



# Wassertechnik Kröger

## Über den Einfluss der Flusssäure auf $\text{SiO}_2$

**Sachbearbeiter:** Dipl.-Ing. Heinz-Jürgen Kröger  
02365/949131 und 0177/4735095

### **Wassertechnik Kröger**

Dipl. Betriebswirt  
Thomas Kröger  
Föhrstraße 21  
D-45665 Recklinghausen  
Tel.: 02361/3068909  
Fax: 02361/9819602  
Mobil: 0178/8070779  
eMail: [wassertechnik.kroeger@gmx.de](mailto:wassertechnik.kroeger@gmx.de)  
Page: <http://wassertechnik-kroeger.de>

## Über den Einfluss der Flusssäure auf SiO<sub>2</sub>

Grundlagen der Kesselbeizung. F. Spillner  
Mitteilungen der VGB Heft 90, Juni 1964, S. 206-218

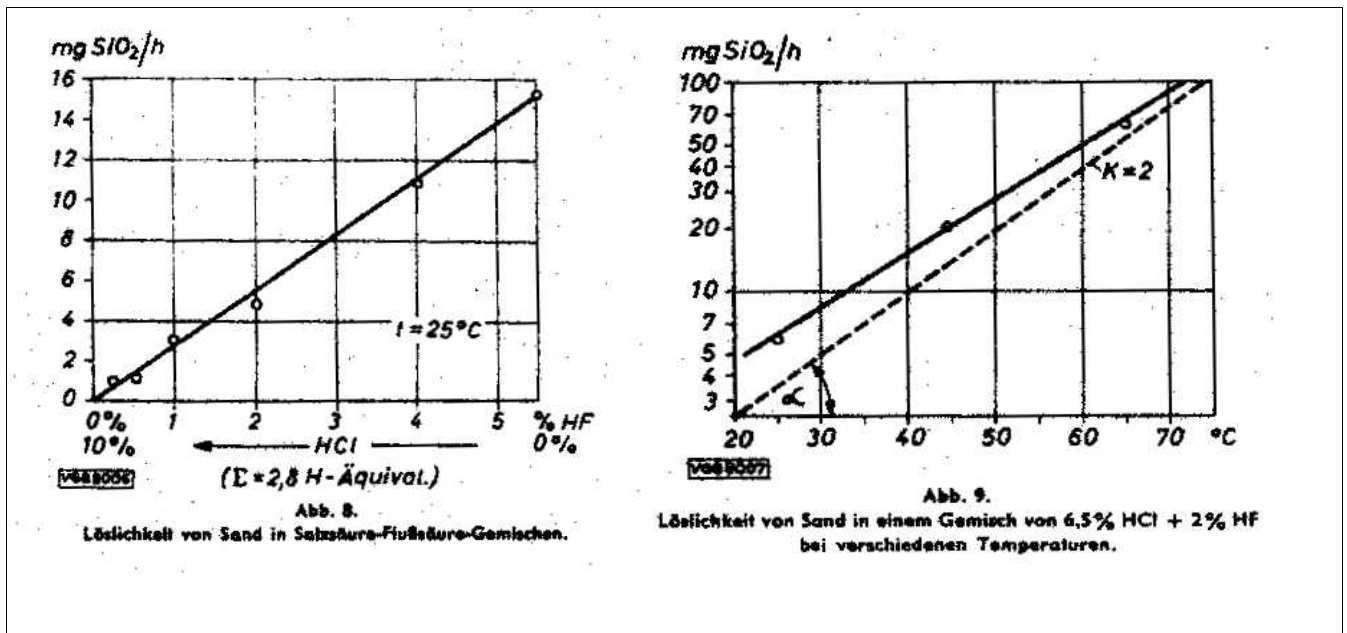
Auszug:

Die spezielle Wirkung der Flusssäure kann man in der Auflösung dünner, interkristalliner Silicathäute, aber auch in Komplexverbindungen sehen.

...und weiter:

### Löslichkeit von Sand in Flusssäure

Als Versuchssubstanz diente feiner Sand. Eine Siebfraction von 0,8 bis 1,0 mm wurde mit Salzsäure und verdünnter Flusssäure gereinigt und erneut gesiebt. Die Löslichkeit in 5,5 prozentiger Flusssäure und Gemischen mit Salzsäure gleicher H-Äquivalente ist in Abb. 8 für 25°C vermerkt. Mit steigender Temperatur nimmt die gelöste Menge an Sand (Abb. 9) durch Gemische von 6,5% HCl + 2% HF (2,8 Val/l) nicht ganz in dem Maße (K = 2) zu wie bei Magnetit.



Erfahrungen bei der chemischen Reinigung eines überkritischen Kessels  
H. Köhle und R. Richter, Mitteilungen der VGB 48, Heft 4, August 1968, S. 291-295

Auszug:

Die Beizung wurde mit einem Gemisch organischer Säuren, das im wesentlichen aus Zitronensäure und anderen komplexbildenden organischen Säuren bestand, vorgenommen. Es erfolgten auch Zusätze an Ammoniumbifluorid.

...und weiter:

Die Beizflüssigkeit enthielt zum Schluss 4 g/l Fe und 0,2 g/l SiO<sub>2</sub>. Die Gesamtmenge an Beizlösung betrug 450 m<sup>3</sup>, es sind also 1800 kg Fe (entsprechend 2480 kg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) und 90 kg SiO<sub>2</sub> gelöst worden.

**Beizung von Großkesselanlagen mit Flusssäure**A. Bursik, *Mitteilungen der VGB 52, 1972, Heft 4, S. 348-352*

Auszug:

Der Zusatz von Fluoriden wurde sehr oft nur aus Sicht des verbesserten Auflösens der Silicate betrachtet und in diesem Zusammenhang auch manchmal als nicht lohnend angesehen. Für den Einsatz der Fluoride liegt jedoch ein anderer Grund vor. Leyer hat auf den Effekt der Fluoridzugabe aufmerksam gemacht, der in der Komplexbildung der Fe<sup>+++</sup>-Ionen liegt.

...und weiter:

Im weiteren wird der SiO<sub>2</sub>-Gehalt im Dampf bei der Inbetriebnahme von drei etwa vergleichbaren Anlagen vorgelegt. Die Inbetriebnahme der Anlagen erfolgte wie nachfolgend beschrieben.

**Anlage A**

370-MW Block mit einem Bensonkessel.

Erstinbetriebnahme ohne Beizung, nach einer Spülreinigung.

**Anlage B**

300-MW Block mit einem Bensonkessel,

Erstinbetriebnahme nach einer Beizung mit inhibiertem Ammoniumhydrogencitrat.

**Anlage C**

300-MW Block mit einem Sulzerkessel,

Erstinbetriebnahme nach einer Beizung mit einer Flusssäurelösung im OC-Verfahren.

In den Diagrammen sieht man deutlich, dass die VGB-Richtwerte im Dampf bei den gebeizten Anlagen wesentlich schneller erreicht wurden. Auch zwischen den gebeizten Anlagen bestehen wesentliche Unterschiede, die eindeutig für eine Flusssäurebeizung sprechen.

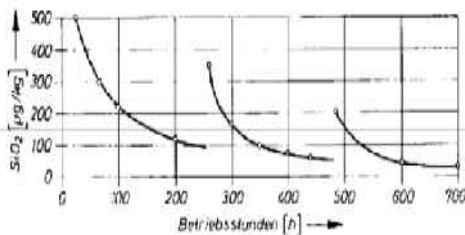


Bild 5. Anlage A: Kieselzäure im Frischdampf nach dem Anstoß der Turbine (28).

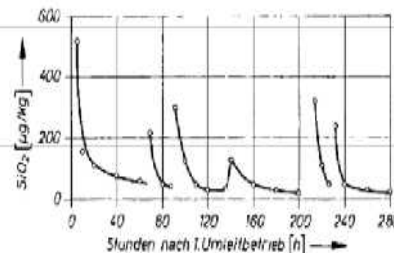


Bild 6. Anlage B: Kieselzäure im Frischdampf beim Anfahrbetrieb.

