant la circulation de la solution mouillante.
4. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes 1 à 3, **caractérisé en ce qu'**environ 1 % en volume d'acide liquide inhibé est additionné à la solution de décapage/nettoyage à l'étape e.
5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes 1 à 4, **caractérisé en ce que** la circulation est arrêtée à l'étape f et que l'on passe à une phase de repos durant jusqu'à 12 heures.
6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications précédentes 1 à 5, **caractérisé en ce qu'**au moins 90 % des eaux usées sont réintroduites dans la circulation d'eau de la centrale après traitement dans une station d'épuration des eaux usées.

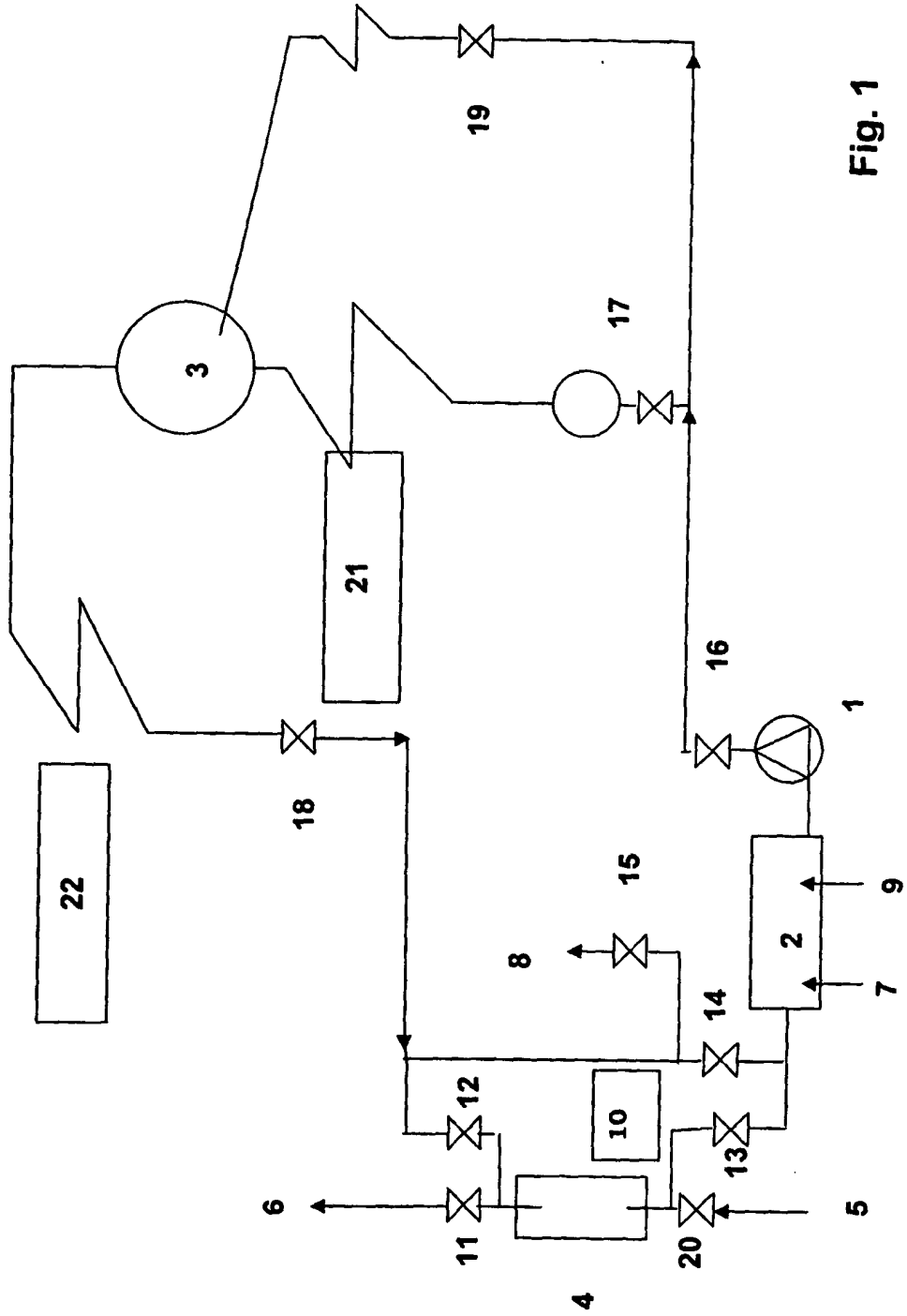


Fig. 1