

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 598 629 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.11.2005 Patentblatt 2005/47

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

(21) Anmeldenummer: **04011890.3**

(22) Anmeldetag: **19.05.2004**

(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

(71) Anmelder: **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)**

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

(57) Die Erfindung betrifft ein 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. Ziel der Erfindung ist es, dieses Verfahren mit einer möglichst geringen Menge an demineralisiertem oder voll entsalztem Wasser durchzuführen, um dadurch die wirtschaftlichen und ökologischen Aspekte zu verbessern, was durch die Stufen a. bis i. erzielt wird:

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

b. Vorspülen mit maximal zwei Anlagevolumina 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 Tempe-

ratur 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 Anlagevolumina Deionat, Entlüften der Anlage, Prüfung auf Leitfähigkeit im Hochgeschwindigkeitsverfahren bis dieselbe < 10 bzw. 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 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 (Fig. 1).

EP 1 598 629 A1

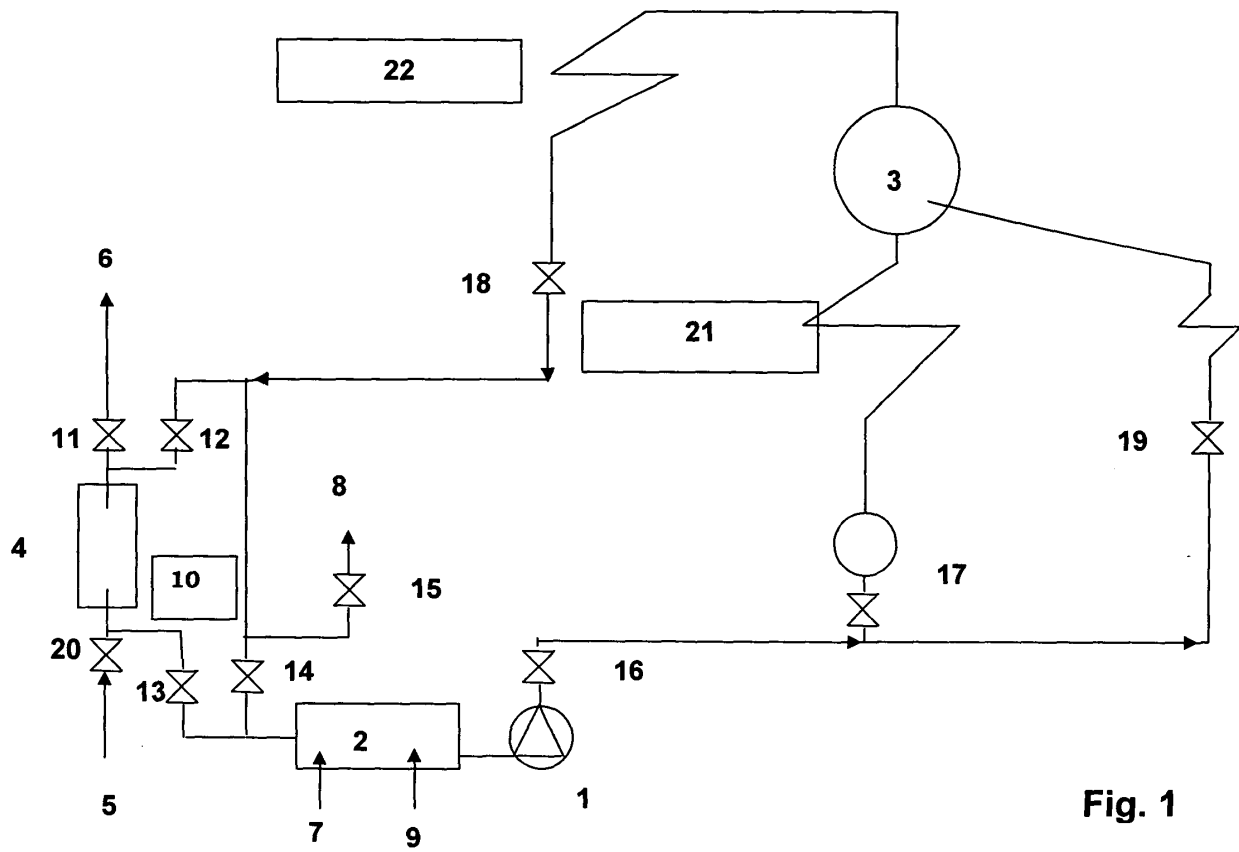


Fig. 1

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.

