

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ



(19) BG

(11) 105544A

(51) Int.Cl.

G21C 17/022 G21C 19/28

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

<p>(21) Заявителски № 105544 (22) Заявено на 29.05.2001 (24) Начало на действие на патента от:</p>			<p>(71) Заявител(и): GENERAL ELECTRIC COMPANY , . , 12345 SCHENECTADY , ONE RIVER ROAD NEW YORK ( US ) ; (72) Изобретател(и): MARBLE , William J . , 95765 Rocklin CALIFORNIA ( US ) ; PETERSEN , George E . , 94536 Fremont CALIFORNIA ( US ) ; RUIZ , Carl P . , 94539 Fremont CALIFORNIA ( US ) ; ROBINSON , Randall N . , 95127 San Jose CALIFORNIA ( US ) ; (74) Представител по индустриална собственост: Феодора Станкова Соколова , 1124 София , ул. "Леонардо да Винчи" 3</p>
<p>Приоритетни данни</p>			
(31)	(32)	(33)	
(41)	Публикувана заявка в бюлетин № 12   29.12.2001		
(45)	Отпечатано на		
(46)	Публикувано в бюлетин № на		
(56)	Информационни източници:		
(62)	Разделена заявка от рег. №		
			<p>(86) № на PCT заявка: PCT/ US99/23795 , 12.10.1999 (87) № и дата на PCT публикация: WO01/27932 , 19.04.2001</p>

**(54) МЕТОД ЗА ДЕЗАКТИВИРАНЕ НА АТОМНА ЕЛЕКТРОЦЕНТРАЛА**

(57) Методът за дезактивиране на метални компоненти, носещи окисен слой, в охладен с вода реактор на атомна електроцентрала се осъществява, като във водата се въвеждат цинкови йони с ниска концентрация. В резултат окисният слой се отделя и се отстранява от металната повърхност. 14 претенции

BG 105544 A

## МЕТОД ЗА ДЕЗАКТИВИРАНЕ НА АТОМНА ЕЛЕКТРОЦЕНТРАЛА

Настоящото изобретение се отнася до метод за дезактивиране на системите на атомна електроцентрала. По-точно, изобретението се отнася до използване на малки количества от цинк, за да се променят свойствата на окисния филм, присъстващ върху вътрешните стени и повърхностите на тръбопровода на ядрените реактори, за да се улесни отстраняването от тях на радиоактивните вещества като  $^{60}\text{Co}$ .

### ОБОСНОВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

Основен проблем в охлаждащите с вода реактори на атомните електроцентрали е натрупването на радиоактивни вещества в структурните части на системата на реактора. Например, по времето, когато реакторът е изключен, работниците са изложени на радиоактивно облъчване от вътрешните стени и повърхностите на тръбопровода, а радиоактивните материали, задържани в окисните филми, които са натрупани върху тези повърхности са главен източник на радиоактивно излъчване.

Вграждането на радиоактивен кобалт ( $^{60}\text{Co}$ ) в тръбите за рециркулация на водата в реакторите на атомната електроцентрала, включително реакторите с кипяща вода, ги превръща в основен източник на радиоактивно излъчване, по-специално, за времето, в което реакторът е изключен. През последните години са положени доста усилия за уточняване на параметрите, които влияят на скоростта и степента на вграждане на  $^{60}\text{Co}$ , с цел да се усъвършенствуват методите за ограничаване на това вграждане. В предишните работи е показано, че голямото количество  $^{60}\text{Co}$ , вграден в тръбите за рециркулация, се осъществява чрез вграждането му в окисния филм, образуван върху повърхностите от неръждаема стомана.

Патентът на САЩ № 4,950,449 описва използването на цинкови йони, за да се предотврати или намали отлагането на радиоактивни вещества и да се намали напукването в охлаждащите с вода ядрени реактори, което е резултат от корозията между кристалите под напрежение. Цинкът може да бъде добавен под формата на паста от цинков окис, суспензия или воден разтвор.

Патентът на САЩ № 4,756,874 описва използването на цинк, имащ по-ниско съдържание на изотоп  $^{64}\text{Zn}$ , с цел да се намали натрупването на радиоактивен кобалт без увеличаване на  $^{65}\text{Zn}$ , който е продукт от активирането на  $^{64}\text{Zn}$ . Цинкът в тази форма може да бъде добавен към водата на реактора под формата на сол на цинка или на цинков окис.

Патентът на САЩ № 4,759,900 се отнася до забавяне на отлагането на радиоактивен кобалт чрез непрекъснато инжектиране на цинков окис вътре в реактора. Цинковият окис може да бъде приготвен във формата на паста, суспензия или воден разтвор.

Съществува необходимост от по-нататъшно намаляване на вграждането на радиоактивни материали в системите на атомните електроцентрали. Настоящото изобретение се стреми да удовлетвори тази необходимост.

### СЪЩНОСТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

Съгласно настоящото изобретение беше открито, че е възможно да се предизвикат промени в структурата на филма от окис, който вече е образуван върху металната повърхност, чрез подлагането на този окис, образуван върху носещата повърхност, на въздействието на цинкови йони с ниска концентрация, обикновено, 1-3000 части на билион (ppb), често, 10-100 ppb, за период от 300 или повече часа, при температура най-малко  $450^{\circ}\text{F}$ , например, от  $455^{\circ}\text{F}$  до  $550^{\circ}\text{F}$ . Такова въздействие причинява

промяна на окисния филм от плътно прилепнала към металната повърхност структура в структура, която е прилепнала с голяма хлабина, поради което тази променена структура може да бъде отстранена от циркулиращата в системата вода, чрез което се улеснява отстраняването на поне част от филма, съдържащ радиоактивни материали, вградени в него. По този начин, чрез промяна на структурата на окисния филм, изобретението осигурява начин за осъществяване на дезактивация на реактора, като се намалява отлагането на радиоактивни материали, включително вграден  $^{60}\text{Co}$ , върху повърхността на вътрешната стена и тръбите за осъществяване на рецикулация на кипящата вода на реакторите на атомни електроцентрали.

Съгласно изобретението е възможно, също така, да се вгради цинк вътре в пасивиращ окисен филм, при което изцяло свободната от окисен филм повърхност от неръждаема стомана е подложена на висока температура, обикновено, по-висока от  $300^{\circ}\text{F}$ , във вода с висока степен на чистота (вода, имаща еднакво качество с тази, намираща се в работещия ядрен реактор), използвана при условия, при които концентрацията на цинка е не по-висока от 500 ppb, за време на въздействие, което е по-дълго от или равно на около 100 часа. Пасивирацията филм покрива повърхността на основния метал (неръждаемата стомана) и забавя последващата корозия (формиране на окисен слой). При тези условия, е образуван окисен филм, който е много по-тънък, обикновено, по-тънък от 0.5 микрона, по-често, по-тънък от 0.2 микрона, отколкото носещите филми, образувани без никакви носещи окиси, които са оформени при подобни условия, но при отсъствие на цинк. Обикновено, дебелината на филма при липса на цинк е в обхвата от 1 до 3 микрона.

За по-тънките филми, намиращи се върху повърхността от неръждаемата стомана е наблюдавано, че вграждането на  $\text{Co}^{60}$  е по-малко в сравнение с окисния филм, който е оформен при същите условия, но при

отсъствие на цинк. Когато присъствува цинк, нивата на  $^{60}\text{Co}$  са, обикновено, между  $10 \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$  и  $500 \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$ . Нещо повече, отстраняването на хлабавия окисен слой може да бъде предизвикано от циркулиращата в тръбите на реактора вода.

В съответствие с един аспект на настоящото изобретение, е осигурен метод за осъществяване на дезактивация на метални компоненти, имащи вече окисен слой, който се свежда до подлагане на компонентите на въздействието на воден разтвор с цинкови йони, за да се предизвика разхлабване на окисния слой от металната повърхност.

В съответствие с друг аспект на настоящото изобретение, е осигурен метод за осъществяване на дезактивация на метални компоненти, имащи окисен слой в охлаждан с вода реактор на атомна централа, който се свежда до въвеждане на цинкови йони с ниска концентрация вътре във водата на реактора, за да предизвика разхлабване на окисния слой от металната повърхност.

В съответствие със следващ аспект на настоящото изобретение, е осигурен метод за пасивиране на метална повърхност, свеждащ се до потапяне на металната повърхност, която изцяло е свободна от окисен повърхностен слой, във вода с повишаваща се температура, обикновено, в обхвата от  $230^{\circ}\text{C}$  до  $300^{\circ}\text{C}$  в присъствието на цинк с ниска концентрация, например, 1-300 ppm за време най-малко 300 часа. Съгласно изобретението беше открито, че включването на малки количества цинк в пасивирация филм ограничава вграждането на радиоактивни материали в него, включително  $^{60}\text{Co}$ .

Цинкът може да бъде добавен под формата на сол, например, цинков хромат, или на цинков окис. Възможно е, също така, да се използва цинк, който е бил обработен, за да се елиминира или намали съдържанието на  $^{64}\text{Zn}$ , както е описано в патент на САЩ № 4,756,874 (включен тук чрез позоваване). Цинковият окис може да бъде добавен под

всякаква форма, която позволява да бъде доставен във водата на реактора, например, чрез суспензия, паста или предварително приготвен разтвор. Пастата, обикновено, има съдържание на цинков окис от около 25 тегловни % до около 95 тегловни %, докато суспензията има съдържание на цинков окис в обхвата от около 0.1 тегловни % до 20 тегловни %. Примерите за начина, по който е доставен цинковият окис са описани в патента на САЩ № 4,756,874, посочен по-горе.

