

20 Jahre Betriebserfahrung mit Polyaminen

Mit Polyaminen zu stabileren Netzen

Bis Anfang der 1990er-Jahre wurden die Münchner Fernwärmenetze mit Hydrazin und Trinatriumphosphat chemisch konditioniert. Als im Dezember 1988 die DIN 1988 Teil 4 ein Verwendungsverbot von Hydrazin für die direkte Erwärmung von Trinkwasser aussprach, wurde das Wasser der Münchner Fernwärmenetze vorsorglich mit Pyranin eingefärbt, um so eine Leckage der Wärmeübertrager hin zum Trinkwasser erkennen zu können. Auf der Suche nach einer Alternative kamen die Stadtwerke München auf Polyamine, eine Mischung aus filmbildendem Amin mit alkalisierenden Aminen. Mittlerweile sind diese seit 20 Jahren erfolgreich im Münchner Fernwärmenetz im Einsatz und führen zu stabileren Netzbedingungen.



Dr. Karin Thelen, Leitung SWM-Labor, Stadtwerke München GmbH München, Dipl.-Chem. Wolfgang Schöntag, ehemalige Leitung SWM-Labor, München

Obwohl Polyamine bereits in Fernwärmenetzen - z. B. bei den Stadtwerken Karlsruhe im Einsatz waren, wurde in München das Polyaminprodukt in einer extra errichteten Pilotanlage von Mai bis September 1993 getestet.

Die Anlage bestand aus einem Primärkreislauf (neue Leitungsrohre), einem Edelstahlwärmeübertrager, einem Sekundärkreislauf (ältere, ankorrodierte Rohre) sowie allen Armaturen und Messeinrichtungen, die in Münchner Fernwärmenetzen zum Einsatz kamen. Die anschließende Untersuchung aller Bauteile war positiv, so dass die Stadtwerke München den Einsatz von Polyaminen anstelle von Hydrazin beschlossen.

Die Münchner Fernwärmeversorgung wurde nach und nach auf die Polyaminfahrweise umgestellt. Nach dem Absinken der Konzentrationen von Hydrazin und Phosphat wurde ab Juli 1994 im Netz Perlach mit der Dosierung von Polyaminen begonnen. Im August folgten das Netz Freimann und im Dezember das Netz Sendling. Als nächstes wurde das Netz Nord, das ab 1991 mit vollent-

salztem Wasser und Natronlauge alkalisierung betrieben wurde, auf die Polyaminfahrweise umgestellt. Als letztes wurden die Heizwerke und das Innenstadtdampfnetz, die mit Hydrazin und Ammoniak gefahren wurden, mit Polyamin dosiert (Tafel 1).

Hierzu konnten die jeweils vorhandenen Dosierbehälter und Dosierpumpen verwendet werden. Einzige Umbaumaßnahme war die Verlegung der Dosierstelle bei den Heißwassernetzen vom Rücklauf in den Vorlauf. Neben der üblichen analytischen Überwachung des Fernheizwassers wurde in den ersten Wochen des Schutzfilmbaus die Aminkonzentration im Rücklauf sowie allgemein auf Eisen und

Kupfer untersucht. Nach dem Absetzen von Hydrazin und Phosphat lief der Netzbetrieb mit Polyamine routinemäßig und störungsfrei. In 20 Betriebsjahren kam es nie zu Verstopfungen von Anlagenteilen durch abgelöste Beläge.

Weitere Anwendungsmöglichkeit von Polyaminen

Als weitere Anwendungsmöglichkeit wurden Polyamine im Dampfkondensatrücklauf aus der Innenstadt zurück zum Heizkraftwerk (HKW) Nord eingesetzt (drei Rohre DN300 und 6,5 km Länge). Ab 1991 kam es in den Sommermonaten aufgrund geringen Durchsatzes zu korrosiven Betriebszuständen