[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 $> 0,5 \text{ m/s}$ 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 $> 0,2 \text{ m/s}$ 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 Reinigungschemikalien 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:

[0010] Fig. 1 eine Schemaskizze der Anlage, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren chemisch gereinigt wird.

[0011] 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 19 angedeutet sind. In der Kesselanlage 3 befindet sich ein Verdampfer 20, 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).

[0012] 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

[0013] Nachdem die zu behandelnden Anlagenkomponenten vorbereitet und alle temporären Anschlüsse und Verbindungen erstellt worden sind, müssen die Anlagenventile 11 - 19 gemäß einer Ventilstellungsliste geschlossen, bzw. geöffnet werden.

[0014] 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.

[0015] Evtl. auftretende Undichtigkeiten werden beseitigt. Die Dichtigkeit des Systems wird in einem Druckprobenprotokoll festgehalten.

Stufe b. Vorspülen auf niedrige Trübung

[0016] 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.

[0017] Das Vorspülen ist beendet, wenn die Trübung am Austritt 8 des Systems den weiter unten angegebenen Grenzwert unterschreitet.

[0018] Es wird angestrebt, den Grenzwert schnellstmöglich zu erreichen, um den Wasserverbrauch möglichst auf ein halbes bis maximal ein Anlagenvolumen zu begrenzen.

[0019] Nachdem das Vorspülen beendet ist, wird das System vom OC-Verfahren (offener Kreislauf) auf Kreislaufschaltung umgestellt.

Stufe c: Dosierung von Netzmittel

[0020] 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.

[0021] Durch die Netzmittelbehandlung werden hydrophobe Oberflächen in hydrophile überführt, um der auf Wasser basierenden Reinigungslösung Kontakt mit allen zu reinigenden Oberflächen zu ermöglichen.

[0022] 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.

[0023] Das Netzmittel wird im Kreislaufverfahren dosiert, bis die Netzmittellösung eine Konzentration von ca. 0,05

% erreicht hat.

[0024] Die Einwirkzeit der Netzmittellösung sollte mindestens 3 Stunden andauern. Während dieser Einwirkzeit wird die Netzmittellösung auf 50 - 80°C aufgeheizt.

[0025] Das Verdrängen der Netzmittellösung nach dem Stand der Technik entfällt.

[0026] 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.

[0027] Der Mikrofilter 4 hat eine Kapazität von 200 m³/h, Filtergröße 100 µm.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] Der Wärmeaustauscher ist so ausgelegt, dass eine Temperatur von ca. 50 - 80°C innerhalb von 6 - 10 Stunden erreicht werden kann.

[0031] 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 spezifizizierte Temperatur mit einem Hilfskessel nicht erreicht werden kann.

[0032] Während das Hauptsystem erhitzt wird, werden nacheinander auch die Nebensysteme durchströmt, um diese ebenfalls zu erhitzen.

Stufe d:

[0033] 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

[0034] 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.

[0035] Die Strömungsgeschwindigkeit der Reinigungslösung in den zu behandelnden Rohrleitungen beträgt in der Regel 0,2 m/s.

Stufe f:

[0036] 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.

[0037] Die Konzentration an gelöstem Eisen darf die maximale Eisenkonzentration nicht überschreiten. Die Überwachungswerte sind weiter unten angegeben.

[0038] 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

[0039] 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.

[0040] Die Überwachungswerte sind weiter unten angegeben. Sobald die Werte an den Entwässerungen / Entleerungen des Systems feststellbar sind, ist das Hochgeschwindigkeitsspülen beendet.

[0041] Für das Verdrängen der Säure und das anschließende Hochgeschwindigkeitsspülen werden etwa min. drei

bis max. vier Anlagenvolumina Deionat benötigt.

Stufe h: Alkalisierung und Passivierung

5 **[0042]** Das gesamte System ist nach dem Spülen auf Leitfähigkeit mit Deionat gefüllt. Der Zirkulationskreislauf wird wieder aufgenommen.

[0043] 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.

Stufe i: Systementleerung

15 **[0044]** Nach der Alkalisierung und Passivierung müssen alle anlageneigenen am System angeschlossenen Mess- und Dosierleitungen gespült werden.

