



Ricardo LLOVET BARQUERO es licenciado en Ciencias Químicas (1979). Cuatro años de experiencia en Merck, Sharp & Dohme y once en Westinghouse Sistemas Energéticos España. Actual posición: Jefe de Servicios Técnicos en WSEE.

Enrique FERNÁNDEZ LILLO es licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad Central de Barcelona en 1978. Jefe del Departamento de Química y Radioquímica de la Central Nuclear de Vandellós II.

EVOLUCIÓN DE LOS CAMPOS DE RADIACIÓN EN PLANTAS PWR ESPAÑOLAS DEBIDA A CAMBIOS EN LA QUÍMICA Y MATERIALES DEL SISTEMA PRIMARIO

R. LLOVET - E. FERNÁNDEZ LILLO

INTRODUCCIÓN

Los campos de radiación en centrales españolas tipo PWR seguían una evolución típica cuando se introdujeron cambios en la química del sistema primario y en el material de las rejillas de combustible. Estos cambios impactaron significativamente la evolución de las tasas de dosis, cuyos valores se estabilizaron o redujeron, según el caso.

La figura 1 muestra la evolución histórica hasta 1992 de las tasas de dosis en centro de cajas de agua de generadores de vapor (media de los puntos 2 y 10 según el "Standard Radiation Monitoring Program" del EPRI).

Así pues, las plantas pueden ser divididas en 3 grupos: 1) Altos campos de radiación: Almaraz I; 2) Campos de radiación intermedios: Almaraz II, Ascó I y II, Vandellós II; 3) Bajos campos de radiación: Trillo. Esta clasificación es correlacionable con las características de

cada planta, el contenido en Cobalto de sus materiales y su época de construcción.

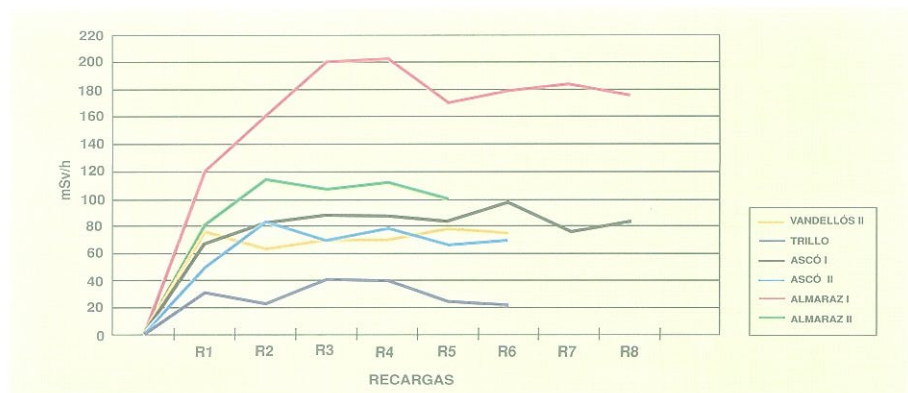
DESARROLLO

Almaraz y Ascó

Almaraz I, siendo la más antigua, es también la de más altas tasas de dosis. El arranque inicial tuvo lugar en 1981. La primera carga de combustible contenía algunos elementos con alto nivel de impureza de Cobalto en el niquelado de las rejillas de Inconel-718. La Tabla I muestra la evolución del límite de contenido en Cobalto en las rejillas a lo largo de los últimos años.

Cuando Almaraz II comenzó a operar, el límite ya había sido reducido a 0.07%. La diferencia en tasas de dosis entre las dos unidades de Almaraz puede ser atribuida a este hecho.

