

INVESTIGACIÓN ESPAÑOLA SOBRE LAS ANOMALÍAS DE AXIAL OFFSET

(Spanish Investigation about Axial Offset Anomalies AOA)

F. TARÍN

Las anomalías de Axial Offset (AOA) observadas en algunas centrales nucleares PWR, y que son producidas por la precipitación de compuestos de boro en la superficie de las barras combustibles, tienen importantes implicaciones de seguridad y económicas.

Por este motivo, ENUSA Industrias Avanzadas S.A., en colaboración con IBERDROLA GENERACIÓN S.A, ASOCIACIÓN NUCLEAR ASCO-VANDELLOS II A.I.E. y A.I.E. CCNN ALMARAZ-TRILLO, viene desarrollando desde el año 2001 un programa de ensayos en las instalaciones de Studsvik Nuclear AB en Suecia, con el fin de descubrir las causas de dichas anomalías y formas de evitarlas. En este artículo se resumen los resultados más importantes obtenidos hasta la fecha, así como los planes de investigación futuros.

Axial Offset Anomalies (AOA), observed in some PWR Nuclear Power Plants, due to boron compounds precipitation in the fuel rod surface, have very important economic (cycle length reduction, power limitations, ...) and safety implications (shutdown margin reduction, operational problems,...).

An experimental project has been jointly initiated by ENUSA Industrias Avanzadas S.A. and three Spanish Utilities (IBERDROLA GENERACIÓN S.A., ASOCIACIÓN NUCLEAR ASCO - VANDELLOS II, A.I.E. and A.I.E. CCNN. ALMARAZ-TRILLO). The objective of the activities that are being performed in Studsvik Nuclear AB Laboratories in Sweden, is to check out experimentally the basic mechanisms that take place, which will help to understand the AOA phenomenon as well as to define ways to minimize it. This article summarizes the most important results and future research plans.

INTRODUCCIÓN

Pequeñas anomalías radiales y axiales de potencia en algunos reactores españoles de tipo PWR, así como el conocimiento de la existencia de anomalías axiales (Axial Offset Anomalies, AOA) mucho más importantes en algún reactor PWR americano, nos llevó

en 1993 a estudiar este problema.

Para ello se correlacionaron varios datos de operación de seis ciclos de cinco plantas PWR españolas diferentes: concentración de boro, Axial Offset (AO) medido ("ex-core" e "in-core"), pH medido, pH calculado en función del boro, litio y temperatura del refrigerante.

Teniendo en cuenta que una distribución tridimensional de la temperatura local produce una distribución local tridimensional del pH, el análisis detallado de todos estos datos nos llevó a formular una nueva hipótesis para explicar el comportamiento anómalo del AO y de la concentración de boro:

" Cuando hay boro en el refrigerante, y el pH (función del boro, litio, temperatura...) supera un valor umbral (entre 7.2 y 7.4), algún mecanismo produce la precipitación del boro del refrigerante en los depósitos de la superficie de las barras de combustible ("crud"). Cuando este pH del refrigerante cae por debajo de dicho umbral, el boro se redisuelve en el refrigerante ".

También es conocido que la operación por debajo de pH (Tmedia) de 6.9 no es recomendable por la disminución de las solubilidades de los productos de corrosión en el núcleo (ferritas y níquel-ferritas), que puede llevar a una mayor acumulación de "crud".

Por ello, debemos buscar un nuevo mecanismo responsable de la forma-

ción de "crud" cuando la operación de la planta lleva al pH del refrigerante a valores por encima de un cierto umbral, teniendo en cuenta otra clase de productos de corrosión. Estos depósitos incluyen compuestos de boro.

RESUMEN DE LA TEORÍA PROPUESTA

Para las dos teorías oficiales actualmente vigentes, la causa raíz de las AOA es la deposición de boro dentro del depósito ("crud") que se ha formado previamente sobre las superficies de las barras combustibles. Para que esto ocurra son necesarias tres condiciones:

- Régimen de ebullición subenfriada alrededor de la barra
- Presencia de productos de corrosión en el refrigerante
- Presencia de boro en el mismo

La ebullición subenfriada acelera la precipitación de los productos de corrosión en las barras combustibles. Cuando el "crud" es suficientemente grueso y poroso, la evaporación ocurre en la superficie vapor-líquido dentro de los poros de estos depósitos. La tensión superficial reduce la presión en el lado del líquido, atrayendo más líquido dentro del depósito. La evaporación concentra las especies químicas dentro del mismo.

Ambas teorías sólo se diferencian en el mecanismo de deposición del boro. La primera es la precipitación de metaborato de litio (LiBO_2), que es retro-soluble con la temperatura. Pero se necesita un factor de concentración muy elevado para que se produzca la precipitación del mismo. Según la segunda teoría, se produce la adsorción física del ácido bórico (H_3BO_3) no ionizado (o tal vez del anión borato) dentro del "crud" poroso. Este mecanismo también necesita de una concentración local de ácido bórico cerca de la vaina.

Los experimentos más importantes llevados a cabo los últimos 4 años, dentro del programa RFP ("Robust Fuel Program") del EPRI, sobre la causa raíz de las AOA basados en estas teorías, han fracasado en dos aspectos fundamentales:

- No han sido capaces de precipitar en el laboratorio, los depósitos "típicos" que se observan en las plantas con AOA (ni en cantidad, ni con características similares).

- Y en experimentos con un "crud" previo predepositado (grueso y poroso) no han sido capaces de precipitar los compuestos de boro

La nueva teoría propuesta por ENUSA para explicar las Anomalías de Axial Offset (AOA), la "desaparición" de boro que se ha observado en algunos reactores PWR y algunos procesos de corrosión localizada en dichos reactores ha sido previamente presentada en España y en algunas reuniones internacionales (Refs. 1, 2, 3 y 4) y se describe brevemente a continuación:

La precipitación de cationes metálicos en un PWR (especialmente de níquel), en forma de hidróxidos, cuando el pH local sobrepasa el pH umbral de precipitación, puede producir dos efectos importantes:

- La coprecipitación de algunos iones de boro. Esto llevaría a la formación de metaborato de litio en el "crud" del combustible y podría ser la causa de las Anomalías de Axial Offset (AO) observadas.

- La precipitación del hidróxido se produce localmente si el pH es superior a dicho umbral y si las condiciones hidráulicas son favorables para producir este depósito (ebullición subenfriada, flujo laminar, remansos...). En esas zonas, el pH local caería bruscamente (al formarse una celda ocluida entre los precipitados y la vaina del combustible, ref. 5) y se podría producir una corrosión ácida localizada con disolución

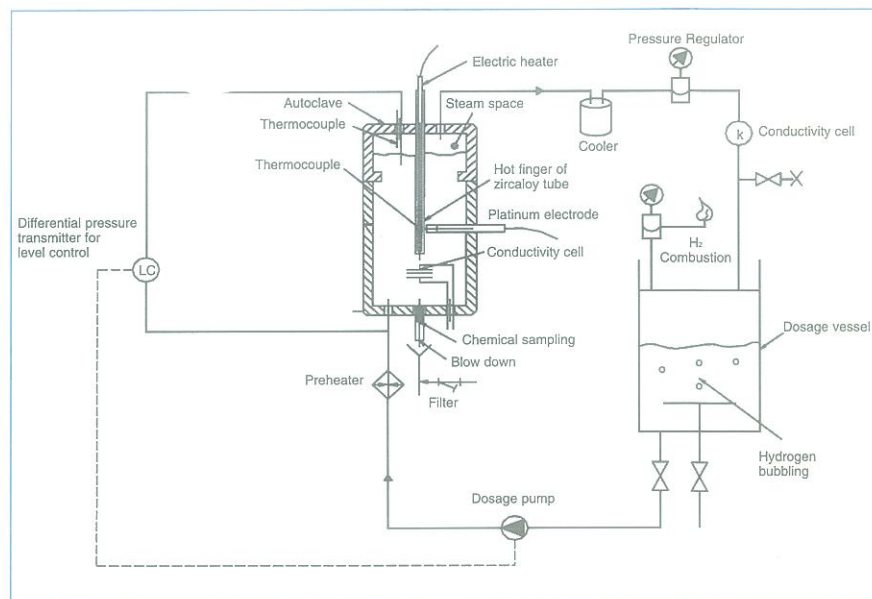


Figura 1. Ilustración del sistema de autoclave de la fase 1.

de metal y producción de hidrógeno (H_2).

En base a esta teoría, a corto plazo, la estrategia de química del primario más recomendable para evitar la aparición de AOA, sería la de mantener un pH por debajo del pH umbral de precipitación, aunque superior al límite inferior de 6.9 siempre. También es preferible mantener un pH constante para que los cationes metálicos formados en la primera parte del ciclo permanezcan en el refrigerante evitando su precipitación en el combustible y otras superficies metálicas.

EXPERIMENTO ESPAÑOL SOBRE AOA

Además estas anomalías de Axial Offset (AOA) tienen importantes implicaciones de seguridad (Ref. 6), como la reducción del margen de parada y otros problemas operacionales, y también económicas, como el acortamiento de la longitud de los ciclos, o reducciones de potencia necesarias para recuperar los márgenes de seguridad.

Por este motivo, ENUSA Industrias Avanzadas S.A., en colaboración con IBERDROLA GENERACIÓN S.A, ASOCIACIÓN NUCLEAR ASCÓ-VANDELLÓS II A.I.E. y A.I.E. CCNN ALMA-RAZ-TRILLO, viene desarrollando desde el año 2001 un programa de ensayos en las instalaciones de Studsvik Nuclear AB en Suecia, con el fin de descubrir las causas de dichas anomalías y formas de evitarlas.

El primer propósito de este proyecto es comprobar experimentalmente los

mecanismos básicos que controlan la aparición del fenómeno de AOA según la teoría propuesta por ENUSA. Por esto, el proyecto encajaría en los objetivos del "Robust Fuel Program (Working Group 1, WG1)" en su búsqueda de la causa raíz de las AOA y en los del WG4 en cuanto a los fallos producidos por corrosión localizada en TMI, Seabrook y Palo Verde.

RESULTADOS DE LA PRIMERA FASE

Los ensayos experimentales se realizan simulando las condiciones de operación de un reactor PWR en autoclave. Se utilizan vainas de combustible calefactadas. La formación de los precipitados relacionados con el fenómeno de AOA es objeto de seguimiento "on-line". Cuando se detecta esta formación, los precipitados se separan en condiciones de operación (en caliente) para ser posteriormente analizados por SEM/EDS (Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive Spectroscopy), XRD (X-Ray powder Diffraction) y LRS (Laser Raman Spectroscopy).

La figura 1 muestra un esquema del sistema de autoclave utilizado para esta primera fase. Esta fase del experimento concluyó a finales de 2001 con unos resultados muy prometedores (Ref. 7). En ella se han realizado ensayos en presencia o no de ebullición y las medidas de conductividad "on-line" confirman fenómenos de formación y redisolución de precipitados conteniendo litio y boro.

Sin ebullición, sólo se ha observado la formación de un depósito conteniendo una pequeña cantidad de ácido

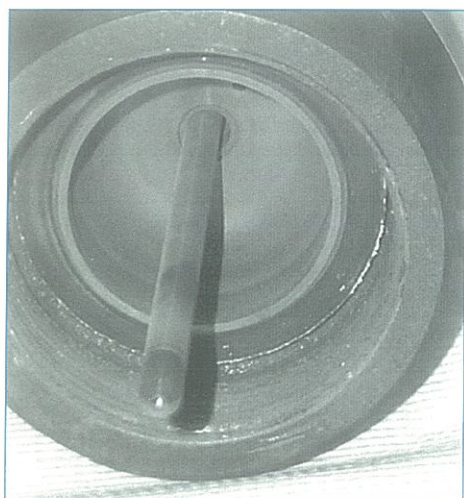


Figura 2. Imagen de los depósitos de borato de litio.

bórico. La precipitación de boratos de litio (LiBO_2 y $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) se observa de forma extensa en condiciones de ebullición, alto pH, bajo potencial, y en menor cantidad en condiciones de ebullición subenfriada, alto pH, alto potencial (figura 2).

En condiciones de ebullición subenfriada y a alto potencial y alto pH se precipita óxido de níquel (NiO) en cantidades significativas en presencia de concentraciones de oxidantes.

Estos resultados indican que la formación de boratos de litio depende de las condiciones de ebullición y del valor del pH, y es menos sensible al potencial electroquímico del agua. La precipitación de LiBO_2 parece muy dependiente de las condiciones de ebullición y ebullición subenfriada, si el pH es suficientemente alto, ya que si no lo es, no se observan los fenómenos de precipitación de compuestos de boro y litio aunque exista ebullición.

SEGUNDA FASE

Teniendo en cuenta estos resultados, se ha decidido continuar con una segunda fase del experimento que tendría como objetivo probar, también sobre una superficie cubierta previamente con una capa de "crud", los mecanismos de precipitación de compuestos de boro y níquel y su influencia en el fenómeno de AOA.

Además se quiere obtener el pH umbral al cual se precipitan esos compuestos de boro y estudiar la influencia en este proceso de las concentraciones de Ni^{2+} . Se dispone en esta segunda fase de unas ventanas en el autoclave para posibilitar la visualización y las medidas de espectroscopia láser Raman (LRS) "on-line".

Los dispositivos de la fase 1 se siguen utilizando en esta fase, junto con los específicos que corresponden a la observación visual y la medida de LRS. Además se ha añadido un lazo de control del potencial electroquímico que permite mantenerlo durante los experimentos en torno a unos valores similares a los que se producen dentro del núcleo de los reactores PWR (Ref. 8).

Las figuras 3, 4 y 5 dan una idea del complejo dispositivo experimental que se usa en esta segunda fase del experimento.

Previamente se han preparado varias barras con una superficie cubierta con "crud". Éste ha sido caracterizado para comprobar que cumple una serie de requisitos mínimos de espesor y porosidad.

En primer lugar, se ha repetido el experimento realizado en condiciones de ebullición subenfriada y alto pH, de forma semejante a la primera fase, pero sobre una vaina que tiene un espesor determinado de "crud".

Los resultados de este primer experimento han sido los siguientes (Ref. 9):

- No se detectan fácilmente los precipitados que se producen ni visualmente ni usando el sistema LRS "on-line". Es necesario realizar ciertos cambios que mejoren la sensibilidad del sistema Raman.

- El examen de los precipitados producidos sobre la superficie de la vaina, una vez vaciado el autoclave en caliente, muestran una clara evidencia de la presencia de compuestos de litio,

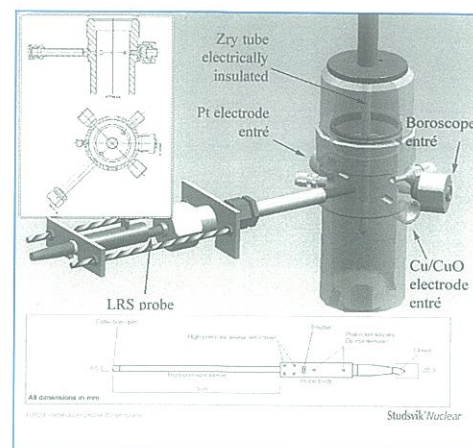


Figura 3. Ilustración del sistema de ventana en el autoclave de la segunda fase.

boro y oxígeno, aunque en menor medida que sobre una barra limpia.

- También se ha comprobado que el contenido en níquel del "crud" resultante es mucho mayor que en el previo predepositado.

A continuación está previsto realizar estudios paramétricos para evaluar la influencia del pH y del Ni^{2+} en la formación de estos precipitados, tanto sobre barras limpias como con vainas con un "crud" previo. Está previsto que estos experimentos finalicen alrededor de septiembre de este año 2003.

POSIBLES SOLUCIONES DEL AOA (TERCERA FASE)

A la vista de los resultados obtenidos hasta ahora y de las capacidades del dispositivo experimental con el que se

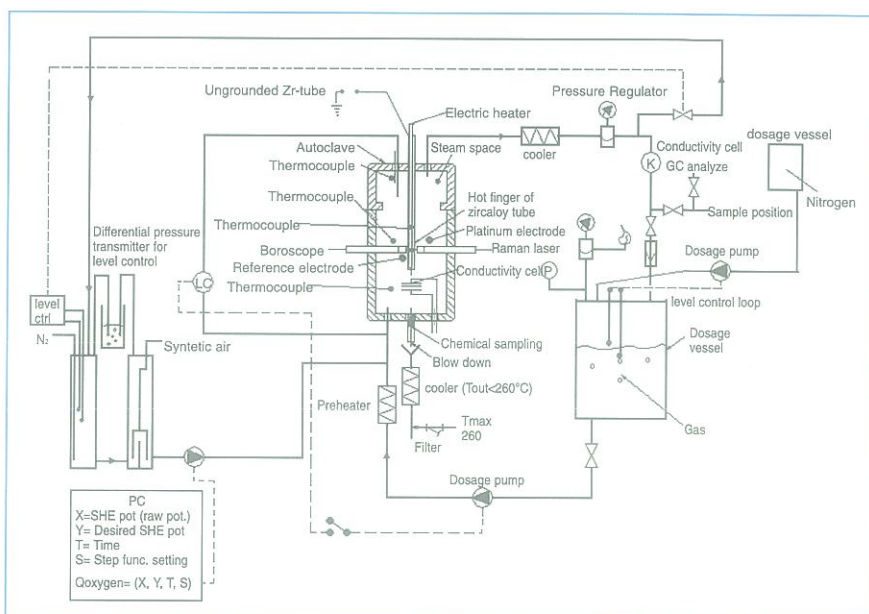


Figura 4. Ilustración del dispositivo experimental de la segunda fase.

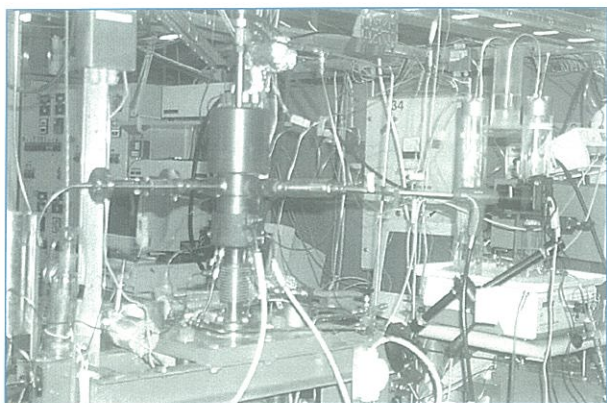


Figura 5. Fotografía de una parte del dispositivo experimental de la segunda fase.

cuenta, se ha realizado una programación previa de experimentos para una tercera fase (años 2003-2004), en colaboración con los expertos del EPRI (Ref. 10).

Esta fase será cofinanciada, además de los socios españoles actuales, por el "Robust Fuel Program" (RFP) del EPRI.

Esta tercera fase se ha dividido en 3 partes:

1) Experimentos de mitigación del AOA con el uso de boro enriquecido:

En ellos se quiere comprobar si el uso de boro enriquecido en el isótopo B-10, ayuda o no, a mitigar o evitar el AOA. Los experimentos se realizarán con barras con un "crud" predepositado.

2) Experimentos de mitigación del AOA basados en el uso de hidróxido de potasio:

Ya que los boratos de potasio son mucho más solubles que los de litio, hay una cierta posibilidad de que el uso del hidróxido de potasio en lugar del hidróxido de litio, para controlar el pH en los reactores PWR, pueda ayudar a mitigar o evitar el problema de la AOA. Están previstos experimentos con barras limpias y con barras con un "crud" predepositado.

Debido a que el uso del KOH en las condiciones de irradiación del reactor da lugar a pequeñas cantidades de LiOH, también están previstos experimentos con mezcla de ambos compuestos.

3) Experimentos con inyección de zinc:

La inyección de zinc se usa tanto en reactores BWR como PWR para reducir las tasas de dosis. Sin embargo, se quiere probar con estos experimentos si el zinc pudiera jugar en el núcleo

del reactor un papel similar al que creemos que juega el níquel, y por ello podría incrementar el riesgo de anomalías axiales.

CONCLUSIONES

Este programa experimental ha mostrado cómo precipitar ciertos compuestos de boro en algunas condiciones típicas de los reactores PWR, y cuáles son algunos de los factores más importantes que contribuyen a estas precipitaciones (pH y ebullición).

Por lo tanto, estamos en el camino de descubrir el mecanismo que produce la aparición de las anomalías de "Axial Offset" (AOA).

Además, una vez conocido el mecanismo por el cual se precipita el boro, tenemos la herramienta experimental más adecuada para probar estrategias de mitigación del problema.

AGRADECIMIENTOS

Equipo de Studsvik:

H. Odelius, Dr. J. Chen, K. Pein, Dr. H-P Hermansson, A. Mölander, P. Gillén, T. Jokinen, J. Syrjänen, K. Norrgard, R. Lundström, H. Karlsson, H. Jansson y muchos otros.

Equipo del EPRI:

J. Deshon and Dr. K. Garbett (Consultor).

Equipo Español:

IBERDROLA:

Jaime Izquierdo, Begoña Remartínez, Félix Castrillo...

ALMARAZ-TRILLO:

Manolo Novo, Manuel de la Vega...

A.N. ASCÓ-VANDELLÓS II:

José García-Sánchez, Ginés Rubio...

ENUSA Industrias Avanzadas:

Nuria Doncel, Miguel Montes, Manolo Quecedo, José Manuel Alonso, Julián Andrés y muchos otros, así como a todos mis compañeros y familiares que han aguantado estoicamente mis "rollos" sobre el pegado del boro y las AOA durante los últimos diez años.

REFERENCIAS

1. F. Tarín, "Boron and Axial Offset Anomalies and Operation at Elevated pH". HWR-506: Workshop Meeting on Crud-Buildup and Corrosion.

(Stockholm, Sweden, May 1997).

2. F. Tarín, "Anomalías de Axial Offset y pH local, un nuevo punto de vista".

Sociedad Nuclear Española, 25 Reunión Anual, (Granada, España, Noviembre 1999)

3. F. Tarín, M. Montes, J. Izquierdo, J. García-Sánchez, "Axial Offset anomalies and local pH". ICON 9 (Nice, France, April 2001)

4. F. Tarín, "Axial Offset anomalies and local pH".

RFP Working Group 1 Meeting (Boston MA, USA, August 2001)

5. L.L. SHREIR, R.A. JARMAN and G.T. BURSTEIN, "Corrosion". Volume 1 (págs. 160-163).

6. NRC Information Notice 97-85: "Effects of crud buildup and boron deposition on power distribution and shutdown margin". (11 diciembre 1997).

7. K. Pein, H-P. Hermansson, J. Chen and P. Guillén.

Experimental verification of pH and Ni2+ influences on AOA, Step 1.

Final Report Step 1, 2001-12-10.

8. H. Takiguchi et al.

In-Pile loop experiment and model calculations for radiolysis of PWR primary coolant.

Bournemouth Conference, 2000.

9. J. Chen, P. Gillén and R. Lundström R.

Experimental verification of the influence of pH and Ni2+ on AOA, Step 2. Examination of hideout/return phenomena occurring on a CRUDded cladding surface with optical methods (IV). 2002-12-05.

10. F. Tarín, "AOA Spanish Investigation".

RFP Working Group 1 Meeting (Naples Florida, USA, December 2002).



Francisco TARÍN GARCÍA es licenciado en Ciencias Físicas (Especialidad Física Teórica) por la Universidad de Valencia (1981) y diplomado en Ingeniería Nuclear por el Instituto de Estudios Nucleares (1983). Comenzó su actividad profesional en el Departamento de Seguridad Nuclear, Garantía de Calidad y Protección Física del CIEMAT (antigua JEN). En 1984 se incorporó a ENUSA y desde entonces ha prestado sus servicios en el área de Diseño Nuclear PWR en los Departamentos de Diseño Nuclear, Proyectos Especiales y actualmente en el Departamento de Ingeniería del Núcleo. Su experiencia profesional también incluye diversas estancias de trabajo en la "Nuclear Fuel Division" de Westinghouse (EE.UU.).