

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

德國（地區）申請專利，申請日期： 案號 ， 有 無主張優先權

2001.05.15 10 123 690.5

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

## 五、發明說明（1）

本發明涉及一種保護沸水式反應器之主系統組件使特別不受應力之撕裂侵蝕所用之方法。在沸水式反應器中，冷卻劑（其與反應器核心相接觸），主冷卻劑及承受該主冷卻劑之組件及管路稱為主系統。沸水式反應器主系統除了反應器壓力容器之外另包含管路系統以及各種組件及泵。這些組件通常由不銹鋼（例如，CrNi鋼）或由Ni為主之合金（例如，Inconel 600）所構成。在沸水式反應器中，藉由主冷卻劑之輻射分解另外可形成各種反應產物，例如，過氧化氫，氧及氫。由於氧化劑之過剩所形成之可氧化之各種條件會造成侵蝕現象，特別是使各組件會受到應力之撕裂侵蝕。為了進行補救，則已知之方式是使氫混合至主冷卻劑。氫與主冷卻劑中所含有之氧化劑相結合而使組件表面之電化學電位偏移至負值。此種傳統方法之缺點是：需要較大量之氫，以確保能達成一種足夠大之侵蝕保護作用。大量之氫需求（其與成本有關）特別是由下述事實所造成：以氧化物層覆蓋之組件表面上之氫之電化學氧化作用會受到一種大的反應性阻礙，這必須藉由較高之氫濃度來補償。此外，其它缺點是氣體形式之氫之劑量分配所需之設備費用。

由 EP 0736878 中已知一種方法，其中主系統中組件表面之氧化物層以貴金屬來摻雜，這樣可使所使用之氫含量較少。在 DE10030726A1 中描述一種方法，其中氫及貴金屬之含量以下述方式而降低：組件表面塗佈一種含有光催化作用之物質。光催化作用之物質（較佳是使用  $\text{TiO}_2$  及  $\text{ZrO}_2$ ）是 n 型半導體，其藉由反應器中存在之 Cherenkov-輻射而被激發

## 五、發明說明 ( 2 )

，此時此種物質使組件表面之侵蝕電位偏移至負值。

本發明之目的建議另一種方法來保護沸水式反應器之主系統組件，本方法在較少之材料費及較少之時間耗費下可確保一種有效之侵蝕保護作用。

此目的以申請專利範圍第 1 項之方法來達成。一種在反應系統中所存在之各條件下可氧化之醇類 (alcohol) (較佳是液體形式) 饋入主冷卻劑中以取代氫，其中組件表面是空著的 (blank) 或只塗佈一特定之氧化物層。特定之氧化物層是一種氧化物層，其在反應器操作期間或氧化之預處理期間在儲存外來金屬或外來金屬氧化物時藉由組件材料之侵蝕而形成。已顯示之事實是：上述形式之醇類劑量之添加作為唯一之措施即已足夠使組件表面之侵蝕電位下降至小於  $-230\text{mv}$  之值，此時特別是不必以光催化作用之物質來進行昂貴之塗層。作為還原劑時醇類相對於水所具有之優點是：其可以液體形式或作為溶液而進行劑量之添加。以設備技術上之觀點而言液體較氣體形式之物質更容易饋入主冷卻劑中。此外，上述之化合物在操控及儲存時具有優點。最後，上述之化合物較氫還便宜，同樣可使設備操作成本下降。在較佳之另一種方法中，組件表面以貴金屬 (例如，鉑) 來摻雜，這樣可使主冷卻劑中所需之醇類濃度較小。較佳是使主冷卻劑中醇類之濃度介於  $0.1$  和  $300\mu\text{mol/kg}$  之間。適當之方式是醇類饋入冷凝液系統中或給水系統中。因此須測定該劑量之添加量，以調整沸水式反應器之下降空間中上述之濃度。下降空間是反應器壓力

