

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. November 2002 (21.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/093586 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G21C 19/00** (DE). **RÜHLE, Wilfried** [DE/DE]; Burenstrasse 6, 69214 Eppelheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05274
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Mai 2002 (14.05.2002) (74) **Anwalt: MÖRTEL & HÖFNER**; Blumenstrasse 1, 90402 Nürnberg (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) **Bestimmungsstaaten (national)**: JP, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: 101 23 690.5 15. Mai 2001 (15.05.2001) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAMATOME ANP GMBH** [DE/DE]; Freyeslebenstrasse 1, 91058 Erlangen (DE). **ENBW KRAFTWERKE AG** [DE/DE]; Kernkraftwerk Philippsburg, Rheinschanzinsel, 76661 Philippsburg (DE).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): STELLWAG, Bernhard** [DE/DE]; Kühgassfelderweg 1, 90482 Nürnberg

(54) **Title:** METHOD FOR PROTECTING THE COMPONENTS OF A PRIMARY SYSTEM OF A BOILING WATER REACTOR, ESPECIALLY AGAINST STRESS CRACKING CORROSION

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM SCHUTZ DER BAUTEILE DES PRIMÄRSYSTEMS EINES SIEDEWASSERREAKTORS INSBESONDERE VOR SPANNUNGSRISSKORROSION

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for protecting the components of the primary system of a boiling water reactor, especially against stress cracking corrosion, wherein a reducing agent is fed into the primary coolant in order to reduce the number of substances having an oxidising effect or in order to modify the electrochemical potential of the component surfaces covered with an oxide layer to negative values. According to the invention, an alcohol which can be oxidised in the conditions of a reactor is fed as a reducing agent, preferably in a liquid form, into the primary coolant, whereby said component surfaces are provided with a blank coating or a single intrinsic oxide coating.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schutz der Bauteile des Primärsystems eines Siedewasserreaktors insbesondere vor Spannungsrisskorrosion, bei dem in das Primärkühlmittel ein Reduktionsmittel eingespeist wird, um die Konzentration oxidierend wirkender Substanzen zu verringern bzw. um das elektrochemische Potential der mit einer Oxidschicht überzogenen Bauteiloberflächen zu negativen Werten hin zu verschieben. Erfindungsgemäss ist vorgesehen, dass als Reduktionsmittel ein unter den Bedingungen eines Reaktors oxidierbarer alkohol vorzugsweise in flüssiger Form in das Primärkühlmittel eingespeist wird, wobei die Bauteiloberflächen blank oder nur von einer Eigenoxidschicht überzogen sind.



WO 02/093586 A2

Beschreibung

Verfahren zum Schutz der Bauteile des Primärsystems eines Siedewasserreaktors insbesondere vor Spannungsrisskorrosion

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Schutz der Bauteile des Primärsystems eines Siedewasserreaktors insbesondere vor Spannungskorrosion. In einem Siedewasserreaktor wird das Kühlmittel, das mit dem Reaktorkern in Kontakt kommt, Primärkühlmittel, und die dem Primärkühlmittel ausgesetzten Bauteile und Leitungen werden Primärsystem genannt. Das Primärsystem eines Siedewasserreaktors beinhaltet neben dem Reaktor-
10 druckgefäß Leitungssysteme sowie diverse Einbauten und Pumpen. Die Bauteile bestehen in aller Regel aus rostfreiem Stahl, beispielsweise aus einem CrNi-Stahl oder aus einer Ni-Basislegierung wie Inconel 600. Im Siedewasserreaktor entstehen durch Radiolyse des Primärkühlmittels unter anderen die Reaktionsprodukte Wasserstoffperoxyd, Sauerstoff und Wasserstoff. Die sich durch den Überschuss von Oxidationsmitteln
15 ergebenden oxidierenden Bedingungen fördern die Korrosion, insbesondere die Spannungsrisskorrosion der Bauteile. Um hier Abhilfe zu schaffen, ist es bekannt, dem Primärkühlmittel Wasserstoff beizumengen. Dieser bindet im Primärkühlmittel enthaltene Oxidationsmittel und verschiebt das elektrochemische Potential der Bauteiloberflächen zu negativen Werten
20 hin. Nachteilig bei dem herkömmlichen Verfahren ist, dass relativ große Mengen an Wasserstoff benötigt werden, um einen ausreichenden Korrosionsschutz zu gewährleisten. Der hohe, mit entsprechenden Kosten verbundene Wasserstoffbedarf geht nicht zuletzt auf die Tatsache zurück, dass die elektrochemische Oxidation des Wasserstoffs auf den mit einer Oxidschicht bedeckten Bauteiloberflächen einer hohen Reaktionshemmung unterliegt, was durch erhöhte Wasserstoffkonzentrationen ausgeglichen werden muss. Nachteilig ist weiterhin der
30 apparative Aufwand für die Dosierung des gasförmigen Wasserstoffs.

