

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 616 051 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94103219.5**

51 Int. Cl.⁵: **C23G 1/14, C23G 1/24,
G21F 9/00**

22 Anmeldetag: **03.03.94**

30 Priorität: **15.03.93 DE 4308209**

71 Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Wittelsbacherplatz 2
D-80333 München (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.09.94 Patentblatt 94/38

72 Erfinder: **Kokemüller, Detlef
Merkurstrasse 13
D-91074 Herzogenaurach (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR LI NL SE

54 **Reinigungsverfahren.**

57 Die Erfindung betrifft ein Reinigungsverfahren, insbesondere für eine Komponente, die insbesondere ein Dampferzeuger ist. Dabei wird ein Komplexbildner verwendet. Es ist vorgesehen, daß zum Entfernen von metallischem Blei dieses oxidiert und die dadurch entstehende Bleiverbindung, während noch Blei oxidiert wird, komplexiert wird. Dazu wird als Komplexbildner ein Salz aus einer komplexbildenden Säure und einem Alkalisierungsmittel in wäßriger Lösung verwendet. Der pH-Wert dieser Lösung kann zwischen 8 und 11 liegen. Nach der Bildung eines Bleikomplexes wird die entstandene Lösung entfernt.

EP 0 616 051 A1

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsverfahren, insbesondere für eine Komponente, die insbesondere ein Dampferzeuger ist, wobei ein Komplexbildner verwendet wird.

Ein solcher Dampferzeuger kann ein Bestandteil eines Kraftwerkes, z.B. eines Kernkraftwerkes sein.

In der EP 0 198 340 B1 und in der EP 0 273 182 B1 sind Reinigungsverfahren beschrieben, die eine Verwendung von Komplexbildnern vorsehen. Das Verfahren der EP 0 198 340 B1 sieht den Einsatz von Ammoniak und Ethylendiamin zur Entfernung von Kupferverbindungen aus einem Behälter, der insbesondere ein Dampferzeuger ist, vor. Dabei wird eine wäßrige Lösung von Ammoniak und Ethylendiamin in den zu reinigenden Behälter gegeben. Dort bilden sich zunächst Ammoniumkomplexe und dann lösliche organische Ethylendiaminchelatkomplexe der vorhandenen Kupferverbindungen. Diese Komplexe können danach in einfacher Weise mechanisch entfernt werden. In der EP 0 273 182 B1 ist ein Verfahren zum Entfernen von Eisenoxid aus einem Behälter beschrieben. Dazu wird eine Salzlösung eingesetzt, die aus einer komplexbildenden Säure, einem flüchtigen Alkalisierungsmittel und einem Reduktionsmittel hergestellt ist. Die Salzlösung wirkt alkalisch reduzierend. Durch den Einsatz der Salzlösung bilden sich leicht lösliche Eisenkomplexe, die in einfacher Weise mechanisch entfernt werden können.

In Wärmetauschern, beispielsweise in Dampferzeugern von Kernkraftwerken, tragen abgelagerte Kupferverbindungen in hohem Maße zur Korrosion bei. Es ist erkannt worden, daß die Korrosion dort in vergleichbar hohem Maße auch auf abgelagertes metallisches Blei zurückzuführen ist.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Reinigungsverfahren anzugeben, mit dem metallisches Blei kostengünstig, effektiv und schnell entfernt werden kann, ohne daß ein Angriff auf das Grundmetall der zu reinigenden Komponente befürchtet werden muß.

Die Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß zum Entfernen von metallischem Blei dieses oxidiert und die dadurch entstehende Bleiverbindung, während noch Blei oxidiert wird, komplexiert wird, wozu als Komplexbildner ein Salz aus einer komplexbildenden Säure und einem Alkalisierungsmittel in wäßriger Lösung verwendet wird und daß danach die entstandene Lösung entfernt wird.

