QUIMICA

CONTROL QUIMICO DE CENTRALES PWR

Ricardo LLOVET BARQUERO

INTRODUCCION

En los primeros tiempos de la energía nuclear, la química captó poco la atención, pudiendo considerarse como un campo de segundo orden.

Sin embargo, a partir de que los problemas relacionados con ella (altos niveles de radiación durante paradas, fallos en combustible, reemplazamiento de generadores de vapor, retubado de condensadores, etc.) se hicieran patentes, la industria ha empezado a mirar hacia este campo con creciente interés y a concederle el protagonismo que merece.

Cada uno de los sistemas de fluidos de un Reactor de Agua a Presión (PWR) presenta una problemática diferente y requiere un control específico de su química.

El principal objetivo de este control es asegurar la inocuidad del agua, evitando así el desarrollo de ambientes agresivos que pudieran dañar la integridad de los materiales y/o la disponibilidad de la planta.

En este artículo se describen los rasgos más característicos de los procesos de control químico de las centrales tipo PWR, limitando la descripción a los sistemas más significativos.

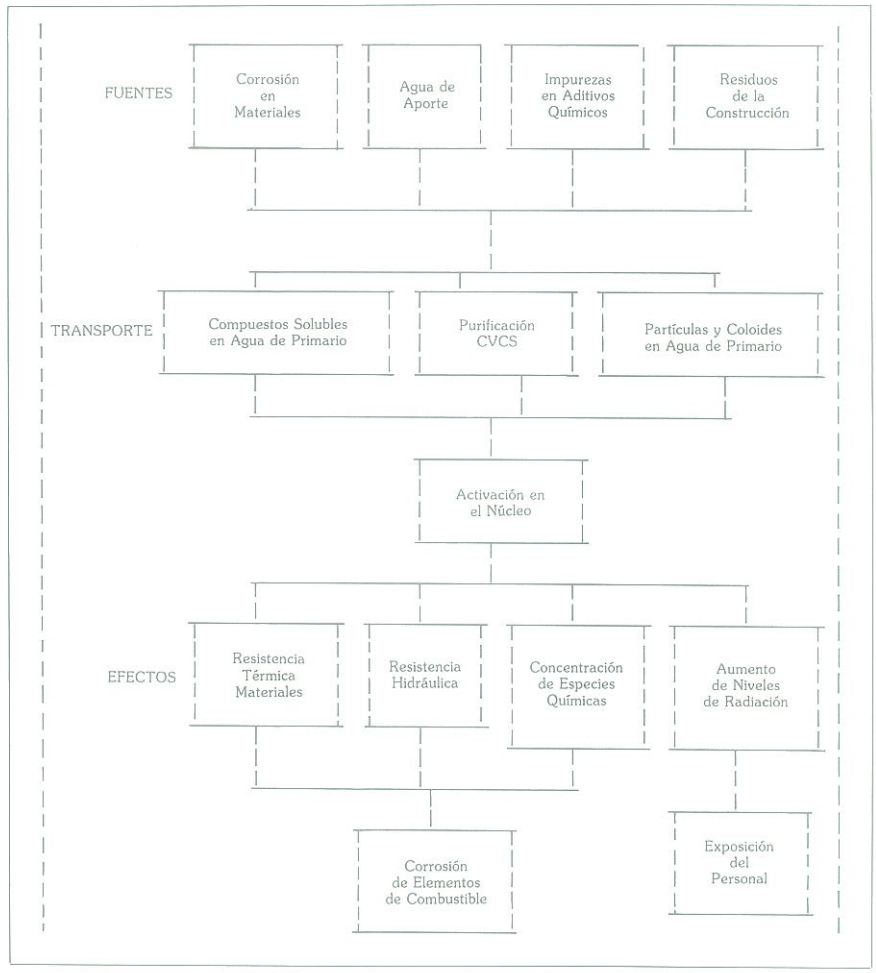
CONTROL QUIMICO DEL SISTEMA PRIMARIO

INTRODUCCION

Los lazos primarios están constituidos por diversos componentes y materiales, siendo los principales:

- *Paredes de primario:* acero inoxidable.
- *Tubos de generadores de vapor:* Inconel 600, Incoloy 690.
- *Elementos de Combustible:* Zircaloy (vaina), Inconel 600 (rejillas).

F I *Evolución del CRUD en Sistema Primario.*



Ricardo LLOVET BARQUERO es Licenciado de grado en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid. Ha desempeñado los cargos de Químico de Laboratorio de Control y Supervisor de Producción en Merck Sharp and Dohme Española. Actualmente, en Westinghouse Nuclear Española, es Ingeniero de Staff, responsable del seguimiento y apoyo a las centrales nucleares PWR españolas en el área química.

Las características de su química provienen de un conjunto de fenómenos de superficie y transporte. Las partículas y especies disueltas derivadas de la corrosión de los materiales, así como las impurezas de los aportes, serán transportados a través del circuito, pudiendo:

- Mantenerse en circulación.
- Ser eliminados a través del sistema de purificación.
- Depositarse en paredes de componentes y tuberías.
- Depositarse sobre las vainas de los elementos de combustible.

Si las impurezas se fijan a las «vainas», muchas de ellas se activarán, constituyendo el llamado CRUD. Si una vez activadas son transportadas de nuevo por el agua del primario, contribuirán al aumento de los niveles de radiación en el sistema. Ver Fig. I.

OBJETIVOS

- Minimizar la corrosión de componentes y materiales del primario.
- Minimizar la corrosión de los elementos de combustible.
- Controlar el transporte y activación de los productos de corrosión.
- Minimizar los niveles de radiación durante operación y parada de planta.

PROBLEMATICA DEL PH Y DEL CRUD

Dado que el control de la reactividad del núcleo se efectúa con soluciones de Acido Bórico, se necesita adicionar un hidróxido para conseguir un pH a 25° C próximo a neutralidad.

Se ha elegido para ello al Hidróxido de Litio −7, por que presenta las siguientes ventajas:

- Existe ya en el sistema primario como producto de reacción neutrónica del Boro −10 (B^{10} (n,α) Li^7).
- Es una base algo más débil que la sosa.
- No produce Tritio.

Con pH (25° C) neutro se asegura una baja velocidad de corrosión. Aunque un pH demasiado alto protegería mejor el acero inoxidable podría atacar al Zircaloy, debido a posibles concentraciones locales de Litio.

Actualmente se está investigando el uso de una química de alto pH, sin que por el momento se puedan presentar resultados concluyentes.

El proceso de activación del CRUD se indica en la Tabla I.

La composición del CRUD es muy compleja, siendo los Ferritos de Níquel su componente químico más característico y el Cobalto 58/60 su principal constituyente en cuanto a radiación se refiere. La variación de la solubilidad de las especies precursoras del CRUD con respecto al pH y la temperatura está indicada en la Fig. II. En ella se puede ver cómo existe un coeficiente positivo de solubilidad a las temperaturas de primario cuando el pH es alto. Es decir, los productos de corrosión son más solubles en las zonas de mayor temperatura, como el núcleo. Esto disminuye su tiempo de residencia en el núcleo y, por tanto, dificulta su activación.

Por el contrario, a pH bajos, el coeficiente de solubilidad es negativo, tendiendo, por tanto, estas especies a precipitar sobre la vaina y activarse.

Hay que variar continuamente la concentración de Litio al objeto de que esté equilibrada con la de Boro para la consecución de un pH que asegure un coeficiente positivo.

En la Fig. III se puede ver el control B/Li recomendado por EPRI y los diferentes suministradores.

PROBLEMATICA DEL OXIGENO

El oxígeno es una especie muy oxidante a altas temperaturas y, por tanto, deberá evitarse su presencia.

Para ello, durante cualquier arranque de la planta, no se deberá subir de 82° C con O_2 superior a 100 ppb. Esto se consigue mediante la adición controlada de Hidrazina.

Posteriormente se proseguirá el calentamiento y se establecerá la inyección de Hidrógeno al tanque de control volumétrico, promoviendo un ambiente reductor que hará disminuir el Oxígeno a niveles no detectables.

Se produce un fenómeno de corrosión superficial en las paredes del circuito con la consiguiente formación de una capa delgada de magnetita protectiva por la presencia de niveles de O_2 inferiores a 100 ppb durante un período prolongado.

OTROS FACTORES QUIMICOS

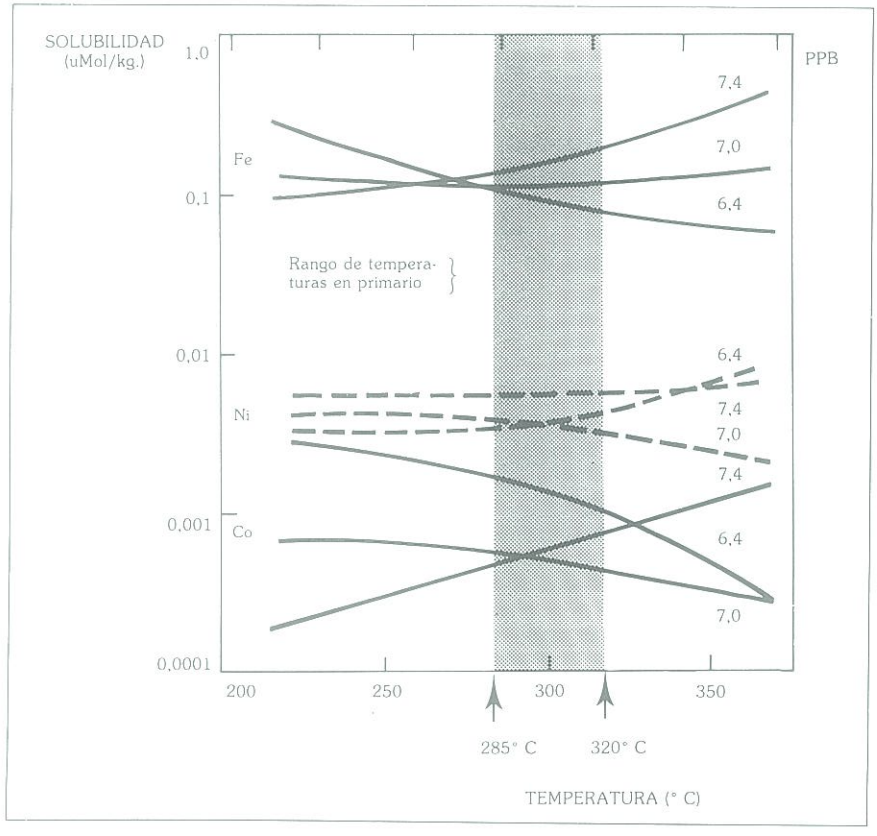
Existen dos tipos principales de impurezas, según sus efectos, en los componentes de primario.

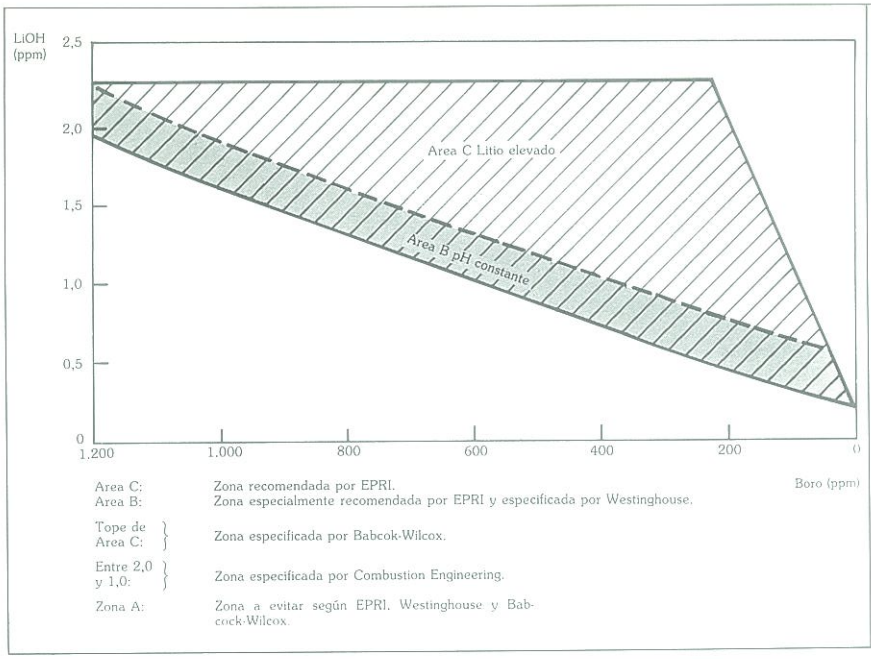
T I

PRINCIPALES PROCESOS DE ACTIVACION NEUTRONICA EN MATERIALES DE PLANTA

Proceso	Vida media del producto	Energía de la emisión en MeV
Proceso por neutrones térmicos		
Cr 50 (n, γ), Cr 51	28 días	0,32
Fe 58 (n, γ), Fe 59	45 días	1,31, 1,1
Co 59 (n, γ), Co 60	5,3 años	1,33, 1,17
Procesos por neutrones rápidos		
Ni 58 (n, p), Co 58	72 días	0,81
Fe 54 (n, p), Mn 54	310 días	0,84

F II *Variación de la solubilidad del CRUD con el pH y la temperatura.*



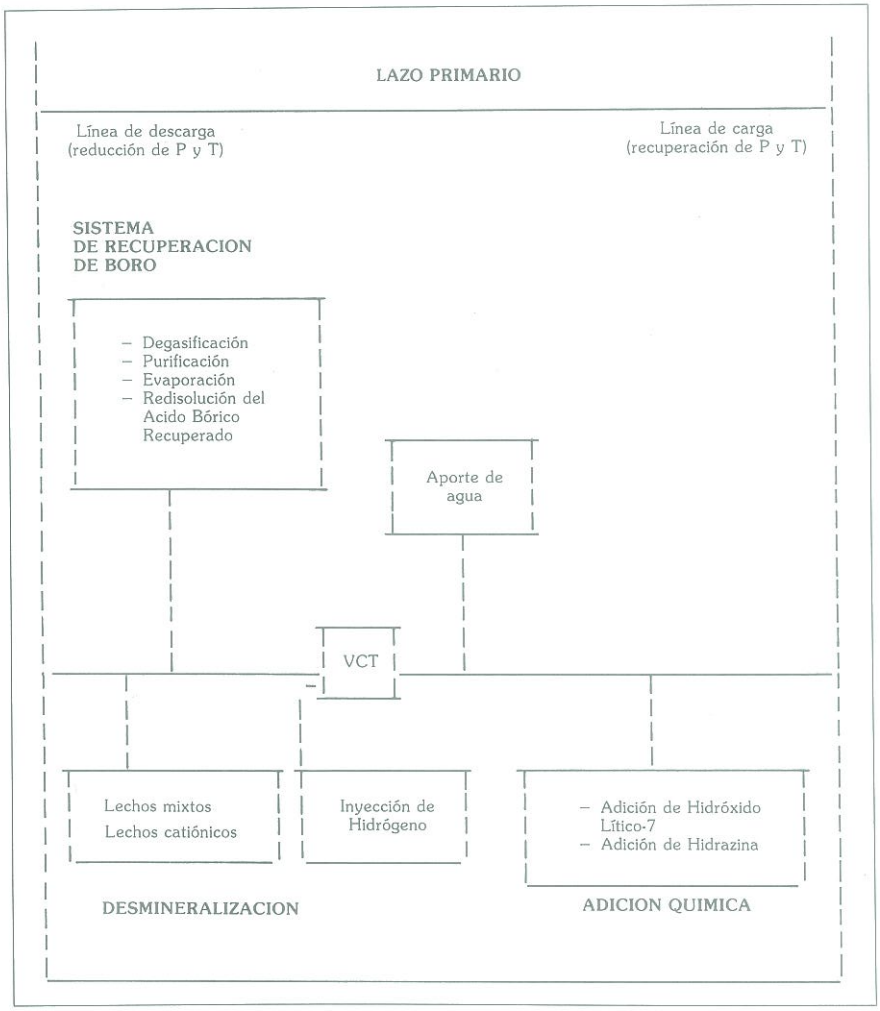


F III *Control coordinado Boro/Litio.*

El primero serán las especies que producen corrosión por sí mismas, como el Cloruro y Fluoruro. El segundo serán las especies formadoras de costras en los elementos de combustible, como Sílice, Calcio, Magnesio, Aluminio.

Todas éstas deberán mantenerse por debajo de los límites de especificación.

F IV *Sistema de control químico y volumétrico.*



PRINCIPALES SISTEMAS ANEXOS

Sistema de Control Químico Volumétrico (CVCS)

Su función es la de control del volumen y la química del sistema primario, tal como se ilustra en la Fig. IV. Sus componentes más interesantes desde el punto de vista químico son:

- Desmineralizadores de lecho mixto en forma Li/B para la eliminación de impurezas químicas y radiactivas.
- Desmineralizador catiónico en forma H+ para la eliminación de Cesio y el control del Litio –7.
- Aportes de Agua y Acido Bórico.
- Aportes químicos (LiOH, Hidrazina).

Sistema de Reciclado de Boro (BRS)

Su función es la recuperación de Acido Bórico para su reutilización. Suele ser el mayor punto de entrada de impurezas al sistema.

QUIMICA DE LA PARADA DE PLANTA CON APERTURA DE PRIMARIO

Con la apertura del sistema primario se podrían producir altos niveles de actividad en las áreas de trabajo (sobre todo Contención y Cajas de Agua de Generadores de Vapor). Por tanto, antes de abrir el reactor, habrá que reducir las concentraciones de gases radiactivos en primario a límites aceptables. Para ello se realiza la operación de Desgasificación. Asimismo, simultáneamente se reducirá la concentración de Hidrógeno para evitar riesgos de explosión.

Al abrirse el reactor, el agua quedará expuesta a la atmósfera y oxidará el CRUD, solubilizándolo parcialmente con el consecuente aumento de dosis en contención. Para evitar este fenómeno se oxidará deliberadamente con peróxido de Hidrógeno, para producir una liberación controlada del CRUD y poder eliminarlo posteriormente a través de los desmineralizadores del CVCS.

En la Fig. V se puede ver la evolución de los distintos parámetros indicados.

INTRODUCCION A LA RADIOQUIMICA

Las reacciones nucleares y de activación en los elementos de combustible y sistema primario producen una gran variedad de radioisótopos, cuyo control es muy útil a la hora de determinar defectos del combustible, fugas a sistemas secundario, fugas a contención y grado de quemado del núcleo. En la Tabla II figuran los más importantes y su significado.

ESPECIFICACIONES QUIMICAS DE WESTINGHOUSE

Una vez que las impurezas entran a los lazos es difícil eliminarlas. Por tanto,

JUNTA GENERAL DE ACCIONISTAS DE HIDROELECTRICA ESPAÑOLA

Celebrada en Madrid el 28 de mayo de 1986, bajo la Presidencia del Excmo. señor don Iñigo de Oriol e Ibarra

Datos 1985

- Producción propia de 18.445 millones kWh, 25,2 % aumento sobre 1984.
- C.N. Cofrentes: 7.670 millones kWh en su 1.er ciclo de producción.
- Ventas de energía: 176.220 millones ptas., 10 % más que en 1984.
- Amortizaciones: 42.142 millones ptas. con aumento del 47 % sobre 1984.
- Recursos propios de 524.500 millones ptas.

DEL INFORME DEL SEÑOR PRESIDENTE

• Mis palabras iniciales deben ser de emocionado recuerdo y merecido elogio para la persona y la obra de don José María de Oriol y Urquijo, Marqués de Casa Oriol, que presidió durante tantos años esta Junta General y nuestra empresa. Para él, como Presidente impar de Hidroeléctrica, nuestra agradecida admiración.

• He de referirme ahora a la sustitución en la Gerencia de don Ignacio de Pinedo, tras su dimisión por razones de salud, pero que nos sigue prestando su permanente consejo desde su puesto de Vicepresidente.

Como nuevo Director Gerente fue designado don Celedonio-José de Isusi, siendo nombrado Director Técnico don Juan Asín. Ambos son personas de nuestra propia organización, aquí se han formado, manteniéndose una tradición de excelentes resultados.

• *Los hechos más característicos del sector* en 1985 han sido: los intercambios de Activos, el primer año de funcionamiento de Red Eléctrica de España y las actuaciones administrativas en el sector.

Los *intercambios de Activos*, firmados al terminar 1985 y por un valor global de unos 700.000 millones ptas. tienden a conseguir el «reequilibrio» del sector, necesario por el excesivo endeudamiento de algunas de las empresas como consecuencia de un sobreequipamiento existente, al haberse estimado crecimientos superiores de la demanda a los que, efectivamente, se han producido.

La creación del «pool» de energía supone la distribución, a través de *Red Eléctrica de España*, de la energía puesta a disposición en cada momento por las empresas excedentarias y adquirida por las deficitarias, a un precio por ella determinado, de acuerdo con los costes de producción y según fórmulas preestablecidas. Existe un espíritu de concertación con la Administración que, sin perjuicio de la optimización de la generación, debe permitir el mantenimiento de la individualidad de las empresas y su plena responsabilidad de gestión.

La Administración ha considerado que después del proceso de reequilibrio debe abordarse la fase de *saneamiento*. Para ello, ha dictado el R.D. 441/86, de 28-2 la O.M. de 6-3-86 y las Resoluciones de 8 y 11-4-86, que establecen el ingreso en una cuenta especial del 3 % de la recaudación, y que podrá recuperarse por las empresas en proporción al esfuerzo de saneamiento contable (35 % del 3 %), y en proporción al esfuerzo de mejora de la gestión y reducción de costes (65 % del 3 %). Creo que, aunque en su conjunto son disposiciones extensas y complejas, debemos contemplarlas como unas reglas de juego, dentro de las que cabe la protección de todos los intereses afectados.

Por otra parte, la Administración ha procedido a una elevación de tarifas a partir del pasado 2 de marzo, pero entiendo que las *tarifas eléctricas* no han experimentado el crecimiento que se había considerado necesario para estrechar la diferencia tarifa-coste al suscribir el Protocolo de 6-5-83 y Acuerdo de 25-2-86. Esto se pone más de manifiesto si nos fijamos en el *contrato de Endesa*, en cuyo arbitraje, el Ministerio de Industria y Energía estableció para los años 1986, 1987 y 1988 unos precios que suponían un incremento del 14, 7 y 14 %, respectivamente. Se ha reconocido así unos incrementos de tarifa, para absorber el impacto de la entrada en servicio de los grupos nucleares en los que participa Endesa (Ascó II y Vandellós II).

• Examinaremos seguidamente los *hechos más relevantes* para *Hidroeléctrica Española*.

Debo destacar en primer lugar la entrada en servicio de la *C.N. Cofrentes*. Este hecho de extraordinaria importancia tiene un doble efecto paradójico. De un lado, un éxito técnico y futuro esperanzador de rentabilidad, de otro lado, su impacto económicamente importante para las cuentas de la sociedad, ya que la insuficiencia actual de la tarifa nacional impide absorber, de una forma normal, sus costes financieros y su amortización. Por ello, se ha seguido un criterio de «nivelación» o periodificación de dichos costes, aplazando la imputación sobre la cuenta de resultados de una parte de los mismos, hasta que los beneficios futuros, producidos por la propia central, vayan permitiendo su absorción. Esto se producirá en pocos años, a través de la disminución de costes vía amortizaciones y el lógico aumento de las tarifas.

Como ustedes saben, nuestra sociedad adquirió a principios del año pasado la mayoría del capital de *Hidroeléctrica de Cataluña*, asumiendo así su cuota de participación en el reequilibrio del sector. En 1985 se han puesto las bases para reducir, todo lo posible, los costes de esta sociedad, ajustando sus criterios contables a los de Hidroeléctrica Española, con una política clara de disminuir en cuantía y plazo la incidencia sobre nuestra sociedad de una decisión que, iniciándolo, hizo posible el intercambio de activos.

No puedo dejar de señalar como hecho relevante del Ejercicio el magnífico desarrollo del *Proyecto de Cortes-La Muela*, que ha recibido un gran impulso durante el año. Al hacer alusión a este proyecto quiero destacar que es importante no sólo para nuestra sociedad, sino para el conjunto del Sistema Nacional, ya que significa una capacidad de bombeo para el aprovechamiento de los excedentes de valle en las horas punta, energía de acompañamiento que se sitúa en la línea de mayor actualidad en los sistemas eléctricos modernos y que sus condiciones especiales de situación geográfica al lado de la C.N. de Cofrentes han permitido diseñar un modelo realmente excepcional.

• Entramos ya en el análisis de lo que ha sido el *Ejercicio de 1985* para nuestra sociedad, desde el punto de vista de explotación y económico.

La producción propia ha sido de 18.445 millones kWh, 25,2 % más que en 1984, y dentro de ella 10.253 millones kWh lo han sido de origen nuclear, con un aumento del 147,6 % sobre el año anterior.

Al examinar los aspectos económicos del Ejercicio, debo resaltar el importante y positivo cambio de estructura que se ha producido en las cuentas de la sociedad. Las amortizaciones pasan de 28.714 millones ptas. en 1984 a 42.142 millones ptas. en 1985, es decir, aumentan en un 47 %, las cargas financieras que se recogen como gastos, pasan de 9.338 millones ptas. en 1984 a 22.874 millones ptas. en 1985, es decir, se multiplican por 2,4, los intereses intercalarios se reducen de 51.749 millones ptas. en 1984 a 29.736 millones ptas. en 1985, es decir, se reducen en el 43 %.

En el Activo del Balance destaca el aumento de 308.112 millones ptas. en el Establecimiento, debido fundamentalmente a la incorporación de C.N. Cofrentes y la compra a Unión Eléctrica-Fenosa de 50 MW de la C.N. Almaraz. Las amortizaciones acumuladas a 31-12-85 ascienden a casi 225.000 millones ptas.

En el Pasivo del Balance destacan los Fondos Propios con una cifra superior al medio billón de pesetas, concretamente 524.500 millones ptas.

Dentro de la cuenta de Explotación, las ventas de energía han ascendido a 176.220 millones ptas. frente a 160.000 millones ptas. en el Ejercicio de 1984.

El saldo de la cuenta de Pérdidas y Ganancias presenta un beneficio de 15.905 millones ptas., que permite la previsión para Impuestos y la distribución de un dividendo neto del 6,5 %.

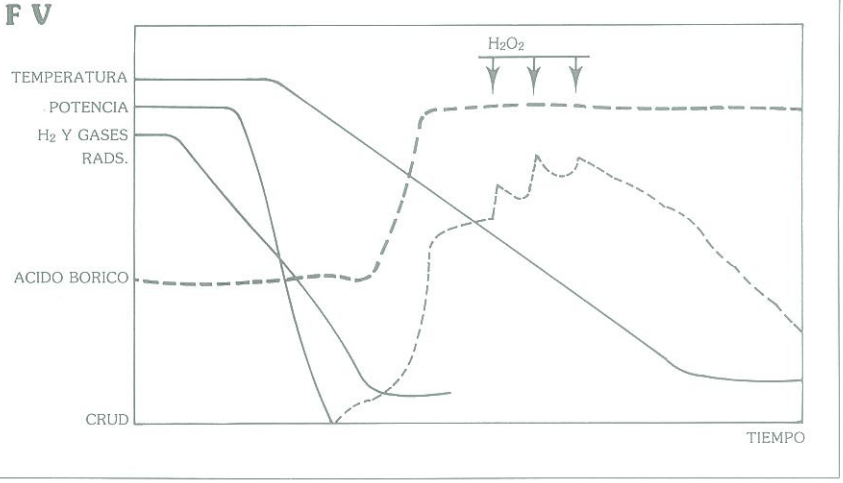
• Quisiera a modo de *Conclusión* hacer algunas consideraciones que se refieren al futuro de la sociedad y que creo interesarán a los señores accionistas.

El Consejo no olvida que al accionista le interesa la remuneración del capital y la ampliación permanente de su negocio. En este sentido que no tenga duda de que se ha tratado y tratará de distribuir el dividendo máximo disponible que la situación de la sociedad permita, dentro naturalmente de las normas reglamentarias existentes.

Asimismo, el Consejo desarrollará la política de ampliaciones de Capital que considere también en cada momento más beneficiosa para los accionistas, como tradicionalmente se ha hecho en los anteriores Ejercicios.

Y, finalmente, creo con profunda convicción, que debemos tener confianza en nosotros mismos y en nuestras posibilidades, confianza en esta empresa nuestra que es una institución sólida y llena de futuro, con un equipo gestor eficiente, confianza en todo el personal de Hidroeléctrica Española profesionalmente preparado y humanamente entregado hasta el máximo de sus posibilidades para acometer las etapas que el futuro nos depare; y si a esto se une la confianza que el Consejo tiene en ustedes señores accionistas, comprenderán que les transmita mi seguridad en el porvenir de nuestra querida Empresa.

F V



T II

ISOTOPOS MAS IMPORTANTES EN PRIMARIO

GASES NOBLES	
Xenon 133	– Indicador de defectos en combustible.
Xenon 138	– Indicador de defectos y de potencia.
Kripton 87	– Indicador de defectos.
HALOGENOS	
Yodo 131 / Yodo 133	– Indicadores de cantidad y tamaño de defectos en combustible.
METALES	
Cesio 137	– Indicador de grado de quemado del combustible.
Cesio 134	– Indicador de grado de quemado del combustible.
Cesio 138	– Indicador de potencia y defectos.
OTROS	
Neptunio 239	– Indicador de Uranio libre en el circuito o defectos importantes en combustible.
Flúor 18	– Proveniente de la activación del O-18 del agua.
PRODUCTOS DE ACTIVACION	
Tritio	– Producto de reacción nuclear del Boro 10.

el control de las aguas de aporte a primario reviste, si cabe, aún mayor importancia que el propio control químico de éstos.

En las Tablas III, IV y V figuran las especificaciones de Westinghouse para el agua de lazos primarios y de aporte.

T III

TODA AGUA DE APORTE A PRIMARIO (Valores máximos)

Conductividad específica (uS/cm.)	0,3
Conductividad catiónica (uS/cm.)	1,0
Oxígeno disuelto (ppb)	100
Cloruro + Fluoruro (ppb)	100
Sodio (ppb)	10
Potasio (ppb)	10
Sílice total (ppb)	100
Sólidos en suspensión (ppb)	50
Aluminio (ppb)	20
Calcio (ppb)	5
Magnesio (ppb)	5

SISTEMA SECUNDARIO

INTRODUCCION

La química del ciclo secundario es muy similar a la de las centrales convencionales. Su importancia radica en el impacto que puede tener en la vida de los generadores de vapor y de la turbina. El alto coste que supone el reemplazo de estos componentes ha obligado a un mayor cuidado en el control químico, así como a unos límites o especificaciones más estrictos.

La tremenda variación en temperaturas, presiones y estados físicos del agua a lo largo del ciclo, así como la amplia gama de materiales existentes, genera diferentes problemáticas y fenomenologías en cada uno de los componentes o subsistemas.

Muy a menudo, el control químico tiene un carácter de compromiso, pues factores beneficiosos para ciertos equipos pueden ser perjudiciales para otros.

Normalmente, el punto donde se concentran las impurezas del circuito son los generadores de vapor, pues en ellos se desarrolla una destilación continua, saliendo el vapor con un grado de pureza considerable.

El tipo de control químico recomendado por Westinghouse, el EPRI y la mayoría de los suministradores es el AVT (Tratamiento con sustancias volátiles). Este consiste en el aporte de agua con un grado elevado de pureza y el control de Oxígeno y pH por medio de sustancias volátiles, para minimizar la concentración de especies químicas en los generadores de vapor.

En los primeros años de la tecnología nuclear se trabajó frecuentemente con un control basado en Fosfato trisódico/Fosfato disódico, jugando con la relación Fosfato/Sodio para equilibrar posibles entradas al sistema de cationes o aniones. Este tratamiento confería cierto grado de protección ante aportes de aguas con impurezas, pero acarreaba problemas intrínsecos de corrosión en los tubos de generadores de vapor, por lo que fue abandonado por la mayoría de las centrales. En este artículo se hará referencia exclusivamente al tratamiento AVT.

T IV

AGUA DEL SISTEMA PRIMARIO DURANTE LA PRUEBA FUNCIONAL EN CALIENTE (Valores máximos)

Litio (ppb)	1-2
Cloruro (ppb)	150
Fluoruro (ppb)	150
Oxígeno (ppb)	100
pH (25° C)	Variable
Sílice (ppb antes de la boración)	200
Boro (ppm)	0-2000

T V

AGUA DE LAZOS PRIMARIOS DURANTE OPERACION A POTENCIA (Valores máximos)

Acido Bórico (ppm)	Usese la curva de coordinación
Litio (ppm Li^7)	Litio/Boro
Hidrógeno (cc/kg.)	25-50
Oxígeno disuelto	Asegúrese del nivel de H_2
Cloruro (ppb)	150
Fluoruro (ppb)	150
Conductividad (uS/cm.)	Según Boro/Litio
pH (25° C)	Según Boro/Litio
Sílice (ppb)	1.000
Sólidos en suspensión (ppb)	200
Aluminio (ppb)	50
Calcio + Magnesio (ppb)	50
Magnesio (ppb)	25

OBJETIVO

Minimizar la corrosión en los componentes y circuitos del sistema secundario.

Este objetivo se logrará cumpliendo las siguientes directrices:

a) Minimizar entradas de aire (Oxígeno).

b) Minimizar entradas de impurezas químicas.

c) Estimular la salida del circuito de impurezas químicas.

d) Mantener condiciones no agresivas en cuanto a acidez-basicidad y reducción-oxidación.

PROBLEMATICA DEL OXIGENO

El Oxígeno a altas temperaturas es un enérgico oxidante, pudiendo considerarse que todo el que entra a los generadores de vapor reacciona estequiómetricamente con los materiales en su interior. Así pues, es considerado como una especie a suprimir.

Para ello, como medida prioritaria, se asegurará la estanqueidad del sistema. Además se reducirá el nivel de Oxígeno en el agua de aporte a valores mínimos. Se degasificará el sistema por medio de eyectores. Y, por último, se añadirá a la entrada de la bomba de condensado suficiente Hidrazina para convertir todo el Oxígeno en agua antes de entrar a los generadores.

La implantación de un ambiente no oxidante es vital para evitar la corrosión de los componentes del sistema.

PROBLEMATICA DEL PH

El agente mayormente utilizado para el control del pH es el Amoniaco. Este es un producto de descomposición de la Hidrazina y, por tanto, existen plantas que no necesitan añadirlo y controlan a la vez el Oxígeno y el pH con un solo aditivo.

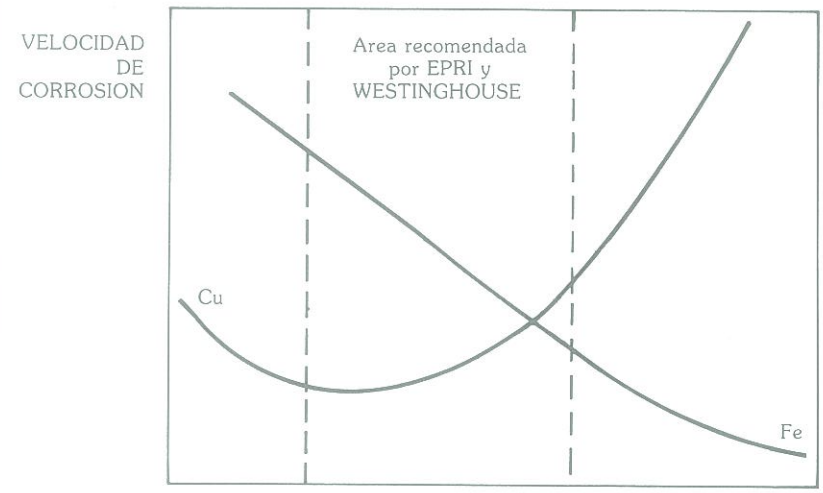
Otras plantas, típicamente las francesas y algunas Westinghouse usan Aminas Orgánicas (Morfolina) en lugar de Amoniaco. Estos compuestos tienen la ventaja de poseer un mayor coeficiente de reparto agua-vapor, por lo que protegen mejor los drenajes de turbinas y separadores de humedad (que son una fuente importante de productos de corrosión).

Sin embargo, la descomposición de las Aminas produce ácidos orgánicos que aumentan la conductividad catiónica.

En cuanto al pH existen dos tipos de plantas:

a) Las plantas con todos sus componentes férricos podrán mantener un pH alto, debido a que la basicidad inhíbe la corrosión de los aceros.

b) Las plantas con aleaciones de cobre en sus superficies de transferencia de calor (tubos de condensador, calentadores de agua de alimentación, etc.), deben trabajar a pH no excesivamente básico, ya que los agentes de control de pH utilizados atacan al Cobre. Ver Fig. VI.



F VI

OTRAS ESPECIES QUIMICAS

Las impurezas químicas deben ser controladas a niveles por debajo de los límites especificados, ya que pueden ser dañinas para la integridad de los equipos. A continuación se listan las especies más importantes y sus posibles efectos:

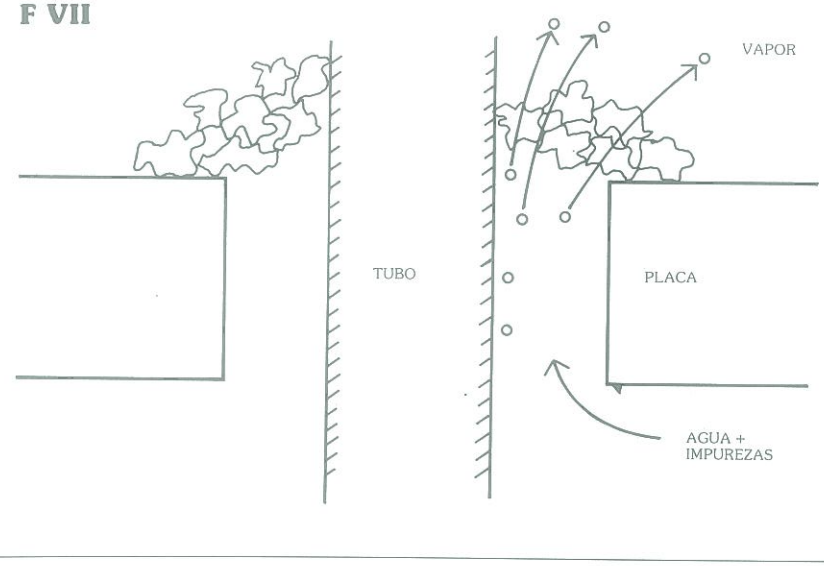
Cloruro, Sulfato	Corrosión del Acero al Carbono
Sodio	Corrosión de los tubos de Inconel
Sílice	Deposición en Alabes de Turbina
Sólidos en suspensión	Acumulación en generadores de vapor
Acidos orgánicos	Corrosión-erosión en circuitos de vapor

Una medida bastante general y cómoda de representación del nivel de impurezas de una planta es la conductividad catiónica en purga de generadores de vapor. Este parámetro indica el nivel de aniones disueltos en el agua, y con su examen y el del Oxígeno en bomba de condensado, una persona ajena a la química puede obtener una impresión aproximada sobre el estado de la planta.

QUIMICA DE LAS HOLGURAS PLACA-TUBO EN GENERADORES DE VAPOR

El análisis del agua de generadores de vapor se realiza en la purga. Esta muestra, sin embargo, no es representativa de la totalidad del agua en este componente, debido a la existencia de holguras entre las placas soporte (y en algunos modelos, placa de tubos) y los tubos de Inconel. En estas localizaciones existe sobrecalentamiento, debido a que, aunque la transferencia de calor es la misma que a lo largo del resto del tubo, su accesibilidad es sensiblemente menor.

F VII



FECSA

JUNTA GENERAL DE ACCIONISTAS

Celebrada bajo la Presidencia de Don Juan Alegre Marcet, el 21 de junio de 1986

EXTREMOS MAS IMPORTANTES DEL DISCURSO DEL PRESIDENTE

- El año transcurrido ha sido extraordinariamente importante para la vida de la Sociedad; ha marcado un profundo cambio en su desarrollo y en su estructura y va a influir en el futuro próximo.
- Las Empresas Eléctricas, de acuerdo y al amparo del Plan Energético Nacional se vieron abocadas, en la década de los 70, a un programa de construcción de nuevos medios de producción, fundamentalmente nucleares.

La crisis económica y sus efectos en el sector

- La crisis económica derivada de la elevación de los precios del petróleo se tradujo en una inflación galopante que elevó los costes, en una insospechada elevación de los tipos de interés y en dificultades en la obtención de recursos financieros que obligaron a la salida a los mercados exteriores, por sugerencia de la Administración en donde el dólar, triplicó su cotización con una punta de más de 190 pesetas/dólar.
- Esta grave crisis económica produjo, a su vez, una disminución importante en el crecimiento del consumo eléctrico y el paso de aquellas tasas de crecimiento anual del 12 por 100 a otras más bajas y, algunos años, prácticamente nulas y, en algún caso, incluso negativas.
- La Empresa estableció su estrategia para superar estas dificultades fundamentada en:
  - — Desinversión de los activos sobrantes.
  - — Renegociación de la deuda.
  - — Mejoras de gestión en sus dos aspectos de reducción de costes y mejora de ingresos.
- Mientras unas Empresas desarrollaron sus medios de producción y otras no, mientras unas eran excedentarias de energía y otras deficitarias, todo lo cual motivaba que unas se encontrasen fuertemente endeudadas y otras no, la Administración optó por resolver este problema, por lo que se dio en llamar los «intercambios de activos».
- Las Empresas que fueran excedentarias en producción y estuvieran endeudadas debían vender a las deficitarias y menos endeudadas parte de sus activos para conseguir así un cierto equilibrio en los dos campos: primero, en el de la correlación de la producción con la demanda de energía de cada una y, segundo, en el endeudamiento de las diferentes Empresas.
- Después de la operación de intercambios, FECSA se ha desprendido de una parte de su activo y va a disminuir su endeudamiento en 222.000 millones de pesetas, parte ha sido ya cobrada en este momento y, otra, se halla aplazada con el devengo natural de intereses.

Compensaciones y redistribución de tarifas

- Un segundo hecho de capital importancia se refiere a las llamadas compensaciones entre Empresas o mejor redistribución de las tarifas eléctricas.
- Cuando por razón de las inversiones de FECSA en instalaciones de producción, así como por el coste de distribución de su mercado, se esperaba fundadamente percibir importantes compensaciones a su favor, una Resolución de la Dirección General de la Energía de 28 de febrero de 1986, fijó las correspondientes a 1985 en forma tal que, deduciendo la parte atribuible a Segre, correspondían a FECSA sólo 500 millones de pesetas.
- Después de diferentes contactos con la Administración, FECSA se ha visto obligada a recurrir a las compensaciones citadas, reclamando la fijación de lo que cree le corresponde y que se eleva a la cifra de 13.400 millones de pesetas. La diferencia, es tan significativa que produce de hecho un impacto importante en la Cuenta de Resultados de la Empresa e incluso podríamos decir que en la propia estabilidad económica de la misma. Este recurso se encuentra pendiente de resolución.

Saneamiento financiero

- El tercer tema de importancia, que ha tenido indudable influencia en la Cuenta de Resultados y en el Balance del Ejercicio de 1985, ha sido la política tarifaria y las disposiciones que al amparo de la misma se han dictado acerca de lo que se llama el saneamiento financiero del Sector.
- La Sociedad, para dar cumplimiento a lo que estas disposiciones exigían, ha encargado auditoría a la firma ARTHUR ANDERSEN que, en la actualidad, audita prácticamente, de acuerdo con la Administración, a todas las Empresas del Sector, con lo que se consigue una uniformidad de criterios.
- El 2 de marzo del presente año, y después de suscribir el acuerdo sobre actuaciones a medio y largo plazo con el Ministerio de Energía, aparecieron las tarifas eléctricas vigentes para el corriente ejercicio, que aplicaban una subida del 7,25 %, inferior, por tanto, en casi un punto, respecto al índice de precios al consumo. En el mismo Decreto de incremento de tarifas, se preveía que un 3 % de la recaudación global de las Empresas debería destinarse al saneamiento del Sector en la forma y modo como determinara la Dirección General de la Energía y, en su desarrollo, se han dictado, por dicha Dirección General, sendas Resoluciones que es preciso destacar.
- Una de ellas, dispone que el 35 % de la citada cantidad deberá destinarse a aquellas Empresas que hubieran efectuado el saneamiento contable de las salvedades o excepciones incluidas en las auditorías de 1984. En la otra, se dispone que el 65 % restante se repartirá en proporción al esfuerzo de mejora de la gestión que conduzca a una reducción de costes.
- De acuerdo con lo mencionado, se ha procedido a cancelar con cargo a Reservas y, con plena conformidad de los auditores la totalidad de las salvedades, excepciones u objeciones puestas de manifiesto por la mencionada auditoría, lo que ha significado una reducción de las reservas de FECSA en 48.000 millones de pesetas correspondientes, en su casi totalidad a excesos en la activación de intereses y diferencias de valoración en moneda extranjera y a otras activaciones de menor importancia, que elimina totalmente el efecto derivado de los criterios utilizados por la Sociedad en ejercicios anteriores.
- Al propio tiempo, y por voluntad de la Empresa, se ha procedido a constituir, con cargo a Reservas, una provisión para atender a las diferencias de valoración de nuestra deuda en moneda extranjera por 20.000 millones de pesetas.
- Hasta el momento presente y debido a las múltiples gestiones y trabajos realizados, se ha conseguido cancelar anticipadamente deuda por valor de:
  - — 80.000 millones de pesetas en divisas.
  - — 45.000 millones en pesetas
  - — se han renegociado créditos por valor de 700 millones de dólares.
- Las renegociaciones llevadas a cabo permiten reducir las necesidades de tesorería en 70.000 millones de pesetas en los próximos tres años.

El gran esfuerzo inversor ha concluido

- El cuarto acontecimiento de importancia, que afecta, tanto al ejercicio del 1985, como al desarrollo futuro de la Empresa, es el hecho de que, en los primeros meses del 1986, FECSA ha terminado prácticamente todo su esfuerzo inversor en elementos de producción. A partir de ahora, las inversiones a realizar van a ser básicamente en la distribución y en el cumplimiento de un programa hidráulico, mediante la construcción de minicentrales o de centrales de tamaño medio.
- No cabe duda de lo favorable que es la entrada en servicio de una central nuclear al abaratar la producción. Sin embargo, es preciso hacer notar que, habida cuenta de las cargas financieras y amortizaciones derivadas de la inversión efectuada, la puesta en explotación comercial de grandes instalaciones produce, necesariamente, en el actual contexto tarifario, un desfase, lógicamente temporal, entre el flujo de ingresos y gastos, teóricamente imputables a la energía que generan y, por consiguiente, ha de producirse una adaptación de las normas contables que permita diferir, para su recuperación futura, este desfase teórico bajo la rúbrica de ajustes de periodificación. En el caso de FECSA, este desfase en el ejercicio que examinamos ha sido absorbido en su totalidad en la cuenta de Pérdidas y Ganancias.
- En cuanto al Balance, es preciso destacar tres variaciones producidas en el mismo, de especial relevancia:
  - — La venta de activos, como consecuencia de los intercambios, así como la aportación de determinadas líneas de alta tensión a REDESA, habiendo sido abonadas las plus-valías obtenidas en estos intercambios a cuenta de Reservas denominada «Alteraciones del Patrimonio» por un importe de alrededor de 37.000 millones de pesetas.
  - — El cambio de criterio en la contabilización de las diferencias de valoración en moneda extranjera, lo que ha supuesto constituir, con cargo a Reservas, una cuenta de Previsión.
  - — La incorporación al Balance de los ajustes, excepciones, puestos de relieve por la Auditoría, lo que permitirá, además, reducir las necesidades futuras de amortización.

FECSA y el futuro

- El Consejo es consciente de que no pueden los accionistas estar satisfechos con el resultado de este año pasado. Tampoco lo está el Consejo, pero cree que, después de lo actuado, FECSA es una Empresa más equilibrada, más saneada, menos endeudada, con más solidez financiera, con mejores perspectivas de futuro y con mayor estabilidad para afrontar los retos de su desarrollo en los próximos años.
- FECSA, con un mercado más reducido del que tenía hasta este momento, dispone de los medios de generación necesarios, no sólo para atender este mercado en el momento actual, sino durante varios años.
- Después de haber terminado las centrales nucleares de Ascó y la hidráulica de Estany Gento-Sallente, FECSA entra en una era de tranquilidad desde el punto de vista financiero, con una clara tendencia a la eliminación de su deuda.
- Como Empresa de servicios públicos, FECSA es, en gran parte, dependiente de las decisiones de la Administración. Un 3 % de las tarifas, está destinado, a lo que se ha dado en llamar «el programa de saneamiento financiero» que, en definitiva, viene regulado por disposiciones emanadas de la Dirección General de la Energía, con lo cual, una importante cantidad de dinero será distribuida de acuerdo con los preceptos señalados por la Administración. FECSA ha tomado las disposiciones necesarias para tener acceso a este fondo.
- Con objeto de mejorar la financiación de la Empresa y los ratios de equilibrio entre capitales propios y deuda, el Consejo de Administración acordó realizar una ampliación de capital de 1 × 15 acciones con el 25 por 100 liberado, que sirviera de aliciente a los accionistas y, al mismo tiempo, cubriera las necesidades a que se ha aludido.
- Si se obtiene de la Administración la confianza suficiente para que las disposiciones tarifarias y contables alcancen la flexibilidad que se espera, dando así cumplimiento, no sólo al Protocolo del 6 de mayo de 1983, sino al acuerdo que en el mes de febrero de este año tomamos sobre actuaciones a medio y largo plazo, en donde se reconocía la necesidad y la importancia del Sector Eléctrico privado español y, de otro lado, la necesidad de la flexibilización de las normas para la viabilidad y sanidad de las mismas, estoy seguro que, en los años sucesivos, podremos ofrecer mejores resultados y un más brillante porvenir.

ACUERDOS MAS IMPORTANTES

- Se aprobó la Memoria, Balance (actualizado según Ley 9/1983), cuenta de Resultados, aplicación de beneficios y la gestión social correspondientes al ejercicio 1985.
- Se acordó un dividendo del 4,57 por 100.
- Se reeligieron a los Consejeros a los que correspondía cesar.
- Se ratificó el nombramiento de un nuevo Consejero.
- Se autorizó al Consejo de Administración para emitir 150.000 millones de pesetas en títulos de renta fija.

El agua en las holguras hierve, dejando impurezas no volátiles tras de sí. Estas impurezas pueden no ser llevadas por las corrientes internas de los generadores, debido a la restricción de paso de agua por estas zonas, Así pues, se dará en ellas un fenómeno de concentración. Si además existen lodos taponándolas, la velocidad de concentración será mayor. Ver Fig. VII.

Dependiendo de la química del agua de los generadores, las disoluciones concentradas en las holguras entre tubos y placas podrán tener diferentes grados de agresividad, conduciendo a corrosiones tipo:

- Ataque intergranular.
- Denting.
- Corrosión cáustica con formación de grietas.
- Etcétera.

Al fenómeno de concentración de especies en estas localizaciones se le denomina «Hideout».

Cuando se reduce potencia y/o temperatura, muchas de estas especies tenderán a salir debido a:

- Coeficientes inversos de solubilidad con respecto a la temperatura.
- Disminución del sobrecalentamiento.
- Variación de los patrones de flujo.

Este fenómeno se denomina «Hideout return» y es típico de disparos de planta o paradas en general, detectándose por una subida inmediata de la conductividad catiónica en purgas.

La acumulación de lodos en los generadores favorece este fenómeno, siendo aconsejable retirarlos siempre que sea posible.

T VI

AGUA DE TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE CONDENSADO Y ALIMENTACION AUXILIAR (Valores máximos)

Parámetros de control	
Conductividad específica (uS/cm)	0,1
Oxígeno disuelto (ppb)	100
Sílice (ppb)	10
Parámetros de diagnóstico	
Cot (ppb)	100
Cuando se usa alimentación auxiliar	
Hidrazina (ppb)	> 3 × [02]

TOMAS DE MUESTRAS

Aunque sólo se precisa la realización de análisis de especies muy comunes, los requerimientos actuales de pureza del agua exigen que se trabaje cerca del límite de detección, utilizando las técnicas

T VII

AGUA DE GENERADORES DE VAPOR EN PARADA FRIA (Valores máximos)

Parámetros de control	Valor normal	Previo a calentamiento por encima de 82°C
pH (sistema férrico)	9,8-10,5	> 9,0
pH (sistema Hierro/Cobre)	9,8-10,5	8,5-9,2
pH Hidrazina (ppb)	75-200	–
Sodio (ppb)	1000	100
Cloruro (ppb)	1000	100
Sulfato (ppb)	1000	100
Parámetros de diagnóstico		
Amoniaco	El requerido para conseguir pH adecuado	
COT (ppb)	100	–

T VIII

AGUA DE PURGA DE GENERADORES DE VAPOR DURANTE ARRANQUE

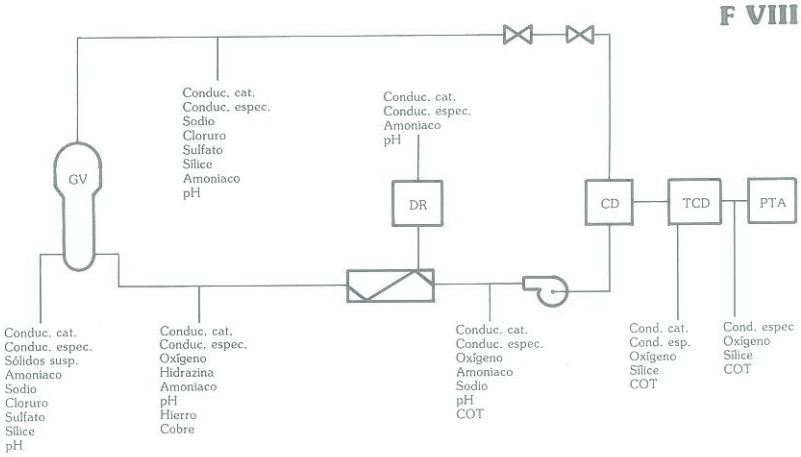
Parámetros de control	Valor máximo	Potencia superior a 5 %	Potencia superior a 30 %
pH (sistema férrico)	> 9,0	–	> 9,0
pH (sistema Hierro/Cobre)	8,5-9,2	–	8,5-9,2
Conductividad catiónica (uS/cm)	2,0	2,0	0,8
Oxígeno disuelto (ppb)	5	5	5
Sodio (ppb)	100	100	20
Cloruro (ppb)	100	100	20
Sulfato (ppb)	100	100	20
Sílice (ppb)	–	–	300
Parámetros de diagnóstico			
Conductividad específica (uS/cm)	> 1	–	–
Amoniaco (ppb)	> 60	–	–
Sílice (ppb)	1000	–	–

T IX

AGUA DE CONDENSADO (OPERACION A POTENCIA)

Parámetros de control	Valor máximo	Niveles de acción		
		1	2	3
Conductividad catiónica debida a aniones de ácidos fuertes (uS/cm)	0,15	0,15	0,3	0,5
Conductividad catiónica (uS/cm)	0,3	0,3	0,5	1,0
Oxígeno disuelto (ppb)	10	10	30	–
Parámetros de diagnóstico				
COT (ppb)	100	–	–	–
Sodio (ppb)	1	–	–	–
Sistemas férricos				
pH	9,3-9,6	–	–	–
Conductividad específica (uS/cm)	5,2-10,0	–	–	–
Amoniaco (ppb)	700-2000	–	–	–
Sistemas Hierro/Cobre				
pH	8,8-9,2	–	–	–
Conductividad específica (uS/cm)	1,8-4,2	–	–	–
Amoniaco (ppb)	150-500	–	–	–

F VIII



más novedosas, lo que convierte a las centrales nucleares en centros de promoción del desarrollo de las técnicas analíticas inorgánicas.

Para obtener una idea adecuada de lo que ocurre en el ciclo secundario es necesario establecer una serie de puntos en los cuales existan monitores en línea y tomas de muestras.

Lo ideal sería que todo el control fuera en línea, pues permitiría conocer las variaciones en cada momento con el mínimo de esfuerzo. Sin embargo, el estado actual de la técnica no posibilita el análisis en línea de todas las especies interesantes. Por otra parte, los monitores pueden descalibrarse, por lo que serán necesarias comprobaciones manuales. En la Fig. VIII se indican los puntos de análisis recomendados por Westinghouse.

En las Tablas VI, VII, VIII, IX, X, XI y XII figuran las especificaciones químicas para sistema secundario de Westinghouse/EPRI.

T XI

AGUA DE PURGA DE GENERADORES DE VAPOR (OPERACION A POTENCIA)

Parámetros de control	Valor máximo	Niveles de acción		
		1	2	3
pH (sistema férrico)	9,0-9,5	–	–	–
pH (sistema Hierro/Cobre)	8,5-9,0	–	–	–
Conductividad catiónica (uS/cm)	0,8	–	2	7
Sodio (ppb)	20	–	100	500
Cloruro (ppb)	20	–	100	–
Sulfato (ppb)	20	–	–	–
Sílice (ppb)	300	–	–	–
Parámetros de diagnóstico				
Conductividad catiónica debida a aniones de ácidos fuertes (uS/cm)	0,5	–	–	–
Sólidos en suspensión (ppb)	1000	–	–	–
Sistemas férricos				
Conductividad específica (uS/cm)	3,0	–	–	–
Amoniaco (ppb)	> 250	–	–	–
Sistemas Hierro/Cobre				
Conductividad específica (uS/cm)	> 1,0	–	–	–
Amoniaco (ppb)	> 60	–	–	–

T X

AGUA DE ALIMENTACION PRINCIPAL (OPERACION A POTENCIA) (Valores máximos)

Parámetros de control	
pH (sistemas férricos)	9,3-9,6
pH (sistema Hierro/Cobre)	8,8-9,2
Oxígeno disuelto (ppb)	5
Hierro total (ppb)	20
Cobre total (ppb)	2
Hidrazina (ppb)	20
Parámetros de diagnóstico	
Conductividad catiónica debida a aniones de ácidos fuertes (uS/cm)	0,2
Sistemas férricos	
Conductividad específica (uS/cm)	5,2-10,0
Amoniaco (ppb)	700-2000
Sistemas Hierro/Cobre	
Conductividad específica (uS/cm)	1,8-4,2
Amoniaco (ppb)	150-500

T XII

VAPOR PRINCIPAL (OPERACION A POTENCIA)

Parámetros de control	Valor máximo	Niveles de acción		
		1	2	3
Conductividad catiónica (uS/cm)	0,3	–	0,5	1,0
Cloruro (ppb)	5	5	10	20
Sulfato (ppb)	5	5	10	20
Sílice (ppb)	10	10	40	80
Parámetros de diagnóstico				
Sodio (ppb)	3	–	–	–
Sistemas férricos				
pH	9,3-9,6	–	–	–
Conductividad específica (uS/cm)	5,2-10,0	–	–	–
Amoniaco (ppb)	700-2000	–	–	–
Sistemas Hierro/Cobre				
pH	8,8-9,2	–	–	–
Conductividad específica (uS/cm)	1,8-4,2	–	–	–
Amoniaco (ppb)	150-500	–	–	–

OTROS ASPECTOS DE LA QUIMICA DE PLANTA

Los sistemas tratados en este artículo han sido el primario y secundario. Quedan muchos otros en los que no es posible extenderse aquí por la falta material de espacio. A continuación se enumeran éstos:

- Circuito de refrigeración del condensador.
- Agua de componentes.
- Control de los aceites de planta.
- Control de desechos químicos.
- Control de desechos radiactivos.
- Control de materias primas.
- Planta de tratamiento de aguas.
- Tanques de almacenamiento de aguas.