

 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

 Anmeldenummer: **84107640.9**

 Int. Cl.4: **F 22 B 37/56**

 Anmeldetag: **02.07.84**

 Priorität: **25.08.83 DE 3330598**

 Anmelder: **CHEMISCHE WERKE HÜLS AG, - RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20, D-4370 Marl 1 (DE)**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **03.04.85 Patentblatt 85/14**

 Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI NL**

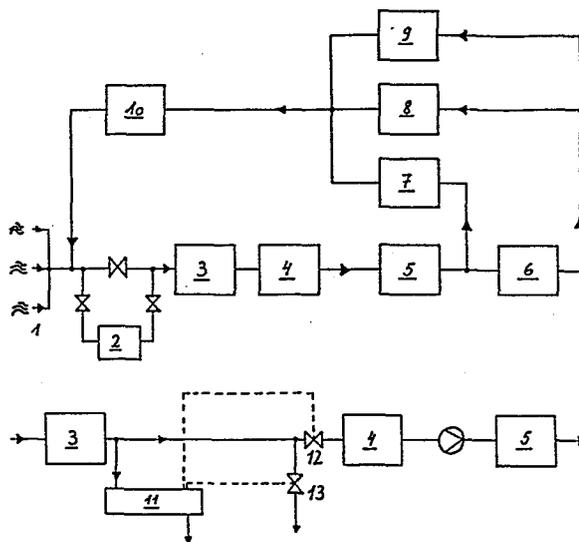
 Erfinder: **Duve, Hans, Voss Strasse 179, D-4390 Gladbeck (DE)**

 **Verfahren zum Schützen von Dampferzeugern gegen Materialschäden.**

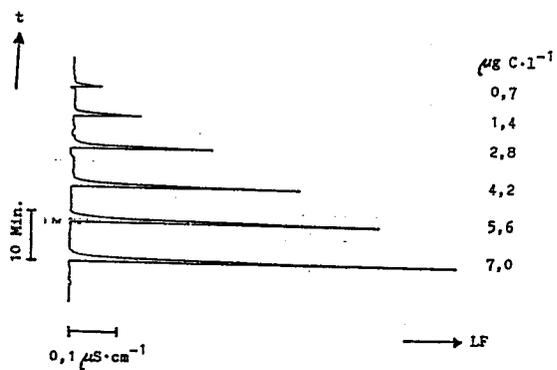
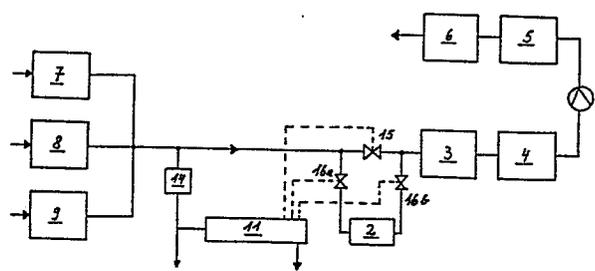
 Im Speisewasser für Dampferzeuger können zeitweise zersetzungsfähige Verbindungen enthalten sein, die aus der Rohwasser-Versorgung oder aus dem Rückkondensat stammen können, wenn der Dampf als Heizdampf für Chemieanlagen benutzt wird und das Kondensat wieder in den Dampferzeuger zurückgeführt wird. Die Zersetzungsprodukte können bei Langzeiteinwirkung zu Materialschäden im Dampferzeuger führen.

Ein Teilstrom des Speisewassers wird kontinuierlich auf solche Verbindungen untersucht; sobald diese auftreten, werden sie im Teilstrom durch UV-Licht zersetzt. Die Zersetzungsprodukte werden über das Messen der Leitfähigkeit und/oder mittels ionensensitiver Elektroden nachgewiesen. Das Verfahren arbeitet sehr schnell und ist sehr empfindlich. Es erlaubt das lückenlose Erkennen verunreinigter Wassermengen und deren gezieltes Ausschleusen aus dem Speisewasserstrom für den Dampferzeuger oder deren Aufarbeiten zu einwandfreiem Speisewasser.

Das Verfahren erlaubt, große Mengen an frischem Speisewasser einzusparen, vor allem bei Dampferzeugern mit Kraft-Wärme-Kopplung in Chemieanlagen.



