

Kurzfassungen der englischen Beiträge

R. Barry Dooley und Kevin J. Shields

Verminderung der Probleme mit Kupfer in fossilbefeuerten Kraftwerken

Durch die von EPRI geförderte Forschung stehen jetzt sowohl die wissenschaftlichen Grundlagen der Kupferkorrosion, des Kupfertransports und der Kupferablagerung als auch das Verständnis der Transportprozesse im Speisewasser, Kesselwasser und Dampf zur Verfügung.

Brian J. Handy, John C. Greene und Kenneth Tittle

Abschätzung der Leitfähigkeit hinter starksaurem Kationenaustauscher und nach Entgasung von Dampf-/Wasserproben im Kraftwerk

Dieser Beitrag schlägt ein Verfahren zur Abschätzung der Leitfähigkeit hinter starksaurem Kationenaustauscher (CC) und nach Entgasung (DK_H) aus der gemessenen der Leitfähigkeit hinter starksaurem Kationenaustauscher und dem Gehalt an Gesamt-Kohlendioxid in der Probe vor. Die CC der Probe stellt eine Aufsummierung der Beiträge von einer Reihe von Anion-Wasserstoffionenpaaren mit unterschiedlichen Äquivalentleitfähigkeiten dar. Im ersten Teil der Arbeit wird eine "mittlere" Äquivalentleitfähigkeit gewählt und für die Abschätzung der gesamten Wasserstoffionenkonzentration, $[H^+]$, in der CC-Probe verwendet. Der Wert von $[H^+]$ wird dann zur Abschätzung des Anteils von Kohlenstoffdioxid, der als HCO_3^- vorliegt, verwendet. Dadurch ist es möglich, den CC-Beitrag durch das Ionenpaar HCO_3^-/H^+ , (K_{H/HCO_3}), zu berechnen. Die CC nach Entgasung, (DK_H), ist dann

$$DK_H = K_H - K_{H/HCO_3}$$

Das verwendete Verfahren wird an mehreren Proben mit im Wasserdampfkreislauf möglichen Zusammensetzungen getestet. Die berechneten und die tatsächlichen DK_H -Werte werden verglichen. Bei diesem Verfahren wird der Beitrag von anderen in der Probe vorhandenen schwachen Elektrolyten (z.B. von Wasser oder Essigsäure) nicht berücksichtigt.

Der zweite Teil des Beitrags beschreibt eine verfeinerte Methode, bei welcher der gemessene CO_2 -Gehalt und die Leitfähigkeit sowie die bekannten thermodynamischen und elektrochemischen Daten zur Berechnung DK_H verwendet werden. "Mittlere" Äquivalentleitfähigkeiten für Anionen vor und nach der Entgasung werden ausgewählt. Eine Reihe von Gleichungen für Dissoziationskonstanten von Säuren, die vorliegen können, wird in Form von Konzentration der ionischen Spezies und der Wasserstoffionenkonzentration vorgelegt. Diese Gleichungen werden mit den Massenbilanz- und Ladungsbilanzgleichungen gekoppelt; so werden Gleichungen und Formeln für die Konzentration aller Spezies angeleitet. Danach kann die

Leitfähigkeit vor und nach der Entgasung berechnet werden. Es werden Vergleiche für Fälle mit niedrigen, mittleren und hohen CO_2 -Gehalten und für Fälle, bei welchen die Leitfähigkeit durch (a) Mineralsäuren und (b) organische Säuren dominiert wird. Optimale Werte für die "mittleren" Äquivalentleitfähigkeiten für verschiedene Typen von Wasser im Sekundärkreislauf werden vorgeschlagen.

Jeffrey S. Rohrer, Edward Kaiser, Beverly Newton, Kannan Srinivasan, Rong Lin, Dennis Libby und Edward Riley

Ionenchromatographie für die Bestimmung von Anionen in borathaltigen Wässern

Borsäure wird im Allgemeinen zur Kontrolle von thermonuklearen Reaktionen in Kraftwerken verwendet. Es ist bekannt, dass Verschmutzungen des Kühlmittels durch Anionen wie Chloride und Sulfate Korrosion von Kreislaufkomponenten verursachen. Eine verlässliche Methode zur Bestimmung des Gehaltes an anionischen Kontaminanten in Boratmatrix ist erforderlich. Ionenchromatographie (IC) mit einem Tetraborateluente wird zur Bestimmung der Kontamination durch Anionen verwendet. Bei diesem Verfahren werden manuell angesetzte Eluenten verwendet, was zu inkonsistenten Ergebnissen führen kann. Ein neues IC-Verfahren, bei welchem ein Borsäure-Eluent generiert wird, ermöglicht zuverlässige Bestimmung von Fluorid, Chlorid und Sulfat bis in den unteren $\mu g \cdot L^{-1}$ -Bereich in Wässern mit einer Borkonzentration von $2000 \text{ mg} \cdot L^{-1}$.

