

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 198 340
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **86104517.7**

51 Int. Cl.4: **C 23 G 1/00**

22 Anmeldetag: **02.04.86**

30 Priorität: **16.04.85 DE 3513676**
23.09.85 DE 3533886

71 Anmelder: **KRAFTWERK UNION**
AKTIENGESELLSCHAFT, Wiesenstrasse 35,
D-4330 Mülheim (Ruhr) (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **22.10.86**
Patentblatt 86/43

72 Erfinder: **Emmert, Hermann, Würzburger Ring 31,**
D-8520 Erlangen (DE)
Erfinder: **Hehs, Herbert, Jahnstrasse 20,**
D-7895 Klettgau 2 (DE)
Erfinder: **Coerlin, Detlev, Dipl.-Ing.,**
Aschaffenburgstrasse 16, D-8520 Erlangen (DE)
Erfinder: **Kuhnke, Klaus, Bunsenstrasse 24,**
D-8520 Erlangen (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR IT LI NL SE**

74 Vertreter: **Mehl, Ernst, Dipl.-Ing. et al, Postfach 22 01 76,**
D-8000 München 22 (DE)

54 **Reinigungsverfahren.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Behältern, insbesondere von Dampferzeugern. Dabei werden Ablagerungen chemisch aufgelöst oder mechanisch entfernt. Es ist vorgesehen, daß vorhandene Kupferverbindungen chemisch aufgelöst und anschließend lose Ablagerungen und Flüssigkeiten mechanisch entfernt werden. Dann werden noch verbleibende Verkrustungen chemisch aufgeweicht und abschließend die gelockerten Ablagerungen sowie die verbliebenen Chemikalien ausgespült. Zur Oxidation von Ablagerungen aus metallischem Kupfer wird in die verunreinigten Behälter Wasserstoffperoxid eingeleitet.

EP 0 198 340 A1

- 1 -

5 Reinigungsverfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Behältern, insbesondere von Dampferzeugern, bei dem Ablagerungen chemisch aufgelöst oder mechanisch
10 entfernt werden.

In Dampferzeugern wird durch abgelagerte Korrosionsprodukte der Wärmeübergang behindert. Eine Anreicherung von
15 Salzen und Kupferverbindungen führt darüber hinaus zur weiteren Korrosion der Heizrohre im Dampferzeuger.

20 Bisher wurden unterschiedliche Reinigungsverfahren getrennt angewendet: Mit einem mechanischen Reinigungsverfahren werden bei regelmäßiger Durchführung die meisten Ablagerungen entfernt. Im Dampferzeuger verbleiben aber harte Verkrustungen, die mit Calziumsalzen und Kupfer-
25 salzen angereichert sind. Ein nur mechanisches Verfahren reinigt also den Dampferzeuger unvollständig. Mit einem chemischen Reinigungsverfahren werden sämtliche Ablagerungen chemisch aufgelöst und dann entweder durch Fällung, durch Filtration oder durch Ionenaustausch
30 abgeschieden oder zusammen mit der Lösung entfernt. Das erfordert einen hohen Zeitaufwand und es müssen relativ

23.01.1986 Mnl Ant

viele Abfallstoffe beseitigt werden. Eine rein chemische
Dampferzeugerreinigung ist also wegen des großen Auf-
5 wandes nicht wirtschaftlich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein ein-
faches, kostengünstiges und trotzdem zuverlässiges Rei-
nigungsverfahren zu entwickeln. Da insbesondere Kupfer-
10 verbindungen sehr zur Korrosion beitragen, und darüber
hinaus andere Reinigungsprozesse behindern, sollen mit
dem erfindungsgemäßen Verfahren primär alle Kupferver-
bindungen aus dem Dampferzeuger entfernt werden. Die
weitere Reinigung soll dann mit geringem Aufwand durch-
15 geführt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß
vorhandene Kupferverbindungen chemisch aufgelöst und
anschließend lose Ablagerungen und Flüssigkeiten mecha-
20 nisch entfernt werden und
daß dann noch verbleibende Verkrustungen chemisch auf-
geweicht und abschließend die gelockerten Ablagerungen
sowie die verbliebenen Chemikalien ausgespült werden.