[0045] 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.

20 **[0046]** In der nachfolgenden Tabelle werden die erfindungsgemäßen Überwachungswerte während des Reinigungsverfahrens angegeben:

Stufe	Erforderliche Analysen/ mit:
b: Hochgeschwindigkeits-spülen	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-/Redox-elektrode)

[0047] 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.

35 **[0048]** 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 Anlagevolumina an Deionat verwendet. Damit das gesamte Abwasser aufgefangen werden kann, ist das Abwasserbecken entsprechend auszulegen. Das Abwasserbecken dient als Zwischenlagerung.

40 **[0049]** 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⁺⁺).

[0050] 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.

[0051] Um den Neutralisationsvorgang und die Oxidation der Fe⁺⁺-Ionen zu beschleunigen, wird Pressluft aus kleinen Schlauchöffnungen in das Abwasser eingedüst.

45 **[0052]** Die organischen Bestandteile des Abwassers werden durch Adsorption an Aktivkohle abgetrennt, indem pulverförmige Aktivkohle dem Abwasser zugegeben wird.

[0053] 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.

50 **[0054]** Nachdem sich die Klarphase vom Schlamm getrennt hat, wird der geklärte und pH-neutrale Überstand abgepumpt.

[0055] 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.

55 **[0056]** 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.

[0057] Folgende Grenzwerte werden eingehalten:

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

[0058] Das Abwasser hat eine Temperatur von max. 35°C.

[0059] Das so aufbereitete Abwasser kann problemlos über das Service-oder Rohwasser in den Wasserkreislauf der Anlage zurückgegeben werden.

[0060] Die ausgefällten Kalziumfluoridsalze und das Eisenoxid bildet zusammen mit der Aktivkohle ein Dünnschlammgemisch. Dieser Dünnschlamm enthält auch die aus der Anlage heraus gespülten Feststoffe.

[0061] Der Dünnschlamm wird über eine Kammerfilterpresse abgepresst.

[0062] 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.

[0063] Das Permeat wird in die Kanalisation abgegeben. Während der Abgabe werden die Abwasserwerte überwacht.

[0064] Folgende Grenzwerte zum Abpumpen in die öffentliche Kanalisation oder in die vorhandene Aufbereitungsanlage werden eingehalten:

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

[0065] Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet, dass die behandelten Oberflächen frei von Rost, Zunder und nachgebildetem Magnetit sind.

[0066] Der während der Behandlung maximale Gesamtabtrag an Eisen wird 20 g/m² nicht übersteigen, gilt auch für Chromstähle.

[0067] 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.

Patentansprüche

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:

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,

EP 1 598 629 A1

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 Heiz-/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, Entlüften der Anlage, Prüfung auf Leitfähigkeit im Hochgeschwindigkeitsverfahren bis dieselbe < 10 bzw. 20 µs/cm über dem Eingangswert liegt,

h. Wiederaufnehmen des Zirkulationskreislaufs und Anheben des pH-Wertes auf > 10,0, (Alkalisieren) Zudosieren von H₂O₂ zum Ausbilden einer Passivschicht auf den Metallinnenflächen der Leitungen bis ein positives Redox-Potential > +10mV gemessen wird,

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.

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

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 Heiz-/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.

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.