(Fortsetzung nächste Seite)



Verfahren zum Schützen von Dampferzeugern gegen Materialschäden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schützen von Dampferzeugern gegen Materialschäden und andere negative Auswirkungen (z. B. Anomalien der Magnetit-Schutzschicht), die durch Zersetzungsprodukte von im Speisewasser enthaltenen zersetzungsfähigen Verbindungen hervorgerufen werden.

Die Erfindung bezweckt, die im Speisewasser für den Dampferzeuger enthaltenen zersetzungsfähigen Verbindungen bis hinab zu sehr niedrigen Konzentrationen schnell und sicher nachzuweisen, um gegebenenfalls nicht einwandfreies Speisewasser aus dem Speisewasserstrom auszuschleusen, bevor dieses in den Dampferzeuger eintritt, oder um andere vorgeschaltete Maßnahmen einzuleiten, die den Gehalt an zersetzungsfähigen Verbindungen im Wasser verringern. Dadurch lassen sich erhebliche Mengen an frischem Speisewasser einsparen. Der Dampferzeuger und die nachgeschalteten Apparate lassen sich vor der Einwirkung der Zersetzungsprodukte schützen.

Bekanntermaßen werden Dampferzeuger nur mit einem besonders aufbereiteten Wasser beschickt. Die Leitfähigkeit (LF) dieses in der Regel salzfreien Speisewassers muß unterhalb eines vorgegebenen Grenzwertes liegen. Ferner muß es praktisch frei sein von Verunreinigungen, die in den Wasser- und Dampfleitungen Ablagerungen verursachen oder sich im Dampferzeuger zersetzen. Bei den zersetzungsfähigen Verbindungen handelt es sich um nichtionogene organische Substanzen. Derartige Verbindungen können zeitweise und wiederholt im Rückkondensat enthalten sein, das aus dampfbeheizten Chemieanlagen zurückge-

führt wird; sie können erfahrungsgemäß jedoch auch in frisch aufbereitetem Speisewasser auftreten. Gelangen diese in den Dampferzeuger, so können sie hydrothermisch in anorganische Bruchstücke (Ionen) zersetzt werden.

5

Da derartige zersetzungsfähige Verbindungen im Speisewasser nicht mit einer herkömmlichen Leitfähigkeitsmessung erfaßt werden können, werden zu deren Nachweis verschiedene Verfahren eingesetzt, z. B. die Bestimmung von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC). Weder der DOC-Wert eines Speisewassers noch der mit anderen bekannten Nachweisverfahren festgestellte Gehalt an zersetzungsfähigen Verbindungen sind ein hinreichendes Kriterium für die Größe der Leitfähigkeitserhöhung im Wasser-Dampf-Kreislauf (K. Hochmüller, A. Maihöfer und L. Braunstein: Probleme in Dampferzeugern durch nicht-ionogene Inhaltsstoffe des Speisewassers; VGB Kraftwerkstechnik 54 (1974), Heft 3, Seiten 160 bis 174).

Speziell für die Untersuchung von Kondensat, das in den Dampferzeuger zurückgeführt werden soll, ist versucht worden, zunächst die anorganischen Kohlenstoff-Verbindungen und die Salze mittels eines Ionenaustauschers zu entfernen, danach das Wasser unter hinreichend großem Druck zu verdampfen und in dem daraus gebildeten Kondensat die Leitfähigkeit zu messen. Dieses Verfahren ist sehr aufwendig und zeitraubend.

Es ist schwierig, zersetzungsfähige organische Verbindungen aus Wasser zu entfernen, wenn diese in einem großen Wasserstrom nur zeitweise und in nur sehr niedriger Konzentration vorhanden sind, jedoch praktisch jederzeit auftreten können. Damit stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, mit dem man die zersetzungsfähigen organischen Verbindungen im Wasser schnell und sicher bis hinab zu sehr niedriger Konzentration nachweisen kann, um derartige nicht einwandfreie Teilmengen aus dem Wasser-

strom gezielt ausschleusen zu können, bevor dieses Wasser in den Dampferzeuger gelangt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren mit folgenden kennzeichnenden Merkmalen:

- Entnehmen eines Teilstromes aus dem Wasser-Hauptstrom hinter einer Entsalzungsanlage,
- kontinuierliches Bestrahlen des Wasser-Teilstromes mittels UV-Licht in einer Bestrahlungszelle,
- kontinuierliches Nachweisen der Zersetzungsprodukte im bestrahlten Wasser,
- Ausschleusen nur der Wassermenge aus dem Wasser-Hauptstrom, für die im bestrahlten Teilstrom die Menge der Zersetzungsprodukte oberhalb eines vorgegebenen Grenzwertes liegt,
- Verwerfen dieses Teils des Wasser-Hauptstromes oder dessen Reinigen mittels geeigneter Reinigungsverfahren.

