

Aplicación de metales nobles en línea en C.N. Cofrentes y experiencia de operación

J. de D. Sánchez Zapata

La central nuclear de Cofrentes implantó en 2010 la Química de Metales Nobles en su versión en línea, como método para mitigar la corrosión intergranular en los materiales del sistema primario. El artículo describe brevemente los fundamentos de esta tecnología, el proyecto específico de implantación, la primera aplicación en la central y la experiencia de operación en los tres ciclos en que la central ha operado

Cofrentes NPP implemented in 2010 the Noble Metal Chemistry as a mitigation technique for the Primary System materials protection against IGSCC. The paper describes briefly the technology fundamentals, the implementation of the specific project, the initial application and the operating experience along the last 3 cycles of the plant

ANTECEDENTES

La protección contra la Corrosión Intergranular bajo Tensiones (IGSCC) de los materiales del sistema primario es una de las prioridades fundamentales de la química de la central nuclear. La iniciación y propagación de grietas producidas por este fenómeno se combate, entre otras acciones, manteniendo el agua del reactor y sus sistemas auxiliares exenta de impurezas como cloruros, sulfatos y otros aniones, que inducen este fenómeno, o limitándolas a concentraciones muy bajas, del orden de 1-2 ppb ($\mu\text{g}/\text{kg}$). Sin embargo, existe un fenómeno inherente al funcionamiento de cualquier reactor de agua ligera que condiciona la agresividad del medio en el que se encuentran los materiales: la radiólisis del agua, que aporta al medio radicales libres y especies oxidantes (peróxido de hidrógeno), además de oxígeno e hidrógeno. Estas especies oxidantes y el oxígeno son, por sí solas, inductoras de la IGSCC en materiales sensibilizados.

Los efectos de la radiólisis pueden evitarse mediante la adición de un exceso de hidrógeno al agua del primario, ya que las reacciones radiolíticas son reversibles. Esta es la solución que se adopta en los reactores PWR, en los que se mantiene una concentración de hidrógeno disuelto de entre 25 y 50 cc H_2/kg (2-4 mg/kg). En los reactores BWR, sin embargo, la solución es más complicada ya que, al producirse la ebullición en el sistema primario, los gases radiolíticos y el hidrógeno en exceso aportado abandonan tras un corto tiempo de residencia el sistema con el vapor producido, pero las especies oxidantes, algunas de baja volatilidad, permanecen en el mismo.

La adición de hidrógeno o Química del Hidrógeno (HWC) es una técnica de mitigación de las especies oxidantes que se empezó a implantar con éxito en reactores BWR desde principio de los años 80, permitiendo proporcionar protección contra la IGSCC en tuberías del sistema de recirculación del reactor y en los internos inferiores de la vasija del reactor. Sin embargo tiene el inconveniente de que se necesita el aporte continuo de cantidades elevadas de hidrógeno en el agua de alimentación del reactor y, sobre todo, aumenta significativamente, un factor entre cuatro y seis, la tasa de dosis de todas las tuberías con vapor procedente del reactor, es decir básicamente en todo el secundario de la central, a causa del aumento del reparto del isótopo N-16 ($T=7,13$ s, pero emisor β y γ de alta energía) hacia la fase vapor, debido a la volatilidad de las especies reducidas del nitrógeno que predominan en el medio reductor que se genera.

Estos inconvenientes movieron a la industria al desarrollo de un método alternativo basado en las propiedades catalíticas de los metales nobles. En efecto, estos metales catalizan las reacciones de recombinación del oxígeno y las especies oxidantes con hidrógeno, de forma que se necesitan concentraciones muy bajas de éste (basta que la relación molar de hidrógeno a las especies oxidantes en el agua del reactor sea un poco superior a dos) para que desaparezcan rápidamente las especies oxidantes y el medio se convierta en reductor. Una característica significativa de los metales nobles (el platino es el metal más adecuado, debido al corto periodo de



JUAN DE DIOS SÁNCHEZ ZAPATA

Responsable del Plan de Gestión de Vida
CENTRAL NUCLEAR DE COFRENTES

Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad de Extremadura, inició su actividad profesional en el proyecto de CN Valdecaballeros. Su carrera profesional ha estado ligada casi permanentemente a CN Cofrentes de la que fue Jefe de Química y Radioquímica desde 1991 a 2006. Ha sido responsable de la implantación de los proyectos de Mitigación de IGSCC: Inyección de Hidrógeno y Metales Nobles. Desde 2006 es responsable del Plan de Gestión de Vida de esta central.

