

Reducción del transporte de productos de corrosión a través del circuito secundario mediante el aumento de la dosificación de amoníaco

J. Español y M. Boronat

Reducir el transporte de productos de corrosión a través del circuito secundario, principalmente magnetita, mediante el aumento de la dosificación de amoníaco con el fin de reducir la acumulación de estos óxidos en la placa tubular de los generadores de vapor, dónde se convierten en lodos duros, como una de las acciones de mitigación del fenómeno TTS denting.

Reduce transport of corrosion products through the Secondary Circuit, mainly magnetite, by increasing the dosage of ammonia in order to reduce oxides accumulation in the Steam Generators top of tube sheet where become hard sludge, as one of the "TTS denting" mitigation actions.

INTRODUCCIÓN

Antecedentes

En la undécima recarga de la Unidad 1 (septiembre de 1995) y en la décima recarga de la Unidad 2 (septiembre de 1996), se realizó la sustitución de los generadores de vapor originales diseñados por Westinghouse y con tubos del tipo Inconel 600, por generadores de vapor de diseño Siemens-KWU.

Los generadores Siemens-KWU son del modelo 61W/D3 (del mismo diseño que los reemplazados en Almaraz 1 y 2), con tubos de Incoloy 800 granallados (Shoot Penned) y con paso triangular.

El tratamiento químico de ambas unidades de la central nuclear de Ascó se basa en una química del tipo high-AVT (All-Volatile Treatment) con dosificación de hidracina para garantizar un medio reductor y amoníaco para el control y optimización del pH.

En la 18ª recarga de Ascó 1 y en la recarga 17ª de Ascó 2, se detectó por primera vez el fenómeno del TTS denting en los nuevos generadores tras la inspección rutinaria por corrientes inducidas.

El fenómeno llamado denting, consiste en la deformación de los tubos de los generadores de vapor, causada por la corrosión expansiva de estructuras metálicas de soporte de los tubos o de partículas metálicas presentes en los depósitos sobre los tubos. La corrosión expansiva se produce por la concentración de impurezas en los depósitos. La deformación incrementa la tensión a la que está sometido el material del tubo por encima del límite elástico, incrementando la sus-

ceptibilidad de los tubos con denting a agrietamiento por corrosión bajo tensiones SCC (Stress Corrosion Cracking).

El TTS denting es el fenómeno que se da en la placa tubular (TTS, Top of Tube Sheet) de los generadores de vapor de las centrales nucleares tipo PWR, que puede provocar el agrietamiento por SCC de los tubos.

La formación de este tipo de grietas pone en riesgo la integridad de los tubos de los generadores de vapor, pudiendo provocar fugas del Circuito Primario a Secundario y no garantizar a largo plazo la vida útil de dichos equipos.

A raíz de la detección de los primeros tubos afectados por denting, ANAV trazó un Plan de Acción, incluyendo diversas acciones y estrategias, con la finalidad de detener el avance del fenómeno del denting a nuevos tubos y a su vez evitar la formación de grietas en los tubos de los generadores (OSSCC).

Definición de la Estrategia

Una de las principales causas de la aparición del fenómeno TTS denting, tal y como ya se ha dicho, es la acumulación de lodos en la parte superior de la placa tubular de los generadores de vapor. La composición de estos lodos es fundamentalmente productos de corrosión (óxidos metálicos), y el porcentaje más alto corresponde a óxidos ferrosos /férricos, es decir, magnetita.

La magnetita (Fe_3O_4) se forma en las condiciones reductoras (ausencia de oxígeno) en las que se encuentra Circuito Secundario en operación normal, gracias a la dosificación de



JORDI ESPAÑOL

Jefe Oficina Técnica Química
CENTRAL NUCLEAR ASCÓ
Ingeniero Químico e ingeniero
en Organización Industrial.



MARIO BORONAT

Jefe Química y Radioquímica
CENTRAL NUCLEAR ASCÓ
Licenciado en Ciencias Químicas.

hidracina que actúa como reductor, y junto con otros productos de corrosión minoritarios e impurezas químicas, es transportada por el agua de alimentación principal hasta los generadores de vapor, dónde se depositan en la placa tubular.

El amoníaco (NH_3) se utiliza en el Circuito Secundario de las centrales nucleares PWR, para la optimización del pH con el fin de reducir la corrosión de materiales ferrosos, y por consiguiente el transporte de dichos productos generados hasta los generadores de vapor.

Siguiendo el Plan de Acción de mitigación del denting y teniendo en cuenta la ausencia de componentes de cobre en el Circuito Secundario de ambas unidades nucleares de Ascó y que la purga de los generadores de vapor no se recupera, es decir no es tratada con resinas de intercambio iónico, el Departamento de Química y Radioquímica de la central nuclear de Ascó, en 2010 planteó la posibilidad



Figura 1. Analizadores en línea de conductividad y pH de agua alimentación principal (MFW).

de aumentar la concentración de amoníaco dosificada en el agua de alimentación principal, con el objetivo de provocar un aumento de pH para reducir la cantidad de hierro transportado, y por lo tanto generar menos lodos en los generadores de vapor.

METODOLOGÍA Y EJECUCIÓN

El proceso de aumento de la dosificación de amoníaco se realiza incrementando la carrera de las bombas de inyección de amoníaco en el colector descarga de las bombas de condensado, consiguiendo pasar de unas 10 ppm a 20 ppm medidas en el agua de alimentación principal.

La medida de amoníaco al ser manual, ya que se realiza en laboratorio químico mediante electrodo selectivo o cromatografía iónica, no se utiliza como sistema de control de la dosificación, sino que se utiliza la medida de la Conductividad Específica (CE) mediante analizadores en línea; ya que los analizadores en línea permiten la supervisión a tiempo real de los parámetros analizados y poder establecer lazos de control (Figura 1).

Por lo que, en definitiva, el aumento de la dosificación de amoníaco se traduce en un aumento de la Conductividad Específica de unos 24.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 36.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que correspondería a un pH corregido a 25°C en el agua de alimentación de 9.97 a 10.13.

La determinación del transporte de los productos de corrosión, al ser estos básicamente magnetita, se efectúa midiendo la concentración de hierro en el agua de alimentación principal.

Para este propósito se requiere un sistema de toma de muestras ubicado muy cerca de la tubería de agua de alimentación principal, para reducir la longitud de la línea de muestra y evitar la deposición de hierro no disuelto en la propia línea, para ello se utiliza un panel de toma de muestras al que le llega muestra en continuo del agua de alimentación principal, mediante un picaje en la propia tubería, y este dispone de un porta filtros para poder instalar dos filtros, uno



Figura 2. Panel de toma de muestra de productos de corrosión del agua de alimentación principal (MFW).

para hierro disuelto y otro para hierro en suspensión, y un caudalímetro totalizador que permite conocer el volumen de muestra que ha pasado por los filtros (Figura 2).

Dos veces por semana se extraen los filtros y se colocan dos filtros nuevos, y se llevan los filtros usados al laboratorio para analizar la cantidad de hierro retenida. Para el hierro disuelto en suspensión se usan filtros Millipore de 0.45 micras y para el hierro disuelto se utilizan filtros Nanodex de 0.45 micras, que disponen de una capa de resinas de intercambio catiónico (*Ion Exchange Paper Filters*).

Los filtros se atacan en vasos de precipitados separados, con ácido nítrico y sulfúrico concentrado y se calientan hasta digestión (disolución) y se analizan mediante la técnica de espectrofotometría de emisión atómica con fuente de plasma acoplada inductivamente (ICP-Plasma) para determinar el hierro retenido.

Una vez obtenido los valores analíticos se divide por el volumen de agua pasado por el filtro medido en el caudalímetro totalizador, obteniéndose las ppb de hierro disuelto y en suspensión retenido, que finalmente se suman para poder obtener la concentración en ppb de hierro total.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En junio de 2010 se inició el aumento de la dosificación de amoníaco en la Unidad I, observándose que el promedio de los resultados de concentración de hierro obtenidos en el agua de alimentación principal, eran inferiores a los anteriores al aumento, por lo que a partir noviembre de 2010 se aumentó la dosificación de amoníaco en la Unidad II.