FI - Tasa de dosis en cajas de agua en centrales nucleares españolas



T I ESPECIFICACIÓN DE CONTENIDO MÁXIMO EN COBALTO PARA MATERIAL DE REJILLAS DE COMBUSTIBLE

PERIODO	% COBALTO
Antes de 1979	1.00
1979-1986	0.07
Después de 1986	0.03

La figura III muestra la evolución de tasas de dosis en Ascó I y II. Los datos son interesantes, pues indican una estabilización con ligera disminución de los campos de radiación. La razón de este comportamiento puede encontrarse en los cambios implementados en esta planta. En 1988, el pH del refrigerante fue elevado desde la banda estándar de Westinghouse (Química coordinada de Boro/Litio), hasta una nueva banda de control (Química Modificada de Boro/Litio Westinghouse). Esta consistía en el mantenimiento de una concentración constante de Hidróxido de Litio (2.2 ppm como Litio) hasta alcanzar un pH a temperatura media de 7.4. En ese momento se coordinaban el Boro y el Litio para mantener ese pH hasta fin de ciclo. El cambio se implementó a mitad del ciclo 4 en Ascó I y al comienzo del ciclo 3 en Ascó II. Aunque difícil de cuanti-

ficar, se produjo un claro efecto sobre las tasas de dosis, con una estabilización en Ascó I y una reducción en Ascó II. Un efecto adicional pudo ser la sustitución del combustible estándar (STD) por otro optimizado (OFA) con rejillas de Zircaloy, material que no constituye fuente de Cobalto. La sustitución fue realizada secuencialmente, región por región durante las recargas 4, 5 y 6 de la unidad I y 3, 4 y 5 de la unidad II. La coincidencia en el tiempo del cambio de pH y de tipo de combustible dificulta el aislamiento y cuantificación de los efectos.

En la figura II se observa que Almaraz elevó el pH en el Otoño de 1989, durante el ciclo 7 en la unidad 1 y al comienzo del ciclo 5 en la unidad 2. La evolución de las tasas de dosis desde entonces sugiere una ligera reducción. Las unidades de Almaraz no cambia-

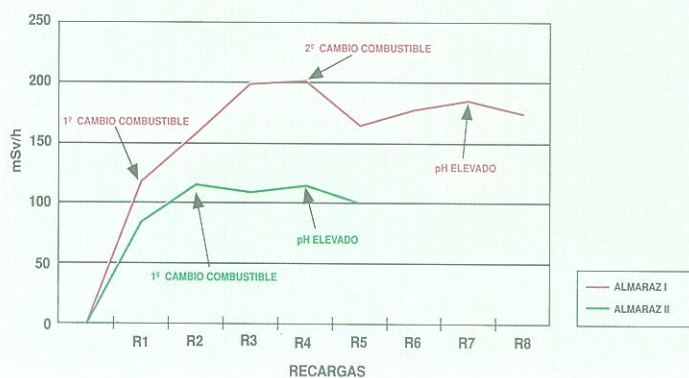
ron a combustible tipo OFA pero comenzaron a utilizar combustible con muy bajo contenido en Cobalto en 1987. En la figura III puede observarse una cierta reducción en las tasas de dosis a partir de ese momento.

Vandellós y Trillo

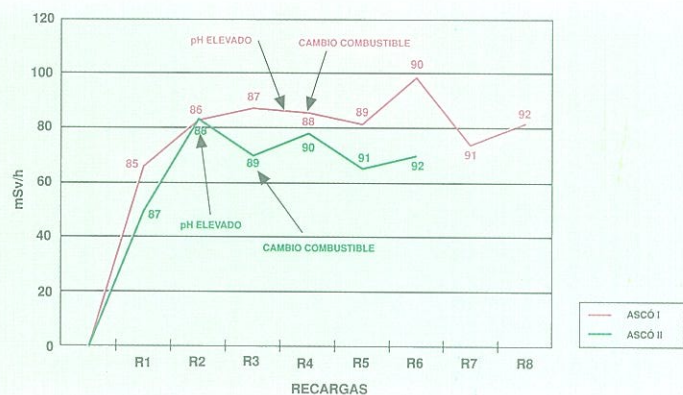
En la figura IV se muestra la evolución de las tasas de dosis. Ambas unidades operaron con rejillas de Zircaloy desde el arranque inicial. Así mismo, siempre siguieron un control de pH en el refrigerante similar a las bandas Modificadas de Westinghouse y la VGB.