35

Aus EP 0736878 ist ein Verfahren bekannt, bei dem die Oxidschicht der Bauteiloberflächen im Primärsystem mit Edelmetall dotiert wird, was den Einsatz geringerer Wasserstoffmengen ermöglicht. In DE 100 30 726 A1 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem die Mengen an Wasserstoff und Edelmetall dadurch verringert werden sollen, dass die Bauteiloberflächen mit einem eine fotokatalytisch wirkende Substanz aufweisenden Film beschichtet werden. Die fotokatalytisch wirkenden Substanzen - bevorzugt werden TiO_2 und ZrO_2 eingesetzt - sind n-Halbleiter, die durch die im Reaktor vorhandene Cherenkov-Strahlung angeregt werden, wobei sie das Korrosionspotential der Bauteiloberflächen zu negativen Werten hin verschieben.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein alternatives Verfahren zum Schutz der Bauteile des Primärsystems eines Siedewasserreaktors vorzuschlagen, das bei geringem Material- und Zeitaufwand einen effizienten Korrosionsschutz gewährleistet.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Danach wird anstelle von Wasserstoff ein unter den im Reaktorsystem vorhandenen Bedingungen oxidierbarer Alkohol vorzugsweise in flüssiger Form in das Primärkühlmittel eingespeist, wobei die Bauteiloberflächen blank oder nur von einer Eigenoxidschicht überzogen sind. Unter einer Eigenoxidschicht ist dabei eine Oxidschicht zu verstehen, die sich durch Korrosion des Bauteilmaterials gegebenenfalls unter Einlagerung von Fremdmetallen oder Fremdmetalloxiden während des Reaktorbetriebes oder während einer oxidierenden Vorbehandlung bildet. Es hat sich gezeigt, dass die Zudosierung eines Alkohols der genannten Art als alleinige Maßnahme ausreicht, das Korrosionspotential der Bauteiloberflächen auf unterhalb von -230mV liegende Werte abzusenken, wobei auf aufwändige Beschichtungen insbesondere mit fotokatalytisch wirksamen Substanzen verzichtet werden kann. Der Vorteil eines Alkohols gegenüber Wasserstoff als Reduktionsmittel liegt zum einen darin, dass er in flüssiger Form bzw. als Lösung zudosiert werden kann. Eine Flüssigkeit lässt sich in

apparatetechnischer Hinsicht leichter in das Primärkühlmittel einspeisen als ein gasförmiger Stoff. Des weiteren bieten die genannten Verbindungen Vorteile bei der Handhabung und Lagerung. Schließlich sind sie billiger als Wasserstoff, 5 wodurch ebenfalls die Anlagebetriebskosten gesenkt werden können. Bei einer bevorzugten Verfahrensvariante sind die Bauteiloberflächen mit Edelmetall, beispielsweise mit Pt, dotiert, wodurch eine geringere Konzentration an Alkohol im Primärkühlmittel erforderlich ist. Vorzugsweise wird eine 10 Konzentration des Alkohols eingehalten, die zwischen 0,1 und 300 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ im Primärkühlmittel liegt. Zweckmäßigerweise wird der Alkohol in das Kondensat- bzw. Speisewassersystem eingespeist. Die zudosierte Menge ist dabei so bemessen, dass sich die genannte Konzentration in dem Fallraum des Siedewasserre- 15 aktors einstellt. Der Fallraum ist jener Bereich im Reaktor-druckbehälter, der sich von den Mündungsöffnungen der Einspeisungsrohre nach unten erstreckt. Bevorzugt werden Methanol, Ethanol und Propanol eingesetzt. Gut geeignet sind aber auch Ameisensäure, Formaldehyd und Acetaldehyd.