25 Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren wird also in
vier Schritten durchgeführt:

1. Auflösen der Kupferverbindungen.
2. Mechanische Reinigung.
- 30 3. Chemisches Auflösen bzw. Aufweichen der noch ver-
bliebenen Verkrustungen.
4. Ausspülen der gelockerten Ablagerungen und der ver-
bliebenen Chemikalien.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Reinigung von
Behältern, insbesondere von Dampferzeugern, wird der
5 Vorteil erzielt, daß Reinigungserfolg und Aufwand opti-
miert sind. Man erzielt also mit kleinem Aufwand einen
möglichst großen Reinigungserfolg.

Die vorhandenen Kupferverbindungen werden beispielsweise
10 dadurch chemisch aufgelöst, daß einer wässrigen Lösung
geeignete Liganden zugegeben werden, wodurch lösliche
Komplexe der Kupfersalze gebildet werden.

Damit wird der Vorteil erzielt, daß die Kupferverbin-
15 dungen, die fast alle chemischen Reinigungsprozesse
entscheidend stören, auf einfache Weise vollständig ent-
fernt werden. Die wässrige Lösung, die die Kupferkom-
plexe enthält, wird zusammen mit losen Ablagerungen
in einem ersten mechanischen Reinigungsverfahren ent-
20 fernt.

Nachdem die Kupferverbindungen entfernt sind, ver-
bleiben im Dampferzeuger Verkrustungen, die vorwiegend
aus Eisenoxid bestehen, aber auch Nickel, Chrom, Zink
25 und Calcium überwiegend als Phosphate und Carbonate
enthalten.

Diese schwer löslichen Stoffe werden beispielsweise
durch Zugabe von Säuren aufgelockert oder aufgelöst
30 und dann durch eine zweite mechanische Reinigung weit-
gehend entfernt.

Durch eine Säure, z.B. Zitronensäure, werden die schwer
löslichen Stoffe in lösliche Salze überführt. Diese re-
35

lativ starke Säure kann jedoch Metallteile des Dampf-
erzeugers angreifen. Daher ist es notwendig, daß alle
5 Säurereste im Zuge der zweiten mechanischen Reinigung
gründlich ausgespült werden.

Nach einem anderen Beispiel werden die schwer löslichen
Stoffe in wasserlösliche Komplexe umgewandelt, indem ge-
10 eignete Säuren zugeführt werden. Diese Umwandlung ist
möglich, da zuvor alle Kupferverbindungen entfernt
wurden. Durch den Einsatz nur schwacher Säuren ist die
abschließende mechanische Reinigung vereinfacht
durchführbar.

15

Um Kupfersalze selektiv aus den Dampferzeugerab-
lagerungen herauszulösen, werden zur Bildung leicht lös-
licher Kupferaminkomplexe einer wässrigen Lösung bei-
spielsweise Ethylendiamin und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zugegeben. Dabei
20 wird der pH-Wert durch Zugabe von NH_4OH auf einen Wert
größer als pH 10 angehoben und die Temperatur im
Dampferzeuger unter 80°C gehalten. Nach einer
Einwirkdauer von mindestens 24 Stunden wird der Dampf-
erzeuger für mindestens 1 Stunde mit Deionat gespült.

25

Hiermit wird das Auflösen der Kupferverbindungen aus
Ablagerungen überhaupt erst ermöglicht.

Zum Auflösen von Verkrustungen im Dampferzeuger eignet
30 sich beispielsweise Zitronensäure, die 24 Stunden umge-
wälzt wird.

Eine andere Möglichkeit, die Verkrustungen zu besei-
tigen, ist die Bildung wasserlöslicher Komplexe durch
5 Zugabe von EDTA oder DCTA sowie von NH_4OH zum Anheben
des pH-Wertes bis pH 10,5.