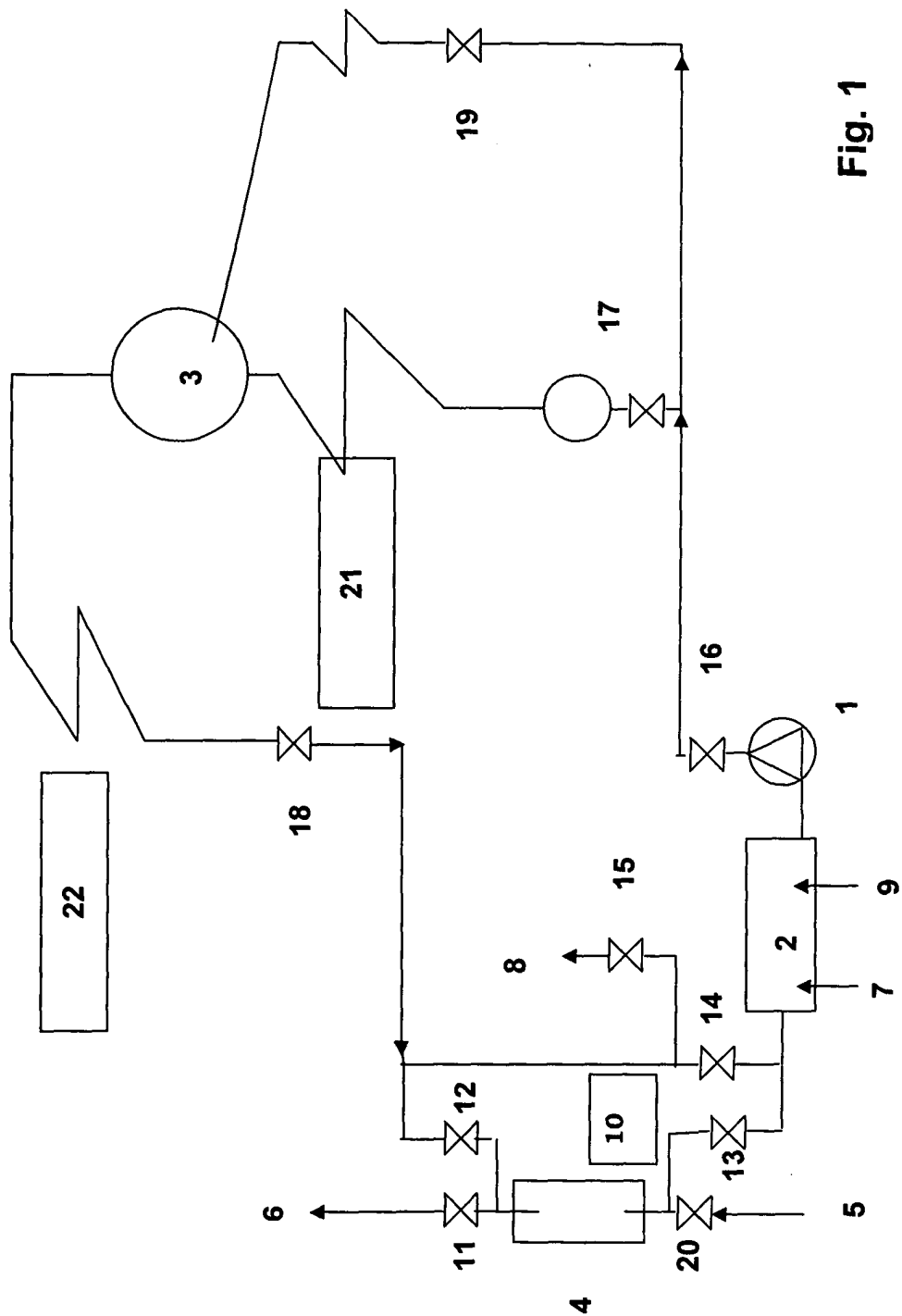


Fig. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 01 1890

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	DE 198 43 442 C (SIEMENS AG) 2. März 2000 (2000-03-02) * Spalte 1, Zeile 62 - Spalte 2, Zeile 19 * -----	1	F28G9/00 F22B37/48 F22B37/52
A	US 4 720 306 A (COERLIN DETLEV ET AL) 19. Januar 1988 (1988-01-19) * das ganze Dokument *	1	
A	GB 1 198 693 A (BERATHERM AG) 15. Juli 1970 (1970-07-15) * Seite 2, Zeile 130 - Seite 4, Zeile 2 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			F28G F22B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12. Oktober 2004	Präfer Mootz, 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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 01 1890

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-10-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19843442 C	02-03-2000	DE 19843442 C1	02-03-2000
US 4720306 A	19-01-1988	DE 3513676 A1	16-10-1986
		DE 3533886 A1	26-03-1987
		BR 8601684 A	16-12-1986
		CA 1272433 A1	07-08-1990
		DE 3672872 D1	30-08-1990
		EP 0198340 A1	22-10-1986
		ES 8703537 A1	01-05-1987
		JP 1830855 C	15-03-1994
		JP 61238988 A	24-10-1986
GB 1198693 A	15-07-1970	AT 281541 B	25-05-1970
		DE 1621541 A1	30-07-1970
		FR 1535471 A	09-08-1968

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82