



Carlos CASCANTE MARISTANY es Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Barcelona. Trabaja en la Central Nuclear de Ascó, desde Noviembre de 1.973, como Jefe de Química y Radioquímica.



Mario BORONAT MEDICO es Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Barcelona. Trabaja en la Central Nuclear de Ascó, desde Marzo de 1.981, como Jefe Adjunto de Química y Radioquímica.

TRANSPORTE DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN EL CIRCUITO SECUNDARIO DE C.N. ASCÓ

C. CASCANTE - M. BORONAT

Se presentan las medidas de transporte de productos de corrosión obtenidos en C.N. Ascó y se estudia la influencia de los materiales y los acondicionamientos químicos del Circuito Secundario. Se describen también las técnicas de toma de muestra usadas.

INTRODUCCIÓN

Desde que se conoce la relación existente entre óxidos metálicos acumulados en Generadores de Vapor con los fenómenos de corrosión en los tubos de estos Generadores, se ha visto la necesidad de desarrollar técnicas adecuadas de toma de muestra y análisis químico que permitan la cuantificación del transporte de productos de corrosión en el Circuito Secundario.

Otro punto de interés es conocer la influencia que sobre el transporte de productos de corrosión pueda tener el tipo de materiales y el acondicionamiento químico del Circuito Secundario, con el objetivo de poder tomar acciones para minimizar este transporte y preservar la integridad de los componentes del Circuito Secundario.

En este contexto se presentan los datos obtenidos en C.N. Ascó.

TÉCNICAS DE MUESTREO

Teniendo en cuenta que los productos de corrosión no son solubles, es importante disponer de un equipo que permita tomar unas muestras que sean representativas, es decir, que garantice que los óxidos metálicos no son retenidos en las propias líneas de muestreo.

El equipo debe estar físicamente muy cerca de los sistemas a estudiar, con el fin de reducir la longitud de las líneas de muestreo. Además, el número de componentes (válvulas, rotámetros, etc.) del equipo de muestreo debe ser el mínimo indispensable.

Por otra parte, el equipo debe tener los elementos necesarios pa-

ra poder acondicionar la presión y la temperatura de la muestra. También debe disponer de medios para cuantificar el volumen de muestra procesado, lo cual permitirá determinar la concentración de los productos de corrosión y si se tratan volúmenes considerables, se podrán hacer determinaciones precisas de concentraciones pequeñas (inferiores a las ppb).

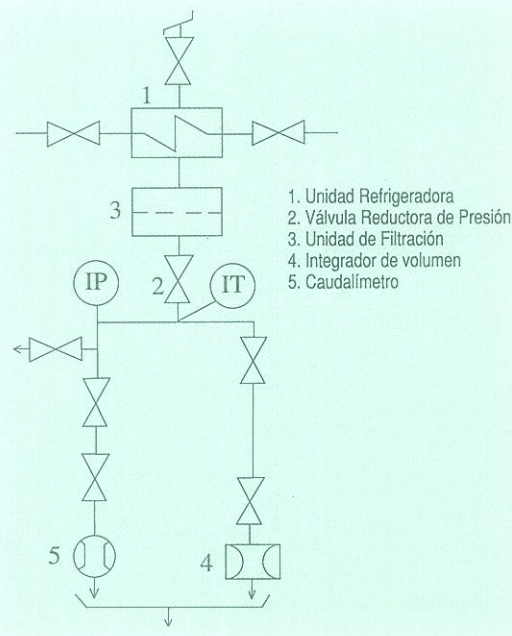
El equipo que se ha usado cumple los requisitos indicados y su esquema se representa en la Fig. 1. Como se observa dispone de:

- Sistema de refrigeración que reduce las temperaturas de proceso hasta 20°C.

- Unidad de filtrado que permite instalar los filtros sobre los que quedarán retenidos los productos de corrosión que queremos cuantificar. Esta unidad opera con la presión de proceso.