Die Zersetzungsprodukte im bestrahlten Wasser können durch Messen der Leitfähigkeit oder potentiometrisch mittels ionensensitiver Elektroden nachgewiesen werden. Die beim Zersetzen von Halogen-Kohlenwasserstoffen entstehenden Halogenid-Ionen können mittels für diese Ionen sensitiver Elektroden bis zu einer Konzentration von etwa 10^{-7} Mol pro Liter selektiv erfaßt werden.

Je nach Art der zersetzungsfähigen Verbindungen kann es zweckmäßig sein, die Zersetzungsprodukte sowohl durch Messen der Leitfähigkeit als auch gleichzeitig mittels ionensensitiver Elektroden nachzuweisen.

In der Bestrahlungszelle liegt der Wasserdruck etwas über dem Druck in der Umgebung, beispielsweise bei 1,1 bar abs; er ist gerade groß genug, um den Wasser-Teilstrom durch die Bestrahlungszelle hindurch hinreichend schnell strömen zu lassen.

Nichtflüchtige Zersetzungsprodukte (z. B. Chlorid oder Sulfat) werden im Abfluß der Bestrahlungszelle gemessen. Flüchtige Zersetzungsprodukte können mittels eines CO₂-freien Gasstromes in eine Meßzelle übergeleitet werden, durch die ein konstanter Strom von vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) strömt. Dessen Leitfähigkeit liegt unterhalb 0,1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; sie wird kurz vor dem Eintritt des VE-Wassers in die LF-Meßzelle zusätzlich gemessen.

10 Im folgenden wird der Nachweis der Zersetzungsprodukte nur mittels Messen der Leitfähigkeit beschrieben. Die Leitfähigkeit kann zusätzlich im Wasser-Teilstrom gemessen werden, der in die Bestrahlungszelle eintritt.

15 Die zersetzungsfähigen organischen Verbindungen werden durch die UV-Bestrahlung zersetzt. Weitere Einzelheiten zum Meßverfahren sind in DE-OS 32 23 167.9 enthalten.

Die Verzögerungszeit zwischen dem Auftreten von zersetzungsfähigen Verbindungen im Hauptstrom und dem Überschreiten einer eingestellten Höchst-Leitfähigkeit in der Bestrahlungs- und Meßeinrichtung wird durch zwei Einzelvorgänge bestimmt:

25 a) durch die Zeit für den Transport des Teilstromes von seiner Abzweigstelle aus dem Hauptstrom zur Bestrahlungs- und Meßeinrichtung,

30 b) durch die Zeit vom Eintritt des Teilstromes in die Bestrahlungs- und Meßeinrichtung bis zum Überschreiten der eingestellten Höchst-Leitfähigkeit.

Die Zeit a) ist abhängig von der Länge und der Durchflußgeschwindigkeit in der Teilstromleitung; diese Zeit sollte möglichst klein gehalten werden. Die Zeit b) ist gerätespezifisch und beträgt als t_{90} -Zeit weniger als 30 Sekunden.

Sobald die in der Bestrahlungs- und Meßeinrichtung gefundene Leitfähigkeit einen vorgegebenen Wert überschreitet, wird der Hauptstrom für diese Zeit in das Abwasser geleitet, sofern seine Reinigung von den zersetzungs-fähigen Verbindungen nicht vertretbar ist. Nachdem die Leitfähigkeit wieder in den Sollbereich gewandert ist, wird der Hauptstrom (nach einer gewissen Zeitverzögerung) wieder in den Vorratsbehälter geleitet und dem Dampferzeuger zugeführt. Je nach technischem Aufwand kann man die zugehörigen Ventile entweder von Hand betätigen oder vollautomatisch durch die kontinuierlich gemessene Leitfähigkeit.