Mit dem Verfahren nach der Erfindung wird der Vorteil erzielt, daß in nur einem Verfahrensschritt Blei oxidiert und die entstehende Bleiverbindung (Bleioxid) sofort komplexiert wird. Es kommt nicht zu einer Anreicherung von Bleiverbindungen in der Lösung. Der pH-Wert der Lösung liegt beispielsweise zwischen 8 und 11. Dadurch wird der Vorteil

erzielt, daß nur diejenigen Substanzen aufgelöst werden, die entfernt werden sollen. Es kommt vorteilhafterweise nicht zu einem Angriff auf das Grundmetall einer zu reinigenden Komponente.

5 Mit dem Reinigungsverfahren nach der Erfindung ist eine selektive Entfernung unerwünschter Substanzen ohne Werkstoffangriff möglich. Mit dem als Komplexbildner eingesetzten Salz werden schwerlösliche Bleiverbindungen, die aus dem Blei durch Oxidation gebildet werden, vorteilhafterweise in leicht lösliche Bleikomplexe umgewandelt.

10 Mit dem Verfahren nach der Erfindung wird der Vorteil erzielt, daß Blei schnell und zuverlässig entfernt werden kann. Das Verfahren ist einsetzbar bei der Reinigung von Wärmetauschern oder Dampferzeugern, wo Blei zur Korrosion beiträgt. Besonders geeignet ist das Verfahren nach der Erfindung für die Reinigung der Dampferzeuger eines Kernkraftwerkes. Das Verfahren nach der Erfindung kann aber auch an anderer Stelle zum Entfernen von Blei eingesetzt werden. Beispielsweise kann es eingesetzt werden, um Blei aus mit Schwermetallen verunreinigter Erde zu entfernen.

15 Als Komplexbildner können beispielsweise Ammonium-EDTA-Salz und/oder Ammonium-PDTA-Salz in wäßriger Lösung verwendet werden. Ammonium-EDTA-Salz ist das Ammoniumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA). Ammonium-PDTA-Salz ist das Ammoniumsalz der Propylendiamintetraessigsäure (PDTA). Mit jedem der genannten Salze erzielt man eine besonders effektive Umwandlung von durch Oxidation von Blei entstandenen Bleiverbindungen in leichtlösliche Bleikomplexe.

20 Die wäßrige Lösung von Ammonium-EDTA-Salz und/oder Ammonium-PDTA-Salz hat beispielsweise einen pH-Wert zwischen 8 und 11. Bei einem solchen pH-Wert wird eine besonders gute Komplexbildung erzielt.

25 Sollten neben Blei auch Kupferverbindungen vorhanden sein, die entfernt werden sollen, kann beispielsweise Ethylendiamin (EDA) zusätzlich zu den für die Entfernung von Blei erforderlichen Chemikalien verwendet werden. Damit wird der Vorteil erzielt, daß nicht nur Blei in Bleikomplexe, sondern auch die vorhandenen Kupferverbindungen in Kupferkomplexe umgewandelt werden. Falls nicht ohnehin ein Alkalisierungsmittel vorhanden ist, ist zum chemischen Auflösen einer Kupferverbindung neben EDA auch ein Alkalisierungsmittel notwendig. Ein solches Alkalisierungsmittel kann Ammoniak sein.

30 Mit der gleichzeitigen Entfernung von Blei und Kupferverbindungen wird der Vorteil erzielt, daß beispielsweise ein Wärmetauscher oder Dampferzeuger in nur einem Reinigungsschritt schnell und zuverlässig von beiden korrosionsfördernden Stoffen befreit werden kann.

Falls an dem zu reinigenden Ort, z.B. in dem zu reinigenden Wärmetauscher oder Dampferzeuger oder in der zu reinigenden Erde, metallisches Blei und/oder Kupfer vorhanden sind, kann beispielsweise so vorgegangen werden, daß zum Entfernen des metallischen Bleis und/oder Kupfers diese oxidiert werden und dadurch in eine Bleiverbindung und/oder Kupferverbindung umgewandelt werden, die chemisch aufgelöst werden. Diese chemische Auflösung erfolgt durch die Bildung von Bleikomplexen und/oder Kupferkomplexen. Das Oxidieren des Metalls und das Komplexieren des Oxids geschehen in einem Verfahrensschritt. Während noch vorhandenes Metall oxidiert wird, wird bereits das entstandene Oxid komplexiert.

