



Juan de Dios SÁNCHEZ ZAPATA es Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Extremadura. Comenzó su actividad en el proyecto de C.N.Valdecaballeros en 1982. Desde 1983 participó en las pruebas, puesta en marcha y operación de la Central Nuclear de Cofrentes. En 1988 y 89 realizó labores de apoyo al G.T. de Residuos Radiactivos de UNESA. Posteriormente se incorporó de nuevo a C.N.Cofrentes, ocupando desde 1992 el puesto de Jefe de Química y Radioquímica.



Rafael COELLO IPARRAGUIRRE es Licenciado en Ciencias Químicas en la especialidad de Química Fundamental (1.981). Es, asimismo, Ingeniero Técnico en la especialidad de Química Industrial (1.971). En 1.969 entró a formar parte en la plantilla de NUCLENOR, S.A. participando en las pruebas preoperacionales y de puesta en marcha de la Central Nuclear de Santa María de Garoña. Desde entonces ha trabajado en varios puestos de la Sección de Química y Radioquímica, de la que es Jefe desde 1.982.

TENDENCIAS ACTUALES EN LA QUÍMICA DE CIRCUITOS PRIMARIOS BWR

J. SÁNCHEZ - R. COELLO

INTRODUCCION

El control químico constituye uno de los aspectos fundamentales en un Reactor de Agua en Ebullición (BWR) para conseguir una operación segura y fiable, y para garantizar su viabilidad económica a largo plazo. En general, los objetivos principales del programa de control químico del primario en un BWR pueden resumirse en los siguientes puntos (ref.1):

- Protección de la vasija del reactor, de los materiales estructurales del mismo y de las tuberías y componentes del Sistema de Recirculación contra los fenómenos de Corrosión Intergranular bajo Tensiones (IGSCC) y Corrosión bajo Tensiones asistida por Irradiación (IASCC).

- Garantizar la integridad del combustible nuclear minimizando los fenómenos de corrosión en las vainas.

- Reducción de la dosis operacional al personal en las tareas de operación y mantenimiento mediante el control de los productos de corrosión activados.

A estos objetivos conviene añadir otros no menos importantes para evaluar el

comportamiento de una planta y que complementan a los anteriores:

- Minimización de la producción de residuos radiactivos generados en los procesos de purificación del Agua del Reactor y de Alimentación a éste.

- Minimización de los fenómenos de erosión-corrosión en tuberías y componentes del circuito agua-vapor.

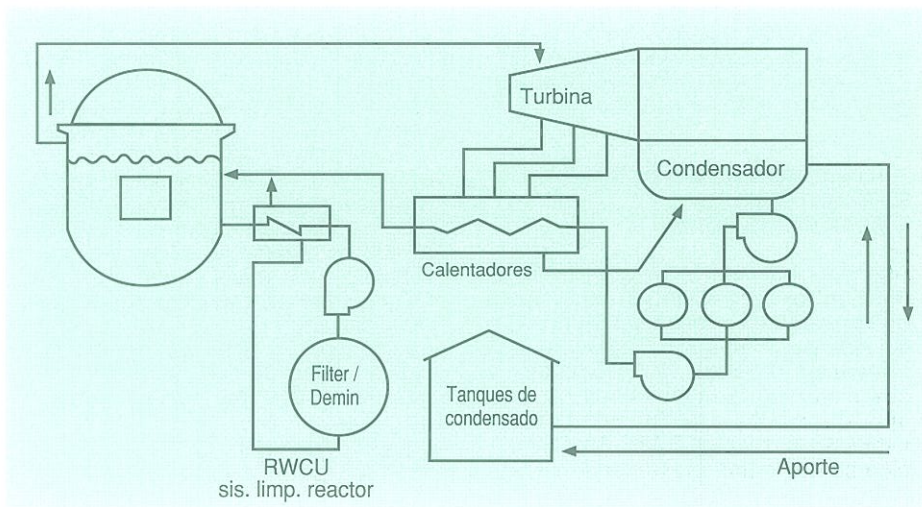
Una característica fundamental de las centrales BWR, es que en la vasija del reactor se produce la evaporación del agua y que el vapor producido por esta evaporación se destina a mover la turbina acoplada al generador de electricidad (Fig. 1). Esto condiciona de una forma determinante la química de este tipo de centrales.

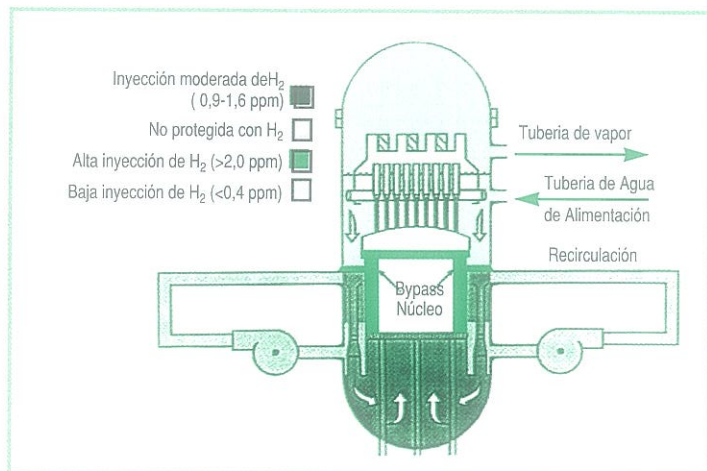
El control químico del Circuito Primario, entendiéndose por éste:

- Vasija del Reactor,
- Sistema de Recirculación del Agua del Reactor,
- Sistema de Purificación del Agua del Reactor (RWCU),

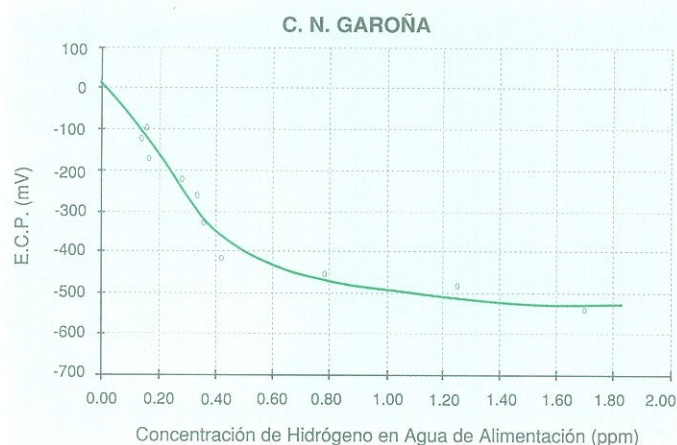
está fuertemente influenciado por el control químico de todo el ciclo de agua-vapor. Así, para mantener una adecuada calidad en el agua del reactor, es

FI





F II - Regiones protegidas por inyección de hidrógeno



F III - Efecto reducción potencial de corrosión.

fundamental lograr un funcionamiento óptimo del:

- Sistema de Purificación de Condensado.
- Condensador Principal (minimización de fugas).
- Sistema de Purificación del Agua del Reactor.

Todo ello unido a un control adecuado de los fenómenos de erosión-corrosión, que se producen en las tuberías de agua y vapor del ciclo, permiten mantener una buena calidad química en el Circuito Primario.

Originalmente los objetivos del control químico en un BWR se centraban en evitar la IGSCC de los materiales estructurales promovida por la presencia de cloruros y evitar una excesiva deposición de incrustaciones sobre las vainas de combustible. Tradicionalmente el papel de la química en un BWR se limitaba a conseguir una elevada pureza en el agua del ciclo, sin posibilidad de utilizar aditivos para mejorar el control. En la actualidad la tendencia continúa en la línea de un aún mayor control de las impurezas, si bien el aporte de cantidades controladas de ciertas sustancias se puede considerar conveniente e incluso necesario como veremos a lo largo de esta exposición.

En los puntos siguientes pasaremos revista a los parámetros químicos fundamentales y a las técnicas disponibles actualmente para su control.

PROTECCIÓN DE MATERIALES ESTRUCTURALES Y EL COMBUSTIBLE

Como se ha mencionado en la introducción, el control de los fenómenos de corrosión bajo tensiones (IGSCC) o asistida por irradiación (IASCC) en los materiales estructurales del reactor y sus sistemas asociados, es de vital importancia para el funcionamiento fiable de un reactor BWR. A continuación se comentan brevemente las ten-

dencias actuales en el control químico de estos fenómenos.

Control de impurezas en el agua del reactor

Es ampliamente conocido el efecto de incluso pequeñas concentraciones de los iones cloruro y sulfato (del orden de pocas decenas de ppbs) como inductores de la aparición de grietas de corrosión intergranular en zonas sensibilizadas térmicamente de materiales constituyentes de internos de la vasija y tuberías del Sistema de Recirculación (Aceros Inoxidable, Inconel, etc.). La tendencia actual es extremar el control de estos iones manteniendo unas concentraciones en agua del reactor lo más bajas posible, típicamente por debajo de 5 ppb. Se recomienda tomar acciones para reducir su concentración cuando ésta alcanza 20 ppb (ref 2). El control de estos iones dentro del rango recomendado se consigue mediante un correcto funcionamiento de los sistemas de Purificación de Condensado y del Agua del Reactor (RWCU) y, muy importante, manteniendo una perfecta integridad en el Condensador.

La química de un BWR se fundamenta en el microanálisis de impurezas en agua ultrapura. En estas condiciones, la conductividad del agua es el parámetro de control que proporciona una indicación general de las impurezas disueltas en el agua. Es frecuente medir en el Agua de Alimentación de un BWR conductividades prácticamente iguales a las teóricas del agua pura, 0,055 $\mu S/cm$, y en Agua del Reactor, en algunas centrales, valores inferiores a 0,080 $\mu S/cm$. La conductividad sigue siendo un parámetro básico de control, si bien proporciona una idea muy general, y por tanto incompleta, de las impurezas del agua.

La concentración de impurezas metálicas en Agua de Alimentación se encuentra, en principio, limitada por la especificación de combustible, cuyo objetivo es prevenir una excesiva deposición de óxidos sobre las vainas de los

elementos de combustible que impida una adecuada transmisión de calor. No obstante, dado el papel fundamental de estas impurezas en la reducción de dosis al personal, se imponen límites mucho más estrictos. Estos y su control se mencionan ampliamente en el siguiente capítulo.

