

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: 12.10.1999
(32) Datum podání prioritní přihlášky: 13.10.1998 11.01.1999
(31) Číslo prioritní přihlášky: 1998/103983 1999/227893
(33) Země priority: US US
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: 13.11.2002
(Věstník č. 11/2002)
(86) PCT číslo: PCT/US99/23643
(87) PCT číslo zveřejnění: WO00/022627

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4662

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. ⁷:

G 21 C 17/022

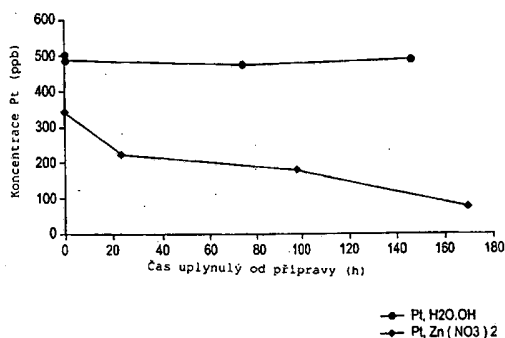
(71) Přihlašovatel:
GENERAL ELECTRIC COMPANY, Schenectady,
NY, US;

(72) Původce:
Hettiarachchi Samson, Menlo Park, CA, US;
Siegwarth David Phillip, San Jose, CA, US;
Cowan Robert Lee II., Livermore, CA, US;
Law Robert James, Livermore, CA, US;

(74) Zástupce:
Čermák Karel Dr., Národní třída 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Nanášení vzácných kovů na vnitřní povrchy
varných vodních reaktorů v provozu za
přítomnosti zinku v reaktorové vodě**

(57) Anotace:
Způsob snižování koroze slitinových součástí v jaderném reaktoru chlazeném vodou nebo v připojených součástech, zahrnující krok, při němž se do reaktorové vody za přítomnosti zinku vstříkuje sloučenina uvolňující kation vzácného kovu. Tato sloučenina uvolňuje kationty vzácného kovu nebo kationty obsahující vzácný kov do reaktorové vody za tepelných podmínek reaktoru v provozu.



CZ 2000 - 4662 A3

Nanášení vzácných kovů na vnitřní povrchy varných vodních reaktorů v provozu za přítomnosti zinku v reaktorové vodě

Oblast techniky

Tento vynález se obecně týká snižování korozního potenciálu součástí vystavených vysokoteplotní vodě. Vynález se konkrétně týká nanášení vzácných kovů na povrchy reaktoru v provozu za přítomnosti zinku pro získání odpovídajícího uložení vzácného kovu na povrchy reaktoru a pro zlepšení ochrany proti korozi a proti narušení mezikrystalovou korozi napětím (IGSCC, intergranular stress corrosion cracking).

Dosavadní stav techniky

Jaderné reaktory se používají při výrobě elektrické energie v elektrárnách, ve výzkumu a v pohonných systémech. Reaktorová tlaková nádoba obsahuje reaktorové chladivo, tj. vodu, které odvádí teplo od reaktorového jádra. Příslušné potrubní obvody vedou ohřátou vodu nebo páru do parních kotlů nebo turbín a cirkulovanou vodu nebo napájecí vodu zpět do nádoby. Provozní tlaky a teploty pro reaktorovou tlakovou nádobu jsou asi 7 MPa a 288 °C pro varný vodní reaktor (BWR, boiling water reactor) a asi 15 MPa a 320 °C pro tlakový vodní reaktor (PWR, pressurized water reactor).

Materiály používané u obou typů reaktorů, BWR a PWR, musí odolávat různé zátěži, prostředí a radiačním podmínkám.

Některé z materiálů vystavených vysokoteplotní vodě zahrnují uhlíkovou ocel, slitinovou ocel, antikorozi ocel, slitiny založené na niklu, kobaltu a zirkoniu. Navzdory

pečlivému výběru a zpracování těchto materiálů pro použití ve vodních reaktorech, se v materiálech vystavených vysokoteplotní vodě objevuje koroze. Taková koroze způsobuje rozličné problémy, např. narušení korozí napětím, trhlinovou korozi, erozní korozi, zanášení tlakových pojistných ventilů a tvorbu ^{60}Co izotopu vyzařujícího gama záření.

Narušení korozí napětím (SCC, stress corrosion cracking) je známým jevem vyskytujícím se v reaktorových součástech, jako jsou konstrukční prvky, potrubí, spojovací prvky a svary vystavené vysokoteplotní vodě. SCC zde znamená narušení podporované statickým nebo dynamickým napětím v tahu v kombinaci s korozí na koncích trhlin. Součásti reaktoru jsou vystaveny rozličným pnutím spojeným například s rozdíly v tepelné roztažnosti, s provozním tlakem potřebným pro kontainment reaktorové chladicí vody, a s jinými zdroji, jako je zbytkové pnutí ze svařování, tváření za studena a z jiných asymetrických zpracování kovů. Navíc mohou chemické složení vody, svařování, tepelné zpracování a radiace zvýšit náchylnost kovů součástí k SCC.

Je dobře známo, že se SCC objevuje ve větší míře, je-li v reaktorové vodě přítomen kyslík v koncentracích asi 5 ppb nebo větších. Dále se SCC zvyšuje s vysokým radiačním tokem, při kterém jsou tvořeny radiolytickým rozkladem reaktorové vody oxidační sloučeniny, jako jsou kyslík, peroxid vodíku a přechodné radikály. Takové oxidační sloučeniny zvyšují elektrochemický korozní potenciál (ECP, electrochemical corrosion potential) kovů. Elektrochemická koroze je způsobena tokem elektronů z anodických do katodických oblastí na kovových površích. ECP je měřítkem termodynamického sklonu ke koroznímu jevu, a je základním parametrem pro určování rychlosti např. SCC, korozní únavy materiálu, zvětšování tloušťky korozního povlaku a obecně

koroze.