Trillo es la única planta de suministro Siemens de este grupo. Sin embargo, el programa de reducción de Cobalto llevado a cabo en las plantas Konvoi no se implementó en esta planta. El contenido de estelitas dentro y fuera de la vasija es no muy diferente del de Vandellós II.

La subida de tasas de dosis en Trillo durante la 3ª recarga se debió en parte a Antimonio-124. Esta situación es endémica de plantas tipo Siemens, pues emplean una aleación de Antimonio en los cojinetes de las bombas principales. La posterior sustitución en la 4ª recarga de este material condujo a la reducción de tasas de dosis mostrada en la figura IV.



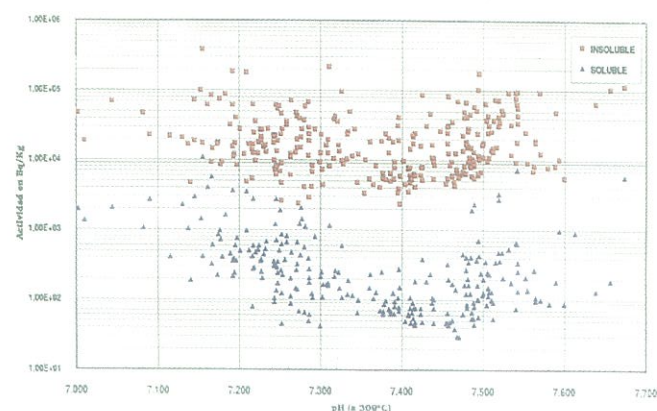
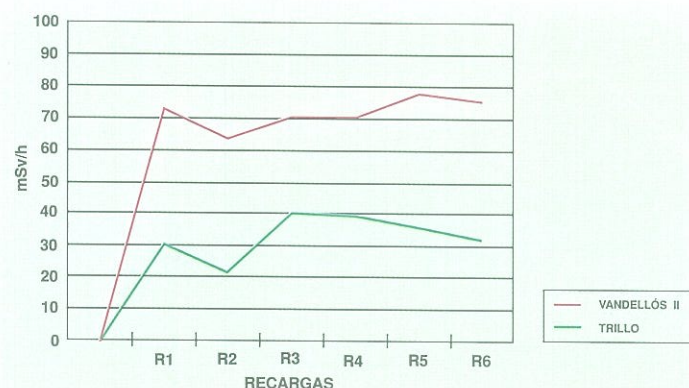
F II Tasa de dosis en cajas de agua. Almaraz I y II.

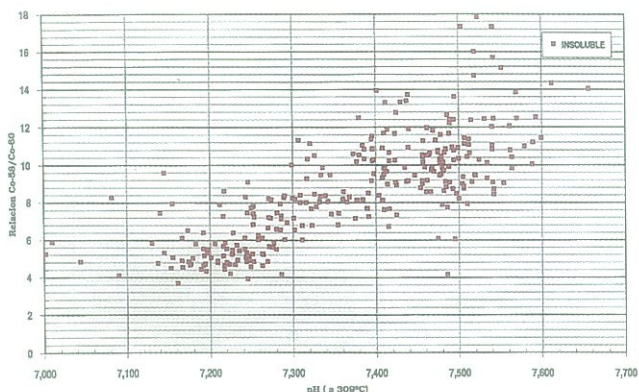


F III Tasa de dosis en cajas de agua. Ascó I y II.