Da sich Wasseraufbereitungsanlagen, bedingt durch örtlich unterschiedliche Verhältnisse, in ihrem Aufbau und Betrieb erheblich unterscheiden, muß für jeden Einzelfall die optimale Abzweigstelle für den Wasser-Teilstrom festgelegt werden. In jedem Fall muß jedoch der Wasser-Teilstrom entsalzt sein oder vor der Bestrahlungs- und Meßeinrichtung entsalzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat folgende Vorteile:

- Es ermöglicht kontinuierlich, zersetzungs-fähige organische Verbindungen rechtzeitig zu erkennen, bevor das diese Verbindungen enthaltende Wasser in den Dampferzeuger gelangt. Damit können verunreinigte Teilmengen gezielt und sicher ausgeschleust werden, um diese zu verwerfen oder einer zusätzlichen Reinigungsstufe zuzuführen.
- Es ermöglicht die kontinuierliche Überwachung der Effektivität von Verfahrensstufen zum Entfernen zersetzungs-fähiger Verbindungen aus Wasser (z. B. A-Kohlefilter).
- Die zersetzungs-fähigen Verbindungen werden im UV-Licht sehr schnell zersetzt; die Zersetzungsprodukte werden mittels LF-Messung oder mittels ionensensitiver Elektroden sehr schnell nachgewiesen.

- Es ist sehr empfindlich und erlaubt den Nachweis von zersetzungsfähigen Verbindungen bis hinab zu 1 ppb.
 - Die Bestrahlungs- und Meßeinrichtung ist kalibrierfähig, wenn man die Zusammensetzung der im Wasser vorhandenen zersetzungsfähigen Verbindungen kennt.
- 5 Die Kalibrierung bleibt über monatelangen Dauerbetrieb unverändert.

Erfahrungsgemäß können das Wasser oder der Dampf durch unterschiedliche Vorgänge mit zersetzungsfähigen organischen Verbindungen verunreinigt werden:

10

- Im Rohwasser (z. B. Oberflächenwasser) können jederzeit, u. U. nur kurzzeitig und in geringer Konzentration, zersetzungsfähige organische Verbindungen auftreten.
- 15
- Beim Betreiben eines A-Kohlefilters mit Wasser, das zersetzungsfähige organische Verbindungen enthält, kann es zu spontanen Durchbruchs- und Spülvorgängen kommen.
- 20
- Ionenaustauscharze in der Entsalzungsanlage können aus verschiedenen Gründen zersetzungsfähige organische Substanzen an das durchlaufende Wasser abgeben.
 - In den Chemieanlagen kann der Dampf oder das Kondensat durch zeitweise nicht völlig dichte Trennflächen zwischen dem Dampf- oder Kondensatraum einerseits und dem Raum, in dem sich die chemischen Stoffe befinden, andererseits mit geringen Mengen dieser Stoffe verunreinigt werden.
- 25

30

Der übliche Aufbau einer Dampferzeugungsanlage mit Kraft-Wärme-Kopplung ist in Fig. 1 dargestellt. Aus mehreren Rohwasserquellen (1) wird Wasser wahlweise über ein A-Kohlefilter (2) oder direkt über Ionenaustauscher einer Entsalzungsanlage (3) in einen Speisewasserbehälter (4) gefahren. Von dort aus wird ein Dampferzeuger (5) mit

35

Wasser gespeist. Der erzeugte Dampf gelangt entweder als Hochdruckdampf, der vor der Turbine (6) abgezweigt wird, oder als Niederdruckdampf nach der Turbine in mehrere Chemieranlagen (7), (8) und (9). Nachdem der Dampf seine bestimmungsgemäße Aufgabe in den Chemieranlagen erfüllt hat, verläßt er diese als Kondensat, das über eine Sammelleitung einem Kondensatvorratsbehälter (10) zugeführt wird. Das gesammelte Kondensat wird in die Rohwasserleitung vor der Wasseraufbereitung zurückgeführt.

10

Anhand von zwei Fällen wird das erfindungsgemäße Verfahren beispielhaft erklärt.

