

Juan ADRADA GARCÍA es Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid. 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, desempeñando las siguientes funciones: Hasta 1989 Jefe de la sección de Química y Radioquímica, siendo el responsable de su organización y del montaje y puesta a punto de los Laboratorios. Desde 1990 hasta julio de 1992, Apoyo Técnico al Jefe de Central en el Área de Química y Radioquímica. Desde 1992 desempeña sus funciones en las oficinas centrales, ocupando el cargo de Jefe de Apoyo Técnico, siendo responsable de las Áreas de Química y Radioquímica, Residuos Radiactivos e Inspección en Servicio.



Antonio ORTEGA LÓPEZ es Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid. En Octubre de 1974 ingresó en Central Nuclear de Almaraz participando en el arranque y operación de ambas Unidades. Actualmente desempeña el puesto de Jefe de la sección de Química y Radioquímica.

SUSTITUCIÓN DE GENERADORES DE VAPOR: IMPLICACIONES EN EL CAMBIO DE ESPECIFICACIONES QUÍMICAS DEL SECUNDARIO

J. ADRADA - A. ORTEGA

Como consecuencia de la progresiva degradación de los tubos de los generadores de vapor, debida fundamentalmente a fenómenos de corrosión, tanto por lado primario, como por el secundario, la disponibilidad de las centrales nucleares de tipo PWR se ve seriamente afectada por los trabajos de inspección y mantenimiento, y por las precauciones y controles a efectuar durante la operación a potencia o las paradas. Por lo general, todo esto lleva a la reducción de la potencia nominal, lo que unido a la pérdida de energía derivada de la indisponibilidad por reparaciones extemporáneas, han inducido a algunas centrales a considerar la conveniencia de sustituir los generadores de vapor.

Desde el punto de vista histórico, se puede establecer que el propio material de los tubos de los generadores de vapor es una de las causas principales de esta degradación de los tubos.

Según datos del EPRI (1), a lo largo de los años de operación de las centrales

nucleares de tipo PWR, los mecanismos de degradación de los tubos ha evolucionado de forma dramática. La experiencia acumulada demuestra que independientemente de otras consideraciones, el Inconel 600 MA se ha comportado de forma excesivamente sensible a la degradación por fenómenos de corrosión.

En primer lugar, las condiciones operativas y químicas del circuito primario llevan a la sensibilización progresiva en el Inconel 600 MA, produciendo la aparición de grietas por corrosión bajo tensiones, preferentemente en la zona de transición del expansionado de los tubos. Este fenómeno no se produce en el resto de los materiales, si se exceptúan pequeñas incidencias en el Inconel 600 TT.

En cuanto al secundario, el tratamiento químico de fosfitos, empleado en los primeros años de operación, contribuyó a la corrosión producida por el desgaste químico generalizado (wastage),

TI

ARRANQUE (T > 100°C hasta operación normal)

AGUA DE ALIMENTACIÓN PARÁMETROS DE CONTROL			
Parámetro	Frecuencia normal	Valor Límite	Nivel de acción
O ₂ Disuelto (µg/kg)	Como se requiera	≤ 100	>100

PURGA CONTINUA DE LOS GENERADORES DE VAPOR PARÁMETROS DE DIAGNÓSTICO		
Parámetro	Frecuencia normal	Valor Normal
pH	Como se requiera	≥ 9.0
Cond. Catiónica (µg/cm)	Continuo	≤ 2.0
Sodio (µg/kg)	Semicontinuo	≤ 100
Hidracina (µg/kg)	Como se requiera	≥ 100

T II a
OPERACIÓN A POTENCIA. AGUA DE ALIMENTACIÓN

PARÁMETROS DE CONTROL					
Parámetro	Frecuencia normal	Valor esperado	Valor límite	Niveles de acción	
				1	2 3
pH	3 por semana		≥ 9.8 (a)	< 9.3	
Cond. Catiónica (µg/cm)	Continuo	< 0.12	≤ 0.2 (b)	> 0.2	
O ₂ Disuelto (µg/kg)	Continuo	< 1	≤ 5	> 5	> 20 > 100

