

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94139359

※申請日期：94.11.10

※IPC 分類：F22B 37/52, F28h 9/00, C02F1/90

一、發明名稱：(中文/英文)

由發電廠之壓力容器去除各種含有磁鐵礦之沈積物所用的淨化方法
PURIFYING METHOD FOR THE REMOVAL OF DEPOSITIONS CONTAINING
MAGNETIT FROM A PRESSURE-CONTAINER OF A POWER STATION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

富瑞馬騰 ANP 股份有限公司
FRAMATOME ANP GMBH

代表人：(中文/英文)

1. R. 史特爾萊恩/R. Steuerlein
2. R. 古納德/Dr. R. Gueldner

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國埃蘭根 D-91058 菲斯勒本街 1 號
FREYESLEBENSTR. 1, D-91058 ERLANGEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國/Germany

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 康瑞德比特/BITTER, KONRAD
2. 約翰魯奇/DR. HLUCHY, JOHANN

國籍：(中文/英文)

1.~2. 德國/Germany

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國 2004.11.11 102004054471.9

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種由發電廠之壓力容器去除各種含有磁鐵礦之沈積物所用的淨化方法。

【先前技術】

上述方法例如由 EP 273 182 A1 中已爲人所知。所謂壓力容器例如是指一種傳統發電廠之蒸氣鍋爐或核能發電廠之蒸氣產生器之二次側。在一種由優質鋼所構成的壓力容器中磁鐵礦以一種固態層之形式沈積在容器內表面上，加熱管表面上且主要是以固定在容器底部上-或固定在安靜流動區中之鬆散型泥漿式聚集之形式而沈積著。磁鐵礦可視爲一種由鐵-II-和鐵-III-氧化物所形成的混合物。爲了去除各種沈積物，已知可在高的淨化溫度時使用複合物結合劑(例如，EDTA)。爲了使鐵-III轉送至可容易複合之鐵-II中，則通常使用聯胺作爲還原劑。目前就毒理學而言聯胺之操控是有問題的。因此，此種物質中例如會顯示一種致癌作用。就防止聯胺逸出至環境中所需的措施而言，聯胺之操控需要高的費用。就後續之一系列會由於污染和合併所產生的事件而言，”聯胺事故”及人員傷害之法律上的重要性須在每次使用聯胺之前弄清楚。

【發明內容】

由上述問題開始，本發明的目的是提供一種本文開頭所述形式之淨化方法，藉此可克服上述的缺點。

上述目的就申請專利範圍第1項之淨化方法而言係以下

述方式來達成：含有一種先質 (pre-substance) 之淨化溶液施加至壓力容器中，此先質在淨化期間的主要條件 (例如，高的溫度及 / 或微酸性之 pH-範圍) 中放出一種還原劑。以此種方式可使用一種先質，其在毒理學上是無問題的或至少傷害性較聯胺輕微，使得在將淨化溶液供應至壓力容器中時人員健康 - 和環境負載受影響之危險性可下降。

此外，本發明的方法中的設計方式是：其在二階段中進行，在第一階段 (即，還原階段) 中，以一種含有先質之第一淨化溶液 I 來進行處理，且在隨後之第二階段 (複合階段) 中第二淨化溶液 II 饋入至壓力容器中，此第二淨化溶液 II 含有一種以二價之鐵離子來形成可溶解之複合物所用的複合結合劑。此種二階段之方法主要是依據以下的構想：磁鐵礦之還原所需的反應時間較鐵 -II 的複合作用多很多，這另外之原因是由於磁鐵礦晶格會隨著還原作用而受到破壞。在還原相位期間較大的濃度會存在複合結合劑上，特別是在酸性溶液中加工時複合結合劑可使氧化之基本金屬侵蝕性大大地加速，其中複合結合劑藉由氧化還原 - 平衡而達成之複合作用之形成使轉入溶液中的鐵 -II 被去除。在此種方法中，含有還原劑的濃液作用在磁鐵礦沈積物上直至其完全還原為止，此時不需擔心一種值得注意之基本金屬剝蝕作用。然後，在還原階段中當一種含有複合結合劑之淨化溶液 II 饋入至壓力容器中時，基本金屬侵蝕性一方面可藉由下述方式來下降：大量的鐵 -II 可供此複合結合劑使用以作為反應伙伴 (partner)，使基本金屬之溶解可壓制成一種競爭 - 反應。另