sus productos de activación neutrónica) es que es relativamente fácil conseguir una deposición de nanopartículas de metal sobre las superficies de los internos de la vasija y sus tuberías asociadas, de forma que estas superficies se comportan catalíticamente, eliminando la presencia de especies oxidantes siempre que en el agua se encuentre un pequeño exceso de concentración de hidrógeno sobre la relación molar 2. En términos electroquímicos, se consigue reducir el Potencial Electroquímico de Corrosión (ECP) a valores próximos a los de los metales nobles (-490 mV_(SHE)), muy inferiores a los -230 mV_(SHE) por debajo de los cuales se considera que la IGSCC debida a especies oxidantes queda mitigada [1].

La tecnología de metales nobles consigue obtener la protección frente a la IGSCC con unas concentraciones de hidrógeno en el agua del reactor muy bajas, gracias al efecto catalítico de éstos, ya que solamente se produce la recombinación de las especies oxidantes en la superficie de los materiales en la que se han depositado las partículas de metal noble, no en toda el agua del primario. Esa reducida concentración de hidrógeno no afecta sensiblemente a la volatilidad de las especies de nitrógeno, y por tanto, la dosis en las líneas de vapor nuclear y, en general, en el secundario,

no se alteran o lo hacen muy ligeramente respecto a los niveles sin adición de hidrógeno.

Esta tecnología fue desarrollada inicialmente por General Electric y se llevó a la práctica por la industria a través de EPRI en la primera aplicación en un reactor comercial en 1995 [2]. En la actualidad, una inmensa mayoría de centrales BWR de tecnología General Electric operan con química de metales nobles.

PROYECTO DE METALES NOBLES ON LINE EN COFRENTES

CN Cofrentes inició un programa de mitigación de la IGSCC a mediados de los años 90, que culminó con la aplicación de la HWC en marzo de 1997. Previamente, se había implantado la inyección de zinc empobrecido (DZO) para controlar los efectos sobre las dosis en parada de la adición de hidrógeno. El proyecto de aplicación de metales nobles se inició a finales de 2001 con el fin de evitar los inconvenientes de ésta y proporcionar una mejor protección a los internos superiores de la vasija. El proyecto inicialmente estuvo enfocado a la aplicación del proceso de General Electric NMCA (*Noble Metal Chemical Addition*), consistente en la adición de una solución de complejos de platino y rodio al sistema primario durante el enfriamiento antes de una parada de recarga. Posteriormente, se desarrolló la aplicación durante la operación a potencia de la planta de una solución de metal noble, denominada por General Electric OLNC (*On Line NobleChem™*) y, en 2009, Cofrentes decidió adaptar su proyecto a este proceso que presenta numerosas ventajas frente al NMCA y del que ya había experiencias en centrales BWR americanas y suizas.

La aplicación de metales nobles *on line* consiste en la inyección periódica de una solución muy diluida de un complejo de platino, el hexahidroxiplatino(IV) de sodio, $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, en el tramo final próximo a la vasija de alimentación, justo antes de pasar a ser tubería Clase. El complejo se descompone por efecto de la temperatura y da lugar a iones de Pt^{4+} que inmediatamente se reducen a nanopartículas de platino metálico que se depositan sobre las superficies interiores del primario [3].

Para realizar la aplicación se instala una estación de inyección dotada de bomba de precisión de muy bajo caudal, bomba de dilución y sistema de pesada, para controlar con precisión la cantidad inyectada. El sistema se

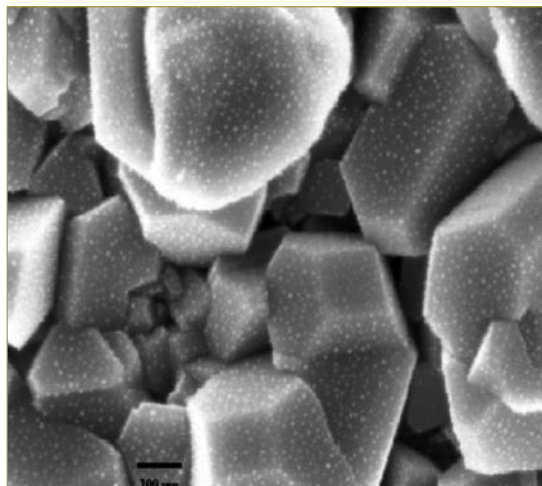


Figura 1. Microfotografía de una muestra de laboratorio preoxidada tras la aplicación de Metales Nobles en Línea. Las partículas de platino metal tienen un tamaño de entre 2-12 nm. Fuente: General Electric.