PARÁMETROS DE DIAGNÓSTICO		
Parámetro	Frecuencia normal	Valor normal
Hidracina (mg/kg)	Como se requiera	≥ 0.02
Cond. Específica (µS/cm)	Continua	≥ 5

(a) Debe ser tan alto como sea posible y compatible con la operación del circuito secundario. Para operación con alto AVT, el objetivo operativo para el pH debe ser ≥ 9.8.
(b) Correspondiente a aniones fuertes.

localizado en la zona libre por encima de la placa de tubos. Este fenómeno se presenta tanto en generadores con tubos de Inconel 600 MA, como de Incoloy 800 M. Como consecuencia de esto, se procedió a definir e implantar la química de todo volátil (AVT).

Por otro lado, y teniendo en cuenta únicamente los problemas derivados de las condiciones químicas, es preciso resaltar que la mayor parte de los fallos detectados se encuentran en las centrales equipadas con tubos de Inconel 600 MA. Por el contrario, en los generadores de vapor equipados con Inconel 600 TT, los daños por el secundario también son mínimos.

En el caso del Incoloy 800 M, no se conoce ningún caso de agrietamiento por corrosión bajo tensiones o ataque intergranular por el lado primario, no habiéndose detectado nuevos problemas, una vez que se inició el tratamiento AVT sustituyendo al de fosfatos.

Otra consideración que influye de forma importante en la degradación química de los materiales es el diseño de los generadores de vapor. El método de expansionado de los tubos es determinante para evitar la existencia de tensiones residuales que actuarían de germen para la iniciación de grietas. Por otro lado, la acumulación de lodos en diversos puntos del lado secundario de los generadores de vapor, así como los pequeños huecos existentes entre las placas soporte y los tubos producen concentraciones localizadas de sales y otras impurezas que pueden favorecer la aparición de diversos tipos de corrosión: intergranular, bajo tensiones, pitting, denting, etc.

Por todo ello, la industria nuclear ha empleado los avances de la tecnología actual, que, por un lado, permite la utilización de nuevos conceptos de diseño, y,

Nos vamos a centrar en el caso específico de Almaraz y Ascó, puesto que ambas centrales han tomado la decisión de sustituir los actuales generadores de vapor.

Ambas centrales disponen de generadores de vapor tipo D-3 Estinghouse con precalentador, con tubos de Inconel 600 MA y placas soporte de acero al carbono, en los cuales han aparecido problemas de todo tipo a lo largo de los años acumulados de operación, desde daños por vibraciones en los tubos, por causa de un diseño incorrecto de la tobera de entrada del agua de alimentación y de algunas indicaciones de daños en la zona de las barras antivibratorias en la zona en "U" de los tubos, hasta la detección de la mayor parte de los defectos de corrosión citados anteriormente, tanto por el lado primario como por el secundario, bien en la zona de transición, bien en las placas soporte e incluso en zona libre.

En cada una de las unidades se ha detectado el fenómeno de agrietamiento por corrosión bajo tensiones en el lado primario, que ha progresado a pesar de haber adoptado diversas soluciones para minimizarlas, tales como: micro granallado de la zona de transición para reducir las tensiones residuales, reducción de la temperatura de operación de los generadores de vapor, puesto que este fenómeno está sujeto a una relación de Arrhenius, etc.