### 五、發明說明 ( 3 )

容器中饋入管之注入口向下延伸之此種區域。較佳是使用甲醇，乙醇(ethanol)及丙醇。但較適當的是使用甲酸，甲醛及縮醛。

本發明以下將依據附圖來詳述。圖式簡單說明：

第 1 圖 沸水式反應器之縱切面。

第 2 圖 在出現  $\text{CH}_3\text{OH}$  或氫作為還原劑時 CrNi 鋼及 Pt 之電位。

第 1 圖是已簡化之沸水式反應器，其壓力容器 1 中有燃料元件 2。上述形式之醇類(較佳是甲醇)注入該供路管路 3 中作為侵蝕之保護之用且特別是作為應力之撕裂侵蝕(IGSCC)之保護之用，管路 3 在壓力容器中以環形之分佈管路之形式而延伸。反應器處於操作狀態中，其中反應器之組件(即，壓力容器 1 及核心柵格(未顯示)，其通常由 CrNi 鋼或 Ni 為主之合金所構成)是空著的(blank)或只塗佈特定之氧化物層。第一種情況(即，空著的)例如發生於一系列之修改過程中當氧化物層由組件表面去除時。須測定此注入該供給管路 3 中之數量，使向下緊鄰之下降空間 4 中醇類(特別是甲醇)之濃度可由  $0.1\mu\text{mol}/\text{kg}$  調整至  $300\mu\text{mol}/\text{kg}$ 。醇類之最佳濃度是與各種不同之因素(例如，組件材料，貴金屬摻雜物之存在等等)有關且因此各別之反應器須各別地之決定。

為了測試所建議之方法之有效性。則以 pt-及 CrNi-鋼-電極來進行研究。由 CrNi 鋼所構成之電極在  $280^\circ\text{C}$  及一種對應於反應器中之使用條件之水化學劑中預氧化 500 小時

#### 五、發明說明 (4)

。這樣所預處處之 CrNi 鋼電極或 Pt 電極配置在一種 280°C 之熱水所流經之高壓鍋中。已翻轉之水化學劑依據比例而放入沸水式反應器中。氧含量保持在 0.2 及 2ppm 之間。甲醇作為還原劑且添加氫以進行比較。電極之電位值作為甲醇含量或氫含量之函數且在第 2 圖中以甲醇/氧或氫/氧之摩爾比 (mole ratio) 作為橫軸。第 2 圖中之 CrNi 表示 CrNi 鋼。可辨認的是：甲醇劑量顯示一可與氫劑量相比較之保護作用。在此二種情況中，Pt 電位在保護電位下方下降 -230mv。在未摻雜之 CrNi 鋼電極中，可觀察到甲醇及氫中同樣可比較之電化學活性 (activity)。此處為了下降至保護電位，則須設定大很多之摩爾比。須以較小之氧含量或以過量之還原劑來進行處理。在氧含量小於 10ppb 且甲醇含量是 2ppm (=62.5umol/kg) 時，則所測得之電位是 -500mv。

氫及甲醇或其它醇類 (特別是乙醇或丙醇) 各具有一可與氫相比較之電化學活性，但其活性在輻射分解時對由水所形成之具強烈氧化作用之 OH 基而言是較大的。本方法之其它優點由醇類之小很多之揮發性而得。當已添加之氫之大部份轉換成氣相，藉由氣相而分送且以不可冷凝之氣體在反應器之廢氣設備中在添加化學計量之氧數量之情況下利用催化劑而被氧化時，醇類中已轉換成氣相之成份較少。此外，以氣相來分送之醇類成份實際上可完全冷凝而可輸送回到反應器中。化學劑，裝置及控制技術上之措施之費用因此較傳統之方法還低。