complementa con un panel llamado MMS (*Mitigation Monitoring System*) de medida de la eficacia de la aplicación, que se alimenta con agua de la descarga de la bomba del sistema de purificación de agua del reactor (RWCU), que es agua de la vasija del reactor a la temperatura de operación y a una presión ligeramente superior. Este panel trabaja a un caudal elevado, 8-12 l/min, y contiene dos electrodos de referencia para la medida del ECP, uno de Pt y otro de $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, y también unos testigos de deposición a modo de tramos de *tubing* desmontables, que se extraen periódicamente para verificar la permanencia y densidad superficial de las partículas de metal noble. La instalación se complementa con el sistema de inyección de hidrógeno, que ya se utilizó en el periodo de operación bajo HWC, y que se adaptó a la inyección de caudales en un rango cinco veces inferior al utilizado anteriormente.

La Figura 2 muestra la disposición de los equipos principales instalados en la central para este proyecto o adaptados para él.

Las pruebas previas y la aplicación definitiva de metales nobles en línea se realizaron en CN Cofrentes durante el mes de abril de 2010. Cofrentes fue la primera central BWR en pasar de operar bajo HWC (1,6 ppm H_2 en agua de alimentación) a OLNC (0,20-0,24 ppm H_2). Antes de iniciarse las pruebas, se realizó un ensayo que permitió fijar la concentración de hidrógeno en 0,24 ppm H_2 . La primera aplicación se realizó con un perfil de inyección inicial en cuatro escalones y un periodo prolongado de inyección continua, como el que se indica en la Figura 3. En total se inyectaron 675,8 gramos de platino y el proceso duró 10,7 días.

El parámetro que reaccionó inmediatamente a la inyección de la solución de metal noble fue el ECP, medido en los electrodos de referencia de la estación MMS, Figura 4. Cuando apenas se había contabilizado un solo gramo de Pt inyectado, el ECP ya había descendido por debajo del valor de $-230 \text{ mV}_{(\text{SHE})}$ considerado como de protección frente a la IGSCC. Desde entonces se ha mantenido en valores de unos $-500 \text{ mV}_{(\text{SHE})}$ y sólo se ha modificado durante eventos de pérdida de la inyección de hidrógeno, como el ocurrido en los primeros días de la aplicación. Esta espectacular bajada de potencial da una idea del poder catalítico de las nanopartículas depositadas.

En la Figura 5 se muestra la ligera subida transitoria que experimentan las tasas de dosis en las líneas de vapor principal durante la aplicación. La aplicación del compuesto de platino ocasionó un ligero transitorio

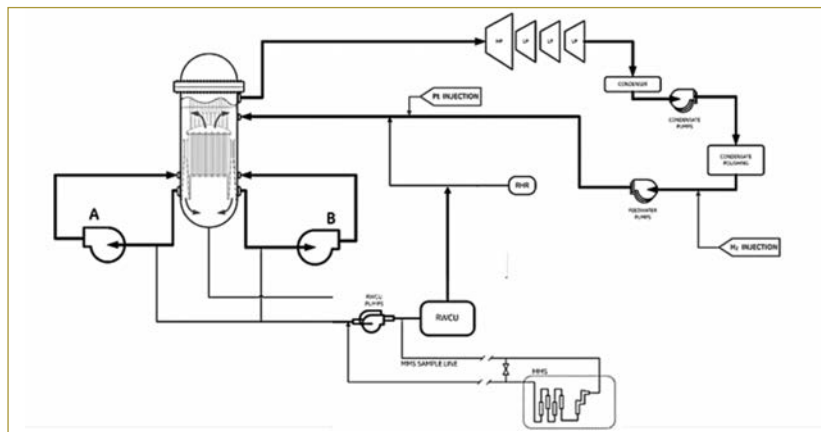


Figura 2. Disposición de equipos para la aplicación de metales nobles *on line* en CN Cofrentes.