En cuanto al lado secundario, se ha producido la aparición de problemas de corrosión, que coincide con los defectos detectados en otras centrales equipadas con tubos de Inconel 600 MA, los cuales han progresado a pesar de que todas las unidades iniciaron su operación con química de AVT, y se han implementado numerosas mejoras, tanto en el seguimiento de las Guías

por otro, el empleo de nuevos materiales para los tubos y las placas soporte, ya sea para los generadores de centrales nuevas, ya para los utilizados en las operaciones de sustitución. Consecuentemente, hace tiempo se tomó la decisión de cambiar los tubos de Inconel 600 MA por otros de Incoloy 800, por materiales mejorados tal como el Inconel 600 con tratamiento TT, o por el Inconel 690 TT.

PROBLEMÁTICA DE LAS CENTRALES ESPAÑOLAS

Químicas durante la operación, como en la producción de agua de aporte, la aplicación continuada o discontinua del tratamiento con ácido bórico, o la sustitución de los materiales con contenido en cobre del circuito secundario.

GENERADORES DE VAPOR DE SUSTITUCIÓN

Los generadores seleccionados, de diseño Siemens, incorporan Inconel 800 M en los tubos, material que ha sido tradicionalmente empleado por esta compañía. Por otro lado, como el diseño elimina las placas soporte, sustituyéndolas por rejillas, que además son de acero inoxidable ferrítico, se minimiza la mayor parte de los problemas clásicos de los generadores de vapor, puesto que al no existir huelgos, y no poderse depositar barros, se evitan los efectos negativos de la concentración localizada de sales y otros compuestos químicos agresivos.

NUEVAS GUÍAS QUÍMICAS

El consorcio Siemens-Framatome, encargado del diseño y de la construcción de los generadores de vapor para la sustitución de los existentes en Almaraz y Ascó, ha definido unas Guías Químicas (2), cuyo cumplimiento garantizan el correcto funcionamiento de estos componentes.

Circuito primario. Se mantienen las Guías Químicas basadas en las del EPRI (3) y en las Especificaciones de Westinghouse (4), ya que cubren perfectamente los requerimientos de los nuevos generadores de vapor, puesto que las restricciones químicas para el lado primario son mucho menos exigentes que para el resto del circuito, y, por tanto, no se puede realizar ninguna relajación de las citadas Guías.

Circuito secundario. Su objetivo es lograr que las condiciones de trabajo del circuito agua-vapor no influyan o minimicen la pérdida del material estructural, la deposición de los productos de corrosión en la superficie de intercambio de calor, o en la formación de medios agresivos.

Cualquiera de estas consideraciones es válida para los generadores de vapor, por lo que deben ser considerados como la llave de las Guías desde el punto de vista químico, aunque también se contemplan los materiales y características del resto del circuito secundario. Como parámetros principales se deben considerar: composición y cantidad de productos de corrosión transportados a los generadores de vapor, impurezas (sales) y oxígeno y otros oxidantes. De ellos los más influyentes son los productos de corrosión, puesto que su acumulación en puntos de alto flujo calorífico y bajo caudal puede generar la acumulación de impurezas y, por tanto, crear medio agresivos locales, que

pueden iniciar fenómenos de corrosión localizados.

En cualquier caso, se mantienen como restricciones operativas los niveles de acción, que se resumen de la forma siguiente:

Nivel de acción 1. Es preciso identificar y corregir de forma rápida y prematura aquellas causas que originan los valores fuera de norma, aunque no es preciso reducir potencia. Se puede operar al 100% de potencia, durante un plazo de 28 días, sin causar daños a los generadores de vapor. En el caso de que se sobrepase este período de tiempo, se entra automáticamente en el nivel de acción 2.

Nivel de acción 2. Es preciso reducir potencia para minimizar los efectos corrosivos, sin perjuicio de ejecutar las acciones correctoras necesarias. En este caso, se reduce la potencia al 30 % y se dispone de un margen de 14 días, para reducir los parámetros valores normales. En el caso de sobrepasar el tiempo, se entra de forma automática en el nivel 3.

Nivel de acción 3. Es necesaria la parada de la unidad en un plazo máximo de 12 horas, para evitar daños a los generadores de vapor.