F IV Tasa de dosis en cajas de agua. Vandellós II y Trillo

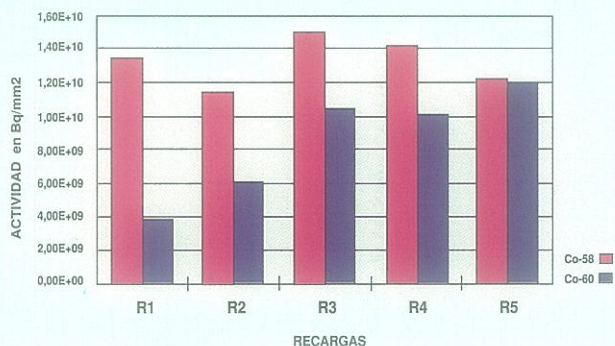
F V Evolución del Co-58 con el pH (a Tm). Vandellós II (Ciclo III)





F VI Evolución rel. Co-58/Co-60 con el pH (a Tm). Vandellós II (Ciclo III)

F VIII Actividad de Co-58 y Co-60 depositada en cajas de agua (R. Caliente) GG.VV. "B". Vandellós II.



Durante el primer ciclo, Vandellós II tuvo un aumento de tasas de dosis inesperadamente alto, llegando a valores medios en centro de cajas de agua superiores a 70 mSv/h. Ver figura IV. Estos valores fueron altos considerando que la planta había arrancado con química de pH elevado y combustible con rejillas de Zircaloy.

La situación después de la primera recarga de Vandellós II motivó al Grupo de Propietarios de PWR a iniciar un programa que estudiara los campos de radiación en esta central y su posible reducción. Las principales áreas de trabajo fueron las siguientes:

- Evaluación de los materiales de planta y su contenido en Cobalto.
- Pruebas de filtración del refrigerante con reducido tamaño de poro.
- Seguimiento estrecho de la química y radioquímica del refrigerante.
- Evaluación del inventario de actividad depositada en el sistema mediante espectrometría gamma "in situ".

La primera acción dio como resultado que Vandellós II poseía unos materiales con contenido medio de Cobalto dentro de las plantas tipo Westinghouse.

Las pruebas de filtración demostraron el interés de su aplicación en los sistemas de desechos líquidos y la piscina de combustible gastado. Sin embargo, el beneficio teórico de las tasas de

dosis derivado de su instalación aguas abajo de los desmineralizadores del sistema de control químico y de volumen se demostró irrelevante.

Los resultados de otras áreas de trabajo se desarrollarán a continuación.

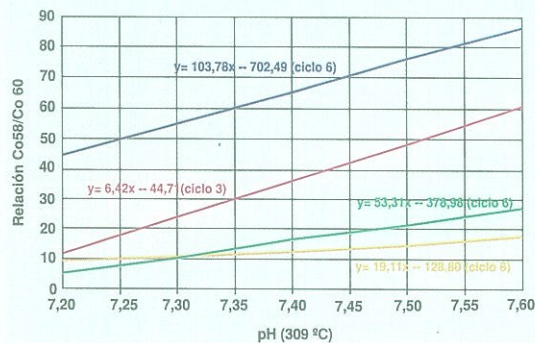
RESULTADOS

Control del pH

Vandellós II ha controlado cuidadosamente la banda Boro/Litio desde el comienzo del ciclo 2. En todos estos años se han llevado a cabo análisis diarios de los productos de corrosión activados (filtrables y no filtrables), utilizando filtros Millipore de 0.45 micras y dejando decaer las muestras un día para eliminar interferencias de productos de fisión de corto periodo de semidesintegración, aumentando así la sensibilidad de la técnica analítica. El control del pH ha consistido siempre en un Litio constante de 2.20 ± 0.15 ppm hasta alcanzar el objetivo de pH en la segunda mitad del ciclo. En ese momento se coordinaba el Litio con el Boro con los siguientes valores de pH por ciclo:

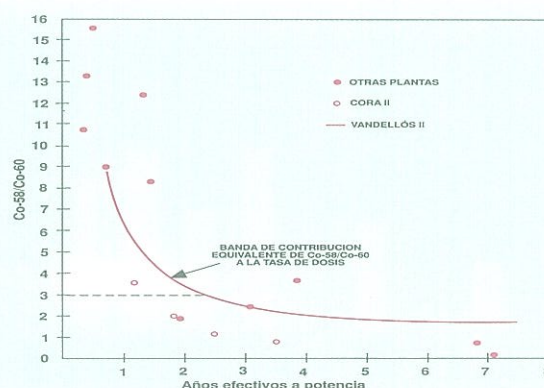
Ciclo 2:
pH objetivo a Tm (309°C) = 7.40

Ciclo 3:
pH objetivo a Tm (309°C) = 7.49



F VII Correlación de la relación Co58/Co60 con el pH.