Esta estrategia se ha mantenido hasta la actualidad, obteniéndose un resultado satisfactorio, que se puede apreciar en las Figuras 3 y 4.

En estas figuras se observa que tras el aumento de la conductividad provocada por el aumento de la dosificación de amoníaco, el hierro medido se reduce sustancialmente, pasando de unos valores promedio de 1,3 ppb a un promedio de 0.7 ppb en Ascó 1 y de un promedio de 1,1 ppb a 0,6 ppb en Ascó 2.

Otro efecto beneficioso que se obtiene del aumento de la concentración de amoníaco, y por consiguiente del pH, es el aumento del pH de la fase líquida del vapor, donde habitualmente este es más bajo debido a la volatilidad del amoníaco.

Este hecho favorece a la protección del Circuito Secundario del tipo de

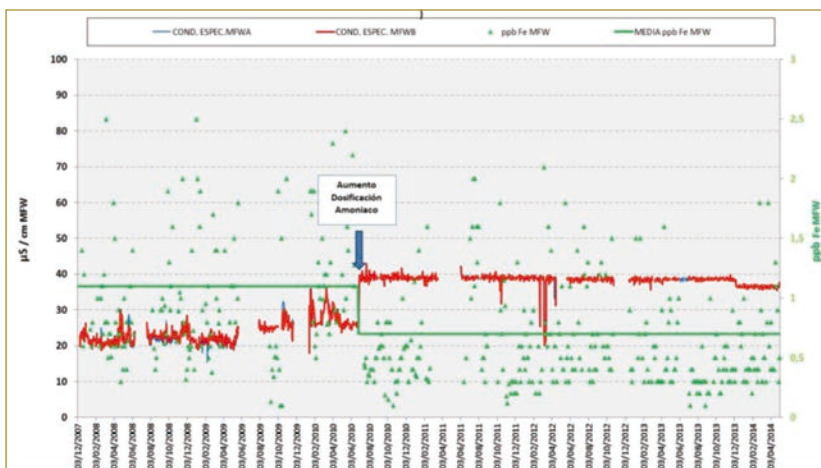


Figura 3. Evolución Conductividad Específica vs Fe agua alimentación principal (MFW) en Ascó 1 (Ciclos 20-21-22-23).

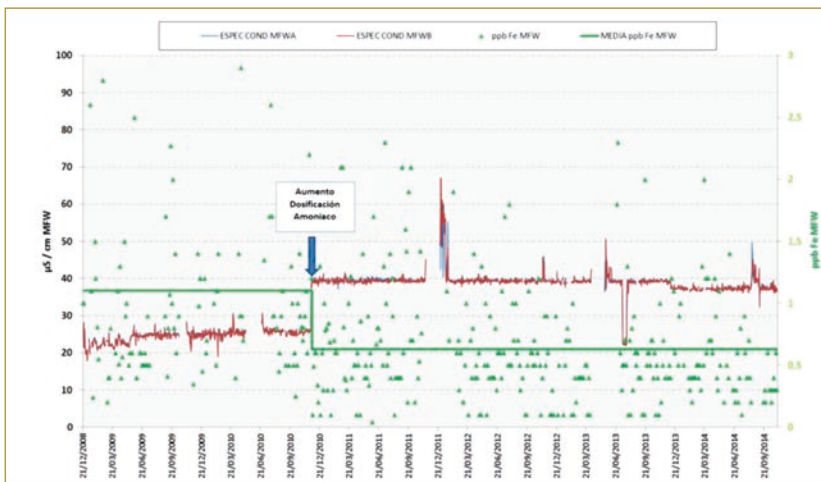


Figura 4. Evolución Conductividad Específica vs Fe agua alimentación principal (MFW) en Ascó 2 (Ciclos 19-20-21-22).

corrosión FAC (*Flow Assisted Corrosion* o *Flow Accelerated Corrosion*), que es un mecanismo de corrosión en el que la capa de óxido protectora que se forma sobre la superficie del metal (magnetita) se disuelve con el agua que fluye a gran velocidad. El metal subyacente se corroe para volver a crear el óxido, y por lo tanto se produce una pérdida de material.