Modos de operación

De cara a los requerimientos químicos, se definen tres modos o condiciones de operación:

1. Parada fría/conservación: Temperatura del refrigerante primario, inferior a 100°C.

Todo el sistema secundario debe estar en conservación, la cual debe ser preferentemente en seco, aunque para los generadores se puede adoptar la conservación húmeda.

2. Arranque: Con Temperaturas superiores a 100°C y hasta la operación a potencia, pero incluye también el período de cinco días después de alcanzar la situación de potencia estable.

Durante este período, entendido como un transitorio de corta duración, se debe asegurar la calidad del agua de alimentación. Se sobreentiende que la evolución de los parámetros de los generadores de vapor depende de las condiciones del arranque. Si es necesario, este período puede ser empleado para reducir el inventario de impurezas, para lograr establecer rápidamente las condiciones normales después de alcanzar la potencia de operación. En la Tabla I se recogen tanto los parámetros de control, como los de diagnóstico.

3. Operación a potencia: Este modo aplica después de transcurrido el período de cinco días, después de alcanzar la potencia de operación.

Debido a que en esta situación es cuando los generadores son más susceptibles a la entrada de impurezas, es por lo que se fijan los valores más rigurosos. Los niveles de acción 2 y 3 se fijan para los parámetros más críticos.

ANÁLISIS DE LAS GUÍAS QUÍMICAS

a) Arranque

pH: Debe ser superior a 9.0 en el agua de alimentación, para reducir los riesgos de corrosión.

Conductividad catiónica: Empleada para controlar la presencia de aniones fuertes, que se deben contrastar por análisis.

Sodio: Informa sobre entradas de agua de circulación, contaminación del agua de aporte.

Oxígeno disuelto: Por encima de 100°C el oxígeno debe ser inferior a 100 µg/kg., para prevenir riesgos de generación de pitting.

Hidracina: Para mantener un adecuado ambiente reductor.

b) Operación a potencia

En las Tablas II a, II b y II c se exponen los parámetros de control y de diagnóstico con los valores esperados, así como los valores límites con los niveles de acción.

Conductividad catiónica: Es uno de los principales objetivos de la operación con AVT. El mantener en la purga continua de los generadores de vapor valores inferiores a 1 µS/cm. (valor esperado < 0.5 µS/cm.), es una limitación indirecta a la entrada de sales en los generadores de vapor. Debe de corresponder únicamente a aniones débiles (ácidos orgánicos a CO₂).

Sodio: Es el parámetro de control que complementa la vigilancia de impurezas, asegurando que la alcalinidad libre no excede los límites aceptables.

pH y amoníaco: En la purga continua de los generadores de vapor se debe mantener un valor superior a 9.5, que se corresponde con un valor superior a 9.8 en el agua de alimentación. Para obtener este valor, es preciso una concentración de amoníaco de alrededor de 1.5 mg/kg.

Sulfatos, cloruros y fluoruros: La correlación con la conductividad catiónica

T II b OPERACIÓN A POTENCIA. PURGA CONTINUA DE LOS GENERADORES DE VAPOR

PARÁMETROS DE CONTROL						
Parámetro	Frecuencia normal	Valor esperado	Valor límite	Niveles de acción		
Cond. Catiónica (µS/cm)	Continuo	< 0.5	≤ 1,0 (a)	>1.0	>2 (c)	>7 (c)
Sodio (µg/kg)	Semicontinuo	< 10	≤ 50	> 50	> 100	>500

PARÁMETROS DE DIAGNÓSTICO		
Parámetro	Frecuencia normal	Valor normal
pH	Como se requiera	≥9.0 (d)
SO ₄ = (µg/cm)	(b)	(c)
CL ⁻ (µg/cm)	(b)	(c)
F ⁻ (µg/cm)	(b)	(c)