20

Die Erfindung wird nun anhand der beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Längsschnittdarstellung eines 25 Siedewasserreaktors,
Fig. 2 ein Diagramm, das die Potentiale von CrNi-Stahl und Pt bei Anwesenheit von CH_3OH bzw. Wasserstoff als Reduktionsmittel wiedergibt.
- 30 Fig. 1 zeigt schematisch und stark vereinfacht einen Siedewasserreaktor, in dessen Druckbehälter 1 sich Brennelemente 2 befinden. Als Schutz gegen Korrosion und insbesondere gegen Spannungsrisskorrosion (IGSCC) wird ein Alkohol der vorbezeichneten Art, vorzugsweise Methanol in die Speiseleitung 3 35 injiziert, welche sich innerhalb des Druckbehälters in Form einer ringförmigen Verteilerleitung fortsetzt. Der Reaktor befindet sich in einem Betriebszustand, bei dem die Bauteile

des Reaktors, also z.B. der Druckbehälter 1 und die Kerngitter (nicht dargestellt), die üblicherweise aus CrNi-Stahl oder einer Ni-Basislegierung bestehen, blank oder nur mit einer Eigenoxidschicht überzogen sind. Der erstgenannte Fall tritt z.B. auf, wenn im Zuge einer Revision eine Oxidschicht von den Bauteiloberflächen entfernt wurde. Die in die Speiseleitung 3 injizierte Menge ist so bemessen, dass sich in dem sich an sie nach unten anschließenden Fallraum 4 eine Konzentration von 0,1 bis 300 $\mu\text{mol/kg}$ Alkohol, insbesondere von Methanol einstellt. Die optimale Konzentration an Alkohol hängt von unterschiedlichen Faktoren wie Bauteilmaterial, Vorhandensein einer Edelmetalldotierung etc. ab und ist daher für den jeweiligen Reaktor individuell zu bestimmen.

Zur Überprüfung der grundsätzlichen Wirksamkeit des vorgeschlagenen Verfahrens wurden Versuche mit Pt- und CrNi-Stahl-Elektroden durchgeführt. Die Elektroden aus CrNi-Stahl wurden 500 Std. bei 280 °C und einer den Einsatzbedingungen im Reaktor entsprechenden Wasserchemie voroxidiert. Die derart vorbehandelten CrNi-Stahl- bzw. die Pt-Elektroden wurden in einem von 280 °C heißem Wasser durchströmten Autoclaven angeordnet. Die Chemie des umgewälzten Wassers wurde entsprechend den Verhältnissen in einem Siedewasserreaktor eingestellt. Der Sauerstoffgehalt wurde zwischen 0,2 und 2 ppm gehalten. Als Reduktionsmittel wurde Methanol und zum Vergleich Wasserstoff zudosiert. Die Potentialwerte der Elektroden wurden als Funktion des Methanol- bzw. Wasserstoffgehaltes ermittelt und sind in dem Diagramm gem. Fig.2 über dem Molverhältnis Methanol/Sauerstoff bzw. Wasserstoff/Sauerstoff aufgetragen. In Fig. 2 bedeutet die Angabe „CrNi“ CrNi-Stahl. Es ist erkennbar, dass eine Methanoldosierung eine mit einer Wasserstoffdosierung vergleichbare Schutzwirkung ausübt. In beiden Fällen wird das Pt-Potential unter das Schutzpotential von -230 mV abgesenkt. Bei der undotierten CrNi-Stahl-Elektrode sind bei Methanol und Wasserstoff ebenfalls vergleichbare elektrochemische Aktivitäten beobachtbar. Um hier allerdings eine Absenkung unter das Schutzpotential zu

erreichen, müssen wesentlich größere Molverhältnisse eingestellt werden. Es muss also mit geringerem Sauerstoffgehalt bzw. mit einem Überschuss an Reduktionsmittel gearbeitet werden. Für einen Sauerstoffgehalt von kleiner 10 ppb und
5 einem Methanolgehalt von 2 ppm (= 62,5 $\mu\text{mol/kg}$) wurde ein Potential von -500 mV gemessen.

