

GESTION DE VIDA DEL CIRCUITO SECUNDARIO DE UNA CENTRAL NUCLEAR. CONTROL QUIMICO Y CORROSION ASISTIDA POR FLUJO

APLICACIÓN A LA CENTRAL NUCLEAR EMBALSE

Chocrón, M.¹ – Saucedo, R.E.² – Sainz, R.³ – Ovando, L.⁴

¹ Comisión Nacional de Energía Atómica. Química de Reactores de la Unidad de Actividad Química. chocron@cnea.gov.ar

² Comisión Nacional de Energía Atómica. Química de Reactores de la Unidad de Actividad Química. saucedo@cnea.gov.ar

³ Central Nuclear Embalse. Nucleoeléctrica Argentina S.A. RSainz@na-sa.com.ar

⁴ Central Nuclear Embalse. Nucleoeléctrica Argentina S.A. LOvando@na-sa.com.ar

ABSTRACT

The chemistry of a water-steam cycle is one of the main aspects while considering the Plant Life Management of a Nuclear Power Plant regarding the preservation, efficiency and availability of the whole system. In that sense this aspect has to be prioritized in any study whose aim is the life extension of the plant. In particular, the flow-assisted -corrosion or FAC is a problem that worldwide has been considered important due to the piping wall thinning that in some occasions has addressed to severe accidents. The FAC phenomena is not easy to be interpreted and addressed although nowadays there are some accepted models to understand and predict sensitive areas of the cycle.

The objectives of the present paper have been: (i) the construction of an integrated code that involves all the aspects that have influence on FAC, i.e., materials, composition, geometry, temperature and flow rate, quality, chemistry, etc.; (ii) establish or adapting current models to the circuit of Embalse PHWR NPP; (iii) identify new locations for inspection and wall thickness measurement in order to predict residual life (iv) compare different chemistries and (v) handle large sets of inspection data.

Among the results, new lines have been incorporated to the inspection schedule of the 2005' programmed outage. Also, the evaluation is part of the PLIM-PLEX programme hat Embalse-N.A.S.A. in collaboration with C.N.E.A. is currently carrying out.

I- Introducción:

La química del ciclo agua-vapor, posiblemente constituya uno de los aspectos de mayor importancia en la operación de una planta de producción de energía eléctrica (fósil o nuclear) en cuanto a la conservación del sistema en conjunto, su eficiencia y disponibilidad. Este aspecto debe considerarse prioritario en cualquier estudio que considere una prolongación de la vida útil de la planta [1,2,3]. No obstante, debido a que el efecto del control químico del circuito principal y auxiliares resulta en fallas en el mediano y largo plazo, se dedica atención a pocos aspectos del mismo, sin considerar o abarcar las múltiples interacciones que se presentan.

En particular la Erosión-Corrosión o Corrosión Asistida por Flujo (FAC, por sus siglas en inglés, Flow Accelerated Corrosion) constituye un problema [4,5] en centrales nucleares y térmicas debido al adelgazamiento de paredes de tuberías y accesorios que en ocasiones han llevado a incidentes severos. A tal efecto las plantas implementan programas de inspección y reemplazo de cañerías. Con el envejecimiento de las instalaciones se han llevado a cabo programas extensos de investigación para

comprender el fenómeno del FAC y poder predecir los puntos más sensibles a inspeccionar y la mitigación del avance de la corrosión.

II- Objetivos:

Construcción de un Código integrado que permita:

- Comprender los fenómenos de Corrosión Asistida por Flujo que ocurren en el circuito secundario, tomando como caso de estudio la Central Nuclear Embalse (CNE).
- Identificar y priorizar zonas de la planta que deban ser inspeccionadas, reparadas o reemplazadas en el mediano plazo.
- Establecer la vida residual de componentes sensibles al FAC de manera que se puedan establecer planes de inspección de largo plazo.
- Permitir comparar el efecto de la química (ej: la concentración de base: morfolina u otras) y de otras aleaciones.
- Manejar los datos relevados de las inspecciones.