Zum Oxidieren des metallischen Bleis und/oder Kupfers wird beispielsweise Luft zugeführt. Es ist erkannt worden, daß allein der Luftsauerstoff der zugeführten Luft ausreicht, um die Metalle vollständig zu oxidieren. Es können auch Wasserstoffperoxid, reiner Sauerstoff oder Sauerstoff in einem Gasgemisch mit einem anderen Sauerstoffanteil als in Luft zugeführt werden.

Die Luft wird beispielsweise kontinuierlich zugeführt. Dazu kann die Luft durch eine Lösung, die mit dem metallischen Blei und/oder Kupfer in Kontakt ist, hindurchgeblasen werden. Dadurch kommt der Luftsauerstoff gut mit dem zu oxidierenden Metall in Kontakt. Der Sauerstoff kann aber auch auf andere Weise dem Metall zugeführt werden. Mit dem Einblasen von Luft in eine Lösung wird der Vorteil erzielt, daß die Lösung gut durchmischt wird, was den Ablauf chemischer Reaktionen in der Lösung beschleunigt. Statt Luft kann auch ein anderes der genannten Oxidationsmittel verwendet werden.

Die Lösung kann eine zum Auflösen von Blei- und/oder Kupferverbindungen und damit auch von Bleioxid und/oder Kupferoxid geeignete Lösung, insbesondere eine der genannten komplexbildenden Lösungen, sein. Dann wird das aus dem Metall gebildete Oxid sofort aufgelöst.

Zum Unterstützen der Oxidation des metallischen Bleis oder Kupfers wird beispielsweise ein Eisen III-Salz zugeführt. In Gegenwart eines Eisen III-Salzes läuft die Oxidation beschleunigt ab.

Beispielsweise wird eine wäßrige Lösung eines Fe (III)-Salzes der EDTA und/oder der PDTA eingesetzt. Es hat sich herausgestellt, daß diese Salze den Oxidationsvorgang besonders gut beschleunigen.

Das Reinigungsverfahren nach der Erfindung dauert beispielsweise zwischen 4 Stunden und 48 Stunden. Die Dauer ist von der Menge des zu entfernenden Stoffes abhängig. Außerdem ist ein größerer Zeitraum für die Reinigung notwendig, je mehr metallisches Blei oder Kupfer vorhanden ist, die oxidiert werden müssen.

Die Temperatur wird beim Reinigen beispielsweise zwischen 20 °C und 160 °C gehalten. Besonders geeignet ist eine Temperatur von 100 °C oder darüber, weil dann der Siedevorgang eine Durchmischung der Reinigungslösung fördert. Insbesondere bei der Reinigung von Wärmetauschern oder Dampferzeugern kann jedoch eine niedrigere Temperatur vorgegeben sein, da in der Regel auf eine externe Beheizung verzichtet wird. Die Temperatur in einem zu reinigenden Dampferzeuger kann nach dem Abschalten der Anlage und vor Beginn der Reinigung z.B. 50 °C betragen.

Mit dem Verfahren nach der Erfindung wird der Vorteil erzielt, daß metallisches Blei in einfacher Weise schnell und zuverlässig ohne Werkstoffangriff beseitigt werden kann. Das Verfahren nach der Erfindung ermöglicht beispielsweise auch das gleichzeitige Entfernen von metallischem Blei und Kupferverbindungen sowie von metallischem Blei und metallischem Kupfer. Das Verfahren kann eingesetzt werden zur Reinigung von Wärmetauschern, insbesondere von Dampferzeugern, die Teil eines Kernkraftwerkes sein können. Das Verfahren kann aber auch zur Reinigung von mit Schwermetallen verunreinigter Erde herangezogen werden. Die Schwermetalle Blei und Kupfer sind in verunreinigter Erde häufig enthalten.

