



GRUPO - II

**XX SNPTEE
SEMINÁRIO NACIONAL
DE PRODUÇÃO E
TRANSMISSÃO DE
ENERGIA ELÉTRICA**

GPT II
22 a 25 Novembro de 2009
Recife - PE

GRUPO DE ESTUDO DE PRODUÇÃO TÉRMICA E FONTES NÃO CONVENCIONAIS – GPT

ADIÇÃO DE ZINCO NO SISTEMA PRIMÁRIO VISANDO A PRESERVAÇÃO DOS GERADORES DE VAPOR DA USINA NUCLEAR DE ANGRA 1.

**NELRI FERREIRA LEITE (*)
ELETRONUCLEAR**

**MILTON RUEBENICHT
ELETRONUCLEAR**

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo mostrar a modificação de projeto desenvolvida e implementada no sistema primário de Angra 1 com finalidade de conferir uma melhor proteção aos tubos dos geradores de vapor desta Usina quanto a mitigação da ocorrência da corrosão sob tensão fraturante no lado do Primário (PWSCC) e também reduzir a taxa de dose proveniente de emissões do cobalto Co 58 e Co 60 impregnados nas superfícies das tubulações e componentes do circuito primário.

Será mostrado o mecanismo pelo qual a adição de zinco empobrecido atua para conferir os efeitos benéficos que possibilitaram dar uma sobrevida aos geradores de vapor de Angra 1, a elaboração e especificação do projeto, os componentes mecânicos utilizados para prover a dosagem diretamente na tubulação do circuito primário, os custos relativos à modificação de projeto e ao consumo médio de zinco, bem como os efeitos benéficos deste sistema com relação a redução das taxas de dose mensuradas durante as paradas para troca de combustível da Usina de Angra 1.

PALAVRAS-CHAVE

Sistema de Adição de Zinco, Zinco Empobrecido, PWSCC, Taxa de Dose

1.0 - INTRODUÇÃO

A indústria de geração de energia elétrica a partir da energia nuclear tem entre suas características marcantes a busca de melhorias de materiais e métodos para reduzir as já diminutas margens de exposição da população em geral e do pessoal de operação e manutenção aos efeitos da radioatividade.

Esta preocupação reflete-se inclusive na criação de um neologismo, o termo ALARA, empregado mundial. Ele deriva das palavras "As low as reasonably achievable" (em tradução livre, "tão pequeno quanto possa ser conseguido por meios razoáveis") e expressa exatamente o fato de que a geração de energia elétrica de origem nuclear é subordinada à minimização da exposição à radioatividade.

A injeção de zinco no circuito primário de usinas nucleares pode, então, ser definida essencialmente como mais um recurso ALARA que vem sendo adotado por usinas nucleares no mundo inteiro. Em baixas concentrações (cerca de 5 ppb de Zn), ocorre uma redução significativa nos campos de radiação, e, em concentrações mais elevadas (cerca de 20 ppb), uma redução sensível em processos de corrosão seletiva (PWSCC, do inglês Primary Water Stress Corrosion Cracking) da liga Inconel 600, que é utilizado em algumas áreas do circuito primário, inclusive em tubos de geradores de vapor (como é o caso dos antigos geradores de vapor utilizados em Angra 1).

Com base em estimativas e projeções feitas pelo EPRI em outubro de 2006 (1), existem atualmente 43 usinas do tipo reator à água pressurizada (usinas PWR – Pressurized Water Reactor) que já utilizam esta técnica, incluindo-se aí Angra 1 e Angra 2.

Angra 2 foi a primeira usina nuclear no mundo que utilizou este recurso desde o início da operação, mais precisamente, desde 16 de julho de 2000, dois dias após a primeira criticalidade do reator. Em Angra 2, busca-se simplesmente reduzir campos de radiação, empregando-se baixas concentrações (5 ppb em Zn). Detalhes a respeito podem ser obtidos na referência (2).