一方面是鐵-II-複合作用能以高的反應速率(即，短的時間中)來完成，使氧化之基本金屬侵蝕性(其以較低的反應速率來進行)在明顯的範圍內甚至不會發生。

較佳是使用上述的先質，其可釋放一種醛(特別是甲醛)以作為還原劑。此種物質或醛是一種適合用來使磁鐵礦還原的還原劑，其在磁鐵礦還原時氧化成碳酸，其如以下仍將顯示者在淨化期間可由壓力容器中去除或以其它方式未受損地來去除且因此可防止基本金屬受到腐蝕性的侵蝕。

還原階段較佳是在微酸性至中性溶液中進行，特別是在pH-值5至7(較佳是5.0至7.0)的範圍中進行。藉由上述措施來考慮以下的事實：平衡線依據還原氧化-系統 $Fe_3O_4/Fe-II$ 在pH 6.8時之電位與pH-值座標圖而延伸。遵循微酸性至中性或至多是微鹼性的條件下可確保：磁鐵礦之還原能以足夠的反應速率來預先進進行。此外，該複合結合劑較佳是以某種數量添加至淨化溶液中，此數量最多是等於複合時藉由還原所產生的鐵-II數量之10%。此種措施同樣可使上述之氧化還原-平衡偏移至鐵-II-側，其中此複合作用可結合二價之鐵離子且複合物由於平衡而去除。以此種方式可促成磁鐵礦晶格之溶解。較佳是使用EDTA作為複合結合劑。

本發明的淨化方法中一種很適當的先質是六亞甲四胺(Hexamethylenetetramin)。此種亦稱為優洛托品(Urotropine)之物質就毒理學上的觀點而言較聯胺的危險性少很多，特別是在室溫時更是如此，淨化溶液I供應至發電廠中。六亞甲四胺在酸性溶液中-且特別是在高的淨化溫度時釋出甲醛。

甲醛是一種無問題之無毒物質。但此種釋出作用是在壓力鍋爐中進行，即，在封閉的系統中進行。很好的結果(特別是具有成對的物質六亞甲四胺 /EDTA)可在溫度 90°C 至 200°C (較佳是 140°C 至 200°C)時達成。爲了保護基本金屬而使用溫度敏感的腐蝕防止劑(例如，1-辛炔-3-醇(1-Octyne-3-ol))時，則較低的溫度(大約是 90°C 至 120°C)亦是適當的。當六亞甲四胺對 EDTA 之莫耳比保持在 3.5:1 至 2:1 時，則可達成一種快速的泥漿式溶解作用且因此可使基本金屬侵蝕性減低至一種未起決定作用的程度。當淨化溶液 I 含有 0.6 至 0.7 莫耳/升(mole/l)六亞甲四胺和 0.17 至 0.36 莫耳/升 EDTA 時，則可達成最佳的結果。在第二階段(即，複合階段)中，使用 EDTA 作爲複合結合劑。此外，EDTA 是一種很有效的複合結合劑，價格上不貴可大量地購買，這樣所具備的優點是：還原階段和複合階段可以相同的複合結合劑來進行，所使用的全部化學劑之數目可較少，化學劑之間不期望的更換作用所造成的危險性亦可下降。

該複合階段可在微酸性至微鹼性之溶液中進行，此乃因在此種 pH-值範圍中可達成特別有效且快速的複合作用。反應溶液中較佳是保持著 6 至 10 之 pH-值，特別是 6.5 至 9.3。若反應階段中並非整個磁鐵礦都已還原且因此在將淨化溶液 II 饋入至壓力容器時仍有或多或少的殘餘物留在磁鐵礦上，則可藉由 EDTA 以加速磁鐵礦之溶解或加速磁鐵礦晶格之破壞，亦可使基本金屬侵蝕性加速發生作用。但這一方面會由於”在金屬-溶液相位鄰界區中複合反應較氧化還原反

應快很多”而受到限制。另一方面，藉由另一種措施可使 pH-值不會下降至對基本金屬侵蝕性有加速作用時之太低之值。此種措施是將三乙胺添加至淨化溶液 II 中。須選取此種添加量，以保持一種微鹼性之 pH-值。在作為準 (quasi) 緩衝劑用之三乙胺上沈積一種在鐵 -III 還原時由甲醛所形成之蟻酸，其中所形成的物質是具有揮發性的且會在複合階段時所存在的溫度中蒸發而可由溶液中去除。三乙胺以相同的數量來和二氧化碳或碳酸進行反應。這在甲醛氧化至初步形成二氧化碳時會發生。