III- Procedimientos:

Se realizaron las siguientes acciones:

- Relevamiento del circuito secundario, con la confección de un flow-sheet que agrupa regiones y cañerías considerando los parámetros que afectan al FAC. Esto se realizó en forma de planilla de cálculo que permitió numerar las líneas y accesorios, introducir los datos necesarios relevantes: Línea Monofásica o Bifásica, Título, Temperatura y Presión, Material, Accesorios, etc y realizar los cálculos necesarios para obtener los otros parámetros. Este trabajo servirá eventualmente de base para introducir los datos en un Código tal como el CHECWORKS o COMSY si se dispusiera del mismo.
- Relevamiento de las medidas de ultrasonido históricas. Determinación de velocidades de desgaste y su relación con las variables citadas.
- Determinación, de los puntos más críticos del circuito con el objeto de establecer:
 - (i) espesores y posiciones para colocar sondas de monitoreo continuo,
 - (ii) composición química de los materiales,
 - (iii) aporte de productos de corrosión, pH y concentración de amina en los toma muestras correspondientes a seleccionar.
- Mediciones de concentraciones, pH y productos de corrosión en las corrientes (vapor y líquido) provenientes del separador de humedad-recalentador (por sus siglas en inglés MSR, Moisture Separator-Reheater). Su contribución al balance de la planta e impacto en los generadores de vapor.

IV- Desarrollo:

1- Estudio y modelado del fenómeno Corrosión Asistida por Flujo (CAF):

La corrosión asistida por flujo es una forma de corrosión donde la película protectora de óxido sobre la superficie de un metal se disuelve en el fluido que circula, con una velocidad superior a la de su formación. Por lo tanto, se produce una transferencia de masa del óxido al fluido, favorecida por condiciones de subsaturación respecto de la especie que se disuelve.

Este fenómeno afecta a las cañerías y equipos de acero al carbono o aceros con bajo contenido de aleantes y cuando el fluido que circula es agua líquida (flujo en una fase) o un sistema agua-vapor (flujo bifásico). En sistemas donde circula vapor seco o sobrecalentado, no se observa CAF.

El daño causado se caracteriza por la reducción del espesor de las paredes, principalmente en aquellas zonas donde el fluido tiene altas velocidades locales o elevada turbulencia, conduciendo al transporte de grandes cantidades de hierro y a fallas

por las tensiones que se generan en el material, sobretodo en sistemas que operan a presión. En consecuencia, las reparaciones son costosas y en algunos casos pueden provocar la salida de servicio de la planta por tiempos prolongados.

Para el tratamiento de este mecanismo de degradación se desarrollaron dos modelos, un Modelo Semi-teórico [6], basado en la influencia de un doble control, disolución de la capa de óxido y/o transferencia de masa (Figura 1); y un Modelo Empírico, basado en la composición estadística de todos los aspectos que influyen en la Corrosión Asistida por Flujo y que fueron evaluados ya previamente.

Ambos modelos fueron ajustados con valores experimentales de disminución de espesor, tomados tanto de la bibliografía como de las inspecciones realizadas en CNE. Los resultados del ajuste se muestran en las Figuras 2 y 3.

De la aplicación del Modelo Semi-Teórico se obtiene una expresión que permite estimar la velocidad de CAF para el componente en estudio, según:

$$m'_{(teor)} = \frac{2 \cdot (S_w - C_o)}{\left(\frac{\rho_f}{K_d} + \frac{2}{K_{m_f} \cdot K_k} \right)} \cdot \frac{\rho_f}{\rho_{Fe}}$$

Donde: $m'_{(teor)}$ es la velocidad de corrosión, en [m/s]
 S_w es la solubilidad de la magnetita, en [ppb]
 C_o es la concentración de Fe^{+2} en el seno del fluido, en [ppb]
 ρ_f es la densidad de la fase líquida, en [kg/m³]
 ρ_{Fe} es la densidad del hierro, en [kg/m³]
 K_d es el coeficiente de disolución del óxido, en [kg/m²s]
 K_{m_f} es el coeficiente de transferencia de masa, en [m/s]
 K_k es el factor de Keller

Se realizó un estudio exhaustivo de la bibliografía en cuanto a mediciones de transferencia de masa y disolución del óxido pasivante.