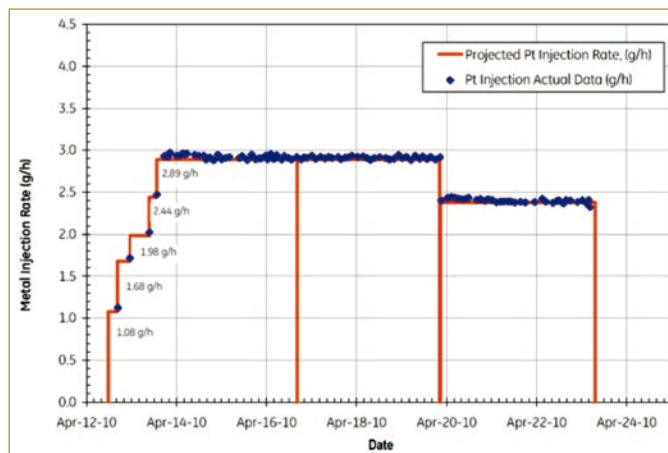


Figura 3. Perfil de Inyección de Platino de la primera aplicación en CN Cofrentes.

químico, con una cierta subida de conductividad del agua del reactor, Figura 6, hasta casi $0,23 \mu\text{S}/\text{cm}$, desde los $0,08$ habituales, debida al aporte de ión sodio de la solución inyectada, y a la aparición de hierro soluble en el agua del reactor. También se observó un cierto aumento de la actividad de productos de corrosión activados, y también del hierro insoluble en agua del reactor, como puede verse en las Figuras 5 y 6.

La mayoría de los efectos observados fueron temporales, por ejemplo, la conductividad del agua del reactor

o la dosis en líneas de vapor principal retornaron en pocos días a sus valores habituales. Sin embargo, la presencia de una cierta concentración de hierro soluble e insoluble, de hasta 10 ppb en agua del reactor, se ha mantenido desde entonces. Esta observación es esperable y sintomática del ambiente reductor que se ha creado en la mayoría de las superficies interiores de la vasija del reactor, ya que el hierro de muchos depósitos y el aportado en el agua de alimentación, tiende a solubilizarse parcialmente pasando a ión Fe^{2+} , es-

table a los potenciales reductores que imponen en las superficies la presencia conjunta de hidrógeno y partículas de metal noble.

Tras la primera aplicación, en junio de 2010, se realizó un nuevo test de inyección modificando las concentraciones de hidrógeno, y se llegó al valor óptimo de inyección de $0,20 \text{ ppm } \text{H}_2$, acorde con las predicciones del modelo radiolítico BWRVIA aplicado a CN Cofrentes [4].

Por último, en Julio de 2010 se extrajeron dos testigos de deposición

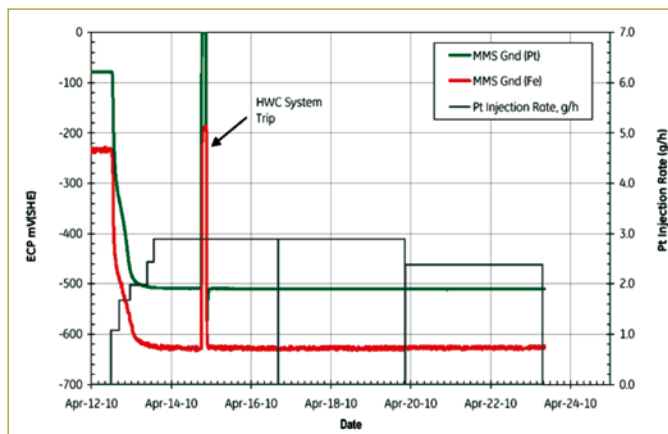
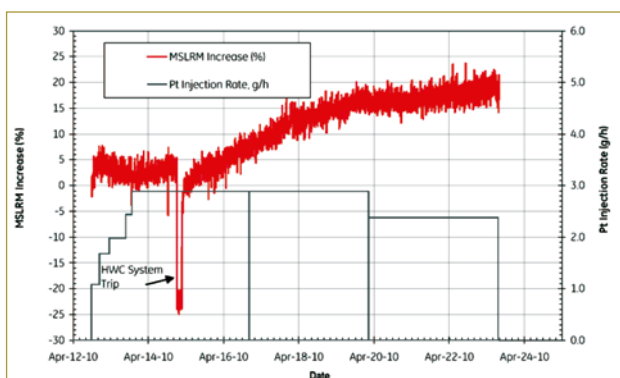
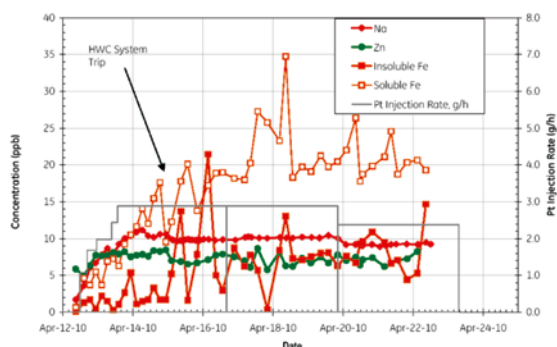