F IX Relación Co-58/Co-60 en GG.VV

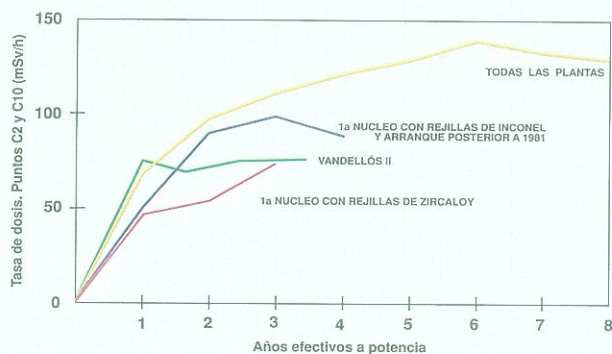


Ciclo 4:
pH objetivo a Tm (309°C) = 7.40
(con bajada final a 7.35)

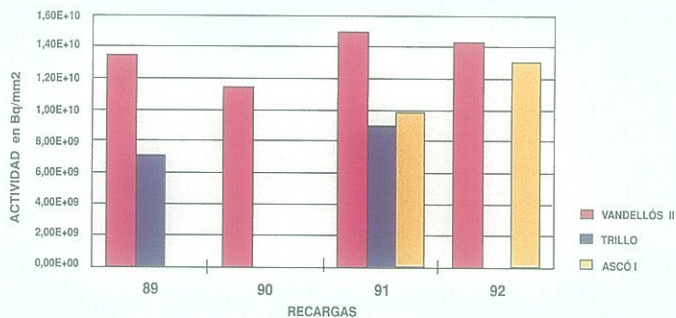
Durante estos años de experiencia se han realizado una serie de correlaciones en orden a determinar el pH óptimo para la minimización del transporte de la actividad de Cobaltos en el refrigerante. Durante el ciclo 3, la banda de fluctuación del pH fue más amplia que en otros ciclos, llegando a 7.6. Debido a ello, se ha seleccionado este ciclo para inclusión en este artículo. Téngase en cuenta, sin embargo, que los demás ciclos han mostrado un comportamiento similar.

La figura V muestra la evolución de la actividad disuelta e insoluble de Cobalto-58 con el pH a Tm. Pese a la dispersión debida al muestreo, el efecto del pH es notorio. Durante la fase inicial de ascenso de pH de 7.0 a 7.4 se da una disminución en la actividad. A partir de 7.4, el aumento del pH produce aumento de la actividad. La conclusión de este análisis coincide con los cálculos teóricos de Westinghouse que sugieren mínima solubilidad del radiocobalto del crud a un pH a Tm alrededor de 7.4.

Otra conclusión inferida de esta figura es que alrededor del mínimo de la curva, la evolución es bastante plana, de manera que fluctuaciones del pH inferiores a ± 0.1 unidades no afectan significativamente al transporte de actividad.

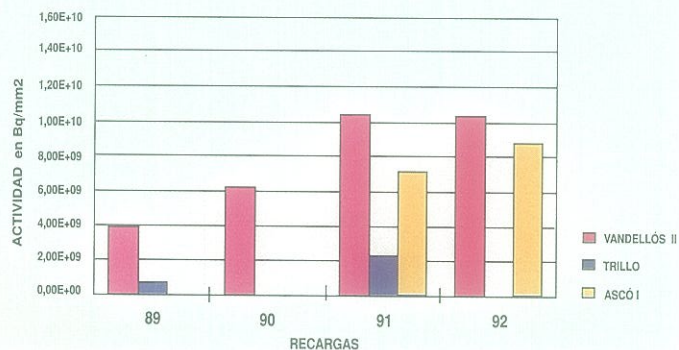


FX Base de datos Westinghouse de tasas de dosis en centro de cajas de agua de GGVV.