Santhanam Ranganathan, Madapuzi P. Srinivasan, Pandalgudi S. Raghavan, Raghavachary Gopalan und Sevilmedu V. Narasimhan

Rolle von Reduktionsmitteln bei der chemischen Dekontamination mit verdünnten Lösungen

Oxide des dreiwertigen Eisens sind in Siedewasserreaktoren die am meisten auftretenden Korrosionsprodukte. Das Eisen(III)oxid tritt in zwei Formen auf: als Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und als Maghämät ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Die Auflösung dieser Oxide ist wegen der labilen Bindung von Fe(III)-O mit Chelaten keineswegs einfach. Das Auslaugen von Metallionen wird teilweise durch reduktive Auflösung kontrolliert. Um die Rolle des Reduktionsmittels zu verstehen ist es erforderlich, das Auflösungsverhalten von Fe_2O_3 , das kein Fe^{2+} im Kristallgitter enthält, zu untersuchen. Diese Studie wurde mit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und verdünnten Dekontaminationslösungen (dilute chemical decontamination, DCD) durchgeführt, die Ascorbinsäure und Citronensäure mit Fe(II)-L als Reduktionsmittel enthielten. Als Chelate für die Auflösung wurden Nitrilotriessig-, 2,6-Pyridindicarbon- und Ethylendiamintetraessigsäure verwendet. Das $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wurde ausgewählt, da die früheren Untersuchungen gezeigt haben, dass die Auflösungskinetik von $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

langsam ist und dass es schwierig ist, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sogar mit starken Komplexbildnern aufzulösen. Die Auflösung von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ist vergleichsweise einfacher. Dies ist durch die Unterschiede in der Oxidstruktur bedingt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Auflösung in gewissem Maße von der Art des Komplexbildners abhängt. Sie ist jedoch hauptsächlich durch die Stärke des Reduktionsmittels in der Formulierung kontrolliert. Das Auflösungsverhalten von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ unter unterschiedlichen experimentellen Bedingungen wird besprochen und mit dem von Magnetit verglichen. Dadurch soll ein geeigneter Mechanismus für die Auflösung von Eisenoxiden erarbeitet und die Rolle der Reduktionsmittel in verdünnten chemischen Dekontaminationslösungen hervorgehoben werden.

Phillip Smurthwaite und Colin Harrison

Untersuchung eines mehrfachen Überhitzerrohrschadens in einem Kombikraftwerk

Untersuchungen der Rohrschäden im HD-Überhitzer (30 der insgesamt 33 Rohre) eines modernen Kombikraftwerks

wurden durchgeführt. Metallurgische Untersuchungen einer Rohrprobe haben mehrschichtige Korrosionsprodukte, unter welchen starke Rohrwandschwächung vorlag, aufgezeigt. In der grauen inneren Belagsschicht wurden die Elemente Na, Fe, P und O festgestellt, was möglicherweise auf die Gegenwart von Maricit (NaFePO_4) schließen lässt. Über dieser Schicht lag eine dunkle Schicht, bei welcher es sich wahrscheinlich um Magnetit (Fe_3O_4) handelte. Es wird vermutet, dass dieser Schaden durch saure Phosphate bei übermäßigem Mitriss von Kesselwasser und Kesselwasserverunreinigungen aus der HD-Trommel zu Stande kam. Im Rahmen der Untersuchungen wurde ein Carryover von etwa 2–3 % ermittelt. Zu der Schadensentstehung trugen die minimale Ausstattung mit Kontrollinstrumenten und der schlechte Zustand der Tropfenabscheider in der Trommel bei.

VGB Konferenz "Chemie im Kraftwerk 2004"

Die diesjährige VGB Konferenz "Chemie im Kraftwerk 2004" fand am 27.-28. Oktober 2004 in Essen statt. Dieser Beitrag enthält Kurzfassungen aller Konferenzbeiträge.

Wir haben etwas gegen die Betriebsblindheit.

Unsere Lösung: **Cycle Chemistry Audit**

Viele Betreiber gehen davon aus, dass die Kreislaufchemie in ihren Anlagen optimal ist. Warum? Hier sind einige der typischen Antworten:

- Wir haben schon immer unsere Fahrweise angewendet und wollen nichts ändern.
- Wir haben keine größeren Schäden, so dass wir nicht einsehen, dass irgendwelche Änderungen notwendig wären.
- Wir haben keine Zeit uns mit dem Wasserdampfkreislauf, der Zusatzwasseraufbereitung und der Kondensatreinigung zu befassen. Wir haben andere, wichtigere Aufgaben.
- Wir können nichts ändern oder verbessern, wir haben dafür keine Kapazität.

Wenn man Probleme und Lösungsmöglichkeiten in eigenen Anlagen nicht sieht, ist man betriebsblind. Betriebsblindheit auf dem Gebiet der Kreislaufchemie verursacht üblicherweise hohe Kosten. Optimierung der Chemie im Wasserdampfkreislauf kann auch Ihrem Unternehmen wirtschaftliche Vorteile bringen.

Wir haben Erfahrung und sind nicht betriebsblind. Fragen Sie nach – wir werden Ihnen unseren Vorschlag unterbreiten.

Schicken Sie uns ein Email: info@ppchem.net

oder ein Fax: 0 62 05-3 78 83

PowerPlant Chemistry GmbH
Postfach 1269
68806 Neulussheim