V BWR způsobuje radiolýza primárního vodního chladiwa v reaktorovém jádru čistý rozklad malé části vody na chemické produkty H_2 , H_2O_2 , O_2 a oxidační a redukční radikály. Pro stacionární provozní podmínky se ustaví rovnovážné koncentrace O_2 , H_2O_2 a H_2 v recirkulované vodě i v páře vstupující do turbíny. Vytvořený O_2 a H_2O_2 jsou oxidační a způsobují podmínky, které mohou podporovat narušení mezikrystalovou korozi napětím (IGSCC, intergranular stress corrosion cracking) náchylných materiálů konstrukce. Jedním způsobem používaným ke snížení koroze IGSCC náchylných materiálů je použití vodíkem obohacené vody (HWC, hydrogen water chemistry), přičemž přirozeně oxidační prostředí BWR je modifikováno na redukčnější podmínky. Tohoto účinku se dosahuje přidáváním vodíkového plynu do reaktorové napájecí vody. Když přijde vodík do styku s nádobou reaktoru, reaguje s radiolyticky vytvořenými oxidačními sloučeninami pro přetvoření vody, čímž snižuje koncentrace rozpuštěných oxidačních látek ve vodě v blízkosti kovových povrchů. Rychlost těchto rekombinačních reakcí je závislá na místních radiačních polích, rychlosti proudění vody a jiných proměnných.

Vstřikovaný vodík snižuje úroveň obsahu oxidačních látek jako je rozpuštěný kyslík ve vodě, a v důsledku toho snižuje ECP kovů ve vodě. Nicméně, takové faktory, jako kolísání rychlosti toku vody a doba nebo intenzita vystavení neutronovému nebo gama záření, způsobují v různých reaktorech různý stupeň tvorby oxidačních látek. Pro dostatečné snížení úrovně obsahu oxidačních látek pro dosažení ECP pod kritickým potenciálem, které je vyžadováno pro snížení koroze IGSCC ve vysokoteplotní vodě, jsou tedy vyžadována různá množství vodíku. Termín „kritický

potenciál" se zde používá ve významu korozní potenciál v rozmezí nebo pod rozmezím hodnot asi $-0,230$ až $-0,300$ V vztažený na stupnici standardní vodíkové elektrody (SHE, standard hydrogen electrode). koroze IGSCC probíhá rychleji v systémech, ve kterých je ECP nad kritickým potenciálem, a podstatně nižší nebo nulovou rychlostí v systémech, ve kterých je ECP pod kritickým potenciálem. Voda obsahující oxidační sloučeniny jako je kyslík zvyšuje ECP kovů vystavených vodě nad kritický potenciál, přičemž voda s malým množstvím nebo s žádnými oxidačními sloučeninami má za následek ECP pod kritickým potenciálem.

Korozní potenciály nerezových ocelí ve styku s reaktorovou vodou obsahující oxidační sloučeniny mohou být snižovány pod kritický potenciál vstřikováním vodíku do vody, takže koncentrace rozpuštěného vodíku je asi 50 až 100 ppb nebo větší. Pro odpovídající množství do napájecí vody přidávaného vodíku mohou být stanoveny podmínky nezbytné pro tlumení koroze IGSCC v určitých místech reaktoru. Různá místa v reaktorovém systému vyžadují různá množství přídavku vodíku. Pro snížení ECP ve vysokém radiačním toku jádra reaktoru, nebo když jsou přítomny oxidační kationtové příměsi, např. měďnatý iont, jsou nezbytná mnohem větší množství vstřikovaného vodíku.

Ukázalo se, že koroze IGSCC nerezové oceli typ 304 (např. složení v hmotnostních procentech 18,0 - 20,0 Cr, 8,0 - 10,0 Ni, 2,00 Mn, 1,0 Si, 0,08 C, 0,08 S, 0,045 P) použité v reaktorech BWR může být zmírněna snížením ECP nerezové oceli na hodnoty pod $-0,230$ V (SHE). Účinným způsobem, jak toho lze účelně dosáhnout, je použití HWC. Nicméně, velké příměsi vodíku, např. kolem 100 ppb nebo větší, jaké mohou být vyžadovány pro snížení ECP pod kritický potenciál, mohou vést k vyšší úrovni radiace v oblasti párou hnané turbíny z

rychle se rozpadajícího N^{16} v páře. Ve většině reaktorů BWR množství příměsi vyžadované pro snížení koroze IGSCC vnitřních součástí tlakových nádob způsobuje zvýšení pozorované radiace v hlavním parním potrubí na pětinasobek úrovně pozadí. Toto zvýšení radiace v hlavním parním potrubí může způsobit vysoké, dokonce nepřipustné dávky pro životní prostředí, které mohou vyžadovat drahé investice do protiradiační ochrany a kontroly ozáření. Současné výzkumy se tedy zaměřily na používání minimálních úrovní obsahu vodíku pro dosažení výhod HWC s minimálním zvýšením intenzity radiace páry.

Účinným postupem pro dosažení tohoto cíle je buď použití slitiny nebo povlečení povrchu z nerezové oceli palladiem nebo jakýmkoli jiným kovem z platinové skupiny. Přítomnost palladia na povrchu z nerezové oceli snižuje požadované množství vodíku pro dosažení vyžadovaného, z hlediska koroze IGSCC kritického potenciálu $-0,230$ V (SHE). Postupy až dosud používané pro povlékání palladiem zahrnují galvanické pokovování, chemické pokovování, plazmové ukládání a podobné vysokovakuové postupy. Výroba palladiové slitiny byla prováděna za použití standardních postupů pro přípravu slitiny. Oba tyto přístupy jsou ex situ postupy, které nemohou být používány za provozu reaktoru.

US patent č. 5 135 709 (Andresen a spol.) uvádí způsob pro snížení ECP na součástech vytvořených z uhlíkové oceli, slitinové oceli, nerezové oceli, slitin na bázi niklu nebo kobaltu, které jsou vystaveny vysokoteplotní vodě, zahrnující vytvoření součásti mající katalytickou vrstvu kovu z platinové skupiny. Termín „vysokoteplotní voda“ se zde používá ve významu voda mající teplotu kolem 150 °C nebo vyšší, pára nebo její kondenzát. Termín „katalytická vrstva“ se zde používá ve významu povlak na substrátu, nebo

rozpuštěná sloučenina ve slitině zformované do substrátu, přičemž jsou povlak nebo rozpuštěná sloučenina schopné katalyzovat rekombinace oxidačních a redukčních látek na povrchu substrátu. Termín „kov platinové skupiny“ se zde používá ve významu kovy ze skupiny sestávající z platiny, palladia, osmia, ruthenia, iridia, rhodia a jejich směsí.

V jaderných reaktorech je ECP zvyšován vyššími úrovněmi obsahu oxidačních látek, např. až do 200 ppb nebo více kyslíku ve vodě, měřeno v recirkulačním potrubí, z radiolytického rozkladu vody v jádru jaderného reaktoru. Způsob uvedený v US patentu č. 5 135 709 dále zahrnuje přidání redukčních látek ve vysokoteplotní vodě, které se mohou kombinovat s oxidačními sloučeninami. Ve shodě s tímto známým způsobem musí být přidány do vody vysoké koncentrace vodíku, tj. kolem 100 ppb nebo více, pro adekvátní snížení pro materiály mimo oblast reaktorového jádra, a jsou potřebné stále větší koncentrace pro poskytnutí snížení pro materiály v reaktorovém jádru.