Едно предимство, свързано с метода на настоящото изобретение е, че той може да бъде приложен директно към съществуващите тръбопроводи за кипяща вода на охлажданите с вода реактори и към другите компоненти, без да е необходимо предварително отстраняване на наличния върху тях окисен филм. Той може, също така, да бъде приложен към метални компоненти, които са свободни от окис, преди въвеждането им вътре в реактора. Изобретателите са открили, че, когато окисния филм е подложен на въздействие при условията съгласно настоящото изобретение, свойствата му са променени. Поне част от филма е променен от здраво прилепнала към металната повърхност структура в хлабаво прилепнала структура, с едновременно откъсване на компоненти. По този начин, прилагането на метода съгласно изобретението, не само забавя следващо вграждане на  $Co^{60}$ , но, също така, предизвиква дезактивация, включително, намаляване на нивата на  $Co^{60}$ .

#### ПРИМЕР

Следващият пример илюстрира настоящото изобретение.

Бяха използвани малки автоклави от неръждаема стомана за съхранение на образци за изпитване, водещи до формиране на окисни филми върху металните им повърхности, поставени в контакт с вода с висока температура. Автоклавите, използвани в тези тестове, бяха предварително използвани за изпитване на образци, причиняващи

корозия при подобни условия, но без присъствие на цинк във водата. При тези условия, след дълго въздействие (много хиляди часове) вътрешните повърхности на автоклавите придобиха дебело черно окисно покритие, което беше прилепнало плътно и не можеше да бъде отстранено чрез изтриване.

По време на периода на изключване на автоклавите за отстраняване на пробата, беше забелязано, че вътрешната повърхност на автоклава, който беше обработен съгласно метода на настоящото изобретение, изглеждаше по-светла на цвят. Изтриването на повърхността предизвика отстраняване на част от тъмния окис на външната повърхност, оставяйки тъмен вътрешен окисен филм с цвят на бронз. Автоклавите бяха работили приблизително 2000 часа при висока температура на вода, съдържаща цинк. По време на първоначалното въздействие с водата, съдържаща цинк, беше забелязано изчерпване на цинка. Концентрацията на цинк във водата в автоклавите беше значително по-ниска в сравнение с началната концентрация, доказващо абсорбцията на цинка върху повърхностите от неръждаема стомана.

По този начин, цинкът може да бъде вграден вътре в окисния филм даже и при присъствието на вече наличен окисен филм. Това предизвиква освобождаване на материал от предварително наличния филм и, също така, дава принос за намаляването на вграждането на  $Co^{60}$  върху металните повърхности.

Въпреки, че изобретението беше описано във връзка с това, което, напоследък, е считано за най-практично и предпочитано примерно изпълнение, трябва да се подразбира, че изобретението не е ограничено до описаното примерно изпълнение, а напротив, е насочено към покриване на различни изменения и еквивалентни изпълнения, включени в духа и обхвата на приложените патентни претенции.

## ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Метод за осъществяване на дезактивация на метални компоненти, носещи окисен слой, в охлаждан с вода реактор на атомна електроцентрала, свеждащ се до въвеждане вътре във водата на ниска концентрация на цинкови йони, за да предизвика разхлабване на окисния слой от металната повърхност.

2. Метод съгласно претенция 1, в който споменатите цинкови йони са въведени в концентрация поне 30 ppb.

3. Метод съгласно претенция 2, в който споменатата концентрация на цинкови йони е 1-500 ppb.

4. Метод съгласно претенция 1, в който споменатата вода е при температура най-малко около 450°F.

5. Метод съгласно претенция 4, в който споменатата температура е от около 455°F до 550°F.

6. Метод съгласно претенция 1, в който споменатата метална повърхност, носеща споменатия окисен слой е подложена на въздействието на споменатите цинкови йони в продължение на най-малко 100 часа.

7. Метод съгласно претенция 6, в който споменатото време за въздействие е около 2000 часа.

8. Метод съгласно претенция 1, в който цинковият йон, по същество, е свободен от  $^{64}\text{Zn}$ .

9. Метод съгласно претенция 1, в който цинковият йон е добавен чрез разтваряне на цинков окис във вода.

10. Метод съгласно претенция 1, в който цинковият йон е добавен като паста на основата на вода, суспензия на основата на вода или разтвор на основата на вода.

11. Метод за пасивиране на метална повърхност, свеждащ се до потапяне на металната повърхност, която е изцяло свободна от окисен слой, във вода с повишаваща се температура в присъствието на цинк с ниска концентрация за период от време най-малко 100 часа.

12. Метод съгласно претенция 11, в който споменатата вода е при температура най-малко около  $450^{\circ}\text{F}$ .

13. Метод съгласно претенция 11, в който споменатият цинк е в концентрация 1-300 ppb.

14. Метод за осъществяване на дезактивация на метални компоненти, носещи окисен слой, свеждащ се до въздействие върху компонентите с воден разтвор с цинкови йони, за да се предизвика разхлабване на окисния слой от металната повърхност.