No obstante, merece particular consideración el Cobre, responsable de dos efectos adversos. En primer lugar, bajo ciertas condiciones puede inducir a una corrosión localizada denominada CILC (Copper Induced Local Corrosion) de las vainas de zircaloy del combustible. Por otra parte, la presencia de Cobre reduce de forma considerable la eficacia del Hidrógeno en la reducción del Potencial de Corrosión Electroquímico (ECP) del Agua del Reactor. A partir de ciertas concentraciones, su presencia constituye una importante dificultad para la aplicación de la denominada Química de Hidrógeno (HWC), que se comenta más adelante. El valor máximo recomendado de Cobre en Agua del Reactor es de 0,5 ppb. Este límite puede ser difícil de conseguir en aquellas centrales cuyo condensador es de aleaciones de Cobre y el Sistema de Tratamiento de Condensado es del tipo filtros-desmineralizadores. Existen programas de investigación para conseguir resinas de intercambio iónico y mejoras en los sistemas de filtración que permitan una mejor retención de cobre (ref.3). Las centrales que disponen en su tratamiento de condensado de lechos profundos de resinas (Deep-Bed), no suelen tener este tipo de problemas.

Química de hidrógeno

En contra de lo que durante algunos años se pensó, mantener una concentración muy baja de impurezas en el Agua del Reactor no supone una protección total de los materiales frente a la IGSCC. En un reactor BWR, el agua, en presencia de los intensos campos de radiación gamma y neutrones

del núcleo, se descompone en H_2 , O_2 , H_2O_2 y diversos radicales y compuestos intermedios activados, dando lugar a un ambiente altamente oxidante en casi todas las regiones de la vasija. Este ambiente puede inducir la aparición de grietas de IGSCC en los materiales de los componentes internos, siendo las zonas más susceptibles las soldaduras de aceros inoxidables e Inconel. En las zonas de altas intensidades de radiación se produce el fenómeno IASCC.

El Potencial Electroquímico de Corrosión (ECP) es el parámetro que mide la tendencia a la oxidación de un metal en un determinado ambiente y es por tanto una medida cuantitativa de la agresividad de un medio para con un material determinado. Como convención, el ECP se expresa en mV frente al Electrodo Normal de Hidrógeno (SHE) y un valor negativo indica un medio menos oxidante o agresivo frente a la corrosión. Es evidente que una reducción en la concentración de especies oxidantes, O_2 y H_2O_2 , y un aumento en las especies reductoras, H_2 , tendrá el efecto de reducir el ECP. En la práctica esto se consigue inyectando Hidrógeno en el Agua de Alimentación. El H_2 , en presencia de la radiación, se recombina con las especies oxidantes formando agua, con la consiguiente reducción de su concentración. Esta técnica se denomina Química de Hidrógeno (HWC) en contraposición con la química sin H_2 o Química Normal (NWC). En las centrales que funcionan en condiciones HWC se mantiene un $ECP \leq -230$ mV, utilizando como electrodo de medida una probeta de acero inoxidable del tipo 304. Este potencial es el considerado de protección para mitigar los fenómenos de IGSCC.

La concentración de H_2 a inyectar en Agua de Alimentación depende de la zona del reactor que se pretende proteger. Los fenómenos de recombinación, descomposición, cambio de estado, desgasificación de O_2 y H_2 , etc., que tienen lugar en las diversas regiones del reactor son extremadamente complejos; no obstante se han podido desarrollar modelos teóricos (ref.4) que han sido validados con medidas de ECP en diversas zonas en reactores experimentales y en operación. Como se indica en la figura II, la zona de tuberías de recirculación requiere concentraciones bajas, unas 0,3-0,8 ppm H_2 , para su protección. Las zonas del fondo de la vasija, requieren cantidades moderadas, 1-2 ppm H_2 , y las zonas bajas y medias del núcleo requieren cantidades elevadas, mayores de 2 ppm. La protección de las zonas situadas en la parte alta del núcleo requiere cantidades muy elevadas de H_2 por lo que esta técnica no es viable.

Se han realizado numerosas investigaciones y ensayos en laboratorio y en centrales en operación. Entre estas

últimas, la Central Nuclear de Santa María de Garoña ha desarrollado un programa completo de ensayos que han confirmado los efectos de la inyección de H_2 a su reactor. Este programa ha consistido de dos partes fundamentales:

- Pruebas de inyección para determinar qué concentración de H_2 en agua de alimentación al reactor era necesaria para alcanzar en el Sistema de Agua de Recirculación un ECP de < -230 mV (Fig.III).

- Pruebas de materiales para determinar el efecto de la inyección de H_2 sobre los materiales. Para ello, se utilizaron probetas de distintos materiales que se instalaron en autoclaves con condiciones químicas iguales, en cada momento, a las existentes en el Sistema de Recirculación del Reactor y se las sometió a un ensayo de estiramiento a velocidad constante (CERT-Constant Elongation Rate Tensile). Posteriormente, a las probetas tratadas de este modo se las sometió a análisis metalográficos.

