

EVOLUCIÓN EN EL CONTROL QUÍMICO DE LOS CIRCUITOS PRIMARIO, SECUNDARIO Y PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS



- 1 Carlos CASCANTE, Jefe de Química y Radioquímica
- 2 Mario BORONAT, Jefe adjunto de Química y Radioquímica.
- 3 Juan A. LLORET, Técnico de tratamiento de aguas.

INTRODUCCIÓN

El control químico del agua de aporte y de los circuitos de C.N. Ascó tiene como objetivo básico el de minimizar los fenómenos de corrosión en los materiales constitutivos de dichos circuitos, lo cual se traduce en un aumento de la disponibilidad y la seguridad de la propia central.

Además, los productos resultantes de la corrosión de los materiales del Circuito Primario pueden ser activados por la interacción neutrónica, generándose isótopos radiactivos; por lo tanto el control químico del Circuito Primario tiene como beneficio añadido el de reducir las dosis al personal, al limitar la formación de productos de corrosión activados.

Desde los primeros ciclos de combustible de las Unidades I y II de C.N. Ascó, aparecieron diferentes tipos de corrosión, afectando principalmente a los Generadores de Vapor y que obligaron a tomar medidas específicas de tipo químico tanto en circuitos, como en las plantas de producción de agua, para tratar de contrarrestar estos procesos corrosivos. Esto significa que el control químico en C.N. Ascó ha ido evolucionando y adaptándose a las necesidades que han ido surgiendo, lo cual se ha conseguido por medio de los conocimientos propios y los adquiridos de la comunidad científica internacional.

La aplicación de medidas específicas de control químico, en general han sido beneficiosas en la detención de la corrosión, si bien en el caso concreto de la corrosión bajo tensión por el lado secundario de los tubos de los Generadores de Vapor, las distintas medidas químicas aplicadas no tuvieron el efecto esperado, al igual que en otras Centrales afectadas por este mismo proceso. Este mecanis-

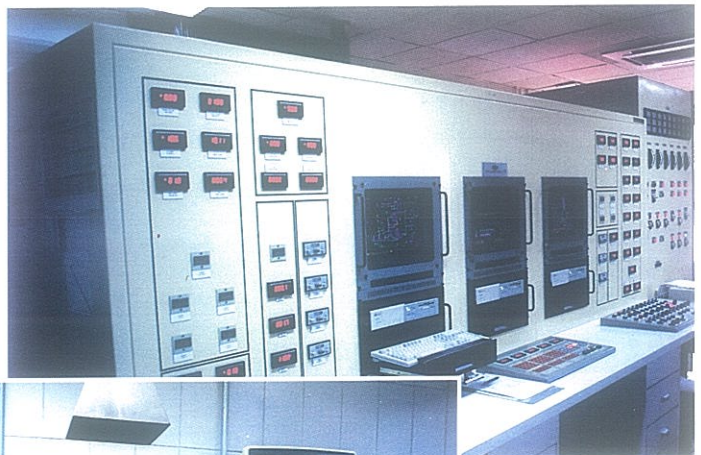
mo de degradación de los tubos es la causa que motivó un mayor número de tubos taponados, llevando en último término a la sustitución de los Generadores de Vapor.

consistente en mantener los parámetros químicos dentro de las especificaciones indicadas por el suministrador de los equipos, surgió la necesidad de realizar un control de las concentraciones de boro y litio de una forma más específica que lo requerido por las especificaciones originales. Este seguimiento químico es el denominado control boro/litio coordinado consistente en mantener unas relaciones de boro y litio dentro de una zona definida, tal como indica la Fig. 1, con lo cual se consigue mantener un pH constante de 6.9, referido a la temperatura media del Circuito

CONTROL QUÍMICO DEL CIRCUITO PRIMARIO

Se puede considerar que el primer tratamiento químico en el Circuito Primario fué el realizado durante la Prueba Funcional en Caliente, durante la cual se realizó una pasivación de los materiales con la planta en caliente y con un medio reductor.

Con las dos Unidades ya en operación a plena potencia, y siguiendo el control



▲ Panel de Control de la Planta de tratamiento de agua.



◀ Espectrofotómetro de absorción atómica

Primario, a lo largo del ciclo de combustible. Estudios realizados sobre la composición química de los óxidos procedentes de la corrosión de materiales, demostraron que el pH de 6.9 era el óptimo para minimizar la deposición de estos óxidos sobre los elementos combustibles, evitando con ello su activación neutrónica. Tan pronto aparecieron los resultados de estos estudios con su posible beneficio en cuanto a dosis al personal, en C.N. Ascó se tomó la decisión de implantar este control químico.

Estudios posteriores mostraron que la proporción de hierro, níquel y cobalto que se había asignado a los óxidos no era del todo correcta. Con la nueva formulación de los óxidos era necesario subir el pH de 6.9 a valores de 7.4 para favorecer la no deposición sobre el combustible. Este nuevo control se conoce como química boro/litio modificada y se lleva a la práctica manteniendo las concentraciones de boro y litio durante el ciclo dentro de la zona adecuada, tal como indica la Fig. II. El hecho de haber aplicado estos controles de boro/litio con prontitud en C.N. Ascó ha contribuido en gran medida a mantener las dosis en valores bajos.

Por otra parte, durante las Paradas por Recarga se han ido optimizando los procesos de: boración, deslitiación y oxigenación, con el objetivo de solubilizar al máximo los productos de corrosión activados (mayoritariamente Co-58 y Co-60) y poderlos retener en las resinas de intercambio iónico del sistema de control químico y de volumen, contribuyendo de esta forma a bajar las dosis al personal durante las intervenciones en la Parada de Recarga.

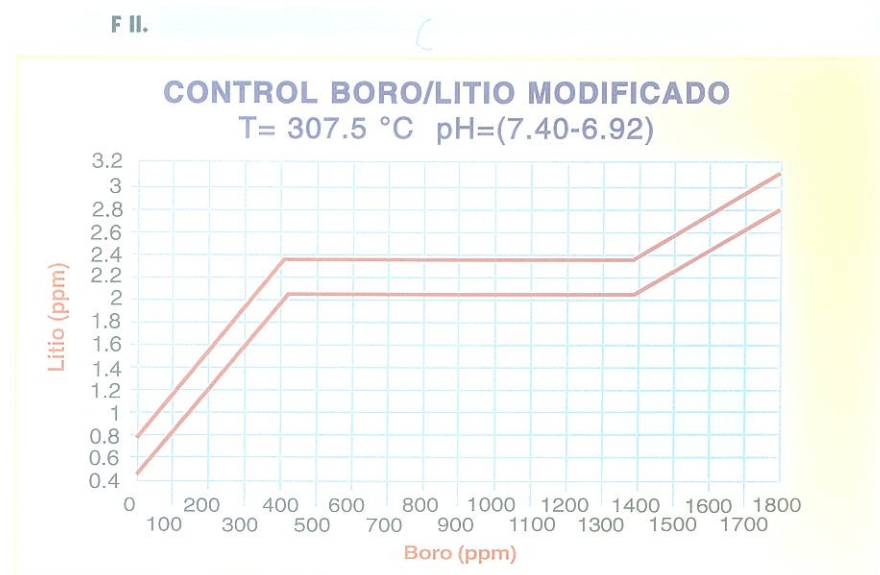
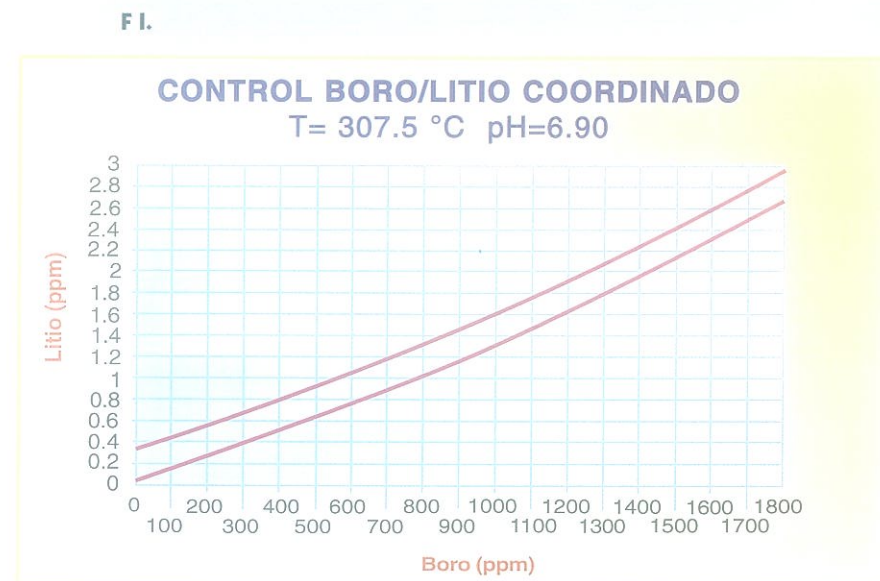
CONTROL QUÍMICO DEL CIRCUITO SECUNDARIO