Figura 4. Respuesta de los electrodos de medida de ECP localizados en la estación MMS. NOTA: El electrodo de $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ mostró desde su instalación un sesgo constante en su medida de unos $150 \text{ mV}(\text{SHE})$.

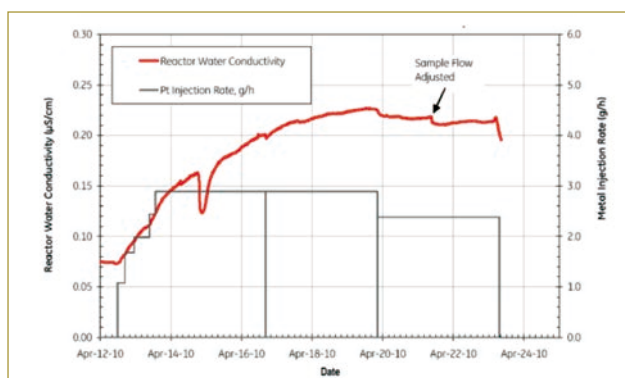


Respuesta de los monitores de tasa de radiación de las líneas de vapor principal durante la primera aplicación de metales nobles.

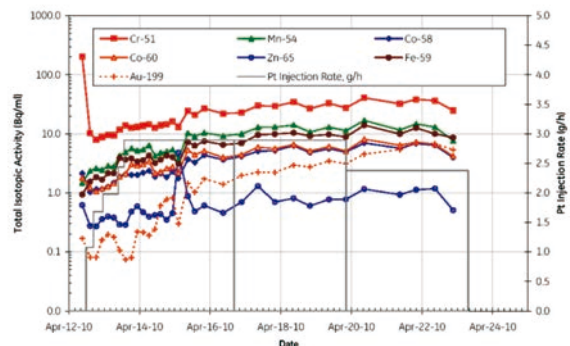


Evolución de especies de hierro, zinc y sodio en agua del reactor durante la primera aplicación de metales nobles.

Figura 5.



Evolución de la conductividad específica del agua del reactor durante la primera inyección de metales nobles.



Evolución de la actividad específica de productos de corrosión insolubles en agua del reactor durante la primera aplicación.

Figura 6.

del panel MMS, uno de acero SS-304 y otro de Inconel 600, ambos materiales presentes en los internos de la vasija de CN Cofrentes. El análisis del platino depositado arrojó el resultado de 0,058 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para SS-304 y 0,015 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para Inconel, cantidades superiores al valor aceptable de 0,010 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

EXPERIENCIA DE APLICACIONES SUCEсивAS Y EFECTOS OBSERVADOS

CN Cofrentes ha continuado operando bajo química de metales nobles *on line* desde abril de 2010 y ha realizado sucesivas reaplicaciones de platino. La cantidad de platino a inyectar anualmente se limita, para evitar efectos sobre el combustible, al valor de 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de superficie activa de éste; considerando el núcleo de CN Cofrentes, se obtiene una cantidad máxima de unos 688 gramos de platino total por año. Cofrentes aplicó una segunda inyección anual de unos 685 gramos de platino en una sola aplicación en 2011, pero a partir de 2012, decidió utilizar los hallazgos de la investigación del proyecto NORA, llevado a cabo por las centrales BWR suizas y el Paul Scherrer Institute (PSI)[5]. Este proyecto ha estudiado las condiciones óptimas de aplicación de platino en condiciones del primario BWR y ha determinado que el tamaño de las partículas depositadas es inferior, es decir su superficie catalítica es mayor, para tasas de inyección reducidas. Como consecuencia, en los últimos dos ciclos se ha mantenido la cantidad total inyectada, pero se ha realizado anualmente una inyección prolongada de más de 10 días, inyectando unos 400 o 500 gramos de Pt y dos o tres miniaplicaciones de 100-150 gramos, todas ellas a tasas de inyección inferiores a las aplicadas en el primer ciclo, del orden de 1,2 a 1,5 g Pt/h.