- Válvula reductora de presión que permite bajar la presión de proceso hasta 5-10 Kg/cm². Es importante que esta válvula esté situada aguas abajo de la

Fig. 1 - Equipo portátil de alta presión para muestreo





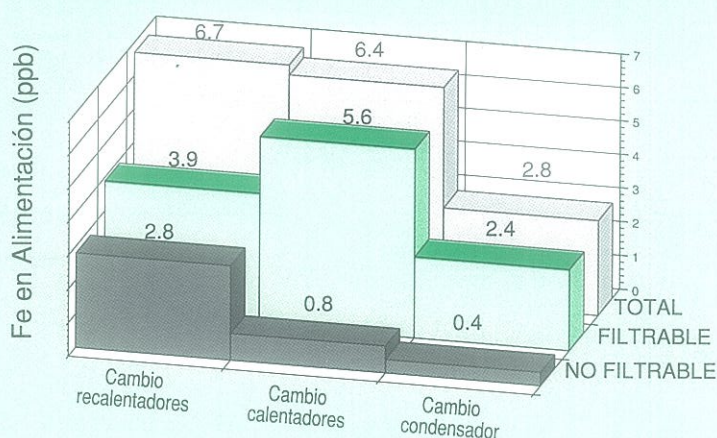
F II - Detalle de la unidad de filtrado

unidad de filtrado, ya que en caso contrario, podría retener los productos de corrosión.

- Indicadores de temperatura y presión para el control de la unidad de refrigeración y de la reductora de presión.
- Caudalímetro que permite establecer el caudal durante el proceso de toma de muestra.
- Integrador que cuantifica el volumen de muestra que ha pasado por la unidad de filtrado.

En la Unidad de filtrado, tal como indica la Fig. II, se coloca un filtro de 47 mm. de diámetro y 0,45 µ de poro, para la determinación de productos de corrosión filtrables. Debajo del filtro se colocan tres membranas de 47 mm. de diámetro impregnadas con resinas de intercambio catiónico, las cuales retienen por adsorción los productos de corrosión no filtrables, que por su naturaleza probablemente coloidal pasan a través del filtro de 0,45 µ. Se colocan tres membranas porque el análisis químico individual de cada membrana, demuestra que la cantidad retenida decrece de forma que en la tercera membrana apenas llegan productos de corrosión. Por otra parte, el uso de membranas de intercambio catiónico limita el caudal de muestra a 15-20 l/h. durante el proceso de integración.

Una vez retenidos los productos de corrosión insolubles en el filtro de 0,45 µ se disuelven con 10 ml. de H₂SO₄ conc. y 10 ml. de HNO₃ conc. en caliente. Los productos de corrosión no filtrables retenidos en las membranas de intercambio catiónico, se eluyen con 5 ml. de HCl concentrado. Posteriormente se procede, en ambos casos, al análisis de los metales mediante Absorción Atómica.



F III - Programa de cambio Materiales - Ascó II (Transporte de hierro)

MEDIDAS EN C.N. ASCÓ

En C.N. Ascó se ha llevado a la práctica un programa de sustitución de materiales de aleación de cobre en el Circuito Secundario, como una medida para minimizar la corrosión de los Generadores de Vapor.

Este programa de sustitución del cobre ha tenido una especial importancia en C.N. Ascó, debido a la pobre extracción de incondensables por el condensador original, lo cual se traducía en tener que mantener unos niveles de hidracina en el agua de alimentación muy bajos (4-8 ppb), a fin de evitar superar los niveles de amoníaco (700 ppb) que son perjudiciales a los materiales de cobre. Estos niveles de hidracina no permitían garantizar un ambiente suficientemente reductor en los Generadores de Vapor. El programa de eliminación del cobre se ha realizado en estas 3 fases:

- Sustitución de los haces tubulares de cuproníquel de los Separadores de humedad y recalentadores, por acero inoxidable.
- Sustitución de los haces tubulares de admiralty y cuproníquel del tren de calentadores por acero inoxidable.
- Sustitución de los haces tubulares de admiralty del condensador por titanio.