Abschließend wird der Dampferzeuger so lange gespült,
bis die Leitfähigkeit des Spülwassers einen vorgegebenen
10 Wert unterschritten hat.

Ablagerungen aus metallischem Kupfer werden durch das
Verfahren zur chemischen Auflösung von Kupferverbin-
dungen chemisch nicht verändert, da die zur Komplex-
15 bildung bei Kupferverbindungen geeigneten Liganden mit
metallischem Kupfer keine Komplexe bilden. Auch mit
Säuren sind mechanisch nicht angreifbare Ablagerungen
aus metallischem Kupfer nicht zu entfernen.

20 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird metallisches
Kupfer beispielsweise dadurch entfernt, daß als erster
Verfahrensschritt in die verunreinigten Behälter Wasser-
stoffperoxid eingeleitet wird. Dadurch wird das metal-
lische Kupfer oxidiert. Danach folgen die übrigen vier
25 Schritte des Reinigungsverfahrens. Das entstandene
Kupferoxid wird zusammen mit vorhandenen Kupferverbin-
dungen aufgelöst und entfernt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird insbesondere
30 der Vorteil erzielt, daß Dampferzeuger mit geringem Auf-
wand schnell und zuverlässig gereinigt und insbesondere
Kupferverbindungen restlos aufgelöst werden.

6 Patentansprüche

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Reinigung von Behältern, insbesondere
von Dampferzeugern, bei dem Ablagerungen chemisch
aufgelöst oder mechanisch entfernt werden,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß vorhandene Kupferverbindungen chemisch aufgelöst
10 und anschließend lose Ablagerungen und Flüssigkeiten
mechanisch entfernt werden und
daß dann noch verbleibende Verkrustungen chemisch auf-
geweicht und abschließend die gelockerten Ablagerungen
sowie die verbliebenen Chemikalien ausgespült werden.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß einer wässrigen Lösung geeignete Liganden zugegeben
werden, so daß lösliche Komplexe der vorhandenen Kupfer-
20 salze gebildet werden und daß dann nach einer ersten
mechanischen Reinigung durch Zugabe von Säuren schwer
lösliche Stoffe aufgeweicht und abschließend durch eine
zweite mechanische Reinigung entfernt werden.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß der wässrigen Lösung zur Bildung der löslichen
Kupferkomplexe Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Ethylen-
diamin zugegeben wird.
- 30 4. Verfahren nach Anspruch 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß eine starke Säure zugemischt wird, die schwer
lösliche Stoffe auflöst.

5. Verfahren nach Anspruch 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
5 daß nachdem die Kupfersalze entfernt worden sind,
schwache Säuren zugemischt werden, die mit vorhandenen
schwer löslichen Stoffen leichter lösliche Komplexe
bilden.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß in die verunreinigten Behälter zur Oxidation von
Ablagerungen aus metallischem Kupfer Wasserstoffperoxid
eingeleitet wird,
15 daß dadurch gebildetes Kupferoxid und andere vorhandene
Kupferverbindungen chemisch aufgelöst und anschließend
lose Ablagerungen und Flüssigkeiten mechanisch ent-
fernt werden und
daß dann noch verbleibende Verkrustungen chemisch aufge-
20 weicht und abschließend die gelockerten Ablagerungen
sowie die verbliebenen Chemikalien ausgespült werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0198340

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 4517

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X,Y	US-A-3 000 767 (W.R. ELLIOTT) * Insgesamt *	1-6	C 23 G 1/00
Y	--- EP-A-0 073 494 (BROWN BOVERI) * Seite 5, Zeile 33 - Seite 6, Zeile 16 *	1,6	
Y	--- AU-B- 441 037 (DOW) * Seiten 14-15; Ansprüche 1-8 *	1-5	
Y	--- DE-B-1 264 351 (PFIZER) * Insgesamt *	1-5	
A	--- FR-A-1 130 066 (FORD) * Insgesamt *	1-4	
A	--- DE-A-2 000 209 (OLIN) * Seiten 10-12 *	1-4	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10-07-1986	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 Patentdokument, 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			