Já em Angra 1, a injeção foi iniciada no início do Ciclo 12, em 05/11/2003, com a dupla finalidade de reduzir campos de radiação e reduzir a formação e propagação de trincas de PWSCC nas tubulações dos geradores de vapor, fabricadas com Inconel 600. Neste caso, a concentração alvo é de 20 ppb de Zn.

2.0 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS E PRÁTICOS

No circuito primário de usinas nucleares encontramos diversos metais em forma iônica, principalmente Cr+3, Ni+2, Fe+2, Co+2, Fe+3, provenientes das ligas metálicas utilizadas na fabricação de componentes do primário, e, em caso de injeção de zinco, Zn+2. Estes metais distribuem-se entre a solução e as duas camadas de óxido que se formam sobre as superfícies metálicas, ocorrendo trocas constantes entre os íons em solução e os íons incorporados nas estruturas cristalinas das camadas de óxido.

Os equilíbrios que se estabelecem dependem da temperatura, pressão, velocidade de fluxo, concentração dos metais na solução e da energia de ligação dos íons metálicos nos óxidos.

Dos metais acima citados, o Zn é o que forma óxidos mais estáveis nas condições operacionais do circuito primário. Um primeiro efeito da adição de Zn é a redução nas taxas de corrosão uniforme, bem ilustrada pela figura 1, que registra dados de corrosão uniforme de materiais utilizados no circuito primário (3).

Chamamos a atenção para a notável redução nas taxas de corrosão observada no material Stellite, que é uma liga utilizada como revestimento, constituída em cerca de 60 % de Co, que por ativação neutrônica produz o Co-60, que é um dos principais contribuintes para os campos de radiação.

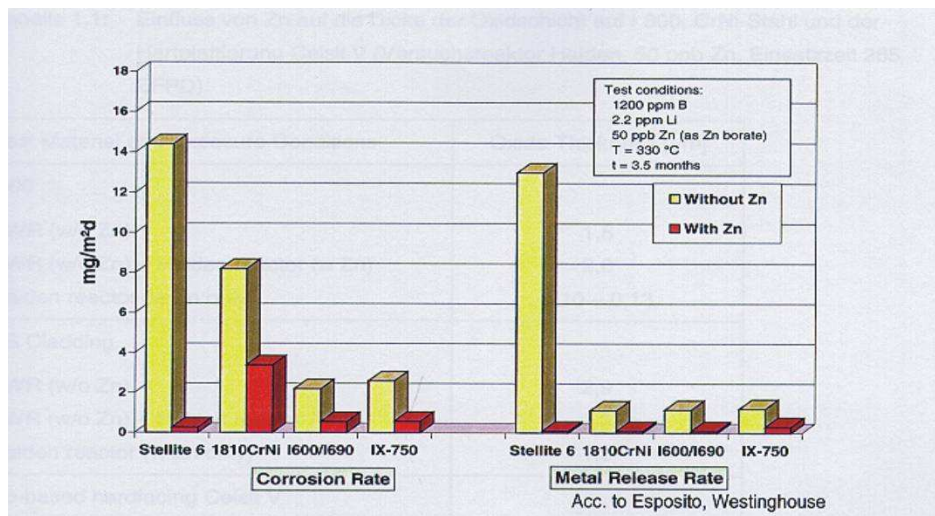
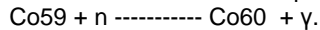
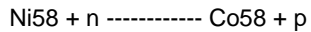


Figura 1 – Redução nas taxas de corrosão em diversos materiais utilizados no circuito primário de usinas PWR

Uma maior estabilidade dos óxidos formados em presença de Zn implica não só na redução de taxas de corrosão uniforme, mas também na redução de formas seletivas de corrosão. Estudos conduzidos pela EPRI provaram que concentrações entre 15 a 40 ppb de Zn no primário propiciam uma redução significativa na formação e na propagação de trincas que surgem em superfícies da liga INCONEL 600 (utilizada em tubos de geradores de vapor) como resultado de um processo de corrosão seletiva conhecido pela sigla PWSCC (Primary Water Stress Corrosion Cracking) (4). Em usinas com reatores à água pressurizada, os geradores de vapor constituem uma barreira física entre os circuitos primário, e a inibição deste processo de corrosão seletiva através da injeção de Zn constitui-se então em uma contribuição importante para a minimização de riscos de passagem de líquido do primário para o secundário e prolongamento de vida útil em usinas cujos geradores de vapor contêm tubos feitos deste tipo de liga (era o caso dos geradores de vapor originais utilizados em Angra 1).

Finalmente, o fato de o Zn formar óxidos mais estáveis, implica em que o Zn tenderá a ocupar preferencialmente sítios do retículo cristalino dos óxidos. Considerando que esta preferência é particularmente forte em comparação com os átomos de cobalto, a presença de Zn no primário fará com que os óxidos formados incorporarão preferencialmente átomos de zinco – na maior parte isótopos não radioativos – evitando a incorporação de isótopos radioativos – especialmente Co-58 e Co-60 - e contribuindo, desta forma, para a minimização de campos de radiação nas paredes de tubulações e equipamentos, que são os grandes responsáveis pelas doses ocupacionais, mormente durante as paradas para manutenção e troca de elementos combustíveis.

Os dois isótopos radioativos do Co acima citado respondem, em Angra 1, por mais de 90 % das doses ocupacionais. Ambos são formados por ativação neutrônica no núcleo do reator, de acordo com as equações:



O Ni-58 está presente em ligas de níquel em contato com o circuito primário. Sua proporção isotópica é de 68,1 %, e a principal liga de níquel é a utilizada nos tubos dos geradores de vapor, que representam cerca de 65 % da área de material em contato com o circuito primário. As proporções de Ni variam com o tipo de liga, conforme mostrado abaixo:

INCOLLOY 800 (A2)	32-35 %
INCONEL 690 (A1 – NOVOS GVs)	58 %
INCONEL 600 (A1 – GVs ANTIGOS)	72 %

Já o Co-59 é encontrado na liga conhecida por Stellite, um material que é utilizado para revestimento de superfícies internas (incluindo o núcleo do reator) sujeitas a altas taxas de desgaste mecânico. A sua proporção varia com o tipo de reator, mas representa menos do que 1 % da área de material exposta ao meio circulante no circuito primário. Apesar disso, sua contribuição é significativa, entre outros motivos pelo fato de uma parte da Stellite encontra-se no próprio núcleo do reator, estando portanto sujeita ao contínuo bombardeio neutrônico. A proporção de cobalto nesta liga é de cerca de 60 %, sendo que todo o cobalto natural é constituído de Co-59.

Neste momento é importante lembrar que o zinco natural apresenta 48,6 % do isótopo Zn64 . Este isótopo produz, por ativação do núcleo, o isótopo radioativo Zn65, que por suas características radiológicas, também pode contribuir significativamente para a formação de campos de radiação. Por este motivo, decidiu-se utilizar em Angra 1 (e também em Angra 2) zinco empobrecido ao invés de zinco natural, ou seja, zinco no qual a proporção isotópica do Zn64 é reduzida para valores inferiores a 1 %.

Radiologicamente, então, a grande vantagem da injeção de zinco (especialmente se for usado zinco empobrecido no isótopo Zn64) é a redução nas taxas de dose. Com exceção de A2, todas as usinas com reatores à água pressurizada que utilizam esta técnica já se encontravam em operação há vários ciclos, podendo-se então mensurar as reduções conseguidas na taxa de dose, tendo sido constatadas valores tão altos quanto 60 %.

Em resumo, os benefícios primários da injeção de zinco no circuito primário de usinas nucleares são:

- Redução nas taxas de corrosão
- Redução na formação de propagação de trincas de PWSCC (Primary Water Stress Corrosion Cracking)
- Redução nas taxas de dose.

Angra 1 é uma usina do tipo reator à água pressurizada construída pela Westinghouse que se encontra em operação desde 1982. Nos dois geradores de vapor originais foram utilizados tubos fabricados com o material Inconel 600. Como em várias outras usinas que utilizaram este material, os geradores de vapor sofreram degradação precoce, tornando necessário sua troca. No momento em que estamos redigindo este trabalho, a usina já completou o 16º ciclo operacional e a troca dos dois GVs encontra-se em andamento.

Nos novos equipamentos, abandonou-se o Inconel 600 e passou-se a utilizar Inconel 690. Entre outras, este material apresenta as seguintes vantagens:

- menor suscetibilidade ao fenômeno de PWSCC
- um teor significativamente mais baixo de Ni

Este último aspecto implica que, nos novos geradores de vapor, em cerca de 65 % da área de equipamentos em contato com o circuito primário teremos 14 % a menos Ni, ou seja, uma redução significativa na fonte de Ni58, que, por reação (n,p), produz o Co58. Por si só, esta troca contribuirá então para reduzir os campos de radiação.

Seguindo o exemplo de outras usinas que se encontravam na mesma situação, ou seja, na eminência de trocar os geradores de vapor, como as usinas americanas de Diablo Canyon, unidades 1 e 2, a injeção de zinco em Angra tinha dois objetivos principais:

- Redução nos campos de radiação
- Combate ao fenômeno de PWSCC

Este último aspecto é importante se levarmos em conta que, quando se iniciou a injeção de zinco, apesar de já programada a troca dos geradores de vapor, a fabricação dos novos ainda não havia iniciado. A mitigação do fenômeno de PWSCC – um dos fenômenos que contribuem em ligas de Inconel 600 para a degradação dos geradores de vapor – iria então contribuir para manter os geradores de vapor operacionais.

Do ponto de vista radiológico, a presença de zinco no circuito primário e a continuação da sua dosagem na volta à operação da usina após a troca dos GVs, espera-se que contribua de maneira significativa para a minimização da formação de Co58 oriundo do Ni58 liberado das superfícies ainda não passivadas dos tubos dos novos GVs. Esta expectativa só poderá ser verificada na primeira parada pós-troca, comparando os dados radiológicos obtidos com os dados de outras usinas que realizaram a mesma troca, com e sem dosagem prévia de zinco.

3.0 – SISTEMA DE ADIÇÃO DE ZINCO EM ANGRA 1.

A adição de zinco, na forma de acetato de zinco empobrecido, teve início em Angra 1 no Ciclo 12 de operação da Usina, em novembro de 2003 com implementação do Projeto de um sistema de dosagem com uma instalação de processo relativamente simples e econômica, considerando o benefício que se esperava da mesma.

O sistema de dosagem conforme mostra a figura 2 é composto basicamente de um tanque de 70 litros, uma bomba eletromagnética de diafragma para dosagem de acetato de zinco (vazão de 0 a 1 l/h e contrapressão de 8 bar), três válvulas (1 retenção e 2 isolamento) e trechos de tulação de diâmetro 3/8" localizado na sala do painel de amostragem do primário (SAP).



Figura 2 - Sistema de Adição de Zinco de Angra 1

O custo total desta instalação ficou em torno de R\$ 3.000,00 (três mil reais) com todo material adquirido no mercado nacional já incluindo sobressalentes para 5 anos de operação.

Conforme já mencionamos, utiliza-se não o zinco na sua composição isotópica natural, mas zinco empobrecido no isótopo Zn^{64} . Este material é adquirido sob a forma de óxido, ao custo de cerca de US\$ 10.000,00 o kg de Zn.

O óxido de zinco empobrecido é transformado na usina em solução de acetato de zinco, que é então injetada no circuito primário a uma taxa variável. A concentração alvo é 20 ppb em Zn.

Por ciclo são consumidos cerca de 1,8 kg de Zn, ou seja, o custo envolvido é de cerca de US \$ 18.000,00 por ciclo.

Após a troca dos GVs, a concentração alvo será reduzida para um valor entre 5 e 10 ppb, obtendo-se uma redução proporcional no consumo de zinco e nos custos envolvidos.

4.0 – RESULTADOS.

4.1 - Efeito sobre PWSCC.

Durante as paradas para recarga das usinas, entre outras atividades faz-se a inspeção do estado dos tubos dos geradores de vapor. De acordo com critérios específicos, os tubos mais afetados são tamponados para evitar que a progressão do processo de desgaste possa ocasionar no ciclo operacional subsequente, vazamentos do circuito primário para o secundário.

Os tipos de defeito, o momento do aparecimento e recrudescimento dos mesmos depende, entre outros fatores, da história operacional da usina. Nas usinas americanas de Diablo Canyon 1 e 2, por exemplo, foi constatada uma intensificação substancial no número de tubos afetados por PWSCC nos ciclos 7 e 8. Visando principalmente combater este efeito, em ambas as usinas foi iniciada a injeção de zinco no ciclo 9, com significativo sucesso (referência (4) e comunicação pessoal feita pelo Sr. Robert Exner em julho de 2002).

Já em Angra, até o final do ciclo 11 somente 19 tubos haviam sido tamponados em virtude de degradação por PWSCC. No final do ciclo 12, de uma única vez foram tamponados 15 novos tubos por PWSCC. Com a injeção de zinco, a partir do início do ciclo 13, esta tendência foi revertida, de uma forma tal que até o final do ciclo 15 houve a necessidade de tamponamento de apenas 30 novos tubos, ou seja, uma média de 10 tubos por ciclo.

É claro que a questão “O que teria acontecido na ausência de zinco?” não pode ser respondida. Contudo, à luz da experiência obtida em diversas usinas com o mesmo tipo de problema (2), podemos afirmar que a injeção de zinco representou uma importante contribuição para a manutenção das condições operacionais da usina até o momento previsto para a troca dos GVs.

4.2-Efeito sobre os campos de radiação.

Durante as paradas da Usina são obtidos diversos tipos de dados relacionados com a exposição à radiação do pessoal envolvido nas atividades da parada. Esses diferentes tipos podem ser utilizados na avaliação da injeção de zinco sobre os campos de radiação.

Uma das maneiras mais precisas de verificar este efeito da injeção de zinco é a medição de atividade específica de núclídeos (5) na superfície interna de tubulações do primário, determinando-se a concentração (em Bq/cm²) dos núclídeos contribuintes. A partir destes dados, determinam-se a contribuição porcentual de cada núclídeo nas doses medidas na Usina.

A metodologia necessária foi desenvolvida pelo Programa de Engenharia Nuclear da COPPE, UFRJ, em colaboração com a Eletronuclear. Utilizam-se os seguintes equipamentos: detector portátil tipo HPGe (high purity germanium) com 20 % de eficiência relativa; blindagem em geometria 4 π de 80 mm de espessura ao longo do cristal e pré-amplificador e com 20 mm de espessura no recipiente de nitrogênio líquido; um jogo de colimadores de diferentes diâmetros (variando de 10 a 80 mm); eletrônica associada portátil; computador “notebook” para controle do equipamento e armazenamento de dados; suporte de altura variável para posicionamento do detetor e blindagem durante as medições, e computador tipo “desk-top” de 3,2 GHz para análise dos espectros e cálculo da atividade e dose. Um esquema de arranjo experimental pode ser visto na figura 3 abaixo.

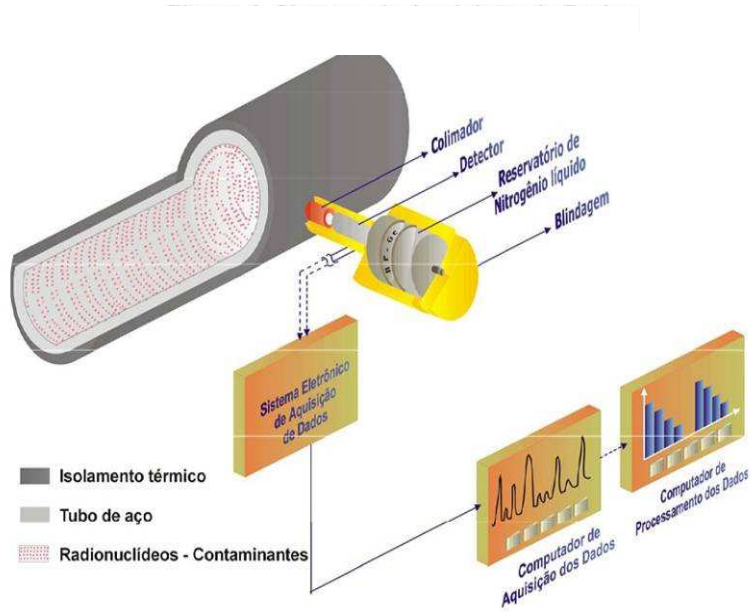


Figura 3 – Sistema de Aquisição de Dados

Já a figura 4 apresenta um espectro típico de aquisição de dados em uma das ramificações, ressaltando o radionuclídeo Co^{60} .

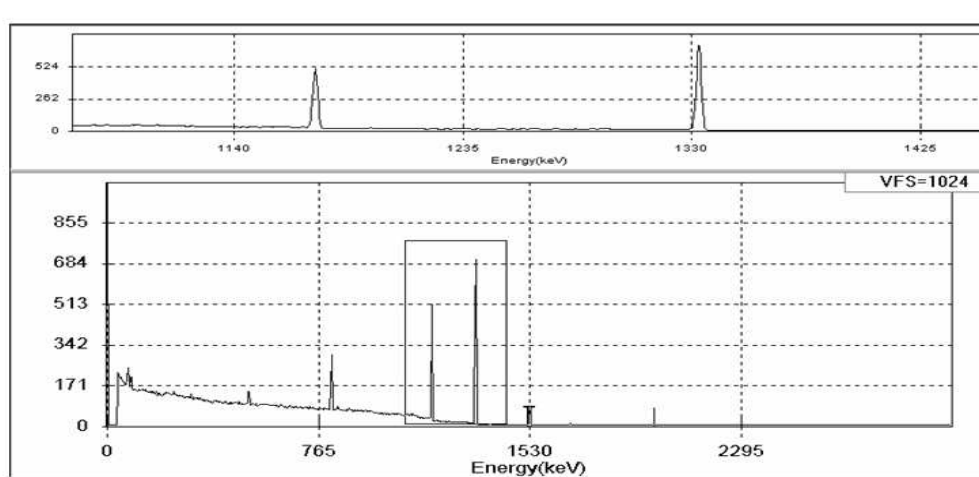


Figura 4 – Espectro típico

Finalmente, a figura 5 mostra a fotografia do arranjo experimental utilizado em um dos pontos de medição.



Figura 5 – Fotografia de uma instalação típica

Em Angra 1 foram realizadas medições nas paradas P12, P13 e P14, ou seja, no final dos ciclos 12, 13 e 14. As duas ramificações do primário foram avaliadas em três regiões: entre o vaso do reator e gerador de vapor (hot leg - perna quente): entre o gerador de vapor e a bomba de refrigerante (cross over – perna de interligação) e entre a bomba do refrigerante e o reator (cold leg – perna fria). Além disso, foram feitas medições diretas nas câmaras primárias dos geradores de vapor. Os pontos de medidas que serão mostrados durante a apresentação, foram obviamente repetidos nas diferentes paradas. Em todas as situações de medida, as tubulações se encontravam cheias do líquido refrigerante, sendo a respectiva atividade fornecida pelo Laboratório de Radioquímica de Angra 1. A atividade do líquido refrigerante foi descontada da atividade final.

Para a determinação da atividade nas paredes da tubulação e câmara primária dos geradores, foi considerada a eficiência de contagem para a geometria de medida envolvida. Outra consideração extremamente importante é que todos os resultados são corrigidos para o dia e hora de parada do reator, o que permite uma comparação mais representativa dos dados. Para cada campanha de medições, a COPPE emitiu relatórios específicos (5) detalhando a metodológica e os resultados obtidos.

O relatório correspondente à Parada P12 mostra os dados do circuito primário antes do início da injeção de zinco. O relatório da parada P13, depois do primeiro ciclo com injeção de zinco e o da parada P14 depois de dois ciclos de injeção de zinco. Não foram realizadas medições na parada P15 nem na P16.

As diferenças verificadas entre os dados obtidos na P12 e na P14 mostram que a injeção de zinco influenciou de maneira extremamente positiva as concentrações de radionuclídeos nas ramificações do circuito primário.

A tabela 1 apresenta as concentrações totais de cada de nuclídeos medidas nos pontos indicados em cada parada e as respectivas reduções percentuais obtidas.

Tabela 1 - Redução na concentração de radionuclídeos entre as paradas P12 e P14.

Gerador	Perna Quente			Perna Fria			Interligação		
	P12 (1)	P14 (1)	Red. (%)	P12 (1)	P14 (1)	Red. (%)	P12 (1)	P14 (1)	Red. (%)
GV1	1,0E6	4,1E5	60	1,3E6	3,5E5	46	1,9E6	8,6E5	53
GV2	1,3E6	6,1E5	54	2,0E6	8,4E5	60	2,8E6	8,8E5	68

(1) Concentração total dos radionuclídeos em Bq/cm²

As medições realizadas pela COPPE evidenciaram também que os principais contribuintes para as doses medidas são os núclídeos de Co^{60} , Co^{58} e Mn^{54} , com cerca de 75 %, 24 % e 1 %, respectivamente. Considerando unicamente estes três núclídeos, a figura 6, que apresenta os valores médios das concentrações destes núclídeos nos três pontos anteriormente citados nas paradas P12 e P14 é mais uma evidência da forte influência exercida pela dosagem de zinco sobre as concentrações de radionuclídeos formadores dos campos de radiação.

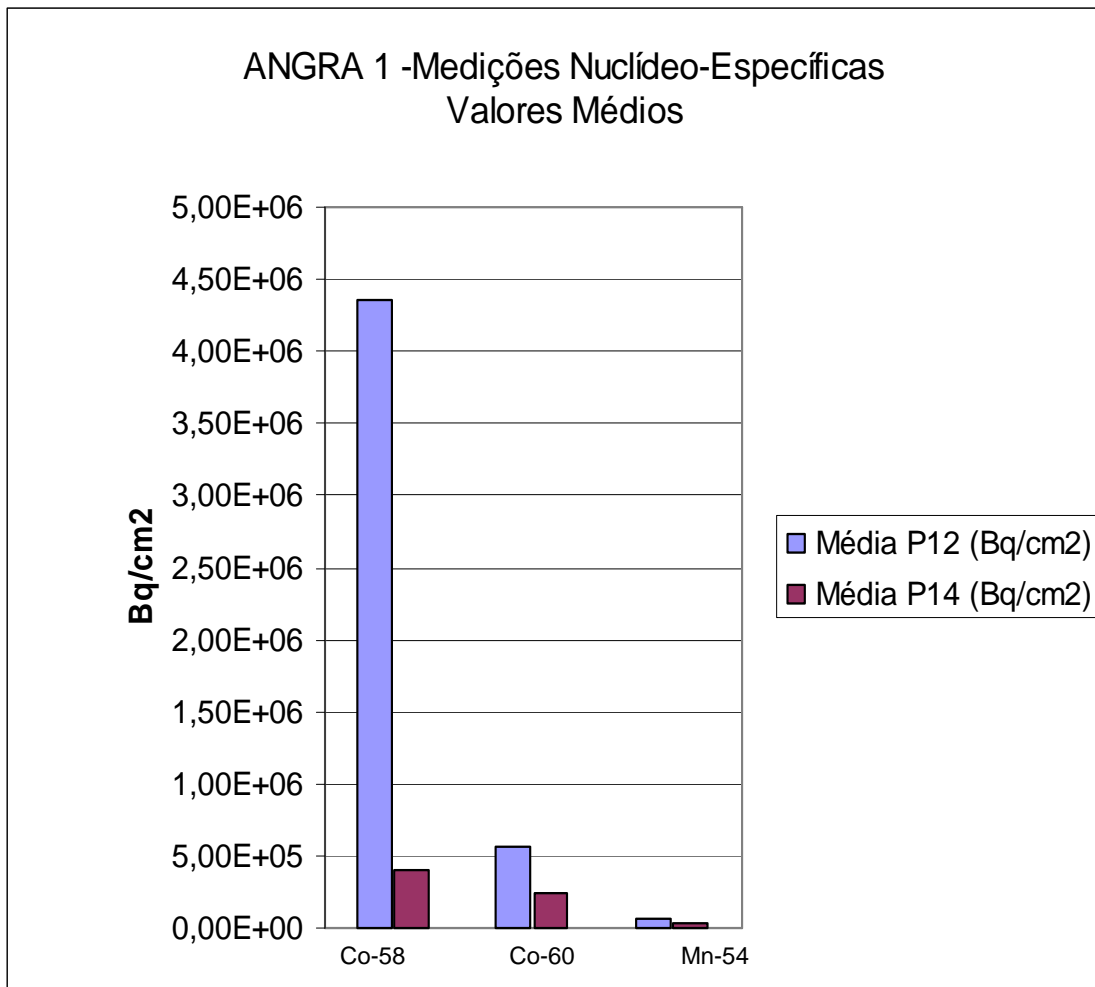


Figura 6 – Redução nas concentrações médias de Co-58, Co-60 e Mn-54.

5.0 – CONCLUSÃO

A injeção de zinco no circuito primário de usinas do tipo PWR é uma técnica de baixo custo que contribui de maneira significativa para a inibição processos de corrosão do tipo PWSCC em ligas de Inconel 600 e para a redução de campos de radiação.

Uma das grandes vantagens desta técnica é o fato de necessitar pouco ou nenhum investimento em modificações de Projeto e equipamentos para sua implementação. Sendo que em Angra 2 utilizou-se equipamentos já instalados e em Angra 1 foram necessárias pequenas modificações.

Conforme demonstrado pelos resultados apresentados neste trabalho, o emprego desta técnica em Angra 1 atingiu plenamente os objetivos preestabelecidos relativo a preservação dos dos Geradores de Vapor até o momento previsto para a troca deste equipamento tanto na redução de taxa de dose e quanto na mitigação de corrosão do tipo PWSCC nos tubos dos GVs.

6.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Relatório EPRI 1013420, "Pressurized Water Reactor Primary Water Zinc Application Guidelines – Final Report, December 2006"
- (2) Operational Experience with Zinc Injection at Angra 2, Bernhard Stellwag, Milton Rübenich, Magno de Oliveria, Maurílio Menezes, Volker Schneider, Ulrich Staudt, 2006 ISOE Int.Symposium, Essen, Germany, 2006
- (3) J.N. Esposito et al, in Proceedings 5th Int. Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Syst. – Water Reactors, 1991.
- (4) Relatório EPRI 1011775, "Evaluation of Plant Data to Determine Effects of Zinc on Primary Water Stress Corrosion Cracking in Pressurized Water Reactors – Final Report, December 2005.
- (5) Medidas de Atividade Específica de Nuclídeos na Superfície Interna de Dutos da Unidade 1 – CNAA, Paradas 12, 13 e 14 – junho 2006.

7.0 - DADOS BIOGRÁFICOS

PWR Operating Experience with Zinc Addition and the Impact on Radiation Fields - 1003389 - November 2003

Materials Reliability Program Effect of Zinc Addition on Mitigation of Primary Water Stress Corrosion Cracking - PWSCC of Alloy 600 - 1003522 - October 2002

Overcoming Solubility Limitations to Zinc Addition in Pressurized Water Reactors - 1003156 - December 2001

Pressurized Water Reactor Fuel Impact Assessment for Injecting Zinc at a High-Duty PWR: Callaway - 1007857 - October 2003

Primary Water Chemistry Guidelines - revision 5 / Volume 1 - 1002884 - October 2003