Beispiel 1

15 In einer Entsalzungsanlage werden mit Hilfe von Ionenaustauschern (3) 200 m^3 Rohwasser pro Stunde entsalzt (LF kleiner als $0,1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Der Ausgang der Entsalzungsanlage ist leitungsmäßig (250 mm Innendurchmesser, 150 m lang) mit einem Speisewasserbehälter (4) verbunden (Figur 2), durch die $200 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ VE-Wasser mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $68 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ dem Speisewasserbehälter zugeführt werden. Das Volumen des Speisewasserbehälters beträgt 800 m^3 . Aus dem Behälter wird mittels einer Pumpe ein Dampferzeuger mit 200 m^3 Kesselspeisewasser pro Stunde versorgt. In der Verbindungsleitung zwischen der Entsalzungsanlage und dem Speisewasserbehälter wird direkt hinter dem letzten Ionenaustauscher ein Teilstrom aus dem Wasser-Hauptstrom der Bestrahlungs- und Meßeinrichtung (11) zugeführt. Kurz vor dem Speisewasserbehälter befindet sich in der Hauptstromleitung ein elektrisch gesteuertes Ventil (12) und kurz davor eine Abzweigleitung, ebenfalls mit einem elektrisch gesteuerten Ventil (13), die zum Abwasser führt.

35

Befindet sich die von der Bestrahlungs- und Meßeinrichtung angezeigte Leitfähigkeit unterhalb eines vorgeschriebenen Sollwertes, ist das Ventil (12) in der

Hauptstromleitung geöffnet und das Ventil (13) in der Abwasserleitung geschlossen. Sobald die Bestrahlungs- und Meßeinrichtung die Überschreitung des vorgeschriebenen Leitfähigkeits-Höchstwertes anzeigt, wird sofort
5 das Ventil in der Abwasserleitung geöffnet, und das Ventil in der Hauptstromleitung vor dem Speisewasserbehälter geschlossen. Sobald die Bestrahlungs- und Meßeinrichtung nach einer Störung wieder eine im Sollbereich liegende Leitfähigkeit anzeigt, werden drei
10 Minuten später die Ventile (12) und (13) wieder umgeschaltet und einwandfreies VE-Wasser gelangt wieder in den Speisewasserbehälter.

Beispiel 2

15 Mit dem Niederdruckdampf nach einer Turbine (6) werden drei Chemieranlagen (7), (8) und (9) versorgt (Figur 3). Die drei die Chemieranlagen verlassenden Kondensatströme ($50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, $80 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ und $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) werden auf eine
20 Kondensatsammelleitung (200 mm Innendurchmesser) zusammengeführt. Die 160 m^3 Kondensat pro Stunde werden mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $85 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ über eine 450 m lange Kondensatleitung zur Entsalzungsanlage (3) zurückgeführt, hier über Ionenaustauscher entsalzt und
25 über den Speisewasserbehälter (4) mit einer Pumpe in den Dampferzeuger (5) gefördert.

Direkt nach dem Zusammenführen der drei einzelnen Kondensatströme auf die Kondensatsammelleitung wird aus dieser ein Teilstrom von $30 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ über ein Ionenaustauscher (14) entsalzt und davon $3 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ der Bestrahlungs- und Meßeinrichtung (11) zugeführt. Kurz vor der
30 Entsalzungsanlage (3) für den Kondensathauptstrom befindet sich in einer Umgangsleitung ein A-Kohlefilter (2).

35 Sobald die Bestrahlungs- und Meßeinrichtung die Überschreitung eines vorgeschriebenen Leitfähigkeits-Höchstwertes anzeigt, werden sofort die beiden elektrisch ge-

5 steuerten Ventile (16a) und (16b) in der Umgangsleitung vor und hinter dem A-Kohlefilter geöffnet und das dazwischenliegende Ventil (15) in der Kondensatsammelleitung wird geschlossen. Das Kondensat wird jetzt zusätzlich über das A-Kohlefilter (2) gefahren, bevor es die Entsalzungsanlage (3) erreicht. Sobald die Bestrahlungs- und Meßeinrichtung nach einer Störung wieder eine im Sollbereich liegende Leitfähigkeit anzeigt, werden 15 Minuten später das Ventil (15) in der Hauptstromleitung geöffnet und die beiden Ventile (16a) und (16b) in der Umgangsleitung vor und nach dem A-Kohlefilter geschlossen.

