

Depósitos en el lado secundario de los generadores de vapor: causas y consecuencias

D. Gómez-Briceño, C. Yagüe, M. Fernández Díaz, B. Gómez Mancebo y R. Fernández Saavedra

A pesar de las mejoras introducidas en el control de la química del circuito secundario de los reactores tipo PWR, cantidades importantes de productos de corrosión se incorporan a los generadores de vapor y se depositan sobre la superficie de los tubos, sobre los orificios de flujo de las placas soporte y sobre la placa de tubos. La magnetita acumulada sobre la placa de tubos sufre un proceso de consolidación dando lugar a lo que se conoce como lodos duros, lo que disminuye la transferencia de calor e induce una elevación de la temperatura en los tubos que favorecerá los posibles procesos de degradación. La acumulación de lodos duros se ha identificado como una condición necesaria para la degradación por *denting* de los tubos de los generadores de vapor encontrada en las centrales nucleares de Almaraz y Ascó. En este artículo, se discuten las causas de la acumulación de depósitos y sus consecuencias sobre la degradación de los tubos de los generadores de vapor.

Despite improvements in the control of the chemistry of the secondary circuit of the PWR type reactor, large amounts of corrosion products are incorporated in the steam generators and deposited on the surface of the tubes, on the flow holes the support plates and the tube sheet. Magnetite accumulated on the tube sheet undergoes consolidation giving rise to what is known as hard sludge, which reduces heat transfer and induces a temperature rise in the tubes which will favor the possible processes degradation. Hard sludge accumulation has been identified as a necessary condition for degradation by "denting" of the tubes of steam generators found in Almaraz and Asco NPP. In this article, we discuss the causes of the accumulation of deposits and their effects on the degradation of the tubes of the steam generators.

INTRODUCCIÓN

Los tratamientos químicos aplicados al agua del lado secundario de los generadores de vapor tienen por objetivo minimizar la corrosión de los tubos de los generadores de vapor y los procesos de corrosión acelerada por el flujo (FAC, *Flow Accelerated Corrosion*) de los componentes del sistema secundario fabricados de acero al carbono. La disminución de los procesos de FAC disminuirá el ensuciamiento de los tubos (*fouling*), minimizará la deposición de depósitos sobre las placas soporte y la acumulación de lodos sobre la placa de tubos.

La deposición de productos de corrosión, fundamentalmente magnetita, sobre la superficie de los tubos de los generadores de vapor modifica la transferencia de calor y favorece la concentración de impurezas, lo que

conlleva un mayor riesgo de corrosión de los tubos de los generadores de vapor [1]. Los productos de corrosión han taponado los orificios de flujo de las placas soportes superiores, de tipo *quatrefoil*, lo que ha desembocado en la rotura de los tubos por fatiga de alto ciclo, como se ha observado recientemente en algunas plantas francesas [2, 3]. La acumulación de lodos sobre la placa de tubos de los generadores de vapor, que puede alcanzar una altura de varios centímetros, dificulta la transferencia de calor, provoca una elevación de temperatura en el resquicio tubo/placa de tubos y favorece la acumulación de impurezas, fomentando la degradación por corrosión de los tubos de los generadores de vapor.

Las especificaciones de la química del secundario han evolucionado a lo largo del tiempo, siendo cada vez más restrictivas con el objetivo

DOLORES GÓMEZ BRICEÑO

es jefe de la División de Materiales Estructurales del Ciemat.

CÉSAR YAGÜE

es licenciado en Químicas por la UMA. Posteriormente, ha realizado estudios de postgrado en Física aplicada (Especialidad Física de Materiales) en la UCM. Desde 2010 pertenece a la División de Materiales Estructurales del Ciemat donde trabaja en generadores de vapor.

MARTA FERNÁNDEZ DÍAZ

es doctora en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid. Trabaja en el Ciemat desde 1991 en el Departamento de Tecnología en análisis instrumental y su aplicación a caracterización de materiales de interés energético y medioambiental.

MARÍA BELEN GÓMEZ MANCEBO

es doctora en Ciencias por la Universidad Complutense de Madrid. Trabaja en el Ciemat desde 2005 como responsable del laboratorio de rayos X, perteneciente a la Unidad de Espectroscopia, de la División de Química, dentro del Departamento de Tecnología.

ROCÍO FERNÁNDEZ SAAVEDRA

es doctora en Ciencias Químicas por la Universidad Autónoma de Madrid. Desde 2007 trabaja en la División de Química del Ciemat, participando en distintos proyectos relacionados con producción de hidrógeno y formación de lodos consolidados en los generadores de vapor de centrales nucleares.

de minimizar la entrada de impurezas procedentes del condensador, en su mayor parte, y de otros sistemas como los de purificación mediante resinas así como de operaciones de mantenimiento. En la actualidad, todas las plantas aplican el tratamiento conocido como AVT (*All Volatil Treatment*) consistente en el uso de agua de baja conductividad con adiciones de hidracina para eliminar el oxígeno y amoníaco para alcanzar el pH establecido. Como alternativa para conseguir el pH, se pueden utilizar otras aminas tipo morfolina, ETA, DMA, y MPA [4].

Las centrales nucleares españolas de Almaraz 1 y 2, y Ascó 1 y 2 sustituyeron sus generadores de vapor originales, modelo D de Westinghouse, por sus actuales generadores modelo 61W/D3 de Siemens-KWU, con tubos de la aleación 800 NG. En estos nuevos generadores se ha detectado la acumulación de lodos consolidados sobre la placa de tubos y la presencia de *denting* en un número relevante de tubos, situados en las zonas de la placa con lodos consolidados, así como la existencia de grietas de corrosión bajo tensión iniciadas por el secundario en algunos de ellos.

El objetivo de este artículo es analizar las causas de la formación de depósitos en el lado secundario de los generadores de vapor y en especial de las pilas de lodos consolidados que se acumulan en las placas de tubos, así como de sus consecuencias para la integridad de los tubos de los generadores de vapor.

PRECURSORES DE LOS DEPÓSITOS

Sólo una parte pequeña, alrededor del 10 %, de los depósitos encontrados en el lado secundario de los generadores de vapor se forman *in situ*, como consecuencia de la corrosión de distintos componentes: tubos, placas soporte de los tubos, placa de tubos, internos..... el resto procede del aporte de partículas, especies iónicas y especies solubles, generadas en cualquier lugar del circuito secundario y conocidas como precursores de los depósitos [1]. La Figura 1 resume distintos tipos de precursores de los depósitos. Las características y la concentración de cada uno de estos precursores cambian en el generador de vapor como consecuencia de los procesos de formación de vapor.

Las partículas pueden aglomerarse, coalescer o crecer para sedimentarse en forma de pilas de lodos sobre la placa de tubos, en particular,

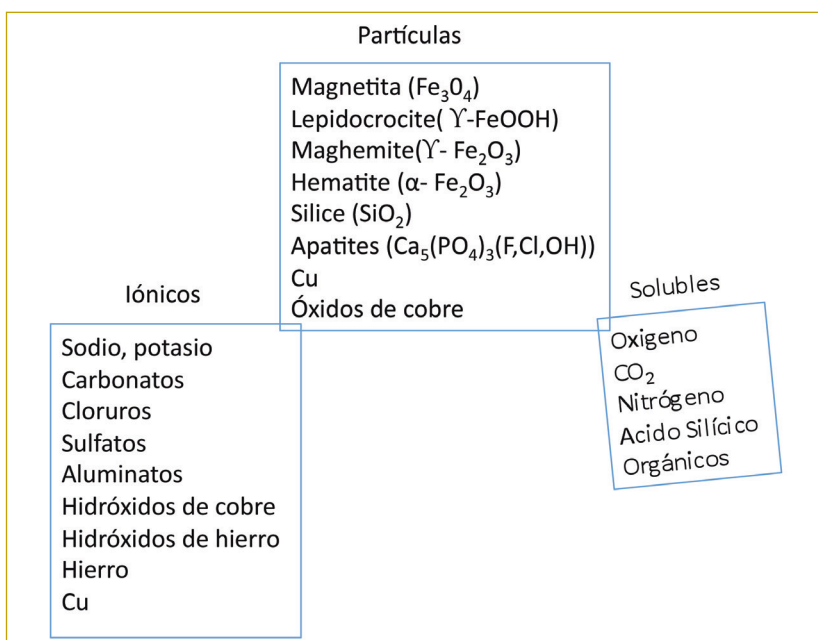


Figura 1: Precursores de los depósitos del lado secundario de los generadores de vapor [1].

en las zonas de baja velocidad del flujo y depositarse en las zonas con mayor transferencia de calor, es decir, alrededor de los tubos, formando lo que se conoce como *collars*. Las especies iónicas pueden concentrarse en la pila de lodos y en las zonas de resquicios entre los tubos y la placa de tubos y entre los tubos y la pila de lodos, mientras que las especies solubles pueden reaccionar con los depósitos y alterar su forma química. Las especies iónicas pueden inducir la corrosión de los tubos y contribuir a la consolidación de la pila de lodos.

La mayor fuente de aporte de hierro a los generadores de vapor es la corrosión acelerada por el flujo (FAC) de los aceros al carbono y los aceros de baja aleación, materiales utilizados en la fabricación de los

componentes de los sistemas secundarios. Como consecuencia de este proceso de corrosión, los productos de corrosión formados sobre los aceros al carbono, magnetita (Fe_3O_4) y otros compuestos como hematite (Fe_2O_3), hidróxidos ferrosos ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) y especies hidratadas de hierro ($\alpha\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-FeOOH}$), se disuelven en el fluido y entran en el generador de vapor. La corrosión acelerada por el flujo es un proceso electroquímico a diferencia de la corrosión-erosión que es un proceso mecánico y está favorecido por la transferencia de masa entre el óxido que se disuelve y el fluido, que presenta una concentración de iones ferrosos inferior a la existente en la interface óxido/fluido, Figura 2.

La corrosión acelerada por el flujo depende de la química del ciclo, del

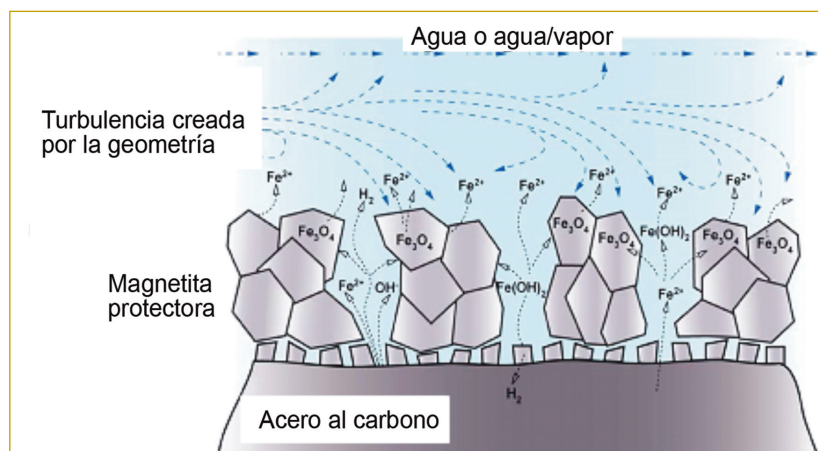


Figura 2. Mecanismo de la corrosión acelerada por el flujo (FAC).

potencial electroquímico y del pH, además de la velocidad del fluido, de la geometría y de los materiales de los componentes afectados así como de la temperatura [5, 6]. Especial atención merece las consecuencias de este proceso de corrosión durante los transitorios de la planta y los periodos de parada, en los que el control de la química puede no ser el más adecuado.

FORMACION DE LOS DEPÓSITOS

Una vez que los precursores de los depósitos han llegado al generador de vapor vía el agua de alimentación pueden: a) salir del generador de vapor a través de la purga o ser arrastrados por el vapor, b) depositarse sobre las superficies de los tubos o sobre la placa de tubos, directamente o después de haber reaccionado entre ellos y c) concentrarse en los resquicios o dentro de los poros de depósitos ya existentes.

La mayoría de las partículas que entran al generador de vapor, en plantas con química de AVT con hidracina y amoniaco tienen un tamaño entre 0.25 y 1 μm , siendo muy pequeñas para que puedan depositarse por gravedad sobre la placa de tubos durante los periodos de operación estacionaria. Por tanto, las partículas deben crecer de alguna manera, antes de depositarse.

La literatura [7] postula diversos mecanismos para el crecimiento de las partículas tales como el conocido como *Ostwald ripening* en el que los cristales pequeños se disuelven simultáneamente con el crecimiento de cristales de mayor tamaño, lo que disminuye la energía libre interfacial al disminuir la superficie total de las partículas.

Las partículas, también, pueden crecer por aglomeración, proceso en el que la agrupación de las partículas puede ser debida a las cargas de la superficie, a la formación de uniones químicas en los puntos de contacto y/o a la atracción magnética para formar unidades de mayor tamaño. De estas tres posibilidades, la más atractiva es la que considera la carga de la superficie, puesto que los productos de corrosión en suspensión poseen carga eléctrica que está determinada por su naturaleza química y por las características físico-químicas del electrolito. Este supuesto se discute con más detalle en el siguiente apartado.

Otro de los mecanismos considerados para el crecimiento de las partículas es la coalescencia. En este

proceso, las partículas pequeñas de productos de corrosión pueden interaccionar con otras especies tales como el hidróxido ferroso, óxidos de cobre, aluminosilicatos o níquel [1]. En este proceso, a diferencia de lo que ocurre en el de aglomeración, las pequeñas partículas pierden su identidad [7].

Por último, las partículas pueden crecer por la precipitación secundaria de pequeñas partículas sobre la superficie de partículas más grandes. Las partículas de pequeño tamaño se pueden disolver en el generador de vapor a la temperatura y pH adecuado y precipitar sobre partículas de mayor tamaño en las condiciones inversas, por ejemplo óxidos de níquel sobre magnetita [7].

DEPOSICIÓN DE LOS DEPÓSITOS: PILAS DE LODOS EN LA PLACA DE TUBOS

A mediados de los años setenta se adoptó la química AVT, abandonando la química de fosfatos para reducir la formación de pilas de lodos consolidados que se formaban en los generadores de vapor con química de fosfatos. La química AVT favorecía la formación de lodos sueltos, fácilmente eliminables [8]. Sin embargo, en los últimos años se ha reportado la formación de pilas de lodos consolidados en generadores de vapor que operan con alto AVT con amoniaco ($\text{pH} \approx 10.2$ a temperatura ambiente), como es el caso de los de Almaraz 1 y 2, Ascó 1 y 2 y Doel 3, todas ellas con generadores de diseño Siemens-KWU. También se ha reportado lodos consolidados en Ginna que opera con química de AVT con ETA para controlar el pH. En todos los casos, se han detectado tubos con *denting*, asociado a la presencia de lodos consolidados. Asimismo, se ha reportado *denting* en algunas plantas francesas pero la información disponible no permite identificar si está o no asociado a la presencia de lodos consolidados [8].

Las pilas de lodo se forman, preferentemente, en las regiones centrales de la placa de tubos en las que la velocidad del fluido es más baja. La altura de la pila de lodos suele ser mayor en la rama caliente que en la fría, llegando en algunos casos hasta decenas de centímetros de altura. Las pilas de lodos pueden formarse por la sedimentación por gravedad de partículas con diámetros alrededor de 10 μm [1]. El componente mayoritario de los lodos es la magnetita, acompañada por ferritas de níquel,

cromo, manganeso y zinc. Además es frecuente encontrar elementos como calcio, magnesio, cobre, silicio y aluminio entre otros y aniones como sulfatos, cloruros, nitratos, y otros de naturaleza orgánica.

Por otro lado, a lo largo de la operación, los tubos de los generadores de vapor se recubren de una capa de depósitos, formada fundamentalmente por magnetita y compuesta por una capa interna de baja porosidad, adyacente al tubo, y una capa externa con mayor porosidad, que facilita la acumulación de impurezas. El espesor de estas capas de depósitos es función del pH y de la temperatura, disminuyendo a lo largo de los tubos en la rama caliente y aumenta en la rama fría [9]. En muchos casos, estos depósitos (*scales*) con un espesor medio de 200 μm , se rompen y se desprenden de la superficie de los tubos, especialmente en los transitorios de la operación y en las condiciones de arranques y paradas, encontrándose sobre las placas soporte y mezclados con las pilas de lodos que se forman sobre la placa.

En la pila de lodos ocurren reacciones entre las especies que la forman y entre éstas especies y las especies disueltas, reacciones que tienden a consolidar la matriz de las pilas de lodos. Un ejemplo de estas reacciones es la cementación de las partículas de magnetita a partir del hidróxido ferroso por la reacción de Schikorr [1].

La solubilidad de la magnetita disminuye con la temperatura a partir de 160 °C y disminuye con el pH para valores de pH de hasta 9.6. Para valores de pH de 10.2, la solubilidad de la magnetita es ligeramente creciente con la temperatura [10]. Este comportamiento podría estar ligado a la mayor facilidad de acumulación de lodos en la rama fría o en la caliente de los generadores de vapor. Algunos de los compuestos de los elementos considerados como endurecedores de los lodos, hidróxidos de Ca y Mg y sulfato cálcico, presentan también solubilidad inversa [7].

A algunas de las especies que se encuentran habitualmente en los análisis de lodos de generadores de vapor, tales como sílice, aluminio, calcio, magnesio y manganeso, se le atribuye un carácter aglutinante, pudiendo contribuir a la consolidación de los lodos [11]. Por otro lado, la porosidad de las pilas de lodos favorece la concentración de impurezas solubles tales como cloruro, sulfatos, sodio y otras impurezas que, además de modificar la agresividad del me-

dio, pueden contribuir a los procesos de consolidación de los lodos.

Los productos de corrosión insolubles, óxidos, hidróxidos y oxihidroxidos, en suspensión en el agua del secundario son partículas cargadas como consecuencia de la adsorción o desorción de protones para mantener el equilibrio electroquímico entre la superficie del sólido y la solución. Los iones de la disolución con carga opuesta a la de la partícula de óxido forman una capa fuertemente adherida a la superficie de la partícula (capa de Helmholtz). Rodeando a esta capa se distribuye otra capa difusa que contiene iones móviles positivos y negativos. La superficie límite entre estas dos capas recibe el nombre de *shear plane* y la diferencia en potencial eléctrico entre este plano y la disolución recibe el nombre de potencial zeta. El potencial Zeta (mV) es función del pH y de la temperatura. Al aumentar el pH, el potencial Z disminuye, así como al aumentar la temperatura. El valor del potencial Zeta es una medida de la tendencia de una suspensión a sedimentar. Para valores del potencial Zeta de ± 30 mV se favorece la sedimentación de las partículas en suspensión.

El pH al cual el potencial zeta es cero, se denomina como "punto de carga cero" (PZC) o punto isoelectrico. En este punto, la velocidad de coagulación de las partículas en suspensión alcanza su máximo, es decir será más fácil la formación de sedimentos. Cuando la carga superficial neta es cero, las fuerzas repulsivas de largo alcance entre partículas con la misma carga no existen permitiendo que las partículas se aproximen suficientemente para que las fuerzas de corto alcance las mantengan unidas.

Cuando se trata de un solo tipo de partículas, la aglomeración está favorecida en torno al pH correspondiente al punto isoelectrico. Si se trata de dos tipos de partículas o de una partícula y una superficie, la aglomeración estará favorecida para valores de pH comprendidos en el intervalo definido por el pH isoelectrico de cada una de las partículas o de la partícula y el material.

Por otro lado, la densidad de un depósito o sedimento es máxima en el punto isoelectrico, y el hinchamiento de un aglomerado o capa

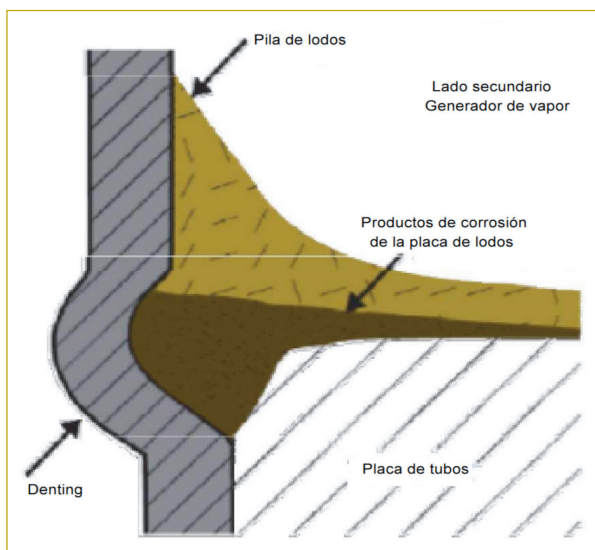


Figura 3. Denting en la placa de tubos asociado a los lodos acumulados.

de material depositado es mínimo. Modificaciones del pH pueden dar lugar a procesos de expansión o contracción de los depósitos [12].

No se ha encontrado en la literatura valores del potencial Zeta de los compuestos identificados en las pilas de lodos en las condiciones de operación del secundario. Su determinación es una tarea difícil pero su disponibilidad ayudaría a elaborar supuestos sobre los procesos de consolidación de las pilas de lodos.

CONSECUENCIAS DE LAS PILAS DE LODOS: DENTING Y CORROSIÓN BAJO TENSIÓN

A mediados de los años 70, el proceso de *denting* en placa soporte fue la causa del 90 % de los tubos de generadores de vapor taponados. En los años siguientes, el número de tubos afectados por *denting* disminuyó significativamente, debido a la mejora en química del agua del secundario, a cambios en el diseño y al uso de materiales más resistentes. Sin embargo, recientemente se ha

observado *denting* en la parte superior de la placa de tubos de algunos generadores de vapor reemplazados, como es el caso de los generadores de vapor de Almaraz 1 y 2, Ascó 1 y 2, Doel 3 y otras plantas [8] y es una observación común que los tubos afectados por *denting* están asociados a la presencia de lodos consolidados. Excepto en el caso de Ascó 1 que presenta un mayor número de tubos con *denting* en la rama caliente que en la fría, en el resto de los casos el número de tubos afectados por *denting* es mayor en la rama fría que en la rama caliente. Puesto que se constata una clara asociación entre la pre-

sencia de lodos consolidados y la existencia de *denting*, cabría esperar la misma tendencia en cuanto a la distribución de la extensión y la altura lodos consolidados pero no es así en todos los casos.

En la literatura se describen dos posibles mecanismos para explicar el *denting* en la placa de tubos. Uno de ellos es consecuencia de la corrosión de la placa de tubos en el resquicio tubo/placa de tubos, Figura 3, aparentemente favorecida por la presencia de lodos duros, Figura 4. La concentración de impurezas en los resquicios puede alterar localmente la química del circuito secundario dando lugar a ambientes, ácidos o básicos, en los que la magnetita, producto de corrosión de los aceros de baja aleación del tipo A508 Gr 3, de los que están fabricadas las placas de tubos, no es protectora. La magnetita, que presenta un aumento de volumen respecto al hierro del que procede, rellena todo el resquicio y en su crecimiento puede llegar a deformar los tubos localmente dando lugar al *denting*.

La presencia de lodos sobre la placa de tubos afecta la termohidráulica

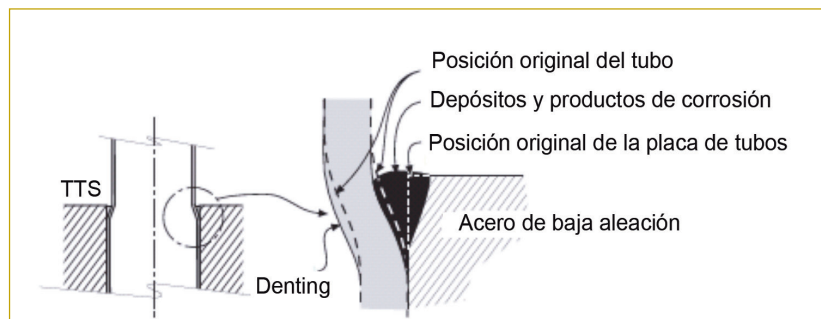


Figura 4. Denting originado por la corrosión de la placa de tubos (Staeble, 2003).

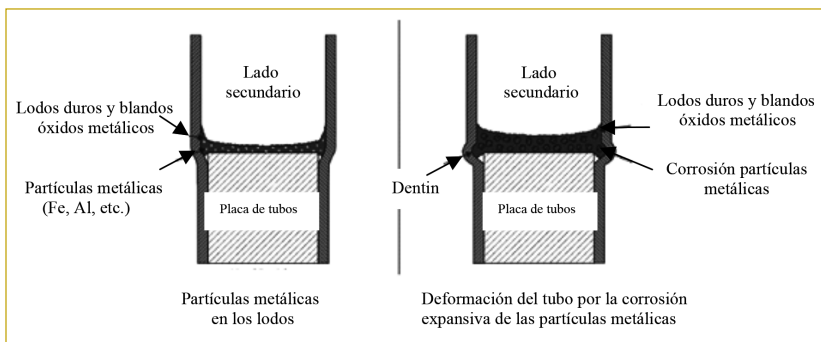


Figura 5. *Denting* producido por la oxidación de partículas metálicas embebidas en los lodos [8].

lica del resquicio tubo/placa de tubos, modificando la transferencia de masa hacia y desde el resquicio con la consiguiente alteración de la química dentro del mismo. La porosidad y el espesor de la pila de lodos condicionan su efecto final. El sobrecalentamiento disponible en el resquicio en la rama caliente se estima en 35-45 °C, mientras que en la rama fría es de 0-5 °C. Si existen lodos acumulados alrededor de los tubos, formando lo que se denomina *collars*, la temperatura estimada en el resquicio es sólo cinco grados inferior a la del primario en esa zona [13]. Puesto que la temperatura favorece los procesos de corrosión, cabría pensar que la degradación de los tubos por *denting* debería ser mayor en la rama caliente que en la fría, pero como se ha comentado anteriormente la situación es la contraria [8]. Como posible justificación del mayor número de tubos con *denting* en la rama fría podría postularse que la formación de una capa de vapor impide la concentración de impurezas en los resquicios de la rama caliente [12].

El otro mecanismo es el que se conoce como *denting* causado por la corrosión de la pila de lodos. En este caso, la constricción del tubo es consecuencia de la corrosión de partículas metálicas embebidas en la pila de lodos, Figura 5. Las partículas metálicas pueden entrar al generador de vapor en la construcción o durante operaciones de mantenimiento, incorporándose finalmente a la pila de lodos. Durante la operación, las partículas metálicas son oxidadas provocando un aumento de volumen de los lodos que será suficiente para deformar los tubos a la altura de la parte superior de la placa de tubos [14].

El *denting* conlleva la aparición de una distribución heterogénea de tensiones/deformaciones en la sección del tubo, que pueden dar lugar al inicio y propagación de grietas de corrosión bajo tensión. Estas grietas

pueden iniciarse por el interior del tubo (lado primario) o por el exterior del tubo (lado secundario) y pueden ser de orientación axial o circunferencial dependiendo de la orientación de las tensiones. Grietas circunferenciales iniciadas por el lado del secundario en tubos afectados por *denting* han sido reportadas en las inspecciones de tubos de los generadores de vapor de Almaraz 2 y Ascó 1. Grietas circunferenciales iniciadas por el primario se identificaron en varias plantas francesas afectadas por *denting* provocado por la presencia de impurezas metálicas en las pilas de lodos [15].

CONCLUSIONES

A lo largo de los años se han tomado numerosas medidas para evitar la degradación de los tubos de los generadores de vapor. En particular, se ha optimizado el control de la química del secundario para minimizar la acumulación de depósitos en los generadores de vapor. Sin embargo, en los últimos años se ha detectado *denting* en tubos situados en las zonas de acumulación de lodos consolidados. En algunos casos se han identificado grietas de corrosión bajo tensión asociadas al *denting*. La dependencia aparente entre la existencia de lodos consolidados y la aparición del “*denting*” no es evidente.

REFERENCIAS

- [1]. Characterization of PWR Steam Generator Deposits, EPRI TR-106048, 1996.
- [2]. H. Bodineau, T. Sollier, “Tube Support Plate Clogging up of French PWR Steam Generators”, EUROSAFE 2008.
- [3]. T. Prusek et al., “Deposit Models for Tube Support Plate Flow Blockage in Steam Generators”, Nuclear Engineering and Design, 262 (2013) 418-428.

- [4]. Pressurized Water Reactor Secondary Water Chemistry Guidelines-Revision 7, EPRI 1016555, 2009
- [5]. Multivariable Assessment of Flow Accelerated Corrosion and Steam Generator Fouling. Literature Review, EPRI 1003619, 2003.
- [6]. Effect of Hydrazine on Flow Accelerated Corrosion, EPRI 1008208, 2005
- [7]. Investigation of Steam Generator Corrosion Products Under typical PWR Operating Conditions, EPRI NP-3068, 1984.
- [8]. SGMP: PWR Steam Generator Top-of-Tubesheet Denting, EPRI 10249491, 2011.
- [9]. S. Pujet et al., Modeling of the Combined Effects of Particle Deposition and Soluble Iron Precipitation on PWR Steam Generator Fouling”, International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, 2004.
- [10]. P.R. Tremaine, J.C. LeBlanc, “The Solubility of Magnetite and the Hydrolysis and Oxidation of Fe²⁺ in Water to 300 °C”, J. Solution Chem. 9 (1980) 415-442.
- [11]. J.L. Barkich et al. “Chemistry Trends and Maintenance Techniques for Secondary Side Deposits Mitigation and Deposits Management in the U.S.”, EPRI SGMP 2010 Steam generator Secondary Side Management Conference, 2010.
- [12]. The ASME Handbook on Water Technology for Thermal power Systems, Chapter 7.
- [13]. R. Wolfe, “Steam Generator Tube Denting and SCC at the Top of the Tubesheet”, SGMP European Workshop, Madrid 2013.
- [14]. P.Scott et al., “Factors Affecting PWR Steam Generator Tube Denting Above the Tube Sheet”, Sixth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in NPP, 1993.
- [15]. M. Bieth, “Cracking at Dents at the top of the Tube Sheet of Some Steam Generator tubes in the French 1300 MWE PWR Units” Appendix A 10, Proceedings: 1990 EPRI Workshop on Circumferential Cracking of Steam Generator Tubes, EPRI NP-7198-S.■