La Tabla 1 muestra un resumen de las cantidades inyectadas en cada una de las aplicaciones realizadas hasta la fecha de esta comunicación.

Ciclo	Fecha Inicio	Fecha Final	Duración (Días)	Total Pt (g)	g Pt Acumulado	Observaciones
18	12-abr-10	23-abr-10	10,7	678,5	678,5	Primera Aplicación
	5-abr-11	15-abr-11	9,91	585	1263,5	
19	28-feb-12	01-mar-12	2,58	143,9	1407,4	Miniaplic. Planta al 109%
	18-jun-12	28-jun-12	10,18	536	1943,4	
	18-dic-12	20-dic-12	2,3	120,5	2063,9	Mini aplicación
	21-may-13	31-may-13	10,03	565,2	2629,1	
20	03-feb-14	07-feb-14	3,95	150	2779,1	Mini aplicación
	29-abr-14	09-may-14	10,95	400	3179,1	
	28-jul-14	01-ago-14	4	102,3	3281,4	Mini aplicación
	27-oct-14	31-oct-14	4	100,4	3381,8	Mini aplicación
	16-feb-15	02-mar-15	14	403,8	3785,6	

Tabla 1. Aplicaciones de metales nobles realizadas en CN Cofrentes hasta la fecha de esta comunicación.

Los transitorios de aplicación se han reducido significativamente en intensidad y en ningún momento han impactado en ninguna forma a la operación de la planta.

A continuación se destacan los aspectos más significativos observados en la planta en los tres ciclos de operación bajo química de metales nobles:

Evolución del Potencial Electroquímico de Corrosión (ECP)

La medida de ECP en el sistema MMS se ha mantenido en torno a los -500 mV_(SHE) mencionados. El ECP de los internos de la vasija se estima mediante el modelo de radiólisis BWRVIA [4] a lo largo del ciclo. En la etapa final del ciclo en que aumenta el caudal a través del núcleo se hace necesario aumentar ligeramente la concentración de hidrógeno en agua de alimentación para mantener una relación molar superior a tres (valor acordado por EPRI para garantizar mitigación con un margen) en los internos superiores de la vasija, tal como se ha indicado en la referencia [6].

Reducción de dosis en vapor nuclear

Como ya se ha indicado, la operación bajo HWC suponía un incremento de un factor 5,5 en la tasa de dosis de las líneas de vapor principal y, en general, de todas las líneas con vapor o drenajes del secundario, desde la contención hasta el condensador. Esta situación ha cambiado drásticamente al pasar a operar con OLCNC. La Figura 7 muestra la evolución de la dosis de estas líneas para el ciclo 18, en que se comenzó a operar bajo metales nobles. La reducción drástica de tasa de dosis ha contribuido significativamente a reducir la dosis al personal en operación y ha facilitado las intervenciones de mantenimiento en componentes afectados por la dosis en vapor.

Aumento de la presencia de hierro en agua del reactor

Ya se ha comentado que el medio fuertemente reductor que imponen los metales nobles en las superficies internas de la vasija y sus internos, propicia la solubilización parcial y la reestructuración de los óxidos ricos en hierro presentes en los depósitos sobre éstas, de

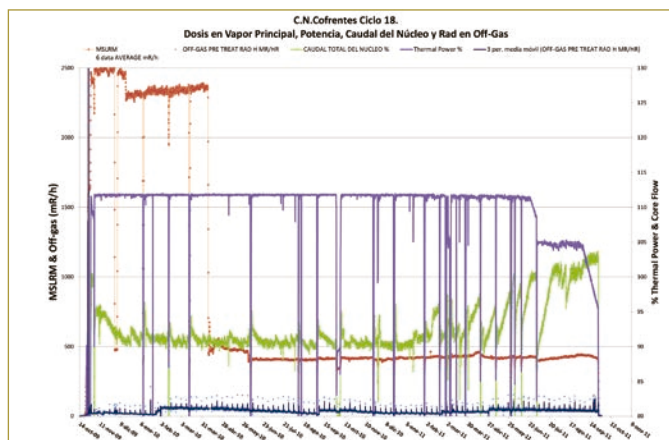


Figura 7. Evolución de la tasa de dosis en líneas de vapor principal durante el primer ciclo de operación bajo OLCNC.