De los resultados obtenidos de la realización del programa de ensayos se ha confirmado el efecto beneficioso de la inyección de hidrógeno para mitigar los fenómenos de IGSCC. La Fig. IV es el resultado de una microscopía óptica realizada a una prueba de acero sometida a una experiencia de CERT, en condiciones NWC. Se puede ver la evolución intergranular de las grietas producidas durante el ensayo.

En la Fig. V se muestra el resultado de una microscopía óptica realizada a una probeta de acero inoxidable 304 sensibilizado sometida a una experiencia de CERT en condiciones de HWC. En este caso se puede ver la ausencia de grietas importantes y las que se producen son de tendencia transgranular.

Desde la realización de este programa de ensayos en 1.986, la Central Nuclear de Santa María de Garoña está manteniendo en su circuito primario las condiciones de química de hidrógeno (HWC).

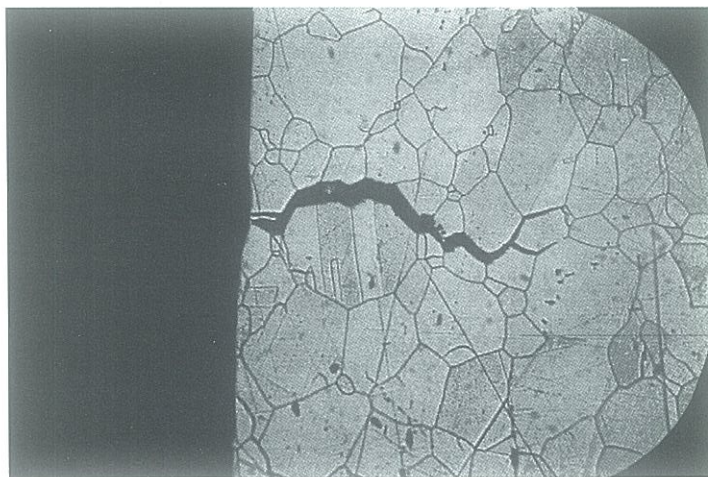
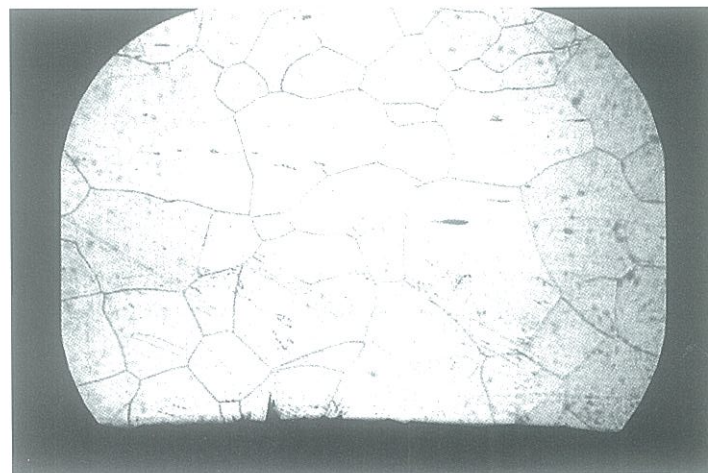


FIG - C. N. Garoña. Ensayo CERT con NWC.

FIG - C. N. Garoña. Ensayo CERT con HWC.



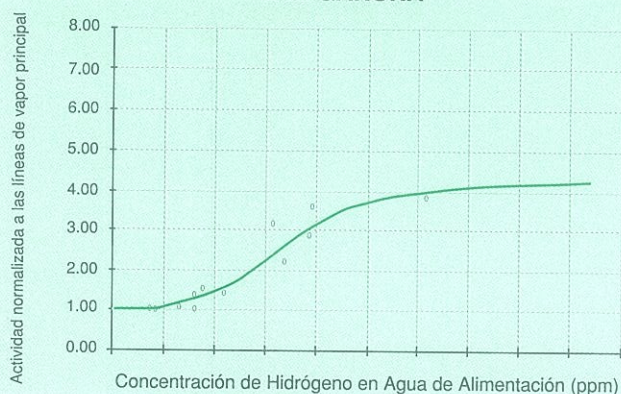
Efectos secundarios de la Química de Hidrógeno

Aumento de la tasa de dosis de la planta en operación

A partir de concentraciones de H_2 de 0,3 ppm se empieza a detectar un aumento de la tasa de dosis en las líneas de vapor principal. Esto se da como consecuencia de crear un ambiente reductor que hace que determinadas especies químicas nitrogenadas, de cuya composición forma parte el ^{14}N (emisor gamma de $T_{1/2} = 7,14$ s. y $E = 6,13$ Mev) pasan a compuestos reducidos de mayor volatilidad que son arrastrados por el vapor.

Para niveles bajos de inyección de H_2 , típicos para proteger las tuberías de recirculación, el aumento de la tasa de dosis es muy bajo, pero para proteger los internos, se requieren niveles más altos de inyección que multiplican las tasas de dosis normales por factores superiores a 4, (fig. VI). Este aspecto puede requerir que se modifiquen los blindajes de ciertas partes del edificio de turbina y que se impongan mayores controles administrativos de permanencia en las zonas afectadas.