## 五、發明說明（5）

## 符號之說明

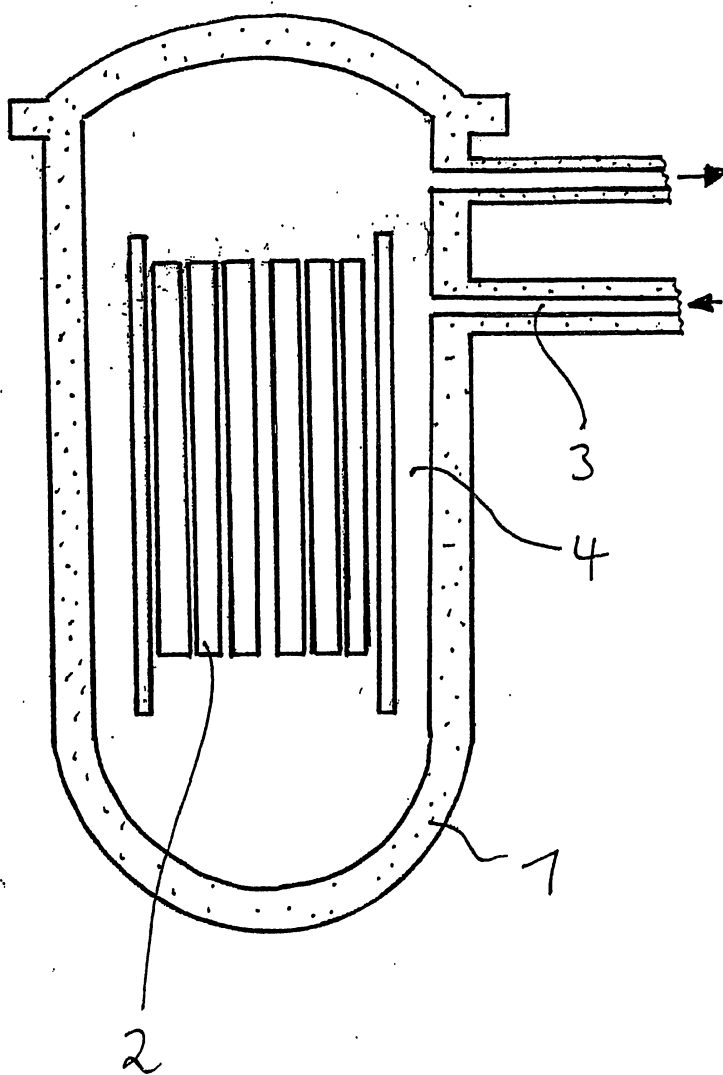
- |   |      |
|---|------|
| 1 | 壓力容器 |
| 2 | 燃料元件 |
| 3 | 供給管路 |
| 4 | 下降空間 |

四、中文發明摘要（發明之名稱： 保護沸水式反應器之主系統組件使特別不受應力之撕裂侵蝕所用之方法）

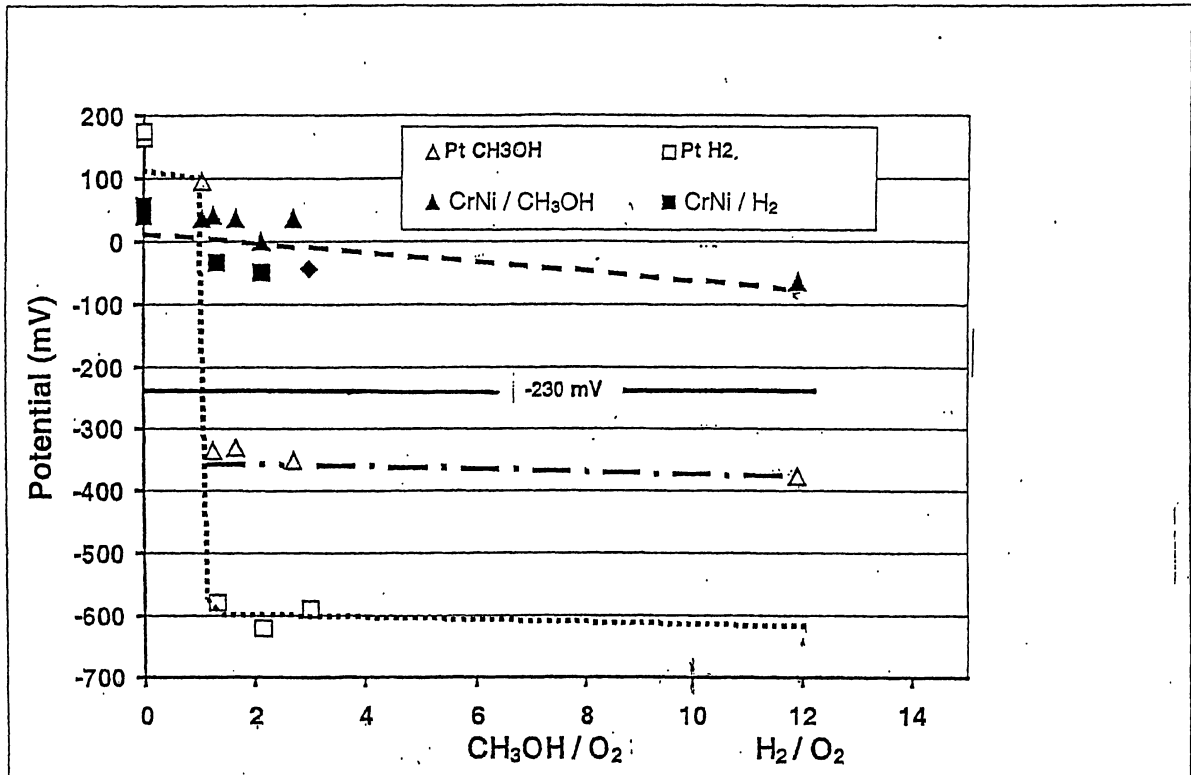
本發明涉及一種保護沸水式反應器之主系統組件使特別不受應力之撕裂侵蝕所用之方法，主冷卻劑中饋入一種在主系統之條件下可氧化之醇類，組件之表面是空著的或只塗佈特定之氧化物層，在主冷卻劑中饋入一種還原劑，爲了使具氧化作用之物質之濃度降低或使該以氧化物層所塗佈之組件表面之電化學電位偏移至負值，則本發明之設計方式是：一種在反應器之條件下可氧化之醇類（較佳是液體形式）饋入該主冷卻劑中作爲還原劑，其中組件表面是空著的（blank）或只塗佈特定之氧化物層。