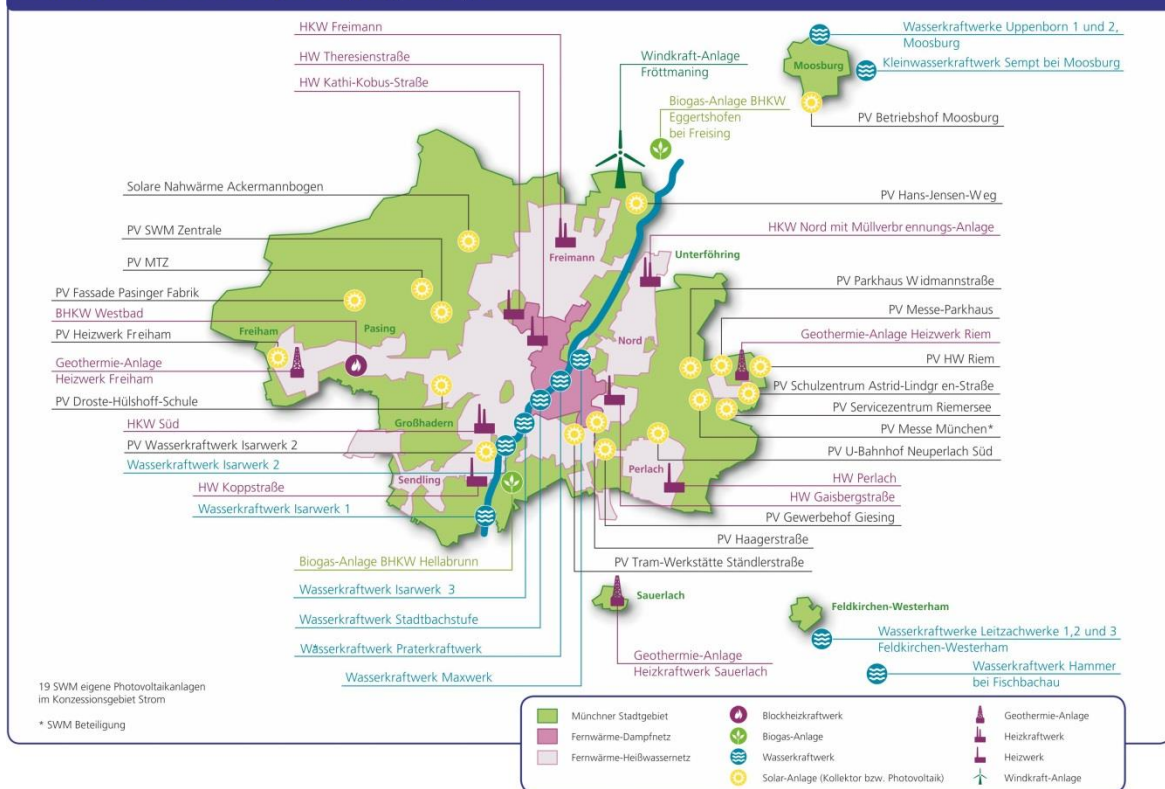
1 Dampfnetz (Innenstadt)

4 Heißwassernetze

Netz Nord: Vorlauf 130 – 70 °C, PN 25, Netzinhalt rd. 12 000 m³
Netz Perlach: Vorlauf 130 – 70 °C, PN 25, Netzinhalt rd. 20 000 m³
Netz Sendling: Vorlauf 160 °C konstant, PN 25, Netzinhalt 15 000 m³
Netz Freimann: Vorlauf 180 – 140 °C, PN 40, Netzinhalt 14 000 m³

Tafel 1. Die Münchner Fernwärmeversorgung wurde nach und nach auf die Polyaminfahrweise umgestellt

Standorte der SWM Energieerzeugungs-Anlagen



mit Eisenfrachten bis zu mehreren Milligramm je Liter. Dies machte eine monatliche Erneuerung der Filterkerzen der Kondensatreinigung (KRA) notwendig. Ebenso war die Schädigung der KRA-Harze durch Eisen zu befürchten.