C. N. GAROÑA



F VI - Efecto aumento dosis vapor principal

Aumento de la tasa de dosis en las líneas del Circuito Primario

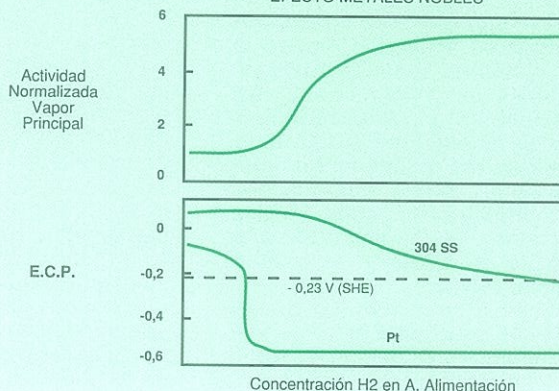
No en todas las centrales pero si en la mayoría de ellas se observa un aumento de la tasa de dosis en las tuberías del circuito primario como consecuencia de mantener la condición HWC. Ello se debe, por un lado, a que se produce un cambio de estructura en los óxidos complejos adheridos al combustible, muy ricos en Co-60, que puede provocar una cierta liberación de estos y posterior deposición en tuberías asociadas al reactor, y por otro, a que se propicia la formación de nuevos óxidos complejos sobre la capa ya existente en las tuberías. (Ref. 5).

Tecnología de Metales Nobles

En la figura VII puede observarse la curva de ECP frente a concentración de H_2 para Pt. El metal noble alcanza un ECP < -230 mV cuando la relación H_2/O_2 es algo mayor que la estequiométrica, es decir, 2, lo cual se consigue con cantidades muy reducidas de H_2 que no provocan prácticamente aumento de radiación en las líneas de vapor principal. Este mismo comportamiento se ha observado en aleaciones que contienen cantidades muy pequeñas (0,1-1%) de Pt o Pd. General Electric ha desarrollado un método para aplicar un recubrimiento por aspersión mediante láser de aleaciones de metales nobles con el fin de provocar este efecto en componentes del reactor.

Recientemente se han comunicado (ref.6) los primeros resultados, muy prometedores, de una técnica de adición de compuestos de metales nobles al agua del reactor que provoca que las superficies tratadas presenten un comportamiento similar al de los metales nobles. El desarrollo de estas tecnologías permitirá paliar en gran medida los efectos indeseables de la Química del Hidrógeno.

EFFECTO METALES NOBLES



F VII - Efecto metales nobles

REDUCCIÓN DE DOSIS OPERACIONAL

Los depósitos de productos de corrosión activados sobre las tuberías y componentes del sistema de Recirculación y demás sistemas asociados al reactor, son los responsables de la mayoría (80%) de la dosis operacional al personal en un BWR. El principal contribuyente a esta dosis es el isótopo Co-60 presente en esos depósitos, si bien, otros isótopos como Co-58, Zn-65, Mn-54, etc. deben también ser tenidos en cuenta.

Las tendencias actuales en el campo de la reducción de dosis van encaminadas, como veremos, a minimizar el aporte de productos de corrosión, a la reducción del contenido de cobalto en los materiales para reducir la presencia de éste en los óxidos y, eventualmente, a eliminar mediante métodos químicos estos depósitos. (Ref.1).

Reducción de aportes de cobalto

La estrategia se basa en eliminar la presencia de Co-59, precursor del Co-60, tanto en componentes internos del reactor como del ciclo agua-vapor. En los diseños originales de reactores BWR se utilizan aleaciones de Cobalto en los puntos de rodadura (pin and rollers) de las barras de control. Otros componentes, tales como barras de control, muelles y espaciadores de elementos combustibles, se fabricaban con materiales con un cierto contenido en Cobalto.

Por su parte, en diversos componentes del ciclo agua-vapor, especialmente en los asientos de válvulas se ha venido también utilizando extensamente una aleación rica en cobalto llamada Stellite. El Cobalto es también una impureza de los aceros de los componentes del ciclo y la contribución de las grandes superficies de intercambio de calor del circuito agua-vapor tiene también gran importancia.

Todas las plantas BWR en mayor o menor extensión están llevando a cabo

programas para sustituir los componentes citados por otros materiales libres de Cobalto. El efecto de estas acciones se ha constatado en varias centrales y existen incluso unos criterios para el cambio de componentes con Cobalto (ref.7)

Control del contenido de hierro en agua de alimentación

El Hierro es el elemento mayoritario en los productos de corrosión presentes en el Agua de Alimentación en un BWR. Estos productos, una vez en el reactor, se depositan sobre las superficies del combustible nuclear y sobre las tuberías y componentes en contacto con el Agua del Reactor. Los depósitos están constituidos por óxidos del tipo Fe_2O_3 y por otros que se denominan Espinelas, cuya formulación general es $Cr_x Ni_y Fe_{3-x-y} O_4$. El Cobalto, dada su naturaleza divalente puede sustituir al Níquel en estos óxidos. El papel del Hierro y de otros iones trivalentes es el de eventuales portadores del Cobalto-60.

Desde mediados de los 80 las centrales BWR japonesas iniciaron un programa de reducción de dosis basado por un lado, en la eliminación de componentes con Cobalto y por otro, en una drástica reducción del contenido de Hierro en Agua de Alimentación (ref.8). Estas centrales observaron que niveles muy bajos de Hierro provocaban la liberación de Co-58 procedente de la activación de los óxidos de níquel depositados en el combustible. Para evitar este fenómeno se ha hecho necesario mantener en el agua del reactor la relación Ni/Fe en valores en torno a 0,2-0,3. En la práctica puede considerarse que el valor óptimo de Hierro en Agua de Alimentación se encuentra entre 0,1 y 0,5 ppb.

Existen varias acciones encaminadas a conseguir este objetivo:

Reducción de los fenómenos de erosión-corrosión

Este fenómeno es el responsable de la

presencia de Hierro en el Agua de Condensado. Es de sobra conocido que niveles muy bajos, inferiores a 20 ppb, de Oxígeno disuelto en el agua aceleran considerablemente la corrosión del Acero al Carbono. Consecuentemente, numerosas plantas aplican inyección de Oxígeno al sistema de condensado para mantener un valor entre 30-50 ppb. Otro método de reducción de Hierro es utilizar aceros de baja aleación, al Cromo o Molibdeno, en las tuberías del ciclo agua-vapor y en el condensador, o utilizar estos materiales en los tramos a sustituir. En algunas centrales (ref. 9) en que la concentración de Hierro es demasiado baja, es preciso recurrir a inyectar una pequeña cantidad de compuestos orgánicos de este metal en Agua de Alimentación.

Filtración de agua de condensado

El programa de reducción de Hierro de las centrales japonesas se basó en gran parte en la aplicación de filtros de fibra hueca (HFF) en el Sistema de Tratamiento de Condensado. Desgraciadamente, esta técnica resulta altamente costosa y difícil de implantar en una central en operación comercial. La industria relacionada con los BWR occidentales está realizando un gran esfuerzo en el desarrollo de elementos filtrantes de alta eficiencia en la retención de Hierro adaptables a los filtros ya existentes, con un precio y unos requisitos de espacio mucho más reducidos (ref.10). Se han desarrollado filtros con o sin precapa de resinas, que en ensayos a escala real permiten conseguir valores de Hierro en Agua de Alimentación de torno a 0,25 ppb.

Optimización de resinas de intercambio iónico

Las plantas con Tratamiento de Condensado del tipo lechos de resinas operan tradicionalmente con niveles de Hierro de 2 a 5 ppb. Las resinas normalmente usadas tienen una retención de insolubles entorno al 60-70%. El uso de resinas con un bajo grado de reticulación 6-8% ha permitido en varias plantas alcanzar retenciones del 90% de insolubles. Existe una línea de investigación abierta sobre resinas con mejor capacidad de retención para insolubles y para cobre, tal como se ha mencionado. Sin embargo, estas resinas ofrecen menor capacidad iónica y menor resistencia mecánica.(Ref. 2).

Inyección de cinc en agua de alimentación

Hacia mediados de los 80, la experiencia de ciertos BWR de los Estados Unidos con condensador de Almiralty (aleación de Cobre y Cinc) llevó al hallazgo de que una cierta concentración de Cinc en el Agua del Reactor daba lugar a tasas de dosis inferiores a las ha-

T I			
	Espec. Técnicas y Garantía Combust.	1993 EPRI Guidelines	OWC (G.E.) V. Optimos
AGUA DE ALIMENTACIÓN			
- Conductividad (S/cm)	< 0,1	< 0,07	< 0,065
- Hierro total (ppb)	< 15	< 5	0,1-0,5
- Oxígeno (ppb)	20-200	15-200	20-50
- Cobre (ppb)	< 0,5	< 0,3	< 0,05
- Cinc (ppb)	< 0,6	—	< 0,6
AGUA DEL REACTOR			
- ECP (mV, SHE)	—	< -230	< -230
- Cloruros (ppb)	< 100	< 5	< 5
- Conductividad (S/cm)	< 1,0	< 0,3	< 0,08
- Co-60 (Bq/gr)	—	—	1,85
- Cinc (ppb)	—	—	5-10
- Cobre (ppb)	—	—	< 0,5

bituales en el circuito primario. Un amplio programa de investigación desarrollado por General Electric y EPRI demostró que la presencia de Cinc modifica la estructura de las espinelas creando una capa de depósitos en las tuberías muy inferior a la habitual y por tanto con un menor contenido en Cobalto. El método de inyección de Cinc ha sido validado y desarrollado comercialmente con el nombre de GEZIP.

La presencia de Cinc tiene el efecto de reducir el Co-60 por dos mecanismos (ref.11) primero mitiga considerablemente la liberación de Cobalto activado de los internos del reactor, tales como pin and rollers, y segundo, se incorpora en los óxidos adheridos al combustible reduciendo su espesor y estabilizándolos de forma que se reduce considerablemente también la liberación de Co-60 de éstos. La consecuencia final es un menor inventario de Co-58 y Co-60, unas tres veces menor, disponible para depositarse en las tuberías y componentes de recirculación y otros sistemas en contacto con el Agua del Reactor. La figura VIII muestra las dosis típicas de radiación en centrales con y sin cinc.

Un efecto secundario de este proceso, la aparición del isótopo Zn-65 procedente de la activación del Cinc natural inyectado en las primeras centrales en que se aplicó, puede evitarse mediante la utilización de óxido de Cinc empobrecido en el isótopo Zn-64 (DZO). Este producto tiene un coste muy elevado y su utilización puede justificarse si la reducción de dosis prevista es elevada.

Por último, conviene resaltar que los complejos mecanismos de transporte y deposición de los productos de corrosión han sido modelizados de acuerdo con hipótesis teóricas y observaciones reales (refs.12 y 13), de forma que actualmente es posible predecir el efecto de las distintas acciones encaminadas a reducir la dosis en una central concreta, para, de este modo, poder acometer las más eficaces desde el punto de vista coste-beneficio.

Descontaminación química

Merece la pena mencionar brevemente la Descontaminación Química, como

técnica de reducción de dosis al personal antes de una intervención de inspección y mantenimiento importante en tuberías, componentes del primario o incluso dentro de la propia vasija. La descontaminación química se basa en atacar con determinadas soluciones diluidas los óxidos depositados en tuberías y componentes. Requisito indispensable de estos tratamientos debe ser que ataquen mínimamente el material base y que no induzcan en él ningún tipo de corrosión. Por este motivo, todo proceso de descontaminación debe pasar un largo proceso de validación que asegure su compatibilidad con todos los materiales del circuito o componentes a tratar.

Los procesos de descontaminación química suelen comprender al menos dos etapas:

- Reducción-Complejamiento; en la que se ataca la espina mediante reducción de Fe (III) a Fe (II) y se complejan los iones metálicos producto del ataque mediante agentes quelantes.
- Oxidación Ácida o Básica; etapa en la que se atacan las espinelas de cromo Cr_2O_4Ni con un oxidante fuerte que consigue pasar el Cr (III) a Cr (VI).

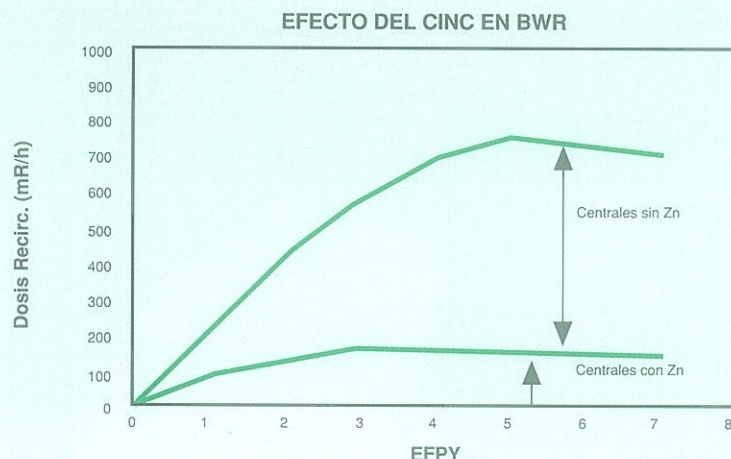
Ambas etapas conducen a una destrucción de la estructura de los óxidos pasándolos a sustancias más solubles. Las reacciones se producen a unos 90 °C y los reactivos, necesariamente, son diluidos, por lo que se precisa mantener un elevado caudal de la solución o el apoyo de ultrasonidos para acelerar el proceso. Existen diversos métodos disponibles comercialmente, algunos de ellos son los siguientes:

LOMI: Basado en el efecto reductor de las sales de vanadio divalente y el efecto quelante de los ácidos picolínico y fórmico, y en los permanganatos como sustancias oxidantes.

CITROX: Utiliza ácido cítrico y oxalico como reductores y quelantes y permanganato como oxidante.

CAN-DEREM: Basado asimismo en ácidos orgánicos reductores y quelantes.

CORD: Utiliza ácido oxalico como reductor y ácido permangánico como complejante.



F VIII - Efecto del cinc en BWR.

Los factores de reducción típicos en una descontaminación oscilan entre 5 y 10 para dosis en contacto y en torno a 3 para dosis en área.

En las referencias 14 y 15 puede encontrarse información sobre experiencias de descontaminación de lazos de recirculación y componentes del primario en BWR españoles.

OPTIMIZACIÓN DE LA QUÍMICA DEL AGUA

A lo largo de los puntos anteriores hemos pasado una breve revista a los distintos parámetros de interés que actualmente contempla la química de un BWR. Un adecuado programa de control químico debe conseguir mantener a todos ellos dentro de unos valores adecuados.

Originalmente las Especificaciones Técnicas de Funcionamiento y la Garantía de Combustible establecieron unos límites máximos a una serie de parámetros químicos. Posteriormente, la industria eléctrica a través de EPRI, ha emitido unas Recomendaciones o Guidelines, mucho más completas y con unos rangos de fluctuación más estrechos, dada la importancia que el control de los aspectos químicos está adquiriendo para el funcionamiento de las centrales. (Ref. 2).

En los últimos años General Eléctric (ref. 3) ha lanzado un concepto diferente; en lugar de proponer unos valores límites, ha establecido unos valores óptimos recomendados, (Optimum Water Chemistry, OWC), es decir aquellos valores que deben tenerse como objetivo conjunto a alcanzar y que permitirán:

- Evitar la aparición de fenómenos de IGSCC y AISCC y mitigar los existentes.
- Conseguir una dosis operacional al personal por reactor de 1 Sievert-persona al año.
- Preservar la integridad del combustible.
- Generar un máximo de 100 m³ de resi-

duos radiactivos acondicionados de media y baja actividad.

En la tabla I se comparan los tres tipos de especificaciones de parámetros químicos que se han comentado.

CONCLUSIONES

De todo lo dicho anteriormente podemos extraer entre otras conclusiones las siguientes:

- El control químico en un BWR ha pasado a jugar un papel primordial en la consecución de una operación fiable y económica. Es imprescindible lograr un adecuado control químico para obtener unos aceptables indicadores de funcionamiento de la Central.

- El concepto de Química de BWR como química del agua ultrapura no es ya válido. Los requisitos de control de impurezas son más estrictos pero además, se hace necesario en ciertos casos, el aporte de aditivos (Zn, Fe, O₂, H₂) al ciclo. Algún autor (ref. 9) llega a hablar de química "a medida" de cada central.

- El planteamiento del control químico ha pasado de mantener los valores de los parámetros químicos por debajo de los límites de especificaciones, a mantenerlos por debajo de unos valores recomendados mucho más estrictos y, finalmente, a conseguir situarlos en unos valores objetivo que se consideran en general óptimos.

- El mejor conocimiento que se posee de los procesos químicos ha permitido desarrollar técnicas y procesos adecuados para hacer esos objetivos alcanzables en un plazo de tiempo razonable.

- La mayoría de los fenómenos químicos se encuentran modelizados aceptablemente. Estas herramientas, si se conjugan adecuadamente con la experiencia propia de cada central, pueden ser de gran ayuda a la hora de decidir qué acciones son las más eficaces para conseguir los objetivos planteados.

REFERENCIAS

- 1.- C.J.Wood: Recent Developments in BWR Water Chemistry. Chemistry in Water Reactors International Conference. Abril-94. Niza (Francia)
- 2.- BWR Chemistry Guidelines. 1993. Normal and Hydrogen Water Chemistry. EPRI Report TR-103515. Feb-1994.
- 3.- R.L.Cowan: Optimizing Water Chemistry in U.S. Boiling Water Reactors. VGB Conference. Oct-94. Essen (Alemania).
- 4.- C.P.Ruiz et al.: Model Calculations of Water Radiolysis and Electrochemical Potentials in BWR primary Coolant II. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems International Conference. Oct-92. Bournemouth (Reino Unido).
- 5.- C.C.Lin et al.: Effects of Hydrogen Water Chemistry on Radiation Field Buildup. Chemistry in Water Reactors International Conference. Abril-94. Niza (Francia)
- 6.- P.L.Andresen: Current State of Noble Metal Technology for SCC Control. BWR Chemistry Workshop 9. Feb-95, San Jose (USA).
- 7.- Cobalt Reduction Guidelines. rev 1. EPRI Report TR-103296. Dic-93.
- 8.- K.Miyamaru et al.: Reduction of Radiation Exposure and Radwaste Generation by Water Chemistry Control in Japanese BWR. Chemistry in Water Reactors International Conference. Abril-94. Niza (Francia)
- 9.- P.Fejes: Moving from Ultrapure BWR Water to Plant-Tailored Water Chemistry. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems International Conference. Oct-92. Bournemouth (Reino Unido).
- 10.- J.A.Wilson et al.: BWR Condensate Filtration Technologies. Hope Creek Pilot Test Results. Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems International Conference. Oct-92. Bournemouth (Reino Unido).
- 11.- W.J.Marble.: An Overview of Zinc Addition for BWR Dose Rate Control. BWR Chemistry Workshop 8. Feb-94, San Jose (USA).
- 12.- S.E.Garcia et al.: G.E Cobalt Transport Model. BWR Chemistry Workshop 9. Feb-95, San Jose (USA).
- 13.- T.Kelén et al.: Chemistry and Materials Impact on Activity Buildup in BWR's. General Conclusions from BKM-CRUD Computer Simulation Studies. Chemistry in Water Reactors International Conference. Abril-94. Niza (Francia).
- 14.- J.D.Sánchez et al.: Experiencia en la Descontaminación de Subsistemas en Centrales BWR: Descontaminación del Lazo y Bomba de Recirculación en C.N.Cofrentes. XIX Reunión Anual de la S.N.E. Oct-93. Cáceres (España).
- 15.- R. Coello:C.N. Sta. María de Garoña. Descontaminación in situ de la Bomba A del Sistema de Recirculación del Reactor. Revista de la S.N.E. nº 110. Junio-1.992