El grado de afectación de la corrosión en los materiales ha sido más alto en el lado del Circuito Secundario que en el Primario, con lo cual el control químico del primero ha experimentado una evolución considerable a lo largo de la operación de C.N. Ascó. De forma esquemática, esta evolución se puede narrar según los siguientes apartados:

Control de impurezas y limitación de oxidantes

En el primer ciclo de la Unidad I ya se vió que el mantener bajos los niveles de impurezas químicas y de oxidantes en el Circuito Secundario no era una tarea fácil. En cuanto a las impurezas, las principales fuentes fueron las pequeñas entradas de agua de circulación a través del Condensador y la suciedad en los materiales propios de un primer ciclo. La presencia de oxidantes era debida al oxígeno, por medio de las entradas de aire a través del condensador, y el cobre, debido a la existencia de aleaciones de cobre en los materiales del Circuito Secundario.

Aunque ya en el primer ciclo se empezaron a tomar medidas para minimizar el contenido de impurezas y oxidantes, fué después de haber visto en la primera Recarga la corrosión tipo "denting" en los Generadores de Vapor, cuando aumentaron los esfuerzos para limitar la presencia de impurezas y oxidantes. Las actuaciones más destacables fueron:



- Optimización de los analizadores químicos en continuo y del equipamiento del Laboratorio para aumentar la sensibilidad en la detección de fugas en cajas de condensador, siguiendo con actuaciones rápidas y efectivas en la localización de los tubos afectados y en su posterior taponado.

- Aumento de la limpieza del Circuito Secundario durante los arranques de las Unidades después de paradas, mediante un mayor aporte de agua desmineralizada.

- Conservaciones húmedas de los Generadores de Vapor y en seco en el resto del Circuito Secundario durante las paradas a fin de limitar el transporte de productos de corrosión a los Generadores.

- Puesta en marcha y operación de un sistema de Osmosis Inversa como apoyo previo a la planta de producción de agua desmineralizada, con el consiguiente aumento de producción de agua y mejora sustancial en la calidad de la misma.

- Disminución del contenido de oxígeno mediante la búsqueda y eliminación de entradas de aire a través del vacío del condensador.

La actuación esforzada y continuada a lo largo del tiempo en estas áreas, ha hecho que en la actualidad las concentraciones de impurezas y oxidantes en C.N. Ascó, sean de las más bajas de entre las centrales del mundo, tal como señala el "Índice Químico de INPO-WANO".

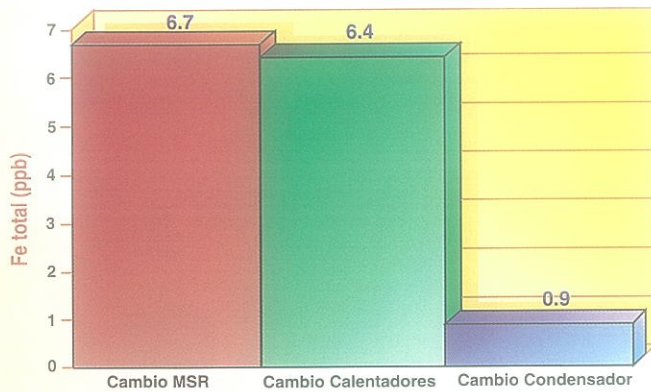
Tratamiento de los Generadores de Vapor con ácido bórico

A raíz de la detección del "denting" en los Generadores de Vapor, se implantó la dosificación de ácido bórico a dichos Generadores. El objetivo del tratamiento con ácido bórico era el de evitar la corrosión de las placas soporte de los Generadores, ya que los óxidos formados en esta corrosión podrían llegar a estrangular los tubos. El tratamiento consistía en un empapado ("Soak") con 50 ppm de boro por debajo del 30% de potencia y un mantenimiento entre 5 y 10 ppm durante la operación a plena potencia.

Este tratamiento con ácido bórico junto con la limitación de impurezas y oxidantes, permitió la detención de la corrosión tipo "denting".

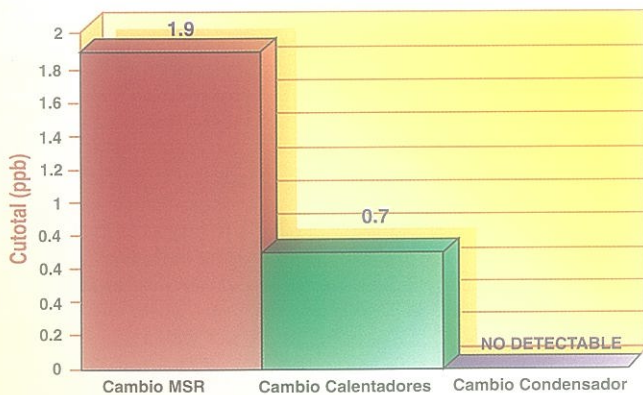
F III.

PROGRAMA DE CAMBIO MATERIALES-ASCÓ II MEDIDAS DE HIERRO EN AGUA ALIMENTACIÓN



F IV.

PROGRAMA DE CAMBIO MATERIALES-ASCÓ II MEDIDAS DE COBRE EN AGUA ALIMENTACIÓN



Coincidiendo con la detención del "denting" se empezó a detectar la corrosión bajo tensión (ODSCC), lo cual hizo que se siguiese con el tratamiento de ácido bórico, ya que estudios con maquetas habían mostrado que podía ser efectivo para este nuevo tipo de corrosión. No obstante, se modificó el procedimiento de empapado durante los períodos de arranque, de forma que se pasó de 50 a 150 ppm de boro y se iniciaba el tratamiento a temperaturas más bajas, lo cual tenía como objetivo el favorecer el contacto entre el ácido bórico y la pared del tubo afectada por el ODSCC.

Aunque se mantuvo el tratamiento con bórico hasta el cambio de los Generadores de Vapor, no quedó demostrada la efectividad frente a esta nueva corrosión como lo había sido en el caso del "denting".

Química de alto pH e hidracina

Tan pronto se tuvo conciencia del efecto perjudicial que tenían las aleaciones de cobre sobre los Generadores de Vapor, al actuar el cobre que era

transportado a estos Generadores como un oxidante que favorecía los mecanismos de corrosión que se producían, C.N. Ascó tomó la decisión de sustituir estas aleaciones.

En una primera etapa se reemplazaron los haces tubulares de los Separadores de humedad y recalentadores (MSR) por acero inoxidable. En una segunda etapa fueron cambiados los haces tubulares de los trenes de calentadores, también por acero inoxidable. Por último, se sustituyeron los tubos del condensador por titanio.

Con estos cambios no solo se eliminó el aporte de cobre a los Generadores, sino que posibilitó el poder subir el pH desde valores de 9.2 a valores de 10.0, lo cual disminuyó los fenómenos de erosión-corrosión que se producen en los materiales base hierro del Circuito Secundario y que, consecuentemente, redujo el aporte de óxidos de hierro a los Generadores, pasando de unos valores de 6.4-6.7 ppb a 0.9 ppb de hierro en el agua de alimentación, tal como se indica en la Fig. III. En el caso del cobre, el transporte se fue reduciendo gradualmente a medida que se iban re-

emplazando los materiales, siendo 1.9 ppb después del cambio de los M.S.R., para bajar a 0.7 ppb con el cambio de calentadores y finalmente no detectable al efectuar el último cambio con el condensador, tal como se muestra en la Fig. IV.

Otro beneficio que se obtuvo con la sustitución de las aleaciones de cobre fue el de poder incrementar la concentración de hidracina en el agua de alimentación pasando de 6-8 ppb a 200 ppb, asegurando así un ambiente químico suficientemente reductor en los Generadores de Vapor. Los bajos niveles de hidracina antes del cambio de materiales eran debidos a que el amoníaco, que se formaba por la descomposición térmica de la propia hidracina, debía limitarse para no subir el pH por encima de 9.2, que era el valor recomendado para no incrementar la corrosión de las aleaciones de cobre.

Si bien el cambio químico realizado en C.N. Ascó de alto pH y elevada hidracina, derivado del cambio de materiales, fue muy beneficioso para el control de las corrosiones en general, no tuvo el efecto esperado sobre la corrosión tipo ODSCC, la cual siguió evolucionando.

Control de la relación molar Na/Cl

A partir de estudios efectuados en maquetas de laboratorio y de datos obtenidos en Centrales con Generadores afectados por ODSCC, se vio la incidencia que tenían los ambientes alcalinos sobre el inicio y propagación de este tipo de corrosión. De ahí surgió la necesidad del control de la relación molar Na/Cl en las purgas de los Generadores, tanto en operación normal como durante el retorno de secuestrados ("hideout-return") en las paradas, dado que altos valores de la relación Na/Cl, podían significar la presencia de ambientes alcalinos.

En C.N. Ascó se inició el control de la relación Na/Cl, con el análisis de los datos existentes de esta relación en los ciclos de operación de la central y en los retornos de secuestrados de las paradas por Recarga. De este análisis de datos se vio que la relación Na/Cl durante la operación a potencia era menor que la correspondiente a la de las paradas, lo cual debía interpretarse como que los Generadores de Vapor secuestraban preferentemente Sodio a Cloruros; ó lo que es lo mismo, secuestraban especies alcalinas.

Como era conocido el efecto perjudicial que tenían las especies alcalinas sobre el ODSCC, C.N. Ascó tomó la decisión de pasar a un control activo de la relación molar Na/Cl. Este control consistía en forzar una relación suficientemente baja durante la operación a plena potencia, para compensar el factor de secuestro preferencial de Sodio por el Generador y dar como resultante un ambiente químico neutro (relación molar Na/Cl=1), que era el que se debía observar durante el retorno en las paradas, dado que la composición química en estos retornos es equivalente a la que secuestra el Generador durante la operación a potencia.

Este control activo de la relación Na/Cl en C.N. Ascó se llevaba a la práctica mediante el control sobre la concentración de cloroformo (CHCl_3) en el agua desmineralizada.

El cloroformo se forma durante el proceso de cloración en la Planta de Tratamiento de Aguas y puede ser eliminado por adsorción sobre carbón activo. En la Planta de Tratamiento de Aguas existen dos líneas de desmineralización con un lecho de carbón activo en cabecera en cada una de ellas, en una línea se operaba con un carbón saturado en cloroformo y por tanto incapaz de eliminarlo, mientras que en la otra línea se disponía de un carbón no saturado y capaz de retener el cloroformo. Entonces el control de la concentración de cloroformo se realizaba con el tiempo de funcionamiento de cada uno de los dos lechos de carbones activos.

La ventaja que presentaba este tipo de control de la relación Na/Cl, era debido a que el cloroformo generaba cloruro sólo a altas temperaturas (las existentes en la operación a potencia) que es cuando realmente hace falta el control de la relación Na/Cl. Durante las paradas no se producía la descomposición térmica del cloroformo a cloruro.

Una vez más, este nuevo control químico diseñado para combatir el ODS no demostró su efectividad.

SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUAS

Configuración inicial

El sistema de tratamiento de aguas de la Central Nuclear de Ascó fué diseñado y construido a mediados de la década de los 70. El conjunto tenía tres partes claramente diferenciadas: PRETRATAMIENTO, DESMINERALIZACIÓN y ALMACENAJE.

Pretratamiento tenía una capacidad de producción de 400 m³/h. y estaba basado en realizar un ablandamiento en frío para eliminar los bicarbonatos de calcio y magnesio y así aumentar la duración de los ciclos de desmineralización de las resinas de intercambio iónico (Figura V). La planta disponía de una cámara de mezcla donde se adicionaban los reactivos: hidróxido de cal, sulfato de alúmina, polielectrolito, hipoclorito sódico y ácido sulfúrico. Posteriormente el agua era decantada, filtrada y una vez corregido su pH, era almacenada.

Desmineralización con 2 líneas de idéntica configuración con una capacidad de producción de 120 m³/h. cada una; los elementos que componían inicialmente cada una de las líneas eran:

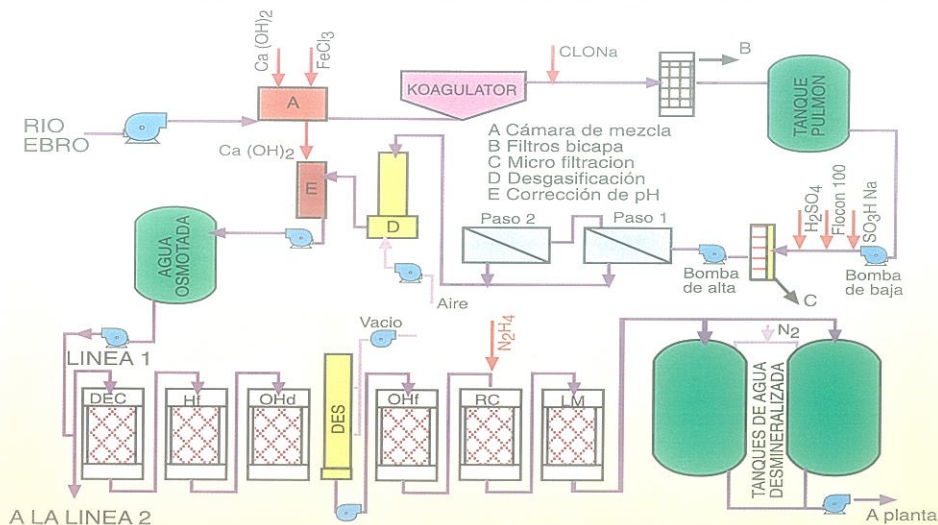
- 1 Declorador de carbón activo.
- 1 Intercambiador de resina catiónica.
- 1 Intercambiador de resina aniónica débil.
- 1 Intercambiador de resina aniónica fuerte.
- 1 Intercambiador de lecho mixto.

Como elemento común a las dos líneas estaba la Torre desgasificadora de vacío con un relleno cerámico en forma de sillas de montar.

Almacenaje dos tanques de 2.500 m³ cada uno, provistos inicialmente de membranas elásticas

F V.

TRATAMIENTO DE AGUAS C.N. ASCÓ PRETRATAMIENTO ÓSMOSIS INVERSA INTERCAMBIO IÓNICO



F VI.

COMPARACIÓN DE PARÁMETROS OPERACIONALES 1979-1996

	1979	1996
DURACIÓN DEL CICLO	10 h.	500 h.
PRODUC. NETA POR CICLO	975 m ³	59775 m ³
PRODUC. MÁXIMA DIARIA	2952 m ³	5678 m ³
VERTIDOS PROC. REGENER.	552760 m ³ /año	9271 m ³ /año
ESPECIFICACIÓN	1979	1996
Cond. esp. µS/cm	< 0,5	< 0,1 (0,06)
Cl ppb	< 105	< 5 (< 0,2)
F ppb	--	-- (< 1)
SO ₄ ppb	--	< 5 (< 0,2)
SiO ₂ ppb	< 20	< 10 (< 1)
Na ppb	--	< 1 (< 0,2)
K ppb	--	-- (< 0,4)
O ₂ disu. ppb	< 100	< 100 (< 2)
TOC ppb C	--	< 100 (< 5)
Cl ppb irradiado U.V.	--	-- (< 3)
SO ₄ ppb irradiado U.V.	--	-- (< 3)

() Valores habituales

en su interior, para poder aislar el agua desgasificada de la atmósfera exterior.

Modificaciones mas importantes

Las modificaciones realizadas en las plantas para adaptarlas a las nuevas necesidades han sido muchas a lo largo de estos años. Entre

ellas, merecen destacarse:

- Cambio de las membranas de los tanques de almacenamiento por un colchón de N₂.
- Optimización de la regeneración, aumentando la cantidad de agua caliente, para una mejor elución de la sílice en el anión fuerte.
- Instalación de un intercambiador de resina recubierta de paladio para la eliminación catalítica de oxígeno mediante aporte de H₂ gas y posterior cambio de éste por Hidracina.
- Mejoras sustanciales en el pretratamiento.
- Instalación de una planta de Ósmosis Inversa con membranas de acetato de celulosa y enrollamiento en espiral. Tiene una capacidad de producción de 6000 m³/día que reduce el aporte de sales a la desmineralización en un 95%.
- Reposición hidráulica de la torre de vacío, para situarla entre los dos aniones.
- Instalación de una torre de eliminación de compuestos volátiles (organoclorados), basada en la pulverización del agua a través de una corriente de aire en sentido inverso.
- Sustitución del panel de mandos, incorporando autómatas programables

para las operaciones automáticas, aumentando la instrumentación y analizadores en continuo, centralizándose toda la información en los PC's de visualización que incorpora el nuevo panel.

Las mejoras introducidas han dado sus frutos. La comparación de los diferentes parámetros operacionales entre los años 1979 y 1996 es una clara muestra de ello. (Figura VI).