

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **25.07.90**

⑤ Int. Cl.⁵: **C 23 G 1/00**

⑦ Anmeldenummer: **86104517.7**

⑧ Anmeldetag: **02.04.86**

⑨ **Reinigungsverfahren.**

③ Priorität: **16.04.85 DE 3513676**
23.09.85 DE 3533886

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.10.86 Patentblatt 86/43

⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
25.07.90 Patentblatt 90/30

⑥ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 073 494
AU-B- 441 037
DE-A-2 000 209
DE-B-1 264 351
FR-A-1 130 066
US-A-3 000 767

⑦ Patentinhaber: **Siemens Aktiengesellschaft**
Wittelsbacherplatz 2
D-8000 München 2 (DE)

⑧ 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)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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

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

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

Bisher wurden unterschiedliche Reinigungsverfahren getrennt angewendet: Mit einem mechanischen Reinigungsverfahren werden bei regelmäßiger Durchführung die meisten Ablagerungen entfernt. In einem Dampferzeuger verbleiben aber harte Verkrustungen, die mit Calziumsalzen und Kupfersalzen 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 abgeschieden oder zusammen mit der Lösung entfernt. Das erfordert einen hohen Zeitaufwand und es müssen relativ viele Abfallstoffe beseitigt werden. Eine rein chemische Dampferzeugerreinigung ist also wegen des großen Aufwandes nicht wirtschaftlich.

Aus der US-PS 3,000,767 ist ein Reinigungsverfahren bekannt, das geeignet ist Kupferverbindungen zu entfernen. Dazu wird eine wäßrige Ammoniaklösung eingesetzt, so daß sich ein Kupferammoniumkomplex bildet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches, kostengünstiges und trotzdem zuverlässiges Reinigungsverfahren zu entwickeln. Da insbesondere Kupferverbindungen sehr zur Korrosion beitragen und darüber hinaus andere Reinigungsprozesse behindern, sollen mit dem Verfahren nach der Erfindung primär alle Kupferverbindungen aus einem Behälter, insbesondere aus einem Dampferzeuger entfernt werden. Die weitere Reinigung soll dann mit geringem Aufwand durchgeführt werden. Das Verfahren soll möglichst schnell durchführbar sein und dabei Kupferverbindungen weitgehend vollständig entfernen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zum chemischen Auflösen von in den Ablagerungen vorhandenen Kupferverbindungen durch Bilden von Kupferkomplexen mit geeigneten Liganden in die Behälter Ammoniak und Ethylendiamin in wäßriger Lösung gegeben werden, wodurch zunächst Ammoniumkomplexe und dann lösliche organische Ethylendiaminchelatekomplexe der vorhandenen Kupferverbindungen gebildet werden, so daß dann lose Ablagerungen und Flüssigkeiten mechanisch zu entfernen sind, und daß anschließend verbleibende Verkrustungen chemisch aufweichbar und gelockerte Ablagerungen sowie verbliebene Chemikalien ausspülbar sind.

Das Reinigungsverfahren nach der Erfindung wird also in vier Schritten durchgeführt:

1. Auflösen der Kupferverbindungen;

2. mechanische Reinigung;

3. chemisches Auflösen bzw. Aufweichen der noch verbliebenen Verkrustungen;

4. Ausspülen der gelockerten Ablagerungen und der verbliebenen Chemikalien.

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

Die vorhandenen Kupferverbindungen werden dadurch chemisch aufgelöst, daß einer wäßrigen Lösung geeignete Liganden zugegeben werden, wodurch lösliche Komplexe der Kupfersalze gebildet werden. Um Kupfersalze selektiv aus Ablagerungen in Behältern herauszulösen, wird zur Bildung leicht löslicher Kupferaminkomplexe einer wäßrigen Lösung beispielsweise Ethylendiamin zugegeben. Dabei wird der pH-Wert durch Zugabe von NH_4OH auf einen Wert größer als pH 10 angehoben, und die Temperatur im Dampferzeuger wird unter 80°C gehalten. Nach einer Einwirkdauer von mindestens 24 Stunden wird der Behälter, der beispielsweise ein Dampferzeuger ist, für mindestens eine Stunde mit Deionat gespült.

Durch den Einsatz von Ethylendiamin und Ammoniak wird das Auflösen der Kupferverbindungen aus den Ablagerungen überhaupt erst ermöglicht. Es wird der Vorteil erzielt, daß die Kupferverbindungen, die fast alle chemischen Reinigungsprozesse entscheidend stören, auf einfache Weise vollständig entfernt werden. Die wäßrige Lösung, die die Kupferkomplexe enthält, wird nach dem ersten chemischen Reinigungsschritt zusammen mit losen Ablagerungen in einem ersten mechanischen Reinigungsschritt entfernt.

Beispielsweise wird der wäßrigen Lösung, die Ammoniak und Ethylendiamin enthält, zusätzlich Ammoniumcarbonat zugegeben. Durch ein anorganisches Salz, wie Ammoniumcarbonat, wird die elektrische Leitfähigkeit der Reinigungslösung erhöht, was die chemische Reaktion vorteilhaft beschleunigt.