英文發明摘要（發明之名稱： Method to Protect the Component of the Primary System of a Boiling-water Reactor Especially from Stress-crack Corrosion）

This invention relates to a method to protect the component of the primary system of a boiling-water reactor especially from stress-crack corrosion, in which a reduction-medium is fed into the primary cooling-medium, so as to reduce the concentration of oxidization-causing substances or to move the electro-chemical potential of the component-surfaces coated with an oxide-layer towards negative values. According to this invention, it is suggested that an alcohol oxidizable under the conditions of a reactor is fed into the primary cooling-medium preferably in fluid form as reduction-medium, where the component-surfaces are blank or coated only with an eigen-oxide-layer.



第 1 圖



第 2 圖

91.5.13

申請日期	91.5.13
案 號	91109880
類 別	G21C9/60

554347

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	保護沸水式反應器之主系統組件使特別不受應力之撕裂侵蝕所用之方法 (91年8月修正)
	英 文	Method to Protect the Component of the Primary System of a Boiling-water Reactor Especially from Stress-crack Corrosion
二、發明 創作人	姓 名	1. 伯恩哈德史特瓦格 (Bernhard Stellwag) 2. 威爾佛萊德魯爾 (Wilfried Ruhle)
	國 籍	1-2 德國
	住、居所	1. 德國新保 D-90482 庫嘉斯菲爾德路 1 號 2. 德國艾普皮爾海姆 D-69214 布能街 6 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	1. 富瑞馬騰 ANP 股份有限公司 Framatome ANP GmbH 2. EnBw 克拉夫特威克股份有限公司 EnBw Kraftwerke AG
	國 籍	1-2 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國埃蘭根 D-91058 菲斯勒本街 11 號 2. 德國菲力浦堡 D-76661 萊恩斯查恩吉歇爾克恩克拉夫特威克菲力浦堡
	代 表 人 姓 名	1. 羅夫古納德及弗瑞德瑞屈威須荷夫 (Ralf Güldner & Friedrich Wieschhoff) 2. 魯勒 (RÜHLE)

## 六、申請專利範圍

第 91101966 號「保護沸水式反應器之主系統組件使特別不受應力之撕裂侵蝕所用之方法」專利案

(91 年 8 月修正)

### 六 申請專利範圍

1. 一種保護沸水式反應器之主系統組件使特別不受應力之撕裂侵蝕所用之方法，主冷卻劑中饋入一種在主系統之條件下可氧化之醇類，其特徵為：組件之表面是空著的或只塗佈特定之氧化物層。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該主冷卻劑中乙醇之濃度調整至 0.1 至 300 $\mu$ mol/kg 之值。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中醇類饋入冷凝液系統中或給水系統中且利用該給水(feed-water)而供應至主系統中。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中醇類由甲醇，乙醇及丙醇所形成之組中選取。
5. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中醇類由甲醇，乙醇及丙醇所形成之組中選取。