Patentansprüche

1. Reinigungsverfahren, insbesondere für eine Komponente, die insbesondere ein Dampferzeuger ist, wobei ein Komplexbildner verwendet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß zum Entfernen von metallischem Blei dieses oxidiert und die dadurch entstehende Bleiverbindung, während noch Blei oxidiert wird, komplexiert wird, wozu als Komplexbildner ein Salz aus einer komplexbildenden Säure und einem Alkalisierungsmittel in wäßriger Lösung verwendet wird, und daß danach die entstandene Lösung entfernt wird.
2. Reinigungsverfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Lösung einen pH-Wert zwischen 8 und 11 hat.
3. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Komplexbildner Ammonium-EDTA-Salz und/oder Ammonium PDTA-Salz in wäßriger Lösung verwendet wird.
4. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß zum gleichzei-

tigen chemischen Auflösen einer Kupferverbindung EDA verwendet wird.

5. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, 5
dadurch gekennzeichnet, daß zum Entfernen von metallischem Blei und/oder Kupfer dieses oxidiert und dadurch in eine Bleiverbindung und/oder Kupferverbindung umgewandelt wird und daß die Bleiverbindung und/oder Kupferverbindung chemisch aufgelöst wird. 10

6. Reinigungsverfahren nach Anspruch 5, 15
dadurch gekennzeichnet, daß zum Oxidieren des metallischen Bleis und/oder Kupfers Luft zugeführt wird.

7. Reinigungsverfahren nach Anspruch 6, 20
dadurch gekennzeichnet, daß kontinuierlich Luft zugeführt wird.

8. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, 25
dadurch gekennzeichnet, daß Luft durch eine Lösung hindurchgeblasen wird.

9. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, 30
dadurch gekennzeichnet, daß zum Unterstützen der Oxidation des metallischen Bleis oder Kupfers ein Eisen-III-Salz zugeführt wird.

10. Reinigungsverfahren nach Anspruch 9, 35
dadurch gekennzeichnet, daß zum Unterstützen der Oxidation des metallischen Bleis oder Kupfers eine Lösung des Eisen III-Salzes der EDTA und/oder der PDTA zugeführt wird.

11. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, 40
dadurch gekennzeichnet, daß es zwischen vier Stunden und 48 Stunden dauert.

12. Reinigungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, 45
dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 20 °C und 160 °C beträgt.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 3219

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	US-A-4 540 443 (BARBER A. G.) * Spalte 4, Zeile 10 - Spalte 4, Zeile 25; Ansprüche 22,24,25; Beispiel II * * Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 1, Zeile 60 * ---	1,2,5, 11,12	C23G1/14 C23G1/24 G21F9/00
X	US-A-3 438 811 (HARRIMAN L. W.) * Spalte 2, Zeile 31 - Spalte 2, Zeile 48; Ansprüche 1,2,4,5; Beispiel 1 * ---	5-12	
X	EP-A-0 470 553 (BASF CORPORATION) * Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 2, Zeile 40; Ansprüche 1,5 * ---	1-3	
A	US-A-4 578 162 (MCINTYRE J. A.) ---		
A	DE-B-12 58 529 (THE BENDIX CORPORATION) ---		
A	US-A-4 443 268 (COOK T. G.) ---		
A	FR-A-2 454 159 (ATOMIC ENERGY OF CANADA) ---		
A,D	EP-A-0 273 182 (SIEMENS A. G.) ---		
A	DATABASE WPI Week 9244, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-361836 & JP-A-04 263 874 (JGC CORP) * Zusammenfassung * -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 11. Juli 1994	Prüfer Torfs, F
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 Patendokument, 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	

EPO FORM 1503 01.82 (P04C03)