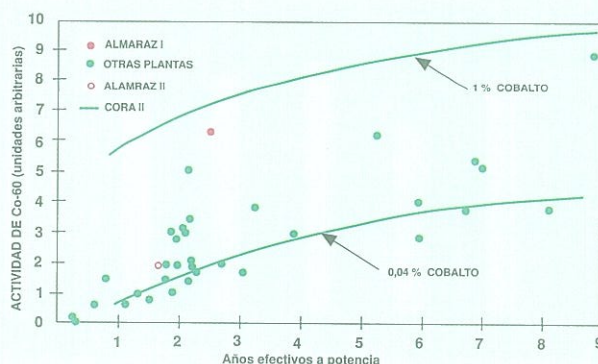


FXI Actividad de Co-58 depositada en cajas de agua (R. caliente) GGVV "B"

FXII Actividad de Co-58 depositada en cajas de agua (R. caliente) GGVV "B"



FXIII Actividad depositada de Co-60 en tubos de GGVV / contenido en cobalto niquelado de rejillas de combustible



La evolución del Hierro-59 con similares resultados. Cuando se estudia la relación Co-58/Fe-59 se observa un comportamiento interesante. Así, la relación aumenta linealmente 2.5 veces cuando el pH sube de 7.2 a 7.5. Lo mismo sucede con la relación Co-58/Co-60 en la figura VI, incluida la proporción del aumento, que sigue siendo de 2.5 veces. Esto sugiere que el comportamiento del Fe-59 y Co-60 frente al pH es similar y diferente al del Co-58. Teniendo en cuenta que Co-58 y Co-60 son el mismo elemento químico, estos deberían tener un comportamiento idéntico frente al pH. Esta aparente inconsistencia se podría explicar con la siguiente hipótesis: Los isótopos exhibirán el patrón de solubilidad del óxido donde residen. Probablemente existen óxidos con Co-58 y sin Co-60. Este sería el caso de los óxidos de Níquel presentes en los depósitos del núcleo. Así, cuando una partícula de NiO se viera expuesta al flujo neutrónico, algunos de sus átomos se transformarían en Co-58 por activación neutrónica. Pero estos seguirían integrados en la matriz de NiO y solamente serían liberados cuando el Níquel se disolviera. La solubilidad de las Ferritas de Níquel, donde por sustitución química pueden residir tanto el Co-58 como el Co-60, es distinta a la del Óxido de Níquel. De esta manera, es posible que exista un pH óptimo para el control del Co-58

que no coincida con el óptimo para el Co-60.

Con el objetivo de confirmar este comportamiento, que puede ser importante para la comprensión de la naturaleza de los óxidos y procesos que tienen lugar en el núcleo, la evolución de la relación Co-58/Co-60 con el pH ha sido calculada por regresión lineal para los ciclos 2, 3 y 4 de Vandellós II y para un ciclo por cada una de las otras plantas (figura VII). Todas estas plantas y ciclos muestran el mismo tipo de comportamiento y similares pendientes.

De la información presente se concluye que el mantenimiento del pH a Tm alrededor de 7.4 es la mejor opción, aunque los operadores de cada planta podrán decidir entre controlar un poco más abajo o arriba de ese valor en función de sus datos específicos y de qué Cobalto les interese minimizar.

Inventario de actividad depositada

Además de estas evaluaciones de la química del refrigerante, Vandellós II obtuvo medidas de espectrometría gamma de las líneas y componentes del sistema primario durante todas sus paradas para recarga. Los resultados de las 5 primeras se muestran en la figura VIII. La información derivada de estos datos es importante, pues indica el resultado de las acciones tomadas.

La actividad de Cobalto-60 depositada fue relativamente alta, con un alto valor en las recargas 1, 2 y 3 y una estabilización a lo largo de los ciclos siguientes, de tal manera que en la recarga 5 se llegó a valores medios para plantas de sus características. Asimismo, la relación Co-58/Co-60 fue inferior a lo esperable en el 1º ciclo (figura IX), demostrando por tanto que las relativamente altas tasas de dosis en esta planta fueron debidas a alto Cobalto-60.

Sin embargo, en los siguientes ciclos las tasas de dosis se han estabilizado. Vandellós ha llegado a convertirse en una planta con bajos campos de radiación y se ha unido al grupo de plantas Westinghouse con menores tasas de dosis (las que comenzaron su vida operativa con rejillas de Zircaloy en el combustible, con posterior activación a Cobalto-60. Dado que parte de los elementos de la primera carga fueron reutilizados en el 2º y 3º ciclo, el aumento continuó hasta el ciclo 4º, siendo éste el primero en que se detectó una estabilización.

Una vez se estudió en detalle esta información se inició la búsqueda de la posible fuente puntual de Cobalto en el 1º ciclo. Efectivamente, se descubrió que en el periodo de arranque inicial se realizaron diversos pulidos de asientos de válvulas en los acumuladores y sistemas auxiliares.

(Los restos de este-lita provenientes del pulido de válvulas constituyen una fuente reconocida de Cobalto en el sistema primario de plantas nucleares). Por otra parte, el Cobalto-58 permaneció a niveles similares durante todos los ciclos analizados. Ver figura IX.

El ciclo 2 parece ser el mejor, con una subida de un 30% en el ciclo 3. La actividad de Cobalto-58 depende del ingreso de Níquel en el núcleo, su activación y posterior migración a las superficies fuera del núcleo. Dado que el inventario de Níquel en una planta dada es constante, las variaciones dependerán de la química del sistema primario, que influencia sus equilibrios de solubilización-precipitación y transporte-deposición. Más aún, dado su relativamente corto período de semidesintegración (sobre 70 días), el período más importante para su control son los últimos meses de cada ciclo. Además, el efecto desaparece de recarga a recarga, obteniéndose en cada ocasión el Cobalto-58 producido esencialmente en el ciclo correspondiente. Pues bien, estudiando los regímenes de pH a final de ciclo durante la vida operativa de Vandellós II, se observa que el pH final en el ciclo 2 fue inferior al del ciclo 3. En este último se llegó a valores de 7.6. Observando la figura V se concluye que durante el ciclo 3 se excedió la zona de pH óptimo, operándose durante los últimos meses en zona de relativamente alto transporte de Cobalto.

Las figuras XI y XII muestran el resultado de las medidas de espectrometría gamma en Trillo, Ascó I y Vandellós II. La actividad depositada de Cobalto-58 es del mismo orden en las tres plantas. Ascó I, que siguió un control químico equivalente al de los ciclos 2 y 4 de Vandellós II obtuvo resultados similares a ésta. Sin embargo Trillo muestra valores inferiores a las plantas tipo Westinghouse. La diferencia consiste en el material de los tubos de los generadores de vapor. Westinghouse empleaba Inconel-600 (actualmente emplea Inconel-690) mientras Siemens empleaba Incoloy-800. Estas aleaciones de Níquel constituyen la mayor superficie del sistema primario, siendo la fuente principal de Níquel (Cobalto-58) en plantas tipo PWR. Se ha reportado que la corrosión general en el Incoloy 800 es más lenta que la del Inconel 600. Por otra parte su contenido en Níquel es también menor, como puede verse en la tabla II.

Estos datos sugieren que el aporte de Níquel en Trillo pudiera ser teóri-

T II
CONTENIDO MEDIO DE NIQUEL EN ALEACION

ALEACIÓN	% NIQUEL
Inconel-600	73
Incoloy-800	32

camente inferior a la mitad que en Vandellós II. Así se explica que el Cobalto-58 sea menor en la primera, si bien es mayor que el esperado por comparación.