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

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

Durch eine Säure, z.B. Zitronensäure, die zum Auflösen von Verkrustungen in einem Dampferzeuger 24 Stunden umgewälzt wird, werden die schwer löslichen Stoffe in lösliche Salze überführt. Eine solche relativ starke Säure kann jedoch Metallteile des Dampferzeugers angreifen. Daher ist es notwendig, daß alle Säurereste im Zuge der zweiten mechanischen Reinigung gründlich ausgespült werden.

Nach einem anderen Beispiel werden die

schwer löslichen Stoffe in wasserlösliche Komplexe umgewandelt, indem geeignete 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.

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

Abschließend wird stets der Behälter, beispielsweise der Dampferzeuger, solange gespült, bis die Leitfähigkeit des Spülwassers einen vorgegebenen Wert unterschritten hat.

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

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird metallisches Kupfer beispielsweise dadurch entfernt, daß als erster Verfahrensschritt in die verunreinigten Behälter Wasserstoffperoxid eingeleitet wird. Dadurch wird das metallische Kupfer oxidiert. Danach folgen die übrigen vier Schritte des Reinigungsverfahrens.

Das entstandene Kupferoxid wird zusammen mit vorhandenen Kupferverbindungen aufgelöst und entfernt.

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

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Behältern, insbesondere von Dampferzeugern, bei dem Ablagerungen chemisch aufgelöst und mechanisch entfernt werden, dadurch gekennzeichnet, daß zum chemischen Auflösen von in den Ablagerungen vorhandenen Kupferverbindungen durch Bilden von Kupferkomplexen mit geeigneten Liganden in die Behälter Ammoniak und Ethylendiamin in wäßriger Lösung gegeben werden, wodurch zunächst Ammoniumkomplexe und dann lösliche organische Ethylendiaminchelatkomplexe der vorhandenen Kupferverbindungen gebildet werden, so daß dann lose Ablagerungen und Flüssigkeiten mechanisch zu entfernen sind, und daß anschließend verbleibende Verkrustungen chemisch aufweichbar und gelockerte Ablagerungen sowie verbliebene Chemikalien ausspülbar sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in die wäßrige Lösung zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeiten Ammoniumcarbonat zugegeben wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in die Behälter,

nachdem die Kupferverbindungen entfernt worden sind, eine starke Säure eingefüllt wird, die schwer lösliche Stoffe auflöst.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in die Behälter, nachdem die Kupferverbindungen entfernt worden sind, schwache Säuren eingefüllt werden, die mit vorhandenen schwer löslichen Stoffen leichter lösliche Komplexe bilden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in die Behälter, bevor die Kupferverbindungen entfernt werden, zur Oxidation von Ablagerungen aus metallischem Kupfer, Wasserstoffperoxid eingeleitet wird.

Revendications

1. Procédé de nettoyage de cuves, notamment de générateurs de vapeur, dans lequel on dissout chimiquement les dépôts et on les élimine mécaniquement, caractérisé en ce qu'il consiste pour dissoudre chimiquement des composés de cuivre présents dans les dépôts, par formation de complexes de cuivre avec des ligands convenables, à charger dans la cuve de l'ammoniaque et de l'éthylènediamine en solution aqueuse, ce qui forme d'abord des complexes d'ammonium puis des complexes chélatés organiques d'éthylènediamine solubles des composés de cuivre présents, de sorte que l'on peut ensuite enlever mécaniquement des dépôts détachés et des liquides et qu'ensuite on peut ramollir chimiquement des incrustations résiduelles et expulser par rinçage des dépôts détachés, ainsi que des produits chimiques restants.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à charger dans la solution aqueuse du carbonate d'ammonium pour augmenter la conductivité électrique.

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire dans la cuve, après avoir éliminé les composés de cuivre, un acide fort qui dissout les substances peu solubles.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire dans la cuve, après avoir éliminé les composés de cuivre, des acides faibles qui forment des complexes plus solubles avec les substances présentes peu solubles.

5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il consiste à introduire dans la cuve, avant d'avoir éliminé les composés de cuivre, de l'eau oxygénée pour l'oxydation des dépôts en cuivre métallique.

Claims

1. Method for cleaning vessels, more particularly steam generators, by which deposits are chemically dissolved and mechanically removed, characterised in that, for the purpose of chemically dissolving copper compounds present in the deposits by formation of copper complexes

with suitable ligands, ammonia and ethylenediamine in aqueous solution are added to the vessels, whereby first ammonium complexes and then soluble organic ethylenediamine chelate complexes of the present copper compounds are formed so that then loose deposits and fluids can be removed mechanically, and in that subsequently remaining incrustations of loosened deposits, which can be softened chemically, as well as remaining chemicals can be flushed out.

2. Method according to claim 1, characterised in that ammonium carbonate is added to the aqueous solution for the purpose of increasing the electrical conductivity.

3. Method according to one of the claims 1 and

2, characterised in that after the copper compounds have been removed, a strong acid, which dissolves substances which are difficult to dissolve, is fed into the vessels.

4. Method according to one of the claims 1 and 2, characterised in that after the copper compounds have been removed, weak acids, which with substances, which are present and which are difficult to dissolve, form complexes which are easier to dissolve, are fed into the vessels.

5. Method according to one of the claims 1 to 4, characterised in that before the copper compounds are removed, hydrogen peroxide is introduced into the vessels for the purpose of oxidizing deposits of metallic copper.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

4