Como segundo método de predicción de velocidad de CAF, se desarrolló el Modelo Empírico [5], del cual se obtuvo la siguiente expresión:

$$m'_{(emp)} = \exp(a \cdot x_1 + b \cdot x_2 + c \cdot x_3 + d \cdot x_4 + e \cdot x_5 + f \cdot x_6 + g \cdot x_7 + h \cdot x_8 + i \cdot x_9 + j)$$

donde: $m'_{(emp)}$ es la velocidad de corrosión asistida por flujo calculada con el modelo empírico, en [μm/año].
 $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8$ y x_9 corresponden a velocidades individuales para cada parámetro considerado, en [μm/año].
 $a, b, c, d, e, f, g, h, i, j$ son coeficientes de ajuste.

De ambos modelos se considera más confiable al Semi-Teórico.

2- Estudio y relevamiento del circuito secundario de la CNE:

Se analizó el circuito secundario de la Central Nuclear Embalse (Figura 4), desde el punto de vista termodinámico, en cuanto a su concepción: diseño y ubicación de los equipos y evolución del agua-vapor en todo el ciclo térmico. Se estudió

aproximadamente 150 líneas de los sistemas más importantes, con el objeto que las evaluaciones que se realicen posteriormente sean representativas del ciclo en su conjunto.

Para esto se trabajó con planos generales, isométricos y toda la información disponible que permitieron conocer en detalle todos los componentes que forman parte de una línea, tramos rectos, accesorios, materiales, datos de diseño, de operación, entre otros.

Por otro lado, se realizó el relevamiento de las variables de proceso [7] a partir de planos, manuales y diagramas termodinámicos, y aquellas no disponibles se completaron mediante balances de Materia-Energía alrededor de equipos.

3- Cálculo de variables químicas:

Se realizó un modelo de distribución de oxígeno en todo el circuito y en las fases líquida y vapor mediante balances de materia-equilibrio y empleando correlaciones recientes para las propiedades involucradas. El interés de conocer la distribución de oxígeno radica en que el mismo tiene un efecto potencialmente beneficioso sobre el FAC en concentraciones muy bajas, ya que contribuye a regenerar la capa de óxido pasivante y aun formar hematita que es más insoluble.

A modo de ejemplo, en la figura 5 se muestra la distribución de oxígeno en el precalentador del agua de alimentación E-101A.

Además, se elaboró un modelo de distribución de aditivos (dos bases) en todo el circuito secundario mediante balances de materia-equilibrio de manera de obtener: la concentración de las bases en todo punto del circuito representativo en las fases líquida y vapor, el pH en la fase líquida y vapor a temperatura ambiente, el pH en la fase líquida y vapor a temperatura de operación, el pH en la mezcla homogeneizada en cada punto a temperatura ambiente y de operación y el pH neutro a la temperatura de operación. Mediante este modelo se dispone de una herramienta para predecir efectos de cambios en la concentración de aditivos y/o agregado de otros aditivos alternativos que se consideren beneficiosos. En la Figura 6 se muestran los resultados de la aplicación del código de cálculo de pHs, para una concentración inicial de Morfolina de 19 ppm y en la figura 7 los resultados que se obtendrían considerando un cambio de base a Etanolamina.

4- Elaboración del Sistema Integrado para la Evaluación y Gestión de Vida del BOP:

Con todo el conjunto de variables y parámetros de diseño y proceso, relevadas y calculadas, sumado a los modelos y códigos de cálculos empleados para el análisis integral del circuito secundario de la CNE, se construyó lo que llamamos Sistema Integrado para la Evaluación y Gestión de Vida del BOP (Balance of Plant), el cual es presentado en forma de planilla de cálculo de fácil manejo e interpretación. En la Figura 8 se muestra un diagrama en bloques del sistema.