藉由添加鹼性反應性之三乙胺，則同時可使鹼性劑 (例如，氨 (ammonia) 或嗎啉 (morpholine)) 之數量減低，特別是在嗎啉較貴時這樣是有利的。較佳是使用一種反應溶液 II，其在各別的淨化溫度時以 EDTA 來達成飽和且最多含有 0.5 莫耳 / 升之三乙胺。

【實施方式】

為了進行本方法，須將壓力容器中已存在的水之一部份排出，以使即將饋入的反應溶液有容納的空間存在。鍋爐水然後加熱至一種淨化溫度 (例如， 140°C)，這可藉由導入一種蒸氣來達成。為了饋入各反應溶液 I 和 II，則適當的方式是使這些溶液在饋入之前同樣加熱至該淨化溫度。

進行上述二階段之淨化方法所使用的淨化溶液 I 和 II 具有以下的成份：

	六亞甲四胺	二銨-EDTA	三乙胺	需用來溶解 1000 公斤之磁鐵礦
淨化溶液 I	0.713 莫耳/升	0.356 莫耳/升 (=104g/l)		1010 升
淨化溶液 II		1.369 莫耳/升 (=400g/l)	最多 0.469 莫耳/升 (=65g/l)	9210 升

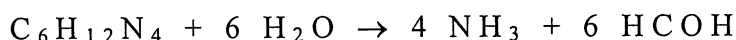
爲了在還原階段中溶解 1000 公斤的磁鐵礦，需 1010 升之反應溶液 I，即，0.713 仟莫耳之六亞甲四胺和 0.356 仟莫耳之 EDTA。在複合過程中需 9210 升之淨化溶液 II，其含有 1.369 仟莫耳/升之 EDTA 和最多 0.469 仟莫耳/升之三乙胺。EDTA 在水中只以其鹽之形式而溶解著。因此，通常使用二銨 -EDTA 或三銨 -EDTA 或其混合物或三 -morpholine-EDTA。在淨化溶液 II 中可藉由三乙胺添加至 33% 來節省鹼性劑 NH_3 或 morpholine。

首先，反應階段之期間是與待反應的磁鐵礦數量有關且大約持續 15 分鐘至數小時。爲了使磁鐵礦反應加速，則隨時都需使蒸氣排出。由於壓力減輕，則眾多氣泡之形成會造成大的渦流且使泥漿捲起。饋入壓力鍋爐中的淨化溶液 I 屬微酸性至中性 (pH 值大約 5 至 7)，這例如可藉由特性像酸一樣的一部份以氨 (ammonia) 或嗎啉 (morpholine) 而形成飽和之 EDTA 來產生。先質六亞甲四胺在淨化溫度大約是 140°C 時分裂成甲醛和氨 (ammoniac) (反應 1)。甲醛使磁鐵礦之鐵 -III 還原成鐵 -II 且本身氧化成蟻酸 (反應 2)。所形成的蟻酸之至少一部份藉由氨來中和。

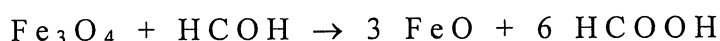
在大部份之磁鐵礦 (最好是全部) 已還原 (這與待去除之

磁鐵礦數量以及淨化溫度可持續 20 分鐘至數小時有關)之後，淨化溶液 II 在情況需要時需預熱且施加至壓力容器中，此時壓力容器中已存在的淨化溶液 I 不必像先前一樣被排出。在理想情況下，即，在磁鐵礦已完全還原時，則複合階段中只需藉由 EDTA 使鐵 -II 互相結合而導入溶液中即可。還原階段中或藉由剩餘磁鐵礦之還原而在複合階段中經由甲醛之氧化而形成的蟻酸沈積在三乙胺上，此時會形成揮發性的化合物，其在所存在的溫度中會轉換成氣相且可藉由蒸發而由壓力容器中去除(反應 3)。須選取三乙胺之濃度或數量，使複合過程可在微鹼性至中性的範圍(即，pH 值在 8.5 至 7 的範圍)中進行。由六亞甲四胺所釋出之甲醛亦可氧化成二氧化碳(反應 4)。二氧化碳或由其所形成的碳酸同樣可在形成一種揮發性之化合物時沈積在三乙胺上。

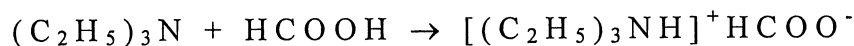
反應 1：



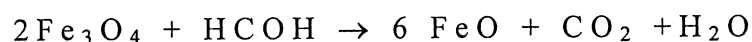
反應 2：



反應 3：



反應 4：



【圖式簡單說明】

無。

【元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明涉及一種由發電廠之壓力容器去除各種含有磁鐵礦之沈積物所用的淨化方法，各沈積物以一種含有氧化劑之加熱至高的淨化溫度之水淨化溶液來處理，以使鐵-III-離子還原成鐵-II-離子。須將一種含有先質之淨化溶液施加至壓力容器中，此先質在淨化期間現有的條件下釋出一還原劑。較佳是使用六亞甲四胺作為先質。

六、英文發明摘要：

This invention relates to a purifying method for the removal of depositions containing magnetit from a pressure-container of a power station, in which the depositions are processed with a purifying water solution containing a reduction-medium and heated to a higher purification temperature, so as to reduce the iron-III-ions to iron-II-ions. It is characterized in that a purifying solution is applied to the pressure-container, which contains a pre-substance, it releases the reduction-medium under the existing conditions during the purification. Preferably hexamethyl tetramine is used as pre-substance.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

第 94139359 號「由發電廠之壓力容器去除各種含有磁鐵礦之沈積物所用的淨化方法」專利案

(2007 年 1 月修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種由發電廠之壓力容器去除各種含有磁鐵礦之沈積物所用的淨化方法，各沈積物以一種含有氧化劑之加熱至高的淨化溫度之水淨化溶液來處理，以使鐵-III-離子還原成鐵-II-離子，此時須將一種含有先質之淨化溶液施加至壓力容器中，此先質在淨化期間現有的條件下釋出一還原劑，此淨化方法之特徵為：其在二個階段中進行，其中淨化階段中以一種含有先質之第一淨化溶液 I 來處理且在隨後之複合階段中添加第二淨化溶液 II，其含有一種以二價之鐵離子來形成一種可溶解之複合化合物所用的複合結合劑。
2. 如申請專利範圍第 1 項之淨化方法，其中使用一種先質，其釋出一種醛以作為還原劑。
3. 如申請專利範圍第 2 項之淨化方法，其中使用一種先質，其釋出一種甲醛以作為還原劑。
4. 如申請專利範圍第 1 項之淨化方法，其中該還原階段是在微酸性至中性溶液中進行。
5. 如申請專利範圍第 4 項之淨化方法，其中在該還原階段中 pH-值保持著 5 至 7。
6. 如申請專利範圍第 5 項之淨化方法，其中在該還原階段中 pH-值保持著 5.0 至 7.0。
7. 如申請專利範圍第 4，5 或 6 項之淨化方法，其中添加某一數

量之複合結合劑至該淨化溶液 I 中，此一數量最多等於複合時藉由還原所產生的鐵 -II 數量之 10%。

8. 如申請專利範圍第 7 項之淨化方法，其中使用 EDTA 作為複合結合劑。
9. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之淨化方法，其中該先質是六亞甲四胺。
10. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之淨化方法，其中本方法是在 90°C 至 200°C 之溫度範圍中進行。
11. 如申請專利範圍第 10 項之淨化方法，其中本方法是在 140°C 至 200°C 之溫度範圍中進行。
12. 如申請專利範圍第 11 項之淨化方法，其中使用一種淨化溶液 I，其和 EDTA 在莫耳量上的比例是 3.5:1 至 2:1。
13. 如申請專利範圍第 12 項之淨化方法，其中此淨化溶液 I 含有 0.6 至 0.7 莫耳/升之六亞甲四胺和 0.17 至 0.36 莫耳/升之 EDTA。
14. 如申請專利範圍第 1 項之淨化方法，其中使用一種淨化溶液 II，其含有 EDTA 以作為複合結合劑。
15. 如申請專利範圍第 14 項之淨化方法，其中使用一種淨化溶液 II，其只含有 EDTA 以作為複合結合劑。
16. 如申請專利範圍第 1 項之淨化方法，其中在微酸性至微鹼性之溶液中進行該複合階段。
17. 如申請專利範圍第 16 項之淨化方法，其中在複合階段中 pH-值保持著 6 至 10。
18. 如申請專利範圍第 17 項之淨化方法，其中在複合階段中 pH-

值保持著 6.5 至 9.3。

19. 如申請專利範圍第 16 至 18 項中任一項之淨化方法，其中該淨化溶液 II 中添加三乙胺。
20. 如申請專利範圍第 19 項之淨化方法，其中該淨化溶液 II 以 EDTA 來達成飽和且最多含有 0.5 莫耳/升之三乙胺。