El pH, según la referencia [5] es el parámetro ajustable más efectivo para la protección de los materiales contra el FAC.

Al no ser posible una medida directa del pH en la fase líquida del vapor, se utilizó una simulación realizada con el simulador EPRI Chem Works [4], para ver el efecto del aumento de la concentración de amoníaco en el circuito secundario.

Según esta simulación recogida en el estudio [3] del Circuito Secundario de ambas unidades de la central nuclear de Ascó con una concentración de amoníaco de 20 ppm en el agua de alimentación se obtienen valores de pH(t) que expresa la Tabla 1.

	Final Feedwater	SG Blowdown	Main Steam	Moisture Separator Drain No.1	Drain Tank No. 1	Shell Drain No. 1	Shell Drain No. 2	Shell Drain No. 3	Shell Drain No. 4	Shell Drain No. 5	Shell Drain No. 6
pH(t)	6.88	6.4	6.3	6.73	7.07	6.85	7.07	7.99	8.57	8.93	9.6
pH(n)	5.6	5.65	5.65	5.66	5.66	5.6	5.66	5.96	6.22	6.39	6.72
pH(25°C)	10.1	9.95	10.1	9.7	10	10.1	10	10.1	10.1	10.1	10.1
Sp. Cond.	36.9	25.2	37	14.1	31.3	36.9	31.3	39.5	39.5	38.3	37.6
Cat. Cond.	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055
NH3	20	9.81	20	3.47	14.7	20	14.7	22.6	22.7	21.4	20.7
N2H4	120	377	119	536	255	121	255	53	52.4	83.1	96.5

Tabla 1. Simulación EPRI ChemworksCentral Nuclear Ascó (Fuente EPRI).

En los ensayos y estudios presentes en la bibliografía, en concreto el que se recoge en la referencia [5], afirma que con un pH(t) alrededor de 6.6 es suficiente para tener una protección efectiva contra el FAC.

En la simulación de Ascó se obtiene un pH(t) en el separador de humedad de 6.73, valor superior al teórico de 6.6, por lo que permite afirmar que con el aumento de pH provocado por una mayor dosificación de amoníaco en el Circuito Secundario, se optimiza la protección de dicho circuito al fenómeno de la corrosión por flujo acelerado (FAC)

En definitiva, se puede concluir que la estrategia de aumento de la concentración de amoníaco en el Circuito Secundario es efectiva para reducir el transporte de productos de corrosión, en base a los resultados reportados y por otro lado se tiene otro efecto beneficioso, no medible directamente, con el aumento de la protección del circuito contra la Corrosión por Flujo Acelerado (FAC).

BIBLIOGRAFIA

- [1] PWR Secondary Water Chemistry Guidelines – Revision 7, EPRI, 1016555, February 2009
- [2] Siemens-KWU “Chemistry Guidelines for Replacement Steam Generators Ascó”. Ref: NR/C94/e006. Rev. C
- [3] S. Choi. “Secondary Cycle Chemistry Review and Feedwater Iron Transport Control at ASCO Nuclear Power Station”. EPRI. November 2011.
- [4] EPRI ChemWorks – Plant Chemistry Simulator Version 4.0. EPRI, 1006146, December 2001
- [5] F. Roumiguère, J. Fandrich, U. Raminger, S. Hoffmann-Wanklerl, A. Drexler. “Secondary Side Water Chemistry pH Control Strategy Improvements”. Nuclear Plant Chemistry Conference, Paris 2012
- [6] Procedimientos internos ANAV
- [7] Informes de Recarga Dirección Servicio Técnicos ANAV
- [8] Steam Generator Management Program: Effects of different pH Control Agents on PWR Plant Systems and Components. EPRI , 1019042. December 2009.■