Durch den Einsatz von Polyaminen im Kondensatrücklauf ab November 1994 und die damit erreichte Absenkung der Eisengehalte auf 20 µg/l konnten die Standzeiten der Filterkerzen von 20 000 m³ Durchsatz auf 1 Mio. m³ erhöht werden. Dadurch ergaben sich deutliche Verbesserungen bei den Kosten und der betrieblichen Verfügbarkeit der KRA-Anlage. In den ersten sechs Monaten wurden 3.500 DM für Polyaminprodukte ausgegeben – bei gleichzeitiger Einsparung von 90 000 DM für Filterkerzen. Zudem ließen sich durch die Reduzierung der Rückspülvorgänge große Mengen an Wasser sparen.

Zudem wurde eine eventuelle Auswirkung des Einsatzes von

Polyaminen auf Ionenaustauscherharze und Elektroden der pH- und Leitfähigkeitsmessungen untersucht.

Die durchgeführten Versuche mit einer erhöhten Dosierung von Polyaminen vor der KRA ergaben keine Minderung der Kapazität oder der Durchsatzmengen der Austauscherharze. Auch wurde kein Einfluss auf die Elektroden der Messgeräte festgestellt.

Polyamin-Dosierung in Hochdruckkesselanlagen

Im HKW München-Süd (Bild 2) wurden die beiden Hochdruckblöcke (HD) IV und V (540 °C, 200 bar) in Grundlast zur Strom- und Fernwärmeversorgung gefahren. Verwendet wurde vollentsalztes Wasser mit Zusatz von Hydrazin. Mit Inbetriebnahme des Blocks II im HKW Nord (Bild 3) im Jahr 1991 wurden die HD Blöcke Süd überwiegend für Reservehaltung eingesetzt, mit häufigen An- und Abfahrvorgängen.

Während längerer Stillstandszeiten wurde das Wasser abgelassen und mit Trockenluft konserviert. Dennoch kam es beim Anfahren zu erhöhten Eisenwerten im Frischdampf, mit der Folge, dass der Dampf rd. 3 h im Bypass gefahren werden musste, bis die Reinheit für eine Turbinenfreigabe erreicht war.

Aufgrund der alternierenden Betriebsweise der HD-Blöcke und der damit verbundenen Konservierungs- und Korrosionsprobleme wurde nach einer effektiven chemischen Konditionierung gesucht. Im Jahr 1996 wurde die chemische Fahrweise der HD-Blöcke von Hydrazin auf Polyamine umgestellt. Die Umstellung erforderte keinen großen technischen Aufwand: Die vorhandenen Hydrazindosier- und verdünnungsbehälter sowie die Dosierpumpen konnten verwendet werden.



Bild 2. Im HKW München-Süd wurden die beiden Hochdruckblöcke IV und V (540 °C, 200 bar) in Grundlast zur Strom- und Fernwärmeversorgung gefahren; verwendet wurde vollentsalztes Wasser mit Zusatz von Hydrazin

Die Dosierstellen wurden so eingerichtet, dass eine in die Saugleitung der Speisepumpen und die andere nach der KRA einmündet. Da der Einsatz von organischen Anlagen noch nicht Stand der Konditionierungsmitteln in HD Technik war, wurde als Vorsichtsmaßnahme eine möglichst geringe Aminkonzentration (1 - 2 ppm)

angestrebt, auch um die VGB-Werte für pH-Wert und elektrische Säureleitfähigkeit einzuhalten. Bei kontinuierlichem Betrieb stellten sich Werte $\text{pH} > 9$ und für die Leitfähigkeit $< 0,2 \mu\text{S}/\text{cm}$ ein. Lediglich beim Anfahrbetrieb stieg die Leitfähigkeit auf bis zu $0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$, was auf CO hindeutete.



Bild 3. Mit Inbetriebnahme des Blocks II im HKW Nord im Jahr 1991 wurden die HD-Blöcke Süd überwiegend für Reservehaltung eingesetzt, mit häufigen An- und Abfahrvorgängen

Vorteile der Fahrweise mit Polyaminen

Vorteilhaft gegenüber der Fahrweise mit Hydrazin ist, dass auch nach längerem Stillstand der Dampf schneller rein ist und damit die Turbinen schneller in Betrieb gehen können. Aufgrund des besseren Korrosionsschutzes während der Stillstandszeit kann der Dampf deutlich früher, bereits nach Vorliegen der ersten chemischen Analyse (rd. 30 min) auf die Turbine geleitet werden.