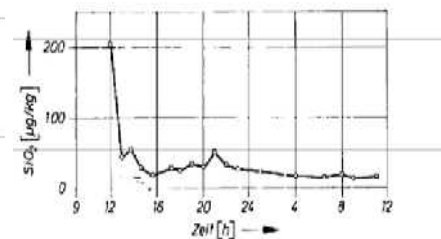


Bild 7. Anlage C: Kieselzäure im Frischdampf nach dem ersten Zünden des Kessels (29).

**Bemerkungen zur chemischen Reinigung von Dampferzeugern**A. Bursik, *Energie, Jahrg. 26, Nr. 1 Januar 1974, S. 23-27*

Auszug:

Eine solche Reinigungslösung enthält dann 3...10% HCl, die Reinigung wird sowohl ohne Erwärmen als auch bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Die wichtigsten Zusätze sind Fluoride, welche die Löslichkeit der Eisenoxide und der Silikate erhöhen.

---

*Die Verwendung der Flusssäure bei der chemisch-technischen Reinigung von Anlagen*  
U. Bieller und H.P. Borchardt  
VGB Kraftwerkstechnik 58, Heft 12, Dezember 1978, S. 927-930

Auszug:

Zwar wurde vielfach ein Fluoridzusatz zu den Beizsäuren vorgeschlagen, aber ursprünglich wohl eher in der Annahme silicatische Verunreinigungen aus der Schweißschlacke besser lösen zu können.

...und weiter:

Trotz ihrer schwierigeren Handhabung aufgrund ihrer Gefahr in konzentriertem Zustand bietet Flusssäure eine Reihe von Vorteilen:

1. höheres Lösungsvermögen gegenüber Eisenoxiden sowie die Möglichkeit zum Lösen von Silikaten.

### **Eigene Ergebnisse:**

*Chemische Reinigung eines Reaktors in der Spaltgasanlage I  
der Hamburger Gaswerke AG, Hamburg*

24.-26.6.1974

Reaktorvolumen 5 m<sup>3</sup>

Verfahren:

Füllen des Systems mit entsalztem Wasser.

Aufheizen des Systems und Dichtigkeitskontrolle.

Erste Behandlung mit inhibierter 10 % Flusssäure bei etwa 70° C.

Ablassen der Säure unter gleichzeitiger Neutralisation mit Kalkhydrat.

Spülen der Anlage.

Zweite Behandlung mit inhibierter 10 % Flusssäure bei 70° C.

Ablassen der Säure unter gleichzeitiger Neutralisation mit Kalkhydrat.

Spülen des Systems.

Entfernung des Flugrostes mit etwa 0,7 bis 1,0 % Zitronensäure.

Abpufferung der Zitronensäure mit Ammoniak auf pH >9,5.

Passivierung durch Zugabe von Natriumnitrit.

Ablassen der Passivierungslösung.

Spülen des Systems mit Ammoniak-haltigem Wasser pH-Wert >0,5

Entleeren des Systems.