Wasserstoff und Methanol oder andere Alkohole wie insbesondere Ethanol oder Propanol haben zwar mit Wasserstoff ver-
10 gleichbare elektrochemische Aktivitäten. Ihre Reaktivität gegenüber bei der Radiolyse von Wasser gebildeten und stark oxidierend wirkenden OH-Radikalen ist aber größer. Ein weiterer Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens ergibt sich aus der wesentlich geringeren Flüchtigkeit der in Rede
15 stehenden Alkohole. Während ein Großteil des zudosierten Wasserstoffs in die Dampfphase übertritt, mit dieser ausge- tragen und als nichtkondensierbares Gas in der Abgasanlage des Reaktors unter Zugabe stöchiometrischer Sauerstoffmengen katalytisch oxidiert werden muss, ist bei Alkoholen der in
20 die Dampfphase übertretende Anteil geringer. Außerdem ist der mit der Dampfphase ausgetragene Alkoholanteil praktisch vollständig kondensier- und damit in den Reaktor zurückführ- bar. Der Aufwand an Chemikalien, Vorrichtungen und steue- rungstechnischen Maßnahmen ist somit gegenüber herkömmlichen
25 Verfahren verringert.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Schutz der Bauteile des Primärsystems eines Siedewasserreaktors insbesondere vor Spannungsrisskorrosion, bei dem in das Primärkühlmittel ein unter den Bedingungen des Primärsystems oxidierbarer Alkohol eingespeist wird, wobei die Bauteiloberflächen noch blank oder nur von einer Eigenoxidschicht überzogen sind.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Konzentration des Alkohols im Primärkühlmittel auf Werte von 0,1 bis 300 $\mu\text{mol/kg}$ eingestellt wird.
10
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Alkohol in das Kondensat- bzw. Speisewassersystem eingespeist und mit dem Speisewasser in das Primärsystem gefördert wird.
15
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe Methanol, Ethanol und Propanol.
25