- (a) Debido a los aniones fuertes. Se debe calcular la conductividad teórica y compararla con los valores medidos. Se deben investigar las inconsistencias.
 (b) Deben ser medidos en caso de que se sobrepasen los valores esperados.
 (c) Se deben de medir los aniones fuertes y emplear sus valores para contrastar con los valores medidos de conductividad catiónica.
 (d) El valor esperado de pH en caso de operación con alto AVT será ≥9.5

T II c OPERACIÓN A POTENCIA

CONDENSADO PARÁMETROS DE DIAGNÓSTICO		
Parámetro	Frecuencia normal	Valor normal
O ₂ Disuelto (µg/kg)	Continuo	≤ 10

AGUA DE APOORTE PARÁMETROS DE DIAGNÓSTICO		
Parámetro	Frecuencia normal	Valor normal
Cond. Específica (µS/cm)	Continuo	≤ 1.0

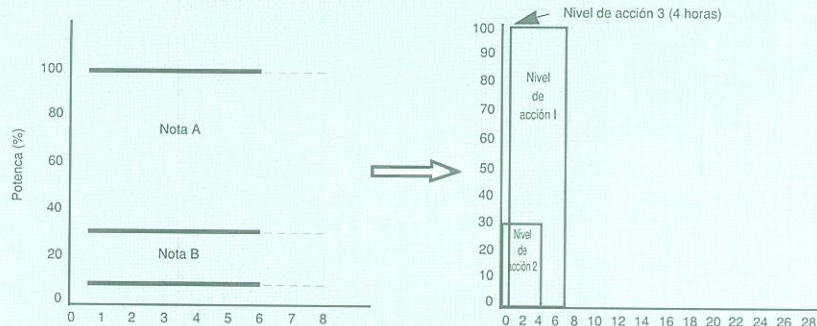
con los valores obtenidos por análisis de estos aniones permite un mejor control de la química de los generadores de vapor.

Valores integrados: Adicionalmente, y para asegurar un buen comportamiento a largo plazo de los generadores de vapor, se establecen dos nuevos términos:

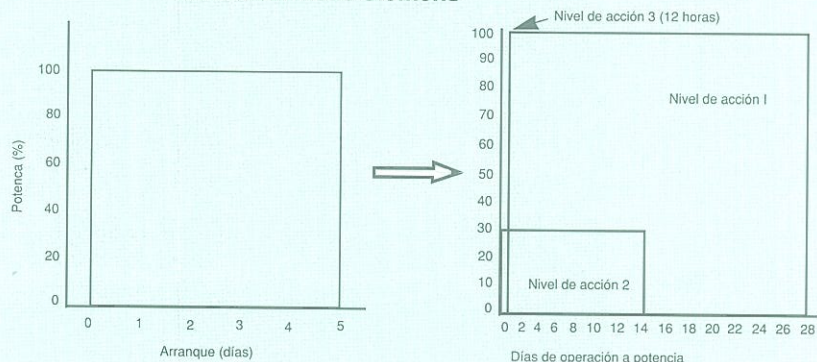
Valor integrado anual de conductividad catiónica: En la duración de un ciclo de combustible, la conductividad catiónica debida a aniones fuertes integrada, no debe exceder en la purga de los generadores de vapor de un valor de 300 (µS/cm.) día.

Valor integrado anual de sodio: En la duración de un ciclo de combustible, el sodio integrado no debe sobrepasar

Guías Químicas del EPRI



Guías Químicas Siemens



Nota A Es necesario alcanzar los valores de nivel de acción 1, ántes de subir potencia.
Nota B Es necesario alcanzar los valores de nivel de acción 2, ántes de subir potencia.

FI - Comparación de los niveles de acción.

en la purga de los generadores de vapor de un valor de 3.000 (µg/kg.) día. Se supone que el ciclo de combustible tiene una duración de 300 días, en caso de que el ciclo real fuera de mayor duración, los valores integrados se extenderán proporcionalmente.