15 In Figur 4 wird gezeigt, wie schnell die Leitfähigkeit in der Bestrahlungszelle ansteigt, sobald dort die zersetzungsfähigen Verbindungen zersetzt werden. Bei diesem Beispiel wurden in den durch die Bestrahlungszelle fließenden Teilstrom sehr geringe Mengen einer organischen Verbindung (Tetrachlorkohlenstoff) eingespritzt, die den in Figur 4 angegebenen Kohlenstoffmengen im
20 Maximum der Leitfähigkeit entsprechen.

Nach etwa 20 Sekunden ist das Leitfähigkeitsmaximum erreicht.

B

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Schützen von Dampferzeugern gegen
Materialschäden, hervorgerufen durch Zersetzungs-
5 produkte von im Speisewasser enthaltenen zersetzungs-
fähigen organischen Verbindungen,
gekennzeichnet durch
 - Entnehmen eines Teilstromes aus dem Wasser-Haupt-
strom nach einer Entsalzungsanlage,
 - 10 - kontinuierliches Bestrahlen des Wasser-Teilstromes
mittels UV-Licht in einer Bestrahlungszelle,
 - kontinuierliches Nachweisen der Zersetzungsprodukte
im bestrahlten Wasser,
 - Ausschleusen nur der Wassermenge aus dem Wasser-
15 Hauptstrom, für die im bestrahlten Teilstrom die
Menge der Zersetzungsprodukte oberhalb eines vor-
gegebenen Grenzwertes liegt,
 - Verwerfen dieses Teils des Wasser-Hauptstroms oder
dessen Reinigen mittels geeigneter Reinigungsver-
20 fahren.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
gekennzeichnet durch
 - kontinuierliches Nachweisen der Zersetzungsprodukte
25 im bestrahlten Wasser mittels Messen der Leitfähig-
keit im bestrahlten Wasser beim Austritt aus der
Bestrahlungszelle.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,
30 gekennzeichnet durch
 - kontinuierliches Nachweisen der flüchtigen Zer-
setzungsprodukte durch Messen der Leitfähigkeit
in einer Meßzelle, durch die VE-Wasser mit einer
Leitfähigkeit unterhalb $0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ strömt,
 - 35 - kontinuierliches Messen der Leitfähigkeit des VE-
Wassers vor dessen Eintritt in die Meßzelle.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,
gekennzeichnet durch
- 5 - zusätzliches Messen der Leitfähigkeit im Wasser-
Teilstrom vor dessen Eintritt in die Bestrahlungs-
zelle.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,
gekennzeichnet durch
- 10 - kontinuierliches Nachweisen der Zersetzungsprodukte
im bestrahlten Wasser mittels ionensensitiver Elek-
troden beim Austritt aus der Bestrahlungszelle.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5,
gekennzeichnet durch
- 15 - eine Zeitspanne von weniger als 40 Sekunden zwischen
dem Eintreten des Wasser-Teilstromes in die Bestrah-
lungs- und Meßeinrichtung und dem Nachweisen der
Zersetzungsprodukte im bestrahlten Wasser.