Utvoření katalytické vrstvy kovu platinové skupiny na slitině z výše uvedené skupiny katalyzuje rekombinaci redukčních látek, jako je vodík, s oxidačními sloučeninami, jako je kyslík nebo peroxid vodíku, které se vyskytují ve vodě BWR. Takové katalytické působení na povrchu slitiny může snížit ECP slitiny pod kritický potenciál, přičemž je minimalizována koroze IGSCC. V důsledku toho je mnohonásobně zvýšena účinnost vodíkových příměsí ve vysokoteplotní vodě při snižování ECP součástí vyrobených ze slitiny a vystavených vstřikované vodě. Dále je možné zajistit katalytické působení na površích kovových slitin, pokud kovový substrát takovýchto povrchů obsahuje katalytickou vrstvu kovu platinové skupiny. Pro zajištění katalytické vrstvy a katalytického působení na povrchu kovového

substrátu postačují relativně malá množství kovu platinové skupiny. Například US patent č. 5 135 709 uvádí, že příměs ve slitině alespoň kolem 0,01 hmot.%, s výhodou alespoň 0,1 hmot.%, poskytuje katalytickou vrstvu postačující pro snížení ECP slitiny pod kritický potenciál. Příměs kovu platinové skupiny může být přítomen až do množství, které podstatně nenarušuje metalurgické vlastnosti, zahrnující pevnost, tvárnost a tuhost slitiny. Příměs může být opatřena způsoby známými v této oblasti techniky, například přidáním do taveniny slitiny nebo povrchovým legováním. Povlak kovu platinové skupiny nebo povlak slitiny zahrnující příměs kovu platinové skupiny, jak je popsáno výše, dále poskytuje katalytickou vrstvu a katalytické působení na povrchu kovu. Vhodné povlaky mohou být uloženy způsoby v této oblasti techniky dobře známými, způsoby pro ukládání v podstatě souvislých povlaků na kovových substrátech, jako jsou plazmové stříkání, stříkání plamenem, chemické nanášení z parní fáze, procesy fyzikálního ukládání z parní fáze, jako je rozprašování, sváření, jako je sváření kovu inertním plynem, chemické pokovování a galvanizování.

Při snižování ECP kovových součástí pod kritický potenciál jsou tedy účinná menší množství redukčních látek jako je vodík, protože účinnost rekombinace oxidačních a redukčních látek je mnohonásobně zvýšena katalytickou vrstvou. Redukční sloučeniny, které mohou reagovat s oxidačními sloučeninami ve vysokoteplotní vodě, se zavádějí obvyklými prostředky známými v této oblasti techniky. Konkrétně redukční látky jako jsou vodík, amoniak nebo hydrazin se vstříkují do napájecí vody jaderného reaktoru.

Existuje potřeba lepší kontroly ukládání kovů na povrchu součástí pro jejich ochranu před korozí a narušením

mezikrystalovou korozi napětím. Předložený vynález usiluje o uspokojení této potřeby.

Podstata vynálezu

Ve většině případů provozu BWR je přidáván zinek ve formě iontů zinku pro snížení intenzity dávek způsobených v důsledku nahromadění kobaltu-60 (^{60}Co) v recirkulačním potrubí spojeným s reaktorem. Vynálezci zjistili, že přítomnost zinkových iontů ve vodě má negativní vliv na aktivní sloučeniny vzácného kovu, které jsou k dispozici pro proces vylučování vzácného kovu. Důsledkem přítomnosti zinkových iontů je tvorba oxidového povlaku spinelového typu obsahujícího zinek na vnitřních površích reaktoru a na připojených součástech, kde atomy zinku zaujímají místa, která by jinak zaujímal nežádoucí ^{60}Co izotop. Z důvodu větší rozpustnosti zinku ve vodě v rozmezí teplot používaném pro chemický přídavek vzácného kovu, tj. asi 120 - 610 °F nebo více, se v průběhu procesu vylučování vzácného kovu může objevit uvolňování zinku z vnitřních povrchů reaktoru. Uvolněné ionty zinku pak mohou reagovat s sloučeninami vzácného kovu přítomnými v aniontové formě a způsobovat tvorbu sraženiny obsahující sloučeniny vzácného kovu, a tím snižovat koncentraci formy vzácného kovu, které jsou k dispozici pro vyloučení.

Podle předloženého vynálezu bylo zjištěno, že je možné dosáhnout zlepšeného uložení vzácného kovu na kovových površích reaktoru vystavených vysokoteplotní vodě obsahující zinek zavedením sloučenin vzácného kovu do vysokoteplotní vody v kladně nabitě kationtové formě. Tímto způsobem se v podstatě eliminuje tvorba sraženiny s kationty zinku, čímž

se minimalizuje negativní účinek, který může mít přítomnost zinku na vyloučení sloučenin vzácných kovů na površích reaktoru.

V jednom ohledu vynález poskytuje způsob snižování koroze slitinových součástí ve vodou chlazeném jaderném reaktoru nebo v připojených součástech, kde voda reaktoru obsahuje kationty zinku, který zahrnuje krok vstřikování do vody reaktoru sloučeniny uvolňující kation vzácného kovu, která uvolňuje kationty vzácného kovu do vody za tepelných podmínek reaktoru v provozu v podstatě bez vzniku sraženiny zinku s uvolněným vzácným kovem.

V jiném ohledu vynález poskytuje způsob snížení koroze slitinových součástí, jako jsou součásti z nerezové oceli, v jaderném reaktoru chlazeném vodou nebo v připojených součástech, přičemž roztok sloučeniny uvolňující kation vzácného kovu obsahující vzácný kov je vstřikován do reaktorové vody obsahující ionty zinku při teplotě asi 120° až 610 °F, například asi 300° až 450 °F, v takovém množství, že při rozkladu sloučeniny vzácného kovu za tepelných podmínek reaktoru v provozu jsou uvolňovány kationty vzácného kovu takovou rychlostí, že je koncentrace vzácného kovu ve vodě dostatečná, když se vyloučí na povrchu slitinové součásti, pro snížení elektrochemického korozního potenciálu slitinových součástí na úroveň pod kritický potenciál, v podstatě bez tvorby sraženiny zinku se vzácným kovem.