Los valores medios diarios de conductividad catiónica y de sodio en las purgas continuas de los generadores de vapor se acumularán cada día en el valor integrado, siempre que la potencia acumulada diaria sea superior al 10% de la EFPD (día de plena potencia efectiva).

COMPARACIÓN CON LAS ANTIGUAS GUÍAS QUÍMICAS

Independientemente de la relajación que supone el prolongar la condición de arranque sin limitaciones, hasta cinco días después de alcanzar la plena potencia, se van a analizar las diferencias más importantes con las Guías Químicas del EPRI, aplicadas en los generadores antiguos.

A) Niveles de acción: Constituye una de las innovaciones más importantes,

ya que, aunque se mantienen los términos de potencia, se modifican sustancialmente los tiempos de permanencia, puesto que el nivel 1 pasa de 7 a 28 días, el nivel 2 pasa de 4 a 14 días y el nivel 3 de 4 a 12 horas. Este cambio permite disponer de más tiempo, bien para descartar cualquier situación espuria, o bien para solucionar los posibles problemas planteados.

B) Reducción de los parámetros de control y diagnóstico: Aunque los parámetros fundamentales son equivalentes y se incorporan los nuevos valores integrados, se ha producido una reducción importante en los citados parámetros. Analizando el caso de operación a potencia:

- Condensado: No se considera ningún parámetro de control, frente a los tres de las Guías anteriores.

En cuanto a los parámetros de diagnóstico se pasa de cinco a tan sólo uno.

- Agua de alimentación: En este caso se mantiene tres de los cinco parámetros de control originales.

Los parámetros de diagnóstico pasan a su vez de tres a dos.

- Purga continua de los generadores de

vapor: Frente a las nuevas, en las cuales figuran únicamente dos parámetros de control, aunque con dos conceptos distintos: el valor puntual y el integrado a lo largo del ciclo de combustible, las anteriores Guías contemplaban un total de siete parámetros de control, a los que se debe añadir el concepto de relación molar Na^+/CL^- .

En cuanto a las condiciones de arranque, en las nuevas Químicas sólo se considera el O_2 disuelto como parámetro de control, cuando en las antiguas se consideraban cinco, de los cuales tres han pasado a formar parte de los de diagnóstico.

Asimismo, en cuanto al agua de aporte, se pasa de tres parámetros de control y dos de diagnóstico a únicamente la conductividad específica como parámetro de control.

CONCLUSIONES

Debido a las características de los nuevos generadores de vapor y en función de la experiencia operativa acumulada por Siemens, esta compañía ha definido para la operación y el control químico del circuito secundario unas Guías Químicas menos exigentes que las anteriores, en cuanto a la cantidad de parámetros a supervisar y a sus valores limitativos, así como en cuanto a los tiempos para la actuación en cada nivel de acción.

Adicionalmente, los dos parámetros de control de la purga continua de los generadores de vapor incorporan la limitación del valor integrado a lo largo del ciclo de combustible, para evaluar el posible efecto negativo de acumulación de sales en los generadores de vapor.

Es de resaltar que las Guías Químicas del EPRI y las Especificaciones de Westinghouse han experimentado un incremento progresivo en sus restricciones y limitaciones, en función de la evolución de los daños por corrosión y de la identificación de nuevos procesos de degradación química en los generadores de vapor con tubos de Inconel 600 MA.

REFERENCIAS

- (1) EPRI Steam generator Progress Report, Rev. 10, Energy Management Services, Inc. Little Rock, Arkansas, Noviembre 1994.
- (2) Ascó/Almaraz. Suply of 12 Replacement Steam Generators. Document to Approval, Chemistry Guidelines, Julio 1994.
- (3) EPRI PWR Secondary Water Chemistry Guidelines EPRI TR-102134 Rev. 3, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, Mayo 1993.
- (4) Westinghouse Guidelines for Secondary Side. SGTD 511-4468. Febrero 1995.