Entre sus aplicaciones más importantes se puede mencionar:

- Base de datos de las líneas principales de los sistemas del BOP.
- Predicción de velocidad de corrosión asistida por flujo.
- Evaluación de los espesores de pared y estimación de la vida útil del componente estudiado.
- Análisis del estado actual de las líneas del BOP.
- Análisis para Flujo Bifásico y patrón de flujo en el componente.
- Efecto del control químico sobre el FAC.
- Transporte de productos de corrosión hacia los generadores de vapor.
- Integración en el tiempo del anterior considerando distintos cambios en la operación y/o componentes (p.ej. en el control químico)

En el código se introdujeron los datos de inspecciones disponibles, brindados por la División Inspección en Servicio del Departamento de Ingeniería de CNE, y se compararon con los predichos. El modelo se mejora en forma continua por incorporación de nuevos datos de inspecciones obtenidos en las paradas programadas futuras.

En la figura 9 se muestra un ejemplo de diagrama de flujo resultado de la aplicación del programa de cálculo para estimar la velocidad de CAF, mediante el modelo Semi-Teórico, en todo el BOP. En el diagrama se pueden visualizar las líneas estudiadas en colores, indicando la criticidad o bien, el estado global de las mismas. El criterio adoptado para definir esto fue considerar el tiempo en años, que al componente le llevaría perder la diferencia de espesor entre el nominal y el mínimo calculado por diseño, teniendo en cuenta la máxima tasa de disminución de espesor, según la velocidad de CAF obtenida con el Modelo Semi-Teórico. Por lo tanto, la interpretación de estos resultados es a los efectos de ver qué líneas del sistema necesitan un mayor monitoreo y a las que debe prestarse mayor atención.

5- Mediciones experimentales:

Mediciones de aditivos, oxígeno disuelto y pH:

Se desarrollaron las técnicas de mediciones de aditivos, los cuales fueron medidos en distintos puntos del circuito para comparación con las mediciones de planta.

Se midieron pH y concentración de oxígeno con los equipos adquiridos.

Análisis de productos de corrosión y concentración de sales en los generadores de vapor:

Durante la salida de servicio de la parada programada del año 2004 se realizó la determinación denominada de "hide out return", en la cual se miden las concentraciones de iones liberados en la purga de los generadores de vapor al salir de servicio la planta. Ello permite inferir el medio en el cual han operado y realizar correlaciones respecto del control químico, comportamiento de la planta de agua y posibles ífugas. Los resultados se compararon con mediciones anteriores y se observó razonable electroneutralidad, es decir, que la concentración de cationes se corresponde con la de aniones.

En forma simultánea se obtuvieron muestras de productos de corrosión retenidos en filtros apropiados, los cuales fueron analizados a los efectos de obtener composición y compuestos presentes. Se observa que no se han detectado por la técnica de difracción de rayos X la presencia de hematina y/o otros compuestos de cobre. Tampoco se detectan compuestos que puedan contribuir al endurecimiento de los depósitos (por ej. de sílice).

Título del vapor, iones arrastrados hacia la turbina y concentraciones de hierro soluble:

Los generadores de vapor poseen dispositivos internos empleados para retener gotas y secar el vapor de manera que el mismo sea liberado hacia la turbina con un determinado título. A los efectos de comprobar su correcto funcionamiento y estado se desarrolló un procedimiento para medir el título en operación sin agregado de trazadores, mediante preconcentración en pequeños lechos de resina ya que las concentraciones a determinar son extremadamente bajas.

Los resultados del título de vapor se encuentran dentro de los valores indicados en el manual de diseño de este componente.

Ello permite por lo tanto además de calcular el título del vapor vivo, obtener valores de concentraciones de iones arrastrados hacia la turbina y en forma simultánea determinar concentraciones de hierro soluble en ciertos puntos del circuito. Este último valor es particularmente importante ya que es parte indicativa de la velocidad de corrosión global de ese subsistema y participa en los cálculos de los modelos de CAF empleados.

Análisis de muestras de cañerías:

Se obtuvieron muestras de tramos de cañerías removidos y aun de pequeñas piezas obtenidas de internos de los generadores de vapor que fueron reemplazadