

CONTROL QUIMICO DEL CIRCUITO SECUNDARIO

Juan ADRADA GARCIA

INTRODUCCION

Una de las causas fundamentales de indisponibilidad en la industria nuclear es la relacionada con las paradas para la reparación, e incluso sustitución, de los equipos fundamentales de sus circuitos secundarios, debido a fenómenos de corrosión.

En dichos circuitos, los generadores de vapor son los componentes más delicados de cara a los citados fenómenos, ya que a los efectos químicos derivados de la concentración de los posibles contaminantes presentes en el agua que alimenta a dichos generadores se une su condición de frontera entre el refrigerante del reactor y el circuito secundario.

Por todo ello se hace necesario establecer y mantener un control riguroso de la composición química del fluido que circula por el circuito agua-vapor, para eliminar o reducir a límites adecuados aquellos agentes que faciliten el desarrollo de la corrosión.

En la actualidad, el método utilizado para el control de la química del agua es el tratamiento de AVT (All Volatile Treatment) o de «cero sólidos». Fundamentalmente, dicho tratamiento consiste en no dosificar al agua del circuito secundario otros aditivos que hidracina para eliminar las trazas de oxígeno presentes en el agua de condensado y amoníaco para lograr el pH adecuado. Todas las demás especies químicas se deben considerar como impurezas y, por tanto, prevenir su incorporación al circuito en operación.

Este estricto control se debe de complementar con una adecuada elección de los materiales utilizados en la construcción de los equipos y tuberías del sistema. La actual tecnología de materiales y las modernas técnicas de diseño excluyen a las aleaciones de cobre como materiales a emplear en los circuitos secundarios, debido a su tendencia a la corrosión en presencia de amoníaco y a los graves daños que puede originar su precipitación y/o deposición en los generadores de vapor. Por esto, en el caso de centrales con aleaciones de cobre es imprescindible definir unos valores de consigna para el pH que permitan minimizar la corrosión y el transporte del cobre, pero evitando a la vez un excesivo incremento de dichos efectos en el acero. La Fig. 1 muestra las curvas de tendencia a la corrosión del cobre y del hierro en función del pH, con los límites adoptados por Central Nuclear de Almaraz.

Por todo lo expuesto, y de cara a regular los estrictos controles y vigilancias requeridos, la industria nuclear ha dictado unas guías (1) y (2), tratando de obtener una mayor disponibilidad a largo plazo,

fijando unos límites muy rigurosos para todos los parámetros fundamentales, tanto de control como de diagnóstico, estableciendo además, para los primeros, unos niveles de acción que restringen la operación y que se pueden resumir en:

Nivel de acción 1. Identificación y corrección prematura de las causas que originan valores fuera de normas, pero sin reducir potencia.

Nivel de acción 2. Minimización de los efectos corrosivos, reduciendo la potencia, a la vez que se ejecutan acciones correctoras.

Nivel de acción 3. Obliga a la parada inmediata de la Unidad para evitar daños a los generadores de vapor.

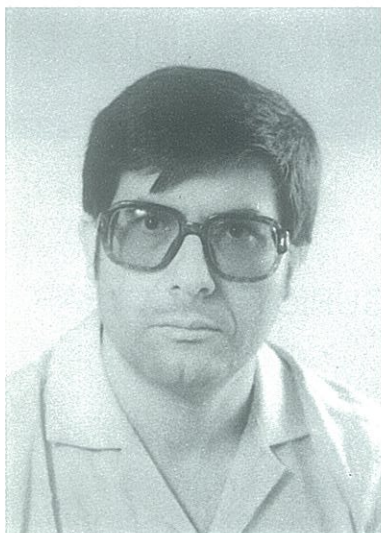
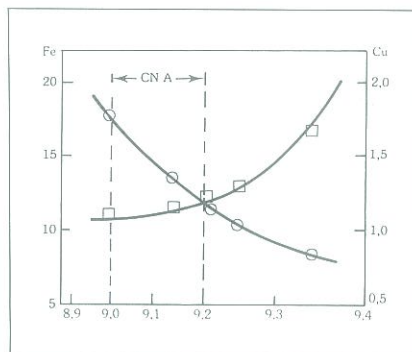
Sistemática y progresivamente, Central Nuclear de Almaraz ha ido adecuando la vigilancia química de los circuitos secundarios de sus dos Unidades, de acuerdo con las sucesivas revisiones del citado AVT, realizando las consiguientes mejoras tanto en las técnicas de análisis como en la optimización del equipo de medida de laboratorio y automático en línea.

SEGUIMIENTO DE LAS GUIAS QUIMICAS

La reducida extensión de este artículo imposibilita el efectuar un estudio exhaustivo de todos los parámetros contemplados en las guías, por lo que únicamente se analizarán aquellos parámetros de control que se han demostrado fundamentales en el seguimiento y control químico del circuito secundario de ambas Unidades de la Central Nuclear de Almaraz.

Las Tablas II y III recogen los valores mensuales medios de dichos parámetros de ambas Unidades, desde agosto de 1985, fecha en que se consideró operable el sistema informatizado de adquisición de datos.

FI Curvas de solubilidad del Fe y Cu (unidades arbitrarias) en función del pH en el agua de alimentación, con los límites establecidos en CN de Almaraz.



Juan ADRADA GARCIA, es Licenciado en Ciencias Químicas, especialidad de Química-Física, por la Universidad Complutense de Madrid (1968). Desde finales de 1965 hasta julio de 1973 ha trabajado en el Laboratorio de Análisis por Activación Neutrónica de la JEN. En 1973 se incorporó a la plantilla de Central Nuclear de Almaraz, como Jefe de la Sección de Química y Radioquímica, siendo el responsable de su organización y del montaje y puesta a punto de los Laboratorios. Durante el período de Pruebas y Puesta en Marcha fue el responsable de las condiciones químicas de los circuitos.

En 1985 fue el responsable de la parte química en el «Operational Safety Review», realizado por un grupo de expertos de la IAEA en la Central Nuclear de Tricastin (Francia). Los conocimientos de informática adquiridos en la JEN le han permitido diseñar las especificaciones y directrices necesarias para la generación de los programas de seguimiento químico citados en este artículo.

OXIGENO DISUELTO EN CONDENSADO

El principal condicionante de este parámetro es el vacío que se mantiene en el condensador, ya que la falta de estanqueidad, bien en la turbina (cierres o en sus conexiones con los cuerpos del condensador), bien en el propio condensador, bien en cualquiera de las líneas que incorporan el pozo de condensado, extracciones directas de vapor o drenaje de calentadores, tiene como consecuencia el incrementar en el circuito de condensado la concentración, tanto del cobre, debido a la corrosión amoniacal (por la presencia simultánea de oxígeno y amoníaco) como del oxígeno, con el consiguiente riesgo de corrosión para todo el circuito.

A pesar de que los valores habituales registrados en ambas Unidades son del orden de un tercio o menores del establecido para el Nivel de Acción 1, en Central Nuclear de Almaraz, se efectúan sistemáticamente comprobaciones de entradas de aire (*air in-leakage*), principalmente después de paradas que puedan afectar a la citada estanqueidad. Asimismo, cuando los valores superan el 50 % del límite establecido, se realizan inspecciones detalladas para definir y eliminar las posibles deficiencias que originan dicho incremento.

Las Tablas II y III recogen los valores medios mensuales para ambas Unidades, pudiéndose comprobar que no se ha alcanzado en ningún momento valores próximos al 50 % del Nivel de Acción 1.

CONDUCTIVIDAD CATIONICA EN CONDENSADO

Debido a que entre la conductividad catiónica y la concentración de contaminantes aniónicos existe una excelente correlación, es por lo que este parámetro es un indicador perfecto del ingreso de contaminantes al circuito, bien procedan de entradas de agua bruta por fugas en el condensador, bien por malas condiciones químicas del agua de aporte.

La detección prematura de contaminantes en la descarga de las bombas de condensado es una de las garantías de correcto funcionamiento químico y, por tanto, de reducción de la corrosión en los generadores de vapor.

Como se puede observar en las Tablas II y III, los valores medios mensuales son del orden del 50 % o inferiores del límite fijado para Nivel de Acción 1.

HIDRACINA EN AGUA DE ALIMENTACION

Este reactivo se adiciona en la descarga de las bombas de condensado para eliminar las trazas de oxígeno disuelto en el citado punto. Esta dosificación se efectúa de forma automática, en función de la propia concentración de oxígeno y del caudal de condensado.

Ahora bien, dado que la hidracina sufre una serie de procesos de descomposición, y que a las temperaturas de trabajo

T I

PRINCIPALES PARAMETROS DE CONTROL GUIAS DURANTE OPERACION A POTENCIA

Sistema y parámetro	Valor normal	NIVEL DE ACCION		
		1	2	3
CONDENSADO				
Cond. catiónica total a 25° C (uS/cm.)	< 0,3	> 0,3	> 0,5	> 1,0
Oxígeno Dis. (ppb)	< 10	> 10	> 30	
AGUA DE ALIMENTACION				
pH a 25° C	8,8-9,2	< 8,8 > 9,2		
Hidracina (ppb)	> 20	< 20		
GENERADOR DE VAPOR. PURGA CONTINUA				
pH a 25° C	8,5-9,0	< 8,5 > 9,0		
Cond. catiónica total a 25° C (uS/cm.)	< 0,8	> 0,8	> 2,0	> 7,0
Na + (ppb)	< 20	> 20	> 100	> 500

T II

UNIDAD I. PRINCIPALES PARAMETROS DE CONTROL Valores medios mensuales (*), (**)

Sistemas y parámetros	1985					1986	
	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	Enero	Febrero
CONDENSADO							
Cond. catiónica total a 25° C (uS/cm.)	0,18	0,11	0,11	0,14	—	0,14	0,10
Oxígeno Dis. (ppb)	1,51	1,60	1,15	1,31	—	2,68	2,04
AGUA DE ALIMENTACION							
pH a 25° C	9,05	9,03	8,90	8,54	—	9,07	9,13
Hidracina (ppb)	21,57	16,98	15,06	26,11	—	19,64	19,79
GENERADOR DE VAPOR. PURGA CONTINUA (**)							
pH a 25° C	8,69	8,75	8,75	8,73	—	8,73	8,74
Cond. catiónica total a 25° C (uS/cm.)	0,31	0,22	0,24	0,32	—	0,36	0,28
Na + (ppb)	0,31	0,27	0,53	0,33	—	11,13	2,55

(*) Sólo se consideran los días de operación normal superior al 50 %.

(**) Desde el 10 de noviembre de 1985 hasta el 15 de enero de 1986 se efectuó la tercera recarga.

(***) Valores medios de los tres generadores de vapor.

T III

UNIDAD II. PRINCIPALES PARAMETROS DE CONTROL Valores medios mensuales (*)

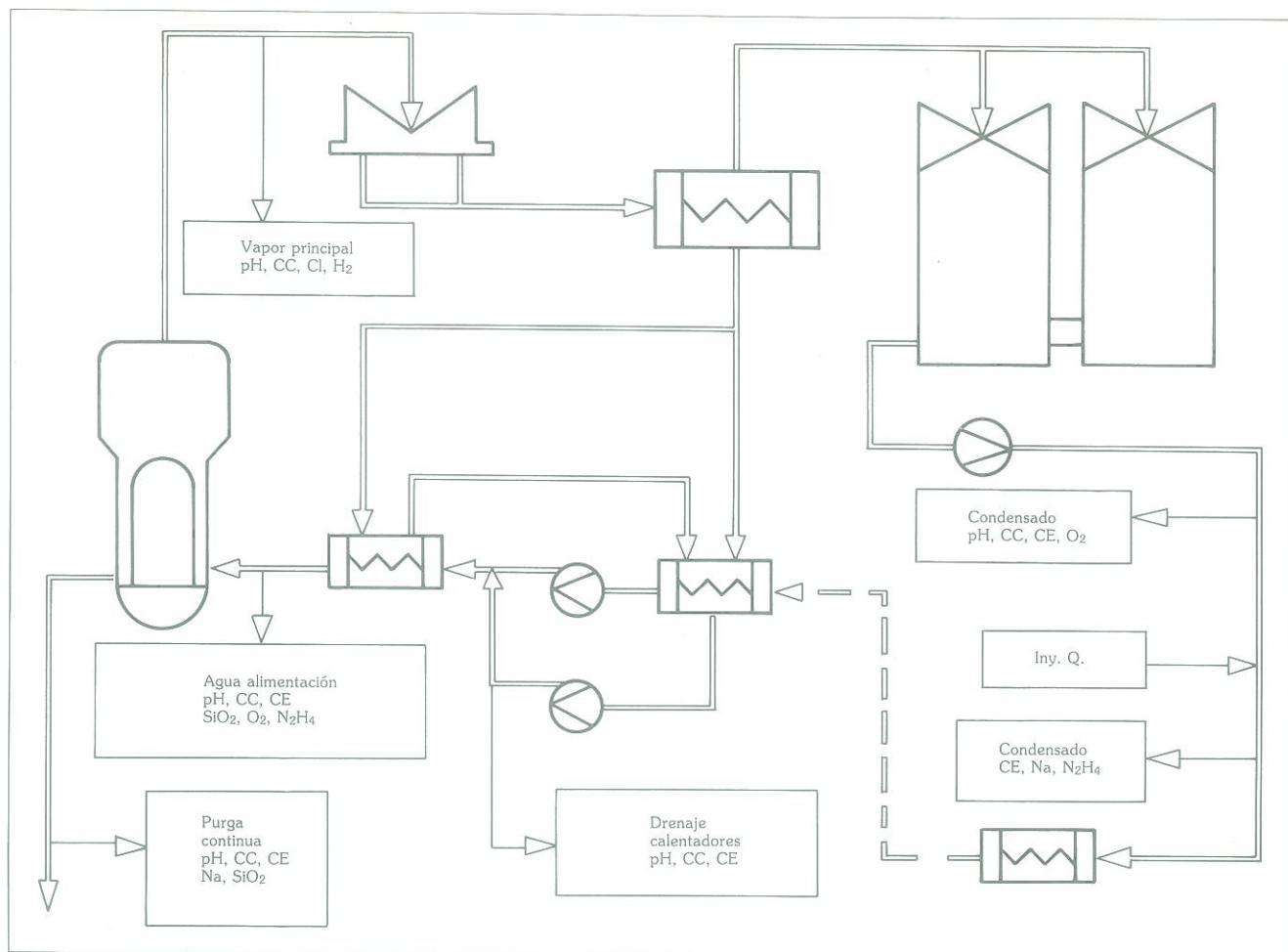
Sistemas y parámetros	1985					1986	
	Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	Enero	Febrero
CONDENSADO							
Cond. catiónica total a 25° C (uS/cm.)	0,16	0,13	0,14	0,12	0,14	0,17	0,10
Oxígeno Dis. (ppb)	1,24	0,85	2,37	3,56	3,58	2,99	1,10
AGUA DE ALIMENTACION							
pH a 25° C	9,10	9,07	9,11	9,11	9,07	9,10	9,22
Hidracina (ppb)	18,63	14,55	12,54	12,19	19,85	12,91	15,56
GENERADORES DE VAPOR. PURGA CONTINUA (**)							
pH a 25° C	8,74	8,72	8,77	8,71	8,74	8,79	8,75
Cond. catiónica total a 25° C (uS/cm.)	0,39	0,27	0,29	0,26	0,26	0,30	0,21
Na + (ppb)	0,65	0,94	1,54	3,53	1,55	1,17	2,17

(*) Sólo se consideran los días de operación normal superior al 50 %.

(**) Valores medios de los tres generadores de vapor.

del circuito secundario el principal de estos productos es el amoníaco, reactivo que a su vez se utiliza para controlar el pH, Central Nuclear de Almaraz ha optado por dosificar hidracina como único aditivo químico, lo cual, unido a que no exis-

te una problemática en cuanto a la presencia de oxígeno disuelto, hace que la concentración de hidracina en agua de alimentación pueda ser inferior a la indicada para el Nivel de Acción 1, como alternativa que mantenga unos valores de pH



F II Diagrama esquemático del circuito secundario de C. N. Almaraz. Muestreo automático en línea.

congruentes con la presencia de aleaciones de cobre.

pH EN AGUA DE ALIMENTACION Y EN LA PURGA CONTINUA DE LOS GENERADORES DE VAPOR

Debido a que las aleaciones de cobre forman parte de los componentes de sus circuitos secundarios, Central Nuclear de Almaraz ha establecido un margen de actuación de tan sólo dos décimas de unidad de pH, tratando de evitar el fenómeno de corrosión amoniacal.

Dichos márgenes son: entre 8,6 y 8,8 para las purgas continuas de los generadores de vapor y entre 9,0 y 9,2 para el agua de alimentación. Estos intervalos son respetados de forma sistemática durante la operación a potencia, como se puede comprobar en las Tablas II y III.

Por otro lado, se ha comprobado mediante el seguimiento analítico que, desde que se implantó el citado control, la concentración de cobre en el agua de alimentación a los generadores de vapor ha sufrido una considerable reducción. Este punto ha quedado ampliamente confirmado por el análisis de los lodos extraídos de los generadores de vapor durante cada parada para recarga, ya que anteriormente a la implantación de los citados valores era del orden del 12-15 %, para reducirse después hasta valores del 5-8 %. Por otro lado, se ha comprobado que la concentración de hierro, tanto en el agua de

alimentación como en los lodos de los generadores, no ha experimentado incrementos sustanciales.

CONDUCTIVIDAD CATIONICA EN LAS PURGAS CONTINUAS DE LOS GENERADORES DE VAPOR

Al igual que en condensado, este parámetro es un excelente indicador del correcto control químico del circuito secundario. En este caso es necesario tener en cuenta dos factores muy importantes: la secuestación química que se produce en los puntos que están sometidos a sobrecalentamiento y el efecto de concentración que experimentan las especies químicas en los generadores de vapor.

Como se puede observar en las Tablas II y III, Central Nuclear de Almaraz ha asumido el criterio de mantener los valores de conductividad catiónica tan bajos como sea posible en cada momento de la operación, extremando la vigilancia en la tendencia de este parámetro y manteniendo el caudal de purga continua más adecuado en cada momento. Dichos valores son sistemáticamente inferiores al 50 % del valor de Nivel de Acción 1.

Asimismo, y de forma rutinaria, se efectúan comparaciones de este parámetro con la conductividad teórica calculada en función de la concentración de los aniones determinados por análisis manuales. Esta comparación ha permitido detectar un ligero desequilibrio por defecto del valor

calculado frente al medido. El hecho de que este desequilibrio sufra oscilaciones periódicas, con incrementos durante los períodos en que es máxima la actividad biológica, tanto en el pantano de refrigeración como en el de aporte de agua bruta al sistema de tratamiento de agua, así como las investigaciones realizadas conjuntamente por Westinghouse y Central Nuclear Almaraz (3) han permitido detectar, en todo el circuito secundario, la presencia de aniones orgánicos (acetatos, formiatos, lactatos, etc.), los cuales no son detectados en el agua de aporte.

La realización sistemática de análisis de Carbono Orgánico Total (COT) permite evaluar la existencia de compuestos orgánicos no iónicos en el agua de aporte, los cuales, en las condiciones de trabajo del circuito secundario, se descomponen en las especies químicas citadas.

SODIO EN LA PURGA CONTINUA DE LOS GENERADORES DE VAPOR

Es junto con la conductividad catiónica el mejor indicador del ingreso de contaminantes en el circuito secundario. Efectivamente, la gran solubilidad de sus sales evita que el efecto de concentración de los generadores de vapor sea enmascarado por el secuestro químico, a diferencia de otras especies, tales como: cloruros, sulfatos, calcio, etc.

En las Tablas II y III se puede observar que los valores mensuales medios de este catión son del orden del 10-15 % del valor de Nivel de Acción 1, con la excepción de los valores de la Unidad I para el mes de enero de 1986, como consecuencia del arranque posterior a la tercera Recarga de Combustible. Durante la citada parada se ejecutaron importantes modificaciones en todo el circuito secundario, para lo cual se requirieron ingentes trabajos de soldadura.

MODIFICACIONES EN CURSO EN CENTRAL NUCLEAR DE ALMARAZ

Como complemento a todo lo expuesto anteriormente, Central Nuclear de Almaraz ha iniciado una serie de acciones, tendientes a minimizar los problemas detectados por la industria nuclear en los generadores de vapor y que se pueden agrupar en dos campos fundamentales.

El primero de estos campos es de carácter administrativo, basándose en el apoyo de la Dirección, a todas las facetas de la operación de ambas Unidades que redunden en el cumplimiento estricto de las guías químicas, respetando, en todo momento, las obligaciones impuestas por los Niveles de Acción, así como dotando adecuadamente a la Sección, tanto de equipo de laboratorio y en línea, acorde con las necesidades analíticas exigidas por las citadas guías, como de personal, con una preparación idónea y reentrenamientos periódicos adecuados.

El segundo de los campos presenta un carácter más tecnológico, pues abarca una serie de modificaciones muy importantes, que se resumen a continuación.

ALEACIONES Y METALES

Tanto los haces tubulares de los condensadores como los de los calentadores de baja y los de los recalentadores-separadores de humedad de ambas Unidades se construyeron con aleaciones de cobre, por lo que Central Nuclear de Almaraz ha iniciado un programa para sustituir progresivamente todos los haces tubulares por otros de acero ferrítico. Esta sustitución excluye a los haces tubulares de los condensadores, debido fundamentalmente a la fiabilidad lograda durante su montaje, unido a la complejidad de la modificación, al elevado coste y al tiempo requerido para su ejecución.

Esta decisión resulta avalada por los positivos resultados obtenidos, con la sustitución de los haces tubulares de los calentadores-separadores de humedad de la Unidad I.

DESMINERALIZACIÓN DE FLUJO COMPLETO DE CONDENSADO

Los diversos incidentes de entradas de contaminantes registrados en Central Nuclear de Almaraz, bien por entradas de agua de circulación, bien como consecuencia de malfunciones del sistema de pro-

ducción de agua desmineralizada, han aconsejado la incorporación de un sistema de desmineralización de condensado, de flujo completo, que incluye también un sistema de filtración para todo el caudal. Este sistema (en montaje en la actualidad) permitirá reducir de forma considerable los tiempos de arranque, así como la operación con agua de condensado de calidad degradada, sin necesidad de interrupciones en la producción, como consecuencia de sobrepasar el Nivel de Acción 3.

Las principales características del sistema son:

- *Lechos dobles catión-lecho mixto.* Al trabajar en ciclo amónico, la retención de esta catión por el lecho catiónico previene la fuga prematura de cationes alcalinos, debido a su elución por amoniaco.
- *Regeneración externa.* Con el fin de reducir los riesgos de intrusiones de regenerantes al circuito.
- *Recirculación individual.* Cada lecho puede ser recirculado independientemente hasta lograr la calidad de agua exigida antes de ponerlo en servicio.
- *Filtración previa a los arranques.* Los lechos desmineralizadores se aíslan durante las fases de prearranque. El condensado se recircula a través del sistema de filtración, equipado con cartuchos filtrantes desechables hasta lograr la calidad de agua deseada, siendo sustituidos, a continuación, por otros de acero inoxidable, sinterizado regenerables. Una vez en servicio los desmineralizadores, la filtración se mantiene en servicio para prevenir la fuga de finos de resinas.
- *Purga continua.* El diseño de la purga continua de los generadores de vapor de Central Nuclear de Almaraz no prevé su recuperación ni desde el punto de vista térmico ni en cuanto a su calidad química, estando su caudal limitado a tan sólo el 0,5 % del caudal de alimentación para cada generador cuando los sistemas modernos se diseñan para el 3-5 %. Actualmente se prepara la modificación que permita incrementar el caudal, así como la recuperación al ciclo no sólo del agua (de excelente calidad química, ver Tablas II y III), sino la potencia calorífica correspondiente. El sistema incluirá filtros electromagnéticos para reducir la incidencia de los productos de corrosión arrastrados del fondo de los generadores de vapor.
- *Osmosis inversa.* Técnicamente es el único método capaz de resolver la problemática de los compuestos orgánicos no iónicos que contaminan a la producción de agua desmineralizada. Como complemento se obtiene la desalinización del agua bruta, con el consiguiente beneficio económico, al disminuir los gastos de regeneración de los desmineralizadores de la planta de tratamiento de agua.
- *Cromatografía iónica en línea.* Las excelentes prestaciones de esta técnica permiten alcanzar límites de detección tales que al efectuar la toma de mues-

tras manualmente se introducen errores en el análisis. La conexión del equipo a la línea de toma de muestra permite lograr que la homogeneidad y representatividad de la muestra sea comparable a la del resto del sistema de muestreo automático, a la vez que incrementa el número de muestras por línea y día, proporcionando mayor información y fiabilidad.

- *Ordenador de la Sección de Química.* A partir de agosto de 1985 se ha incorporado al equipo de laboratorio un ordenador de altas prestaciones, con 2,5 Mb de CPU y dos discos tipo Winchester de 64 y 55 Mb de capacidad, el cual, mediante un paquete de programas, efectúa lecturas de los analizadores, archiva y elabora de forma continua todos los parámetros supervisados por los analizadores automáticos del circuito secundario. Asimismo, otro paquete de programas permite el archivo, elaboración y manipulación de todos los datos obtenidos en los laboratorios de forma manual. Ambos paquetes, que han sido diseñados según las especificaciones preparadas por los técnicos de la Sección, permiten la obtención de gráficas, histogramas, estadística de medidas, informes, etc. Actualmente se está procediendo a una revisión de dichos programas, de cara a lograr una perfecta coordinación entre ellos. Asimismo, está en estudio la incorporación de algunas señales de proceso de ambas Unidades, tales como: temperatura, presión, caudales, etc., debido a su correlación con los fenómenos químicos de secuestación y elución.

CONCLUSIONES

Ante todo lo expuesto se puede afirmar que la química de los circuitos secundarios de ambas Unidades de Central Nuclear de Almaraz ocupa un lugar destacado entre las centrales tipo PWR en funcionamiento en el mundo, ya que los valores de todos los parámetros se mantienen en límites muy inferiores a los marcados por las guías dictadas por la industria nuclear.

La incorporación de tecnología punta de medida y análisis de los parámetros químicos y del sistema informatizado de adquisición de datos, tanto automáticos como manuales, permite el seguimiento y la detección inmediata de incidencias desde el mismo momento de su aparición, facilitando la toma de acciones correctoras en plazos de tiempos mínimos.

REFERENCIAS

- (1) PWR. Secondary Water Chemistry Guidelines. Rev. 1. EPRI, enero 1984.
- (2) Westinghouse Guidelines for Secondary Water Chemistry. Westinghouse SGTD-5. 1.1-4468, febrero 1985.
- (3) Almaraz Units 1 & 2 Organic Survey. C. N. A. y Westinghouse. Secondary Water Chemistry Meeting, San Francisco (USA), 25-27 de junio de 1986.