

EXPERIENCIAS EN EL TRATAMIENTO QUÍMICO CON FOSFATO/MORFOLINA EN LA CENTRAL NUCLEAR JOSÉ CABRERA

A. LAGARES - J.M. LUPIAÑEZ - A. GONZALVO

INTRODUCCION

Los tubos de los Generadores de Vapor (G.V.) son parte integrante de la barrera de presión que confina el refrigerante del núcleo del Reactor. Por tanto, su integridad es primordial para la seguridad de una Central Nuclear. Su degradación constituye un problema importante para la industria, generando grandes costos de mantenimiento e inspección. En la actualidad ya se han realizado reemplazamientos de G.V. y están previstos más.

El tratamiento con fosfato sódico fue ampliamente usado en Estados Unidos, Japón desde 1967 a 1974 y en Alemania hasta 1988. Ante las dificultades encontradas en el control de la corrosión, que generaba un adelgazamiento de los tubos a la altura de la placa tubular, tanto Westinghouse como Combustion Engineering recomendaron cambiar el tratamiento a todo volátil (AVT) en 1974.

El cambio a AVT no ha resuelto los problemas de corrosión de los G.V. En la actualidad, la mayoría de las plantas PWR con tubos de Inconel 600 M.A.

tienen experiencia en corrosión intergranular (IGA/SCC) iniciada por el lado secundario en zonas de bajo flujo a pesar del bajo ingreso de impurezas, convirtiéndose en el mayor problema de corrosión de los G.V..

En Mayo de 1992, Doel-4 (Bélgica) con un modelo E de G.V. de Westinghouse ha comenzado con el tratamiento de fosfato. EPRI (Electric Power Research Institute) en sus documentos "Interim PWR Secondary Water Chemistry Recommendations for IGA/SCC Control" (1) de 1992 y "PWR Secondary Water Chemistry Guidelines" (2) de 1993 recomienda para mitigar el IGA/SCC el empleo del tratamiento del fosfato seguido con éxito por la Central Nuclear José Cabrera.

La optimización del pH con la dosificación de morfolina supone una sensible mejoría en la erosión-corrosión del sistema secundario.

DESCRIPCIÓN DE LA CENTRAL

La Central Nuclear José Cabrera es del tipo PWR con una potencia eléctrica

TI
(a =con Morfolina, b =sin Morfolina).

PARAMETROS	Agua de Alimentación		Generador de Vapor
	a	b	a / b
pH	8,8 - 9,25	>8,8	8,5 - 9,5
Cloruros, ppb	<10	<10	<20
Oxígeno, ppb	<5	<5	<5
Sílice, ppb	<10	<10	<300
Amoníaco, ppb	<600	<400	-
Hidracina, ppb	>2[O ₂]COND.	>[O ₂]COND.	-
Fosfato, ppm	-	-	2 - 4
Na/PO ₄ , relación molar	-	-	2,0 - 2,2
Hierro, ppb	<20	<10	-
Cobre, ppb	<3	<3	-
Morfolina, ppm	-	3 - 5	-

A. LAGARES es licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Santiago, Jefe de Química y Radioquímica de la Central Nuclear José Cabrera.

J.M. LUPIAÑEZ es licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid, Jefe de Seguridad y Protección Radiológica, Organización Soporte Producción Nuclear Central Nuclear José Cabrera.

A. GONZALVO es Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Zaragoza, Área de Medioambiente, Organización Soporte Producción Nuclear Central Nuclear José Cabrera.

de 160MWe, un sólo lazo de refrigeración del núcleo del reactor a una presión de 140 Kg/cm² y una temperatura media de 293,6°C.

El sistema secundario produce un caudal de 965 Tm/h de vapor saturado a la presión de 45,3 Kg/cm² y temperatura de 254,5°C. El G.V. es el modelo D24 de Westinghouse con 2604 tubos en U de Inconel-600 con una superficie total de transmisión de calor de 2307 m².

La composición de los materiales del sistema secundario son los siguientes: Condensador: La carcasa es de acero al carbono y los tubos de Admiralty, excepto la zona de incondensables de los haces superiores que son de Cu/Ni 90/10.

Calentadores: Las carcasas de los cuatro calentadores son de acero al carbono, los tubos de los calentadores 1, 2 y 3 son de Admiralty y los del calentador 4 son de Cu/Ni 90/10.

Generador de Vapor: Todos los materiales son de acero al carbono, excepto los tubos que son de Inconel-600. El resto de equipos, prácticamente, son de acero al carbono.

ESPECIFICACIONES QUÍMICAS DEL SISTEMA SECUNDARIO

En la tabla I se dan las especificaciones químicas para el sistema secundario

EVOLUCIÓN DE LA CORROSIÓN DE LOS TUBOS DEL GENERADOR DE VAPOR POR EL LADO SECUNDARIO.

Thinning

El "thinning" es la pérdida de material alrededor del tubo, su causa son los depósitos de carácter ácido precipitados sobre la placa tubular, se localiza sobre las zonas de poco flujo y es

función principalmente de la concentración de fosfato y la relación molar Na/PO₄ en los depósitos, así como de la cantidad de dichos depósitos.

En la figura I se da la estimación de la evolución del thinning en los 20 ciclos de operación, considerando que las condiciones en su progreso, después de realizar la primera limpieza de la placa de tubos, han sido constantes e iguales a 0,59% (media de las últimas inspecciones) para la rama fría y 0,32% para la rama caliente. La estimación muestra que la evolución del thinning es cuatro veces más rápida sin la limpieza de lodos de la placa tubular.

La mayor evolución del thinning en la rama fría se debe a la mayor concentración de fosfato que se produce en la misma, debido a la menor solubilidad en los fosfatos de sodio y de hierro a la temperatura de la rama fría en José Cabrera. Los tubos taponados por esta causa han sido 19.

En base a los resultados anteriores puede decirse que la evolución actual del fenómeno es mínima, debido a los siguientes factores:

Mantenimiento de un nivel bajo de fosfato de 2 a 4 ppm. A menor concentración de fosfato menor corrosión. La figura II muestra las concentraciones de fosfato y las relaciones molares Na/PO₄ seguidas por José Cabrera. Mantenimiento de una relación molar (r.m.) Na/PO₄ de 2,0 a 2,2. Entre las r.m. de 2,0 a 3,0 a menor relación molar mayor solubilidad lo que implica una concentración menor de fosfato en los lodos y por tanto menor corrosión.

Realización de la limpieza de lodos de la placa tubular en cada recarga, lo que lleva a una menor cantidad de fosfato en los lodos.

Minimización de las entradas de impurezas al sistema secundario, evitando precipitaciones de fosfatos cálcicos y magnésicos en los lodos.

Minimización del transporte de óxidos al generador de vapor. Evitando el secuestro de fosfato en los mismos.

ODSCC

(Outsider diameter stress-corrosion cracking)

Para que se genere agrietamiento por corrosión bajo tensión en los tubos del Generador de Vapor es necesario: un material susceptible, un medio agresivo y tensiones altas.

Los tubos de Inconel 600 sin tratamiento térmico son susceptibles de agrietamiento bajo tensiones, las condiciones químicas y la temperatura del medio tienen una gran influencia en la generación y desarrollo de esta corrosión. Este fenómeno se produce en la zona del huelgo entre el tubo y placa tubular ("crevice") de la rama caliente.

El fosfato inhibe la iniciación del ataque intergranular IGA/SCC en los tubos por la formación de capas protectoras y su efecto también frente al ingreso de impurezas en el G.V..

Se han taponado doce tubos por ODSCC, no existiendo ninguna indicación de este defecto en el resto de tubos. El ataque cáustico, que se ha producido en otras plantas debido al uso de relaciones molares mayores de 2,6, se ha solucionado con éxito en José Cabrera con r.m. bajas de 2,0 a 2,2 evitando la formación de sosa libre.

Aunque en la actualidad la concentración de sulfato en el G.V. es inferior a 20 ppb, hasta 1988 fue de aproximadamente 200 ppb debido a la impureza contenida en el fosfato de dosificación, probándose la inhibición del ataque intergranular de los sulfatos por el tratamiento con fosfato sódico.

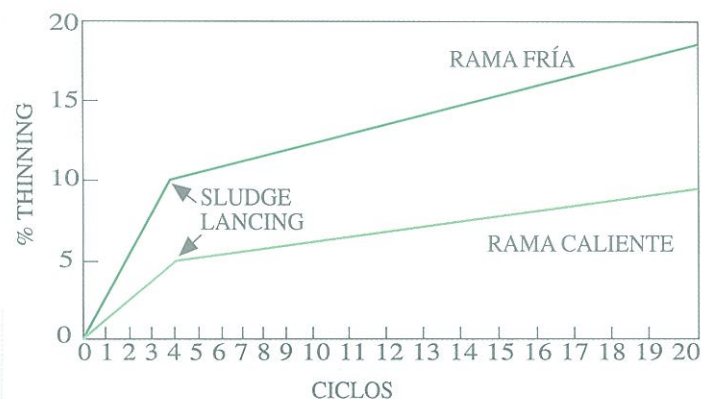
Pitting

Los factores que favorecen la corrosión por picaduras son la acidez y el potencial oxidante, debidos fundamentalmente a los cloruros ácidos y al oxígeno u óxidos de cobre, respectivamente. El efecto buffer del fosfato sobre los cloruros y la reducción de la solubilidad de los iones cúpricos han hecho que no se produzca pitting en José Cabrera. No se han taponado tubos por pitting.

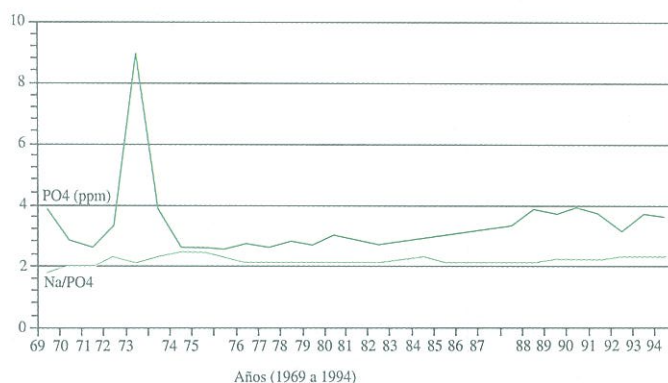
T II

Causas	Año	67	75	78	79	80	81	83	85	86	87	88	89	90	91	92	94	TOTAL
Thinning			3		1	3	2	1			7	2						19
Hydrost. Test	5						7	2										14
Fretting AVB			1	1	2	1	1	2	1		1		3	5	1	2		21
IDSCC					1	1		50	5	5	5	4	2	3			1	77
ODSCC												1		2	1	1	7	12
Error				7			1				1				1			10
Otras										1	1							2
TOTAL		5	4	8	4	5	11	55	6	6	15	7	5	10	3	3	8	155

F I Evolución del "Thinning"



F II Concentración de PO₄ y relación molar Na/PO₄



Denting

Se entiende por "dentling" la deformación de los tubos debida a la oxidación de las placas soporte. El producto de la oxidación tiene un volumen específico mayor que el del acero base, por lo que al progresar la oxidación, rellena el espacio entre placa y tubo, deformando el tubo por la presión que ejerce sobre el mismo.

El fosfato es un inhibidor del dentling por sus propiedades buffer y la formación de capas protectoras adherentes. No se presenta este tipo de degradación en José Cabrera.

Tubos taponados

En la tabla II se dan los tubos taponados en la Central Nuclear José Cabrera y sus causas.

OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO QUÍMICO CON MORFOLINA

Se ha llevado a cabo un test de prueba para la optimización del pH en el sistema secundario con la dosificación de morfolina, los datos se han obtenido sin variar las condiciones operativas de la planta, al 100% de potencia térmica, tampoco se variaron las dosificaciones químicas de hidracina y fosfato, por lo que la única variación hecha en el sistema ha sido la concentración de morfolina semanalmente.

En las figuras III y IV se representan los datos de Fe y Cu totales en el condensado, alimentación y tanque de drenajes para distintas concentraciones de morfolina.

El Fe en alimentación y condensado disminuye de forma lineal con la concentración de morfolina, mientras que el Fe del tanque de drenajes lo hace exponencialmente hasta 2 ppm de

morfolina y en forma lineal a mayores concentraciones. Los valores concuerdan con lo esperado, reduciéndose la erosión/corrosión de forma generalizada, sobretodo en las partes del sistema con flujos bifásicos.

El Cu también presenta una ligera tendencia a disminuir con la morfolina, confirmando que la morfolina no es agresiva al Cu.

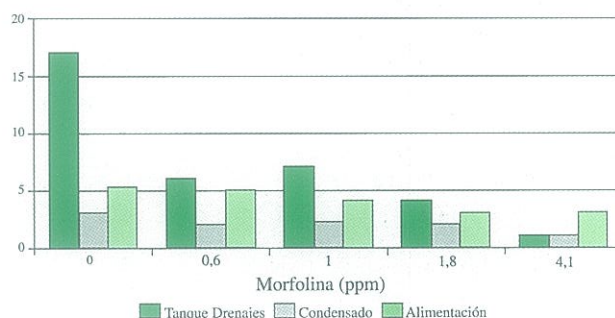
A la vista de los resultados, se mantienen en el secundario alrededor de 4 ppm de morfolina, disminuyendo a la vez la concentración de amoníaco de 100 a 200 ppb.

CONCLUSIONES

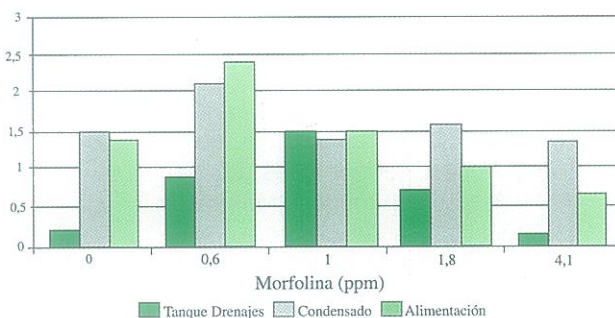
José Cabrera, después de 26 años de funcionamiento, con bajas concentraciones de fosfato y bajas relaciones molares Na/PO₄, limpieza de lodos acumulados en la placa tubular y control riguroso de la entrada de impurezas al sistema secundario, ha solventado con éxito los problemas de corrosión de los tubos del generador de vapor.

El uso de la morfolina ha supuesto reducir el transporte de productos de corrosión, la erosión/corrosión y el ataque amoniacal del Cu.

F III Hierro total (ppb)



F IV Cobre total (ppb)



REFERENCIAS:

- 1.-Interim PWR Secondary Water Chemistry Recommendations for IGA/SCC Control. EPRI TR-101230. September 1992.
- 2.-PWR Secondary Water Chemistry Guidelines - Revision 3. EPRI TR-102134. May 1993