1/2

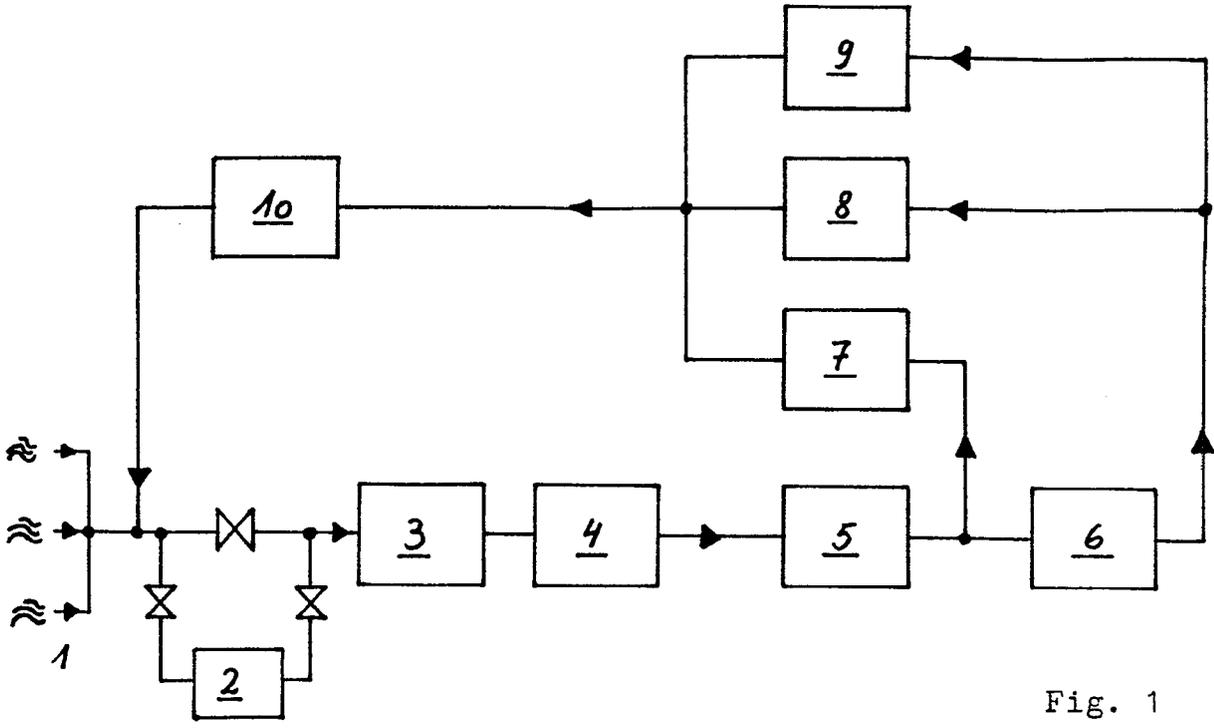


Fig. 1

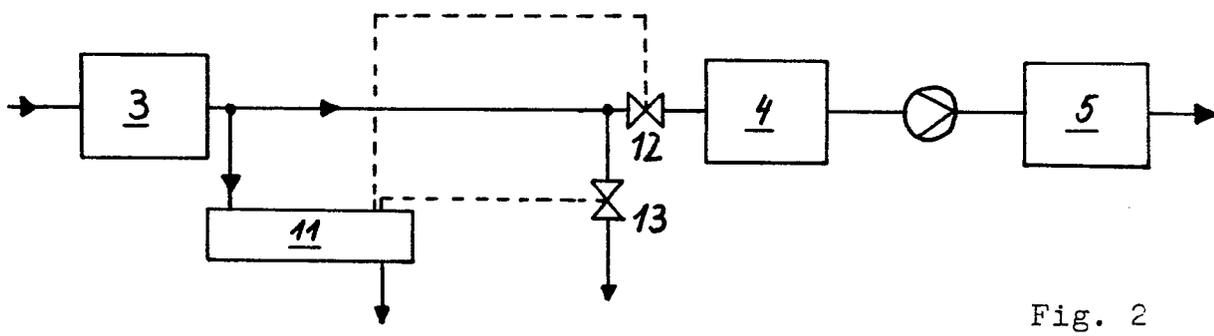


Fig. 2