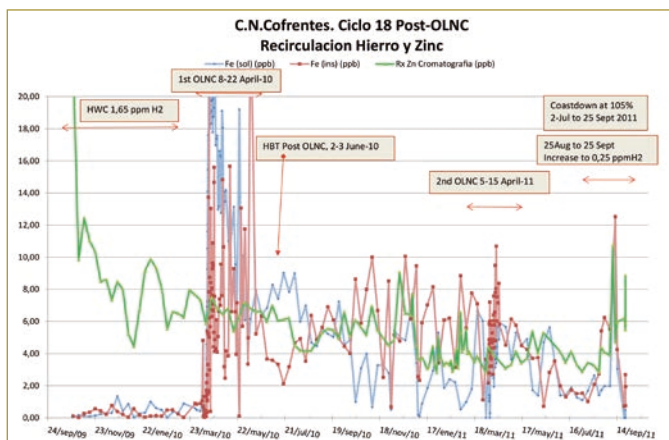


Figura 8. Evolución de la presencia de hierro y zinc en agua del reactor a lo largo del primer ciclo de operación bajo OLCNC.

forma que se mantienen en el agua del reactor unas concentraciones de entre 5 y 10 ppb de hierro soluble e insoluble. Esta solubilización provoca otro fenómeno no deseado: la reducción de zinc en agua del reactor. La concentración de este metal, que se aporta en forma de Zn empobrecido para controlar la incorporación de cobalto en las superficies de tuberías y componentes, se ve reducida desde los niveles típicos de unas 7 ppb Zn bajo HWC, a unas 3-4 ppb tras estabilizarse las condiciones de OLCN. Este fenómeno se debe a un cierto aumento de la deposición de Zn y Fe en el combustible, en el que, a pesar de la presencia de H₂ y metal noble, se mantienen condiciones oxidantes que facilitan la formación de óxidos mixtos de estos dos metales (espinelas). Este efecto es conocido en otras plantas, y por ello se limita en las BWR *Chemistry Guidelines* [1] el aporte de Zn en agua de alimentación a una concentración media trimestral de 0,4 ppb, límite que CN Cofrentes ha cumplido en todo momento. Existe margen de mejora para la presencia de hierro en agua del reactor, ya que el aporte de este metal vía agua de alimentación se encuentra en torno a 1,2-1,3 ppb, por encima de los valores recomendados por EPRI para centrales con este tipo de química. Para ello la central tiene en marcha un programa de optimización de los filtros de condensado.

Control de Productos de Corrosión

El control de los productos de corrosión desde la implantación de metales nobles en Cofrentes ha estado condicionado por dos hechos: la reducción de la concentración de Zn disponible en agua del reactor, debido al efecto antes mencionado, y el aumento de Co-60 en agua del reactor no previsto y provo-

cado por la degradación por rozamiento de los sellos de *Stellite* de una de las válvulas de corte de uno de los lazos de recirculación, evento descubierto en las inspecciones de la primera recarga tras la aplicación. La relación Co60(s)/Zn en agua del reactor, parámetro que en las centrales BWR operando en medio reductor está relacionado con la deposición de Co-60 y con las dosis en parada en líneas de recirculación, ha ido aumentando a lo largo del primer ciclo de operación bajo OLCN y se ha mantenido algo por encima de los valores recomendados, sobre todo en el trimestre final del ciclo (Figura 9).

Como consecuencia de este comportamiento, las tasas de dosis en tuberías de recirculación, dosis BRAC, han sufrido un aumento de más del 50 % en la última recarga en relación a los valores previos a la implantación de OLCN, si bien se observó una reducción en una parada intermedia en abril de 2012, como puede observarse en la Figura 10.

Las acciones de mejora pasan por una revisión y posible modificación de los filtros de tratamiento de condensado, que debe producir una reducción del aporte de hierro al reactor, lo que redundará en un aumento del zinc disponible para el control de la deposición de Cobalto-60 en las tuberías exteriores a la vasija.

CONCLUSIONES

La implantación de la química de metales nobles en Cofrentes se realizó con éxito y sin ningún impacto sobre la operación de la planta. La técnica ha permitido proporcionar una protección a los internos de vasija y tuberías de recirculación más eficaz que la obtenida con la química del hidrógeno, con una reducción muy significa-

tiva de las tasas de dosis en operación en el secundario de la planta.