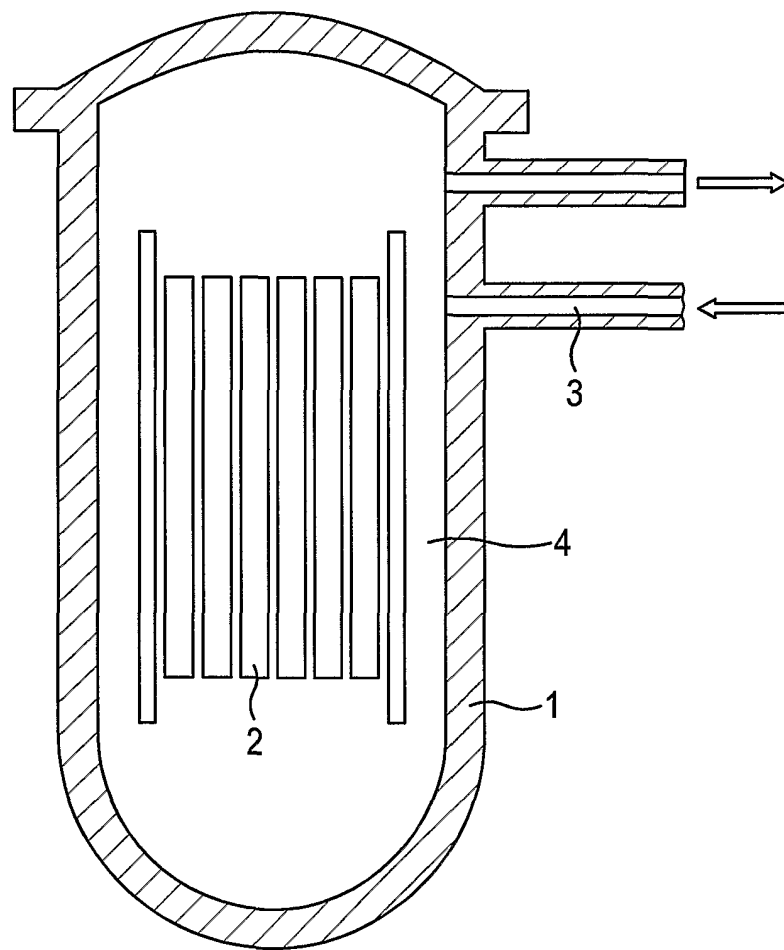


Fig. 1

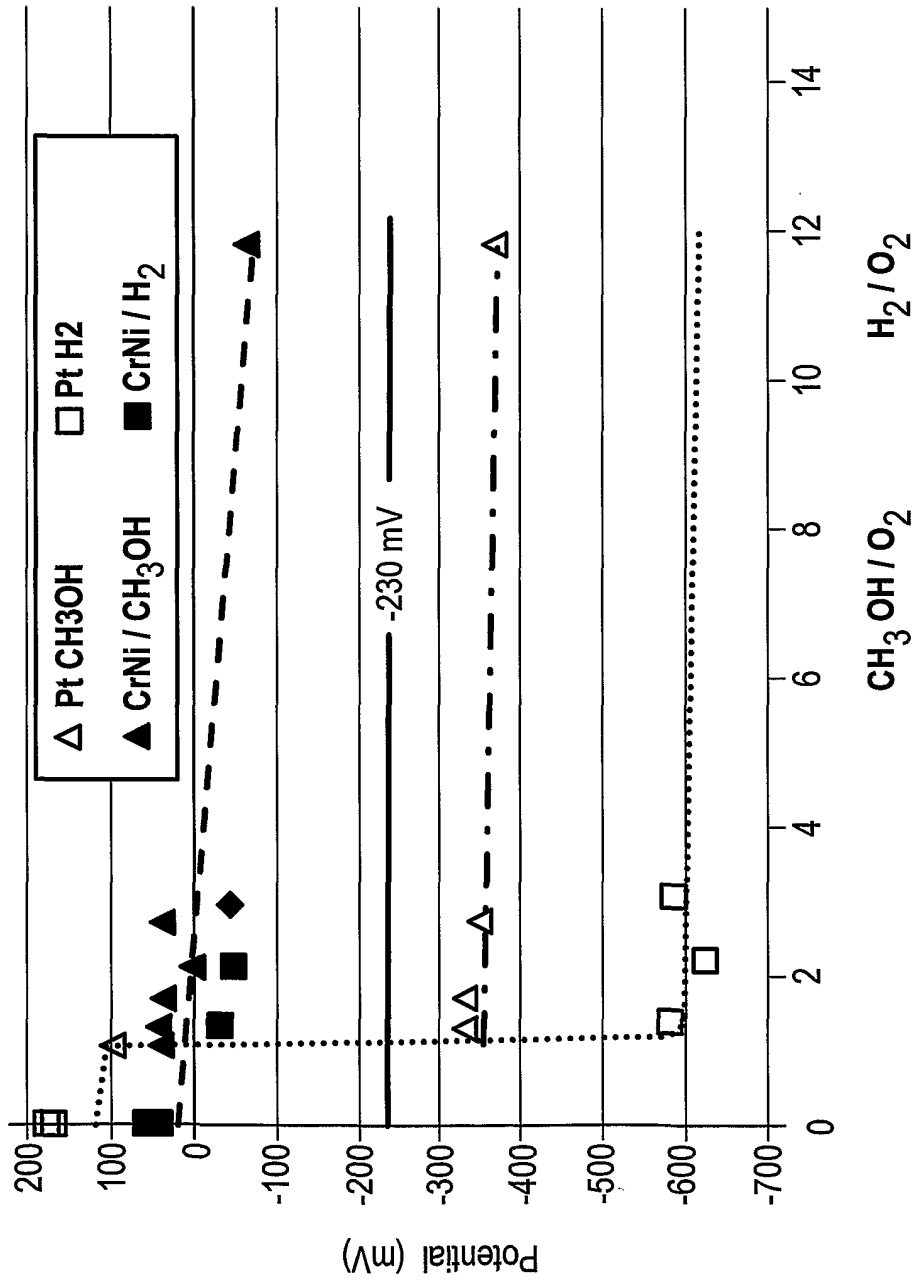


Fig. 2