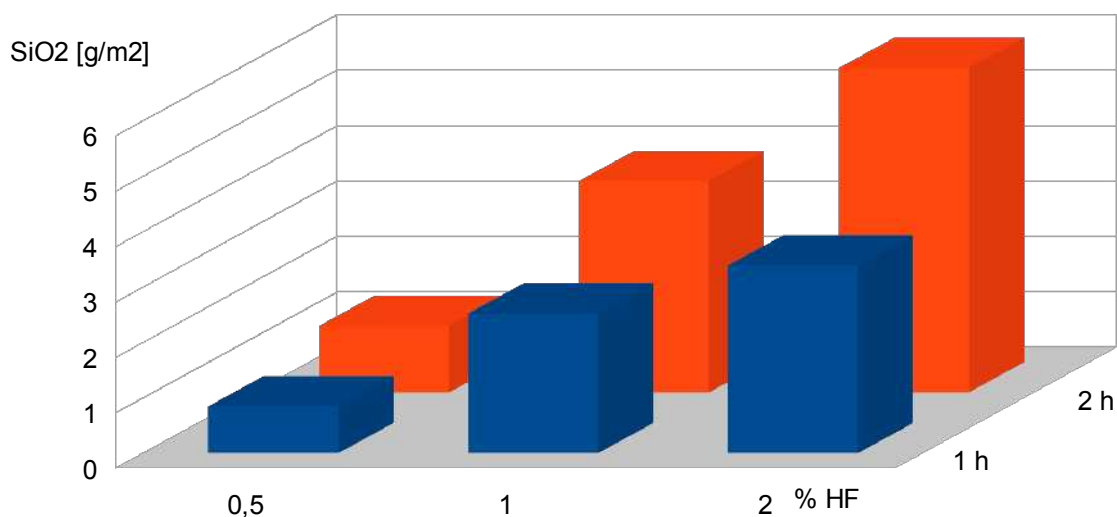
Resultat. Entfernung von etwa 240 kg Kieselsäure und 65 kg Eisen.

Datum	Zeit	Fe g/kg	SiO <sub>2</sub> g/kg	HF %	Leitfähigkeit µS/cm	PH-Wert	Temperatur °C	Bemerkung	
24.06.74	14:15						75	1. Reinigung	
	14:30						74		
	15:30	4,4	5,0	10,0			78		
	16:10	11,1	10,0	9,0			78		
	17:00	6,3	13,7	8,6			77		
	18:00	7,1	16,2	8,4			76		
	19:00	7,4	16,2	8,0			76		
	19:45	7,4	19,5	7,5			76		
	20:30	7,7	21,3	7,2					
	21:30	8,4	22,6	7,2			75		
	22:30	8,7	24,9	7,0					
	23:30	8,3	24,9	6,2					
	25.06.74	00:30	8,5	26,9	5,8				
01:30		8,0	27,8	5,8			75		
02:30		9,3	29,0	5,7					
08:15					270			Spülung	
09:20					170				
11:15		1,1	4,0	10,4			78		
12:00		1,1	6,4	10,4			78		
12:45		1,4	9,1	10,4			77		
14:00		1,8	10,1	9,6			76		
15:00		2,3	13,2	9,0			75		
16:00		2,3	14,8	9,0			75		
17:00		2,4	15,3	8,7			75		
18:00		2,7	17,2	8,5			74		
19:00		3,1	18,6	8,4			73		
20:00		3,3	18,8	8,2			76		
21:00	3,4	20,0	7,8						
22:00	3,6	18,6	7,0						
23:00	3,2	15,0	5,8			73			
26.06.74	00:00	3,6	19,2	6,4			74	Alkalisierung	
	01:00	3,4	19,0	6,4					
	02:00	3,4	19,6	6,0					
	03:00	4,0	19,0	6,0					
	04:00	3,7	19,2	5,9					
	06:55				20000				Spülung
	07:30				4800				
	08:10				250				
	08:30				20				Eingang
	08:35				170				
	08:38				92				
	09:30	0,1			3500		45		Citro
	09:40	0,1			3500				
	09:45					9,0			Passivierung
	09:46					9,1			
	09:51					9,0			
	09:55					9,1			
10:47					10,3				

*Laborversuch vom 8.1.2012*

Drei Maßkolben aus Glas, mit einem Volumen von 100 ml und einer inneren Oberfläche von ca. 104 cm<sup>2</sup>, wurden mit Flusssäure von 0,5, 1,0 und 2,0 % bei 70°C über 2 Stunden behandelt. Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt wurde nach einer und nach zwei Stunden gemessen.

Stunden	0,5 % HF	1,0 % HF	2,0 % HF
	SiO <sub>2</sub> [g/m <sup>2</sup> ]	SiO <sub>2</sub> [g/m <sup>2</sup> ]	SiO <sub>2</sub> [g/m <sup>2</sup> ]
1	0,85	2,52	3,38
2	1,20	3,82	5,86

**Silicat und HF****Silicat und HF**