V dalším ohledu vynález poskytuje způsob snížení koroze slitinových součástí v jaderném reaktoru chlazeném vodou nebo v připojených součástech, přičemž jsou zinek a sloučenina uvolňující kation vzácného kovu přidávány do vody reaktoru tak, že sloučenina uvolňující kation vzácného kovu

uvolňuje kationty vzácného kovu do vody za tepelných podmínek reaktoru v provozu. Zinek může být přidán před nebo následně po sloučenině uvolňující kation vzácného kovu.

Pomocí vynálezu lze dosáhnout dobré korozní odolnosti kovových povrchů vystavených vysokoteplotní vodě v přítomnosti zinku v důsledku minimální tvorby sraženiny vzácného kovu se zinkem.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 představuje schematické znázornění běžného BWR v částečně odříznutém perspektivním pohledu, a

obr. 2 znázorňuje účinek zinku na koncentrace platiny v roztocích hexahydroxiplatiničnanu sodného ($\text{NaPt}(\text{OH})_6$).

Příklady provedení vynálezu

Tok tekutin ve varném vodním reaktoru bude obecně popsán za pomoci obr. 1. Napájecí voda je přidávána do reaktorové tlakové nádoby (RPV, reactor pressure vessel) 10 přes přívod 12 napájecí vody a rozptylovač 14 napájecí vody, kterým je trubka prstencového tvaru mající vhodné apertury pro obvodové rozvádění napájecí vody v RPV. Vstřikovací přívod 11 reaktorového jádra dodává vodu do vstřikovacího rozptylovače 15 reaktorového jádra přes vstřikovací vedení 13 reaktorového jádra. Napájecí voda z rozptylovače 14 proudí dolů spádovým mezikružím 16, které představuje prstencovou oblast mezi RPV 10 a krytem 18 reaktorového jádra. Kryt 18 reaktorového jádra je válec z nerezové oceli, který obklopuje jádro 20 zahrnující četné palivové články 22

(z nich pouze dvě 2 x 2 řady jsou znázorněny na obr.1). Každý palivový článek je ve vrchní části nesen vrchním vodícím zařízením 19 a ve spodní částí deskou 21 reaktorového jádra. Voda proudící spádovým mezikružím 16 pak proudí do spodní části 24 přetlakového prostoru reaktorového jádra.

Poté voda vstupuje do palivových článků 22 rozmístěných v jádru 20, kde je instalována vařící hraniční vrstva (neznázorněna). Směs vody a páry vstupuje do horního přetlakového prostoru 26 reaktorového jádra pod krycí hlavou 28. Horní část 26 přetlakového prostoru reaktorového jádra poskytuje vyrovnání mezi směsí páry a vody opouštějící jádro 20 a vstupující do vertikálních trubek 30, které jsou uloženy pod krycí hlavou 28 a jsou ve styku s horní částí 26 přetlakového prostoru reaktorového jádra.

Směs páry a vody proudí skrz vertikální trubky 30 a vstupuje do oddělovačů 32 páry, které jsou axiálního odstředivého druhu. Oddělená kapalná voda se pak mísí s napájecí vodou v mísicím přetlakovém prostoru 33, který poté směs vrací do jádra přes spádové mezikružší. Pára prochází skrz sušiče 34 páry a vstupuje do parního dómu 36. Pára je vedena z RPV přes parní vývod 38.

BWR také zahrnuje chladicí recirkulační systém zajišťující nucené konvekční proudění skrz jádro nezbytné pro dosažení požadované hustoty. Část vody je nasávána ze spodní části spádového mezikružší 16 přes recirkulační vodní vývod 43 a hnána odstředivým recirkulačním čerpadlem (neznázorněno) do tryskových čerpadlových systémů 42 (pouze jeden z nich je znázorněn) přes recirkulační vodní přívody 45. BWR má dvě recirkulační čerpadla, přičemž každé z nich zajišťuje napájení mnoha tryskových čerpadlových systémů.

Každá tryska 44 tryskového čerpadla je napájena napájecí vodou vyrovnaného tlaku přes přívodní stoupací potrubí 47, koleno 48 a vstupní míchač 46 v pořadí odpovídajícím směru toku. Typický BWR má 16 až 24 vstupních míchačů.

V následujícím textu bude při příležitosti popisu poukázán na použití platiny nebo směsi platiny a rhodia jako typických vzácných kovů. Nicméně je zřejmé, že se vynález neomezuje na použití platiny a rhodia, a že mohou být použity jiné kovy platinové skupiny.

Termín „kov platinové skupiny“ je zde používán ve významu platina, palladium, osmium, ruthenium, iridium, rhodium a jejich směsi. Mohou být použity také směsi sloučenin platinové skupiny. Příklady směsí sloučenin, které mohou být použity, jsou směsi obsahující platinu a iridium a platinu a rhodium.

Přítomnost iridia a rhodia s platinou poskytuje dobrou dlouhodobou trvanlivost. Bylo zjištěno, že kombinace asi 40-80 ppb Pt a 10-35 ppb Rh, například koncentrace asi 60 ppb Pt a asi 20 ppb Rh v iontové formě ve vodě, poskytuje dobré vlastnosti přilnavosti vzácného kovu po delší časové období. Nicméně byly s úspěchem použity i poměry 1:1 Pt:Rh.

Termín „sloučenina vzácného kovu uvolňující kationty“ je zde použit ve významu sloučenina obsahující vzácný kov, která uvolňuje vzácný kov jako kationty (např. Pt^{2+}) nebo jako kationtové sloučeniny obsahující vzácné kovy s připojenými ligandy, jako jsou například $\text{Pt}(\text{OH})^+$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, do reaktorové vody za tepelných podmínek reaktoru v provozu. Takové sloučeniny mohou být organokovové, organické nebo anorganické, a mohou být rozpustné nebo nerozpustné ve vodě (tj. mohou tvořit roztoky nebo suspenze).

ve vodě a/nebo v jiných prostředích jako jsou alkoholy a/nebo kyseliny). Příklady takovýchto sloučenin jsou chlorid platiny, chlorid paladia, acetylacetonát paladia, acetylacetonát platiny, dusičnan paladia, dusičnan platiny, octan paladia, octan platiny, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$. Jinými příklady jsou oxid platičitý PtO_2 , oxid platičitý hydrát $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde x je 1-10, octan rhodnatý RhAc_2 , dusičnan rhoditý $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, oxid rhoditý Rh_2O_3 , oxid rhoditý hydrát $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde x je 1-10, fosforečnan rhoditý RhPO_4 a síran rhoditý $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$. Obecně mohou být použity jakékoli sloučeniny ve formě $\text{Pt}(\text{X})^{2+}$, $\text{Pt}(\text{X})^{4+}$, $\text{Pd}(\text{X})^{2+}$, $\text{Rh}(\text{X})^{3+}$, kde X je organický nebo anorganický ligand, bez omezení pouze na Pt , Pd nebo Rh .