Im Oktober 2000 wurden aus den beiden HD-Blöcken Frischdampfproben entnommen (early condensate). Die Analysen zeigten, dass die erhöhte Leitfähigkeit bei Anfahr- und Abfahrvorgängen auf CO₂ zurückzuführen war.

Die beiden Benson-Kessel im HKW Süd (540 °C, 200 bar) wurden von 1996 bis 2004 mit Polyaminkonditionierung betrieben. In dieser Zeit gab es weder auf Kessel- noch auf Turbinenseite eine aminbedingte Störung.

Auch traten keine Probleme durch Belagsablösungen mit Dichtungen oder Messingarmaturen auf. Probleme mit Riffelbildung, Magnetitwanderungen und Zuwachsen von Düsen sind bei dieser Fahrweise ebenfalls nicht aufgetreten. Der Vorteil der Konditionierung mit Polyaminen liegt darin, dass bei häufigen An- und Abfahrvorgängen ein besserer Korrosionsschutz gegeben ist.

Die HD-Blöcke wurden 2004 stillgelegt, da am gleichen Standort eine neue Gas- und Dampfturbinenanlage (GuD) in Betrieb ging. Im Jahr 2013 wurde die HD-Anlage verkauft und demontiert, um an anderer Stelle aufgebaut zu werden. Acht Jahre Betrieb mit Polyaminfahrweise haben die Anlage konserviert und sie in den anschließenden neun Jahren erhalten, so dass sie heute noch in betriebsfähigem Zustand ist.

Zusammenfassung

Der Einsatz von Polyaminen in den Münchner Fernwärmenetzen und Heizwerken ist eine Alternative zur bisherigen Fahrweise mit Hydrazin. In allen Einsatzgebieten wie Heißwassernetzen, Heizkesselanlagen, Benson-Hochdruckkesseln, Müllkesseln und Kondensatrückführleitungen aus dem Innenstadtdampfnetz konnten nach 20 Jahren Betriebserfahrung positive Ergebnisse erzielt werden: So konnte der Korrosionsschutz und damit die betriebliche Verfügbarkeit deutlich verbessert werden. Zudem konnten bei Betriebsmitteln, Reparaturen und Investitionen Kosten gespart werden. Insgesamt führte der Wechsel von Hydrazin zu Polyaminen zu einem optimierten und wirtschaftlicheren Betrieb. Die Erfahrungen in München beruhen auf den Einsatz von Helamin (1993 bis 2006) und Fineamin (seit 2007 im Einsatz).

Literatur

- [1] AGFW Der Energieeffizienzverband für Wärme, Kälte und KWK e V.: Arbeitsblatt FW 510. 2011.
- [2] VGB Powertech e. V.: VGB-R 450 L Richtlinien für Speise-, Kesselwasser und Dampfqualität für Kraftwerke/Industriekraftwerke. 2006.
- [3] Heitmann, H. G.: Praxis der Kraftwerk-Chemie. Vulkanverlag Essen, 1986.

wolfgang.schöntag@mnet-mail.de

www.swm.de



FINEAMIN®

*The FINEST way
of water treatment!*

FINEAMIN® – der Inhibitor
zur Wasserbehandlung gegen
Korrosionen und Ablagerungen
in Ihren Systemen

FINEAMIN® ist effektiv und wirksam
und schont die Umwelt

Kundenservice: schnelle und
kompetente Betreuung vor Ort



CWB Wasserbehandlung GmbH
Glienicke Weg 95 | D-12489 Berlin
Tel.: +49 (0)30 6789-3751
Fax: +49 (0)30 6789-3821
info@cwberlin.de
www.fineamin.de



h2o facilities sa
8 av. Grandes Communes
CH-1213 Petit Lancy | Switzerland
Tel.: +41 22 879 95 00
Fax: +41 22 879 95 09
info@h2o-f.ch
www.fineamin.com