Después de cada uno de estos cambios se han efectuado medidas de transporte de hierro y cobre en el agua de alimentación a los Generadores de Vapor, a fin de determinar la influencia de este cambio de materiales en el transporte de productos de corrosión. En las Fig. III y IV se esquematiza la evolución de hierro y cobre, en el agua de alimentación de la Unidad II de Ascó, en sus formas filtrable y no filtrable, con los cambios de materiales. De la evolución gráfica de estas figuras, se pueden hacer los siguientes comentarios:

- Después de la eliminación del cobre de los Separadores de humedad y recalentadores se efectuaron las primeras medidas de transporte de hierro y cobre, que son por lo tanto, los valores de referencia para observar la evolución del transporte con los cambios de material.

Como todavía quedaba material de cobre por sustituir, las condiciones químicas eran pH=9,2 y 8 ppb de N₂H₄. El transporte de hierro era de 6,7 ppb (3,9 ppb de filtrable y 2,8 ppb de no filtrable), mientras que el transporte de cobre era de 1,9 ppb (1,8 ppb de filtrable y 0,1 ppb de no filtrable).

- Después del cambio de calentadores las medidas efectuadas mostraron que el transporte de hierro prácticamente no varió, al pasar de 6,7 ppb a 6,4 ppb. Esto fue debido a que las condiciones químicas de pH no habían cambiado, ya que todavía quedaba el condensador de cobre por sustituir.

En cambio, el transporte de cobre se redujo, aproximadamente la mitad, pasando de 1,9 ppb a 0,7 ppb, debido a que se había eliminado una fuente de aporte de cobre que eran los calentadores.

- Finalizado el último cambio de materiales con la sustitución del cobre del condensador, se procedió a efectuar un cambio químico consistente en subir el pH de 9,2 a 10,0 y la hidracina de 6-8 ppb a 250 ppb. Este nuevo acondicionamiento químico se tradujo en una fuerte reducción de los niveles de hierro, pasando de 6,4 ppb a 2,8 ppb (2,4 de filtrable y 0,4 de no filtrable). Por otra parte, al haber eliminado la última fuente de cobre existente, éste ya no se detectó en las medidas efectuadas. Es por tanto C.N. Ascó, un claro ejemplo de la influencia que tienen los materiales y el acondicionamiento químico en el transporte de hierro y cobre a los Generadores de Vapor de una Central P.W.R.

CONCLUSIONES

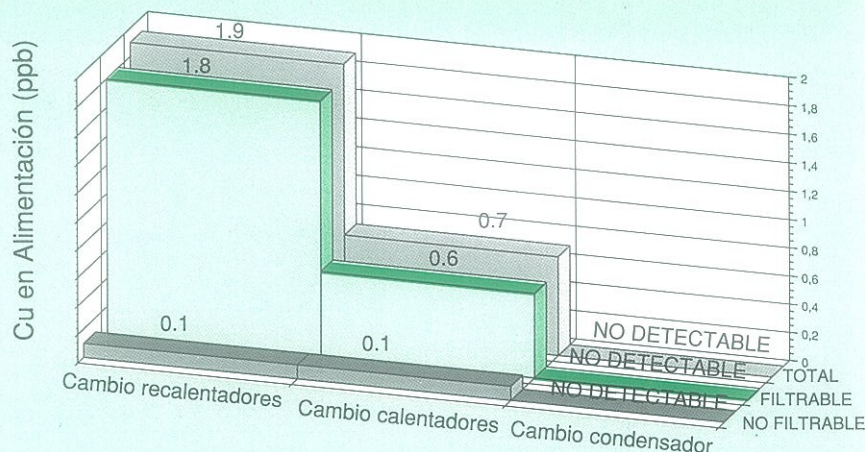
Del conjunto de medidas de hierro y cobre efectuadas en el Circuito Secundario de C.N. Ascó, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Para obtener medidas fiables, es necesario disponer de un sistema de toma de muestras que garantice que los productos de corrosión no se retienen en las mismas líneas de muestreo y que permita cuantificar a bajos niveles de concentración.

- Es posible efectuar medidas de productos de corrosión filtrables usando filtros de $0,45 \mu$ y no filtrables con membranas de intercambio catiónico.

- En las medidas efectuadas en la Unidad II de Ascó durante el programa de sustitución de materiales de cobre, se observa que el transporte de cobre en la alimentación se reduce un 50% con el cambio de calentadores y el 50% restante con el cambio del condensador.

- Después de la sustitución de los materiales de cobre en la Unidad II de Ascó, se procedió a subir el pH de 9,2 a 10,0 y la hidracina de 6-8 ppb a 250 ppb. Este cambio químico ha permitido reducir los niveles de hierro total en el agua de alimentación de 6,4 ppb a 2,8 ppb.



F IV - Programa de cambio de materiales - Ascó II. Transporte de cobre

REFERENCIAS

1. SAWOCHKA S.G., COPLEY S.E., PEARL W.L.
Corrosion-Product Transport in PWR Secondary Systems.
EPRI, December 1981, NP-2149.
2. JAMES H.
The Determination of Trace Amounts of

Cobalt and Other Metals in High-purity Water by Using Ion-exchange Membranes.
Analyst, April 1973, Vol. 98, pp. 274-288.
3. SHAW D.J.
Introducción a la química de superficies y coloides.
Ed. Alhambra, 1970, pp 169-170.

Viene de la pág. 40

La duración del proceso es de unas 24 horas de trabajo reales no incidiendo en el camino crítico de la recarga, requiriéndose tres analistas de laboratorio en continuo para su ejecución incluyendo la operación del equipo de Sipping, analítica de las muestras y tratamiento de datos. Se precisa además un operador de la máquina de recarga, también en continuo, para la introducción y extracción de los elementos de combustible.

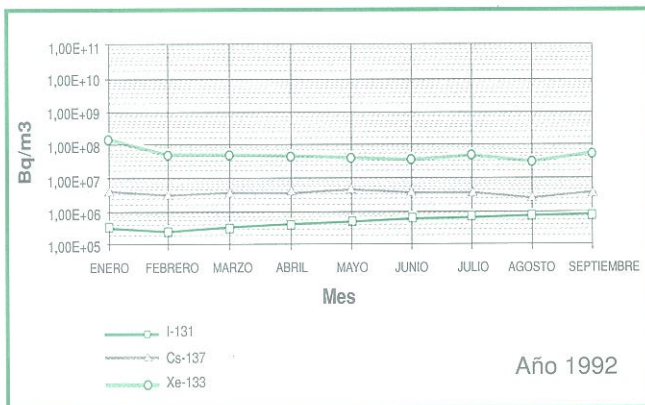
MEDIDAS Y CRITERIOS DE EVALUACIÓN

Las muestras tomadas se analizan mediante espectrometría gamma, determinándose las actividades específicas de los productos de fisión I-131, Cs-134 y Cs-137. Se analizan también muestras del agua de la piscina de combustible, tomadas a través del propio sistema de Sipping para utilizarlas como blancos de referencia. El criterio de evaluación que se sigue en la Central de Trillo es considerar un elemento defectuoso cuando simultáneamente las actividades específicas de los tres productos de fisión indicados anteriormente medidos en el Sipping son superiores al doble de las correspondientes al blanco de la piscina de combustible. Cuando la realización del Sipping tiene lugar con posterioridad a la recarga de combustible debe eliminarse de este criterio el I-131 debido al decaimiento radiactivo.

CASOS PRÁCTICOS

Las figuras IV y V recogen resultados prácticos de medidas de Sipping de Elementos Combustibles realizadas en las recargas de la central de Trillo. Pueden apreciarse factores de "spiking" muy superiores a los utilizados como criterios de aceptación, lo que indica que en la mayor parte de los casos la identificación de elementos defectuosos por este procedimiento es inequívoca. En general los valores obtenidos son superiores a 100.

Los gráficos VI y VII muestran los valores de actividad específica de varios productos de fisión en el refrigerante en ausencia y presencia, respectivamente, de defectos en elementos de combustible, apreciándose la mejora obtenida con la eliminación de elementos defectuosos del programa de recarga, permitiendo el trabajar en ciclos de operación libres de defectos.



F VI - "Evolución de Productos de Fisión en el refrigerante en ausencia de defectos en elementos de combustible" (año 1992)

F VII - "Evolución de Productos de Fisión en el refrigerante en ausencia de defectos en elementos de combustible" (año 1993)