0135685

2/2

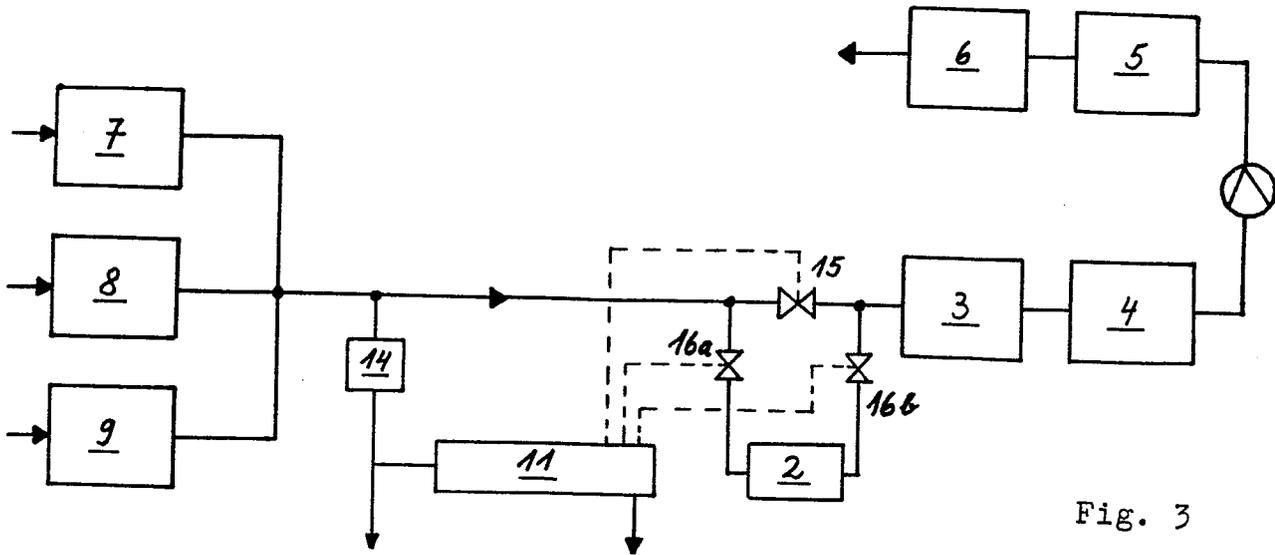


Fig. 3

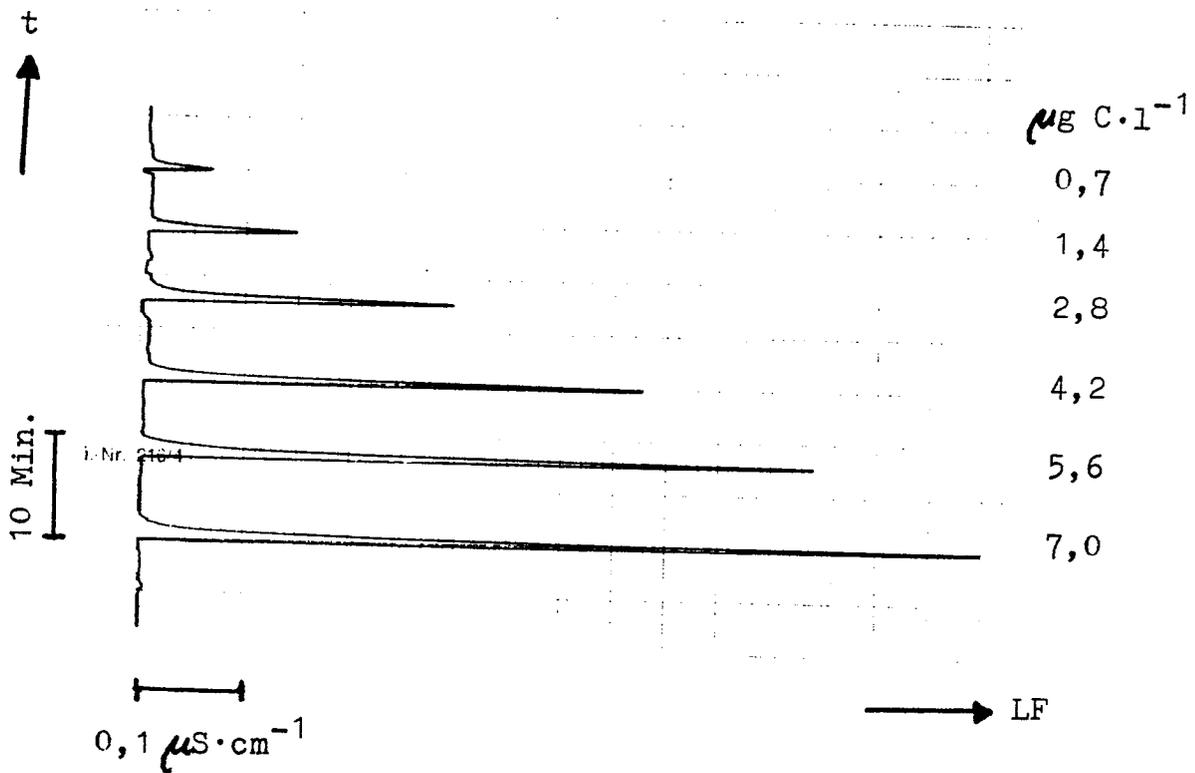


Fig. 4