La figura XII, con la actividad depositada de Cobalto-60 aporta información adicional. El caso de Vandellós II ya ha sido comentado. La actividad de Cobalto-60 aumentó ligeramente en Ascó I del ciclo 7 al 8. Adicionalmente, el valor en Trillo se multiplicó por 3 entre la 1ª y 3ª recargas. Estos patrones de evolución sugieren una pequeña fuente interna y constante de Cobalto que pudiera consistir en corrosión general o desgaste de materiales de planta. La mayor actividad en Ascó I es explicable por el mayor número de años de operación, pues el período de semidesintegración del Cobalto-60 (5.2 años) convierte su efecto en acumulativo. Sólo después de un largo período se observará un equilibrio entre generación por activación y eliminación por decaimiento, llegándose por la estabilización a un determinado valor. Ver figura XIII.

En el caso de Almaraz I, las medidas de espectrometría gamma se implementaron durante la 3ª recarga. El resultado indicó una importante contribución a los campos de radiación del Cobalto-60. (La actividad de Cobalto-58 era comparable a la de otras plantas). La figura XIII muestra la actividad depositada de Cobalto-60 en Almaraz I y II. En ella se comparan estos valores con los de otras plantas de la base de datos de Westinghouse así como a la predicción del código CORA II. Los resultados de Almaraz I están de acuerdo con la conclusión previamente obtenida de que las altas tasas de dosis en esta unidad coinciden con un escenario de combustible con rejillas de alto contenido en Cobalto.

CONCLUSIONES

- El programa implementado por el Grupo de Propietarios de PWR y especialmente C.N. Vandellós II para comprender la evolución de los campos de radiación en centrales españolas cumplió sus objetivos.

- Se encontraron 3 factores principales contribuyentes a la activación de las superficies del sistema primario: a) Contenido de Cobalto y Níquel en los materiales de planta; b) Química del refrigerante; c) Ingreso de Cobalto debido

a operaciones de mantenimiento.

- Se encontró el pH óptimo para la minimización del transporte de productos de corrosión activados alrededor de 7.4 a temperatura media.

- Existe un diferente comportamiento frente al pH del Cobalto-58 con respecto al Cobalto-60. Esto sugiere la existencia de Cobalto combinado en diferentes tipos de óxidos dependiendo del elemento precursor.

- Es posible que existan valores de pH óptimo diferentes para cada radionuclido.

- Los bajos campos de radiación en Trillo están relacionados con la baja actividad depositada tanto de Cobalto-58 como de 60 y son debidos fundamentalmente al empleo de Incoloy-800 como material de tubos de generadores de vapor.

- La alta actividad de Cobalto-60 en Almaraz I y Vandellós II es probablemente debida a aporte de Cobalto proveniente de las rejillas de combustible y pulido de asientos de válvulas respectivamente.

- La reducción de los campos de radiación en Almaraz I y II y Ascó I y II ha sido debida a la adopción de la química modificada de Boro/Litio en conjunción con el cambio de materiales en rejillas de combustible. La discriminación cuantitativa de la contribución de cada factor es difícil, pues los cambios se llevaron a cabo en períodos de tiempo cercanos.

- La estabilización de los campos de radiación en Vandellós II se debe a la optimización realizada en la química de planta y a la mejora en la comprensión de los mecanismos causantes de la activación de las superficies del sistema.

RECONOCIMIENTO

Deseamos agradecer a las siguientes personas la colaboración en los trabajos descritos en este artículo y la aportación de datos de sus respectivas plantas:

C. Cascante/M. Boronat (A.N.A.); A. Ortega/J. Adrada (C.N.A.); F. Yagüe (C.N. Trillo); C. Bergmann/J. Sejvar (Westinghouse); V. Saltó/J.L. Sarria (C.N.V.)