Kovová sloučenina může být vstříkována *in situ* do reaktoru ve formě vodného roztoku nebo suspenze. Termín „roztok“ je v následujících nárocích používán ve významu roztok nebo suspenze. Roztok nebo suspenze mohou být vytvářeny za použití prostředí velmi dobře známých odborníkům v této oblasti techniky. Příklady vhodných prostředí, ve kterých jsou vytvářeny roztoky a/nebo suspenze, jsou voda, alkanoly, jako jsou etanol, propanol, n-butanol a kyseliny jako jsou nižší karboxylové kyseliny, např. kyselina octová, kyselina propionová a kyselina máselná, nebo ketony jako jsou aceton a acetylaceton.

Když vstoupí roztok nebo suspenze sloučeniny uvolňující kationty vzácného kovu do vysokoteplotní vody, sloučenina se velmi rychle rozkládá pro uvolnění kationtů (např. Pt^{2+}) do reaktorové vody s nebo bez ligandu. Tyto látky se pak zabudovávají do povrchu reaktoru, obvykle do oxidové vrstvy kovu (obvykle nerezová ocel). Použití směsí sloučenin uvolňujících kationty vzácného kovu má za následek uvolňování a ukládání obou vzácných kovů, obvykle

zabudováním vzácných kovů do oxidovaném povrchu nerezové oceli. Bez omezení na jakoukoli teorii je pravděpodobné, že v průběhu procesu zabudovávání proběhne konverze na kov.

Reakce vzácného kovu s kationty zinku (Zn^{2+}) přítomnými ve vodě je minimalizována díky tomu, že vzácný kov je ve formě kationtu. Obvykle je zinek přítomen v reaktorové vodě v množství asi 10 až 500 ppb, ale toto množství může být větší nebo menší, což závisí na podmínkách v reaktoru. Vynálezci neshledali, že by docházelo ke srážení s roztoky 500 ppb dusičnanu zinečnatého, je-li přidána platina, například jako chlorid platiny nebo dusičnan tetramoplatingy. Lepší uložení vzácných kovů se tedy získá tam, kde je vzácný kov ve formě (např. anion), která reaguje s ionty zinku pro vytvoření sraženiny.

Roztok nebo suspenze sloučeniny vzácného kovu je obvykle nejprve zavedena do vysokoteplotní vody. Do vysokoteplotní vody není třeba zavádět žádná další činidla, jako jsou vodík nebo jiná redukční činidla, je-li vstřikován roztok nebo suspenze sloučeniny uvolňující kationty vzácného kovu a rozkládá se ve vysokoteplotní reaktorové vodě.

Způsob podle předloženého vynálezu se odlišuje od způsobů podle US patentů 5 130 080 a 5 130 181 (Niedrach). Tyto Niedrachovy patenty ukazují, že je možné bezproudově pokovovat oxidovými povlaky za použití běžných bezproudových pokovovacích technik. Běžné bezproudové pokovování je prováděno při relativně nízkých teplotách, obvykle v rozsahu od 50 do 80 °C, možno nižších, a vyžaduje přítomnost přidávaných redukčních činidel, obvykle fosforanu sodného, pro dodávání elektronů pro redukci iontů vzácných kovů na kov. Reakce probíhá pouze na katalytickém povrchu, který byl předtím zcitlivěn/aktivován, například chloridem cínatým, a

proces spočívá ve vytvoření kovového povlaku na povrchu, který nakonec uloženým kovem povleče celý povrch. Bezproudový pokovovací elektrolyt obvykle obsahuje vysoké iontové koncentrace chemikálií, řádově tisíce ppm, které zahrnují například chlorid paladnatý, hydroxid amonný, chlorid amonný, dvojsodnou sůl EDTA a hydrazin, a také redukční činidlo (např. fosfornan sodný). pH bezproudového elektrolytu je obvykle v rozsahu 9,0 až 10,5 v závislosti na přítomnosti zásady (hydroxid amonný a chlorid amonný).

Způsob podle předloženého vynálezu se nevztahuje na použití bezproudových pokovovacích technik, které mají za následek uložení kovu na oxidový povrch. V předloženém způsobu se kovová sloučenina nebo směs kovových sloučenin zavádí do vysokoteplotní vody obsahující zinek v takovém množství, že je koncentrace kovu (kovů) ve vodě velmi nízká, tj. v rozmezí ppb, ale dostatečná k tomu, je-li přítomna na kovové součásti po vyloučení, aby byl snížen ECP pod kritický potenciál, což je vyžadováno pro zmírnění narušení koroze napětím při velmi nízkých úrovních obsahu vodíku.

Roztok nebo suspenze sloučeniny může být do vysokoteplotní vody vstřikována zatímco je reaktor v provozu a vyrábí jaderné teplo (provoz na plný výkon), nebo v režimu chlazení, v režimu odstavování, v režimu zahřívání, v režimu horké rezervy, nebo v režimu provozu na nízký výkon. Vzácný kov může být zaveden do potrubí odvádějícího zbytkové teplo (RHR, residual heat removal), do recirkulačního potrubí, do vedení napájecí vody, do delta P vedení jádra, do vedení tryskového čerpadla, do vedení chladicí vody řídících tyčí, do kontrolních bodů úrovně vody, do systému (o kterém bude podrobněji řeč níže) čistícího reaktorovou vodu (RWCU, reactor water clean-up), který může nebo nemusí být v průběhu nanášení v provozu, nebo do jakéhokoli místa,

které umožňuje zavedení vzácného kovu do reaktorové vody a dobré smísení s vodou. Vysokoteplotní vodu lze nalézt v mnoha známých zařízeních, jako jsou odvzdušňovače vody, nukleární reaktory (BWR a PWR reaktory) a parní elektrárny.

Sloučenina kovu je obvykle přidávána v odpovídajícím množství pro vytvoření koncentrace kovu v reaktorové vodě ne větší než 2000 ppb, například 0,1 až 1000 ppb. Nejčastěji je koncentrace ve vodě 0,1 až 1 ppm, například 1 až 500 ppb, častěji 5 až 100 ppb.

Teplota vody při přidávání vzácného kovu do reaktorové vody je obvykle v rozmezí 120 - 550 °F (BWR), 120 - 610 °F (PWR). Teplota je obecně v rozmezí 212 - 350 °F, častěji asi 340 - 360 °F. Je-li prováděno přidávání vzácného kovu za plného provozu, teplota bude asi 550 °F.

Při velmi nízkých úrovních obsahu kovu(kovů) zavedených do reaktoru není kovem zcela pokryt oxidační povrch nerezové oceli. Množství kovu na oxidačním povrchu je obvykle asi 0,1 - 15 atomových %, častěji 2 - 5 atomových %.

Pro dosažení požadované koncentrace v reaktorové vodě je důležité sledovat koncentraci vzácného kovu v průběhu aplikačního procesu. Je vhodné koncentraci průběžně sledovat, obvykle odebráním vzorků z jakéhokoli vzorkového místa a analyzováním koncentrace vzácného kovu.

Hloubka kovu v oxidovém povrchu je obecně v rozmezí 100 až 1000 angstromů, častěji 200 až 500 angstromů. Vnější vzhled oxidované slitiny zpracované předloženým způsobem se neliší od vzhledu nezpracované oxidované nerezové oceli. Povrch obsahující vzácný kov nemá jasný kovový lesk jaký se obvykle získá elektrolytickým pokovováním nebo bezproudovými pvlévacími procesy, a povrch ani není 100% pokryt vzácným

kovem.

V předloženém způsobu se vstříkuje do vysokoteplotní vody pouze velmi rozředěný roztok sloučeniny nebo suspenze. Nejsou přidávána žádná redukční činidla (včetně vodíku), kyseliny ani zásady. V důsledku toho je obvyklé pH vody při teplotě prostředí v rozmezí 6,5 - 7,5 a při vyšších provozních teplotách je nižší, obvykle v rozmezí asi 5,5 - 5,8, například 5,65. K tomu dochází díky zvýšenému rozkladu vody při vyšších teplotách. V průběhu nanášení vzácného kovu může být pH 4,5 až 9,5, což závisí na jiných iontových látkách ve vodě.

BWR v provozu má velmi úzké rozmezí vodivosti chladicí vody. Vodivost chladicí vody obvykle nesmí překročit 0,3 S/cm a častěji musí být menší než 0,1 S/cm. Takové rozmezí vodivosti je nepříznivě ovlivněno vysokými koncentracemi iontů, a v předloženém způsobu je uděláno vše pro zajištění udržení iontových koncentrací v reaktoru po vyčištění tak nízko, jak je to jen možné, s výhodou méně než 5 ppb. Tento způsob zejména udržuje obsah iontu chloridu na velmi nízké úrovni vzhledem k jeho korozní povaze.

Časový úsek, po který je prováděno nanášení vzácného kovu, bude záviset na koncentraci a teplotních podmínkách. Nanášení vzácného kovu je obvykle prováděno po dobu v rozmezí od 4 hodin do jednoho týdne, častěji 4 až 48 hodin, za předpokladu, že nejsou stanovena žádná omezení pH a vodivosti.

Proces nanášení se v typickém zařízení může provádět při teplotě 280 ± 20 °F po dobu asi 24 až 48 hodin. Koncentrace vzácného kovu v průběhu procesu nanášení by měla být udržována na úrovni asi 40 až 1000 ppb, zatímco vodivost

reaktoru nesmí překročit nežádoucí úrovně, obvykle nesmí překročit 30 S/cm, v průběhu tohoto omezeného časového úseku.

Předložený způsob nezahrnuje žádnou katalytickou aktivaci oxidového povrchu nerezové oceli. Použití chloridu cínatého pro dosažení takové aktivace by bylo neslučitelné s provozem BWR a s přísnými omezeními vodivosti chladicí vody, o kterých byla řeč výše.

Po dokončení procesu nanášení přejde zařízení do činnosti spojené s normálním stavem mimo provoz, zatímco RWCU systém je stále v provozu pro vyčištění zbytkového vzácného kovu před spuštěním zařízení. Ověření uložení vzácného kovu na vnitřním povrchu reaktoru a jeho součástech se provádí (a) výpočty množství hmoty v průběhu nanášení, (b) povrchovou analýzou přístupných oblastí a analyzováním obsahu vzácného kovu v průběhu následných odstavení a (c) srovnávacími testy obsahu vodíku po spuštění zařízení.

Aniž by šlo o omezení teorií, rozumí se, že kov v iontové formě, například platina a/nebo rhodium, je uložen na povrchu reaktoru, obvykle zabudováním do oxidové vrstvy na nerezové oceli. Tepelný rozklad sloučeniny vytváří ionty kovu, které zřejmě nahrazují železo, nikl a/nebo atomy chrómu na povrchu součástí reaktoru. Je zřejmé, že ionty kovu jsou zabudovány do oxidové vrstvy, výsledkem čehož je kovem legovaná oxidová vrstva. Kov, jako je platina, buď čistá nebo se rhodiem, může být například zabudována do nebo na povrch oxidové vrstvy. Pokud zařízení pracovalo po nějakou dobu s přírodním nebo přidaným zinkem, oxidová vrstva zahrnuje směsné oxidy niklu, železa a oxidy chrómu obsahující zinek.

Potenciály ECP součástí z nerezové oceli se snižují přibližně 0,5 až 0,6 V po vstřikování vzácného kovu a následném přidávání nízkých úrovní obsahu vodíku. Je možné snížit ECP nerezové oceli typu 304 pro zmírnění hodnot koroze IGSCC bez vstřikování vodíku, pokud byla vstřikována do vody organická nebo organokovová sloučenina. Katalytická oxidace organických látek na površích legovaných vzácným kovem spotřebovává kyslík, čímž snižuje obsah rozpuštěného kyslíku ve vysokoteplotní vodě. Dobrých výsledků se také dosáhne, pokud se použije anorganická kovová sloučenina (sloučeniny). Dále, čištění vody je snazší, pokud se použije anorganická sloučenina (sloučeniny) jako jsou dusičnany, v protikladu k organickým sloučeninám jako jsou formiáty a acetáty. Z tohoto důvodu se obvykle používají anorganické sloučeniny, zejména anorganické sloučeniny kovu platinové skupiny (např. dusičnany a dusitany vzácného kovu).

Následně po vstřikování kovu (kovů) a jejich zabudování do povrchů oxidované nerezové oceli se voda podrobí běžnému procesu čištění pro odstranění iontových materiálů, jako jsou ionty dusičnanu přítomné ve vodě. Tento proces čištění se obvykle provádí procházením frakce vody odstraněné ze dna hlavy reaktoru a recirkulačního potrubí skrz iontové výměnné pryskyřicové lože, a upravená voda se pak vrací do reaktoru přes systém napájecí vody. Vodík může být následně zaveden do vody nějaký čas po legovací reakci, například 1 až 72 hodin po vstřikování a vyloučení atomů kovu na oxidovaný povrch, pro katalyzování rekombinace vodíku a kyslíku na povrchu legovaném kovem. Když se přidá vodík, elektrochemický korozní potenciál kovem legované oxidové vrstvy na součástech z nerezové oceli je snižován na hodnoty, které jsou mnohem negativnější, než když jsou vstřikovány nízké úrovně obsahu vodíku do BWR mající

součásti z nerezové oceli, které nejsou legovány vzácným kovem.

Sloučenina vzácného kovu je obvykle vstřikována v místě po proudu od recirkulačního vodního vývodu 43 (viz obr. 1). Vysoké teploty stejně jako gama a neutronové záření v reaktorovém jádru působí rozklad sloučeniny, čímž uvolňují kationty vzácného kovu nebo látky pro vyloučení na oxidovou vrstvu povrchů reaktoru.

Vstřikovací roztok vzácného kovu může být připraven například rozpouštěním sloučeniny vzácného kovu v ethanolu. Ethanolový roztok se pak ředí vodou. Suspenze na vodní bázi jinak může být vytvořena bez použití ethanolu míšením sloučeniny vzácného kovu s vodou. Široce používaným přístupem je použití roztoku sloučeniny vzácného kovu ve vodě.

Způsob podle vynálezu může být prováděn přidáváním zinku a sloučeniny uvolňující kation vzácného kovu do vody reaktoru, jako je sloučenina uvolňující kation vzácného kovu uvolňující kationty vzácného kovu do vody za tepelných podmínek reaktoru v provozu. Způsob přidávání není rozhodující. Zinek může být přidáván před nebo následně po sloučenině uvolňující kation vzácného kovu.

Vzácný kov se buď ukládá na nebo zabudovává do povrchu reaktoru, obvykle na oxidové vrstvě (nerezová ocel), procesem tepelného rozkladu sloučeniny vzácného kovu. V důsledku tohoto rozkladu se kationty vzácného kovu stávají dosažitelnými pro nahrazení atomů, např. atomů železa, v oxidové vrstvě, čímž vytváří na nerezové oceli oxidovou vrstvu legovanou vzácným kovem. Termín „atomy“ se zde používá ve významu ionty nebo nenabitě atomy.

Předložený vynález nabízí výhodu, že ocelové povrchy mohou být legovány dostatečným množstvím ukládaného vzácného kovu při přítomnosti zinku v reaktorové vodě za použití postupu *in situ* (za provozu reaktoru), při kterém je jednoduché nanášení, a který je také relativně levný. Postup může být použit na BWR a PWR reaktory a k nim připojené součásti, jako jsou parní generátory.

Vynález nyní bude dále objasněn s odkazem na následující provozní příklad.

PŘÍKLAD

Obrázek 2 znázorňuje účinek zinku na koncentrace platiny v roztocích hexahydroxiplatiničnanu sodného ($\text{NaPt}(\text{OH})_6$). Hexahydroxiplatiničnan sodný (>50 ppm Pt) byl smísen s dusičnanem zinečnatým (500 ppm) pro získání viditelné sraženiny. Zatímco při koncentracích Pt 100 - 500 ppb nebyla viditelná žádná sraženina, při smísení hexahydroxiplatiničitanu sodného s dusičnanem zinečnatým byl sledován pokles koncentrace Pt (viz obrázek 2).

Celkový účinek této interference zinku je snižování množství uloženého vzácného kovu na reaktorových vnitřních površích. Toto vede buď k slabé ECP reakci v přítomnosti H_2 a/nebo ke krátké trvanlivosti katalytických povrchů. Předložený vynález minimalizuje zinkovou interferenci snižováním tvorby sraženin zinku se vzácným kovem, čímž zlepšuje ukládání vzácného kovu.

Výše uvedený způsob byl popsán pro ilustraci. Variace a modifikace uvedeného způsobu budou jistě zřejmé odborníkům v oblasti použití vodíkem obohacené vody. Například, použitím tohoto postupu mohou být nanášeny jiné kovy než platina/rhodium, např. jiné kovy platinové skupiny. Kovy

platinové skupiny mohou být vstřikovány ve formě organické, organokovové nebo anorganické sloučeniny, která produkuje kationty vzácného kovu nebo sloučeniny ve vysokoteplotní reaktorové vodě, pro snižování elektrochemického korozního potenciálu součástí reaktoru z nerezové oceli, dokonce bez vstřikování vodíku. Za použití způsobu podle vynálezu je také možné vylučovat kovy z neplatinové skupiny na oxidové vrstvy na součástech z nerezové oceli, např. zirkonium a titan. Všechny takovéto variace a modifikace spadají do rozsahu nároků uvedených níže.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob snižování koroze slitinových součástí v jaderném reaktoru chlazeném vodou nebo v připojených součástech, kde reaktorová voda obsahuje zinek, zahrnující krok vstřikování sloučeniny uvolňující kation vzácného kovu do reaktorové vody, přičemž tato sloučenina uvolňuje kationty vzácného kovu do vody za tepelných podmínek reaktoru v provozu.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se sloučenina uvolňující kation vzácného kovu přidává do reaktorové vody v množství účinném pro vytvoření koncentrace vzácného kovu 0,1 až 1000 ppb.
3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedené součásti mají na svém povrchu oxidovou vrstvu a uvedený vzácný kov se zabudovává do této oxidové vrstvy.
4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedený vzácný kov je přítomen v množství asi 0,01 g/cm² až asi 100 g/cm².
5. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že reaktorová voda má teplotu v rozmezí asi 120 až 610 °F.
6. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedený vzácný kov je kov platinové skupiny.
7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že sloučenina uvolňující kation vzácného kovu je sloučenina mající vzorec $Pt(X)^{2+}$, $Pt(X)^{4+}$, $Pd(X)^{2+}$, $Rh(X)^{3+}$, kde X je organický nebo anorganický ligand.

8. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že uvedený kov platinové skupiny je platina.

9. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že sloučenina uvolňující kation vzácného kovu je zvolena ze skupiny sestávající z chloridu platiny, chloridu paladia, acetylacetonátu paladia, acetylacetonátu platiny, dusičnanu paladia, dusičnanu platiny, octanu paladia, octanu platiny, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$, oxidu platičitého PtO_2 , oxidu platičitého hydrátu $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde x je 1-10, octanu rhodnatého RhAc_2 , dusičnanu rhoditého $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, oxidu rhoditého Rh_2O_3 , oxidu rhoditého hydrátu $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde x je 1-10, fosforečnanu rhoditého RhPO_4 a síranu rhoditého $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$, a jejich směsí.

10. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že se používá směs $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Na}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$.

11. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že se používá směs $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ a $\text{Na}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$.

12. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zinek je přítomen v množství 1 až 500 ppb.

13. Způsob snižování koroze slitinových součástí v jaderném reaktoru chlazeném vodou nebo v připojených součástech, zahrnující krok vstřikování roztoku sloučeniny uvolňující kation vzácného kovu do reaktorové vody obsahující zinek, přičemž tato voda má teplotu v rozmezí 120 - 610 °F, a přičemž uvedená sloučenina podléhá rozkladu při uvedené zvolené teplotě pro uvolnění kationtů vzácného kovu takovou rychlostí, že je koncentrace vzácného kovu v reaktorové vodě dostatečná pro snížení elektrochemického korozního potenciálu uvedených slitinových součástí, legováním na těchto slitinových součástech, na úroveň pod

kritický potenciál pro zmírnění narušení mezikrystalovou korozi napětím.

14. Způsob podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že uvedený kritický potenciál je -230 mV (SHE).

15. Způsob podle nároku 1, zahrnující dále krok vstřikování vodíku do reaktorové vody.

16. Způsob podle nároku 15, **vyznačující se tím**, že se sloučenina uvolňující kation vzácného kovu vstřikuje takovou rychlostí, že je koncentrace vzácného kovu v reaktorové vodě v přítomnosti nízkých úrovní obsahu vodíku dostatečná pro snížení elektrochemického korozního potenciálu uvedených slitinových součástí, legováním na těchto slitinových součástech, na úroveň pod kritický potenciál pro zmírnění narušení mezikrystalovou korozi napětím.

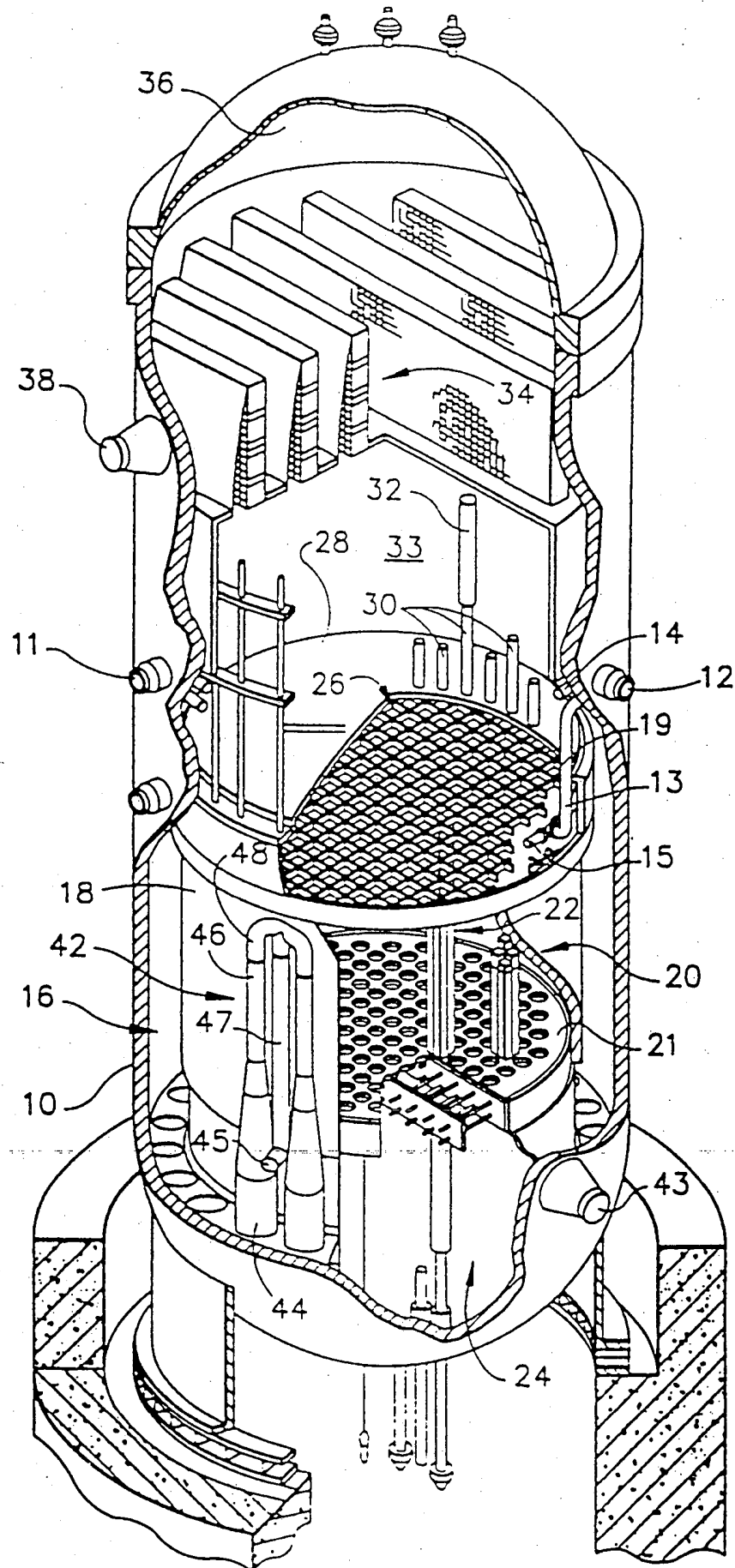
17. Způsob podle nároku 16, **vyznačující se tím**, že uvedený kritický potenciál je -230 mV (SHE).

18. Způsob snižování koroze slitinových součástí v jaderném reaktoru chlazeném vodou nebo v připojených součástech, zahrnující přidávání do reaktorové vody zinku a sloučeniny uvolňující kation vzácného kovu, která uvolňuje kationty vzácného kovu do vody za tepelných podmínek reaktoru v provozu.

19. Způsob podle nároku 18, **vyznačující se tím**, že se uvedený zinek přidává před uvedenou sloučeninou uvolňující kation vzácného kovu.

20. Způsob podle nároku 18, **vyznačující se tím**, že se uvedený zinek přidává následně po uvedené sloučenině uvolňující kation vzácného kovu.

1/2



OBR. 2