Sin embargo, el control de los productos de corrosión se ha hecho más difícil y han aumentado ligeramente las dosis en parada en los lazos de recirculación. La central tiene un programa de mejora de la calidad del agua de alimentación que se espera que en futuro permita un mejor control la dosis en parada de la planta.

A pesar de este último inconveniente, la valoración global de la química de metales nobles es muy positiva y constituye una herramienta para el control de uno de los principales mecanismos de degradación del sistema primario.

REFERENCIAS

- [1] "BWRVIP-190. BWR Chemistry Guidelines. Rev.1". EPRI ref. 3002002623 edición 2014
- [2] "BWRVIP-43. In Plant Demonstration of Noble Metal Chemical Addition at Duane Arnold Energy Center". EPRI ref. TR-108702. Sept-1997
- [3] "On Line Mitigation of Growing Cracks". S. Hettiarachchi, TP Diaz, P.L. Andresen, YJ Kim. International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems. San Francisco. 2004.
- [4] "BWRVIP-202: "BWR Vessel and Internals Application (BWRVIA) Version 3.0 for Radiolysis and ECP Analysis," EPRI ref. 1015470, December 2008
- [5] "Effect of Injection Rate on Platinum Deposition Behaviour on Stainless Steel under simulated BWR Conditions", S. Ritter et al. NPC 2012 International Conference on Water Chemistry on Nuclear Reactor Systems. Sept.2012.
- [6] "Modelo Radiolítico de C.N. Cofrentes utilizando el BWRVIA: Análisis de la Efectividad de Mitigación en Localizaciones de la Vasija con Aplicación de Metales Nobles On Line" Martin-Serrano C., Sanchez Zapata, J.D. Revista de la SNE. Enero 2013.■

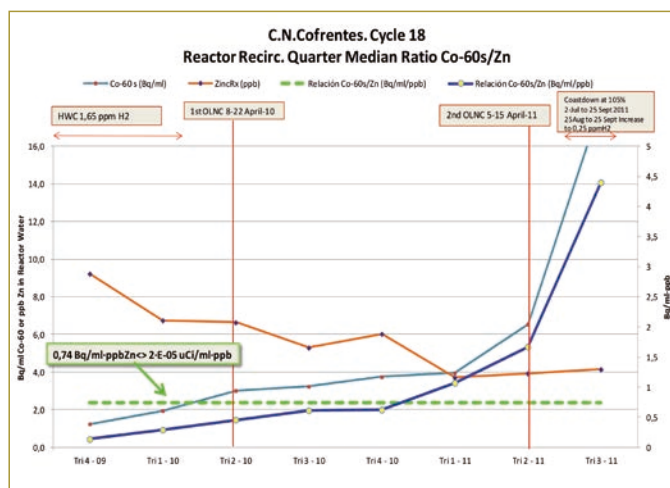


Figura 9. Evolución de la mediana trimestral de las medidas de Co-60(s) y Zn en agua del reactor y de la relación Co-60/Zn en el primer ciclo de operación bajo metales nobles

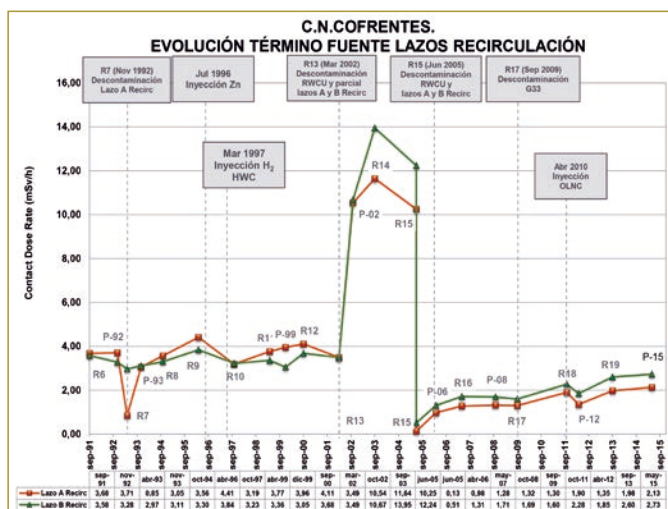


Figura 10. Histórico de evolución de las tasas de dosis en líneas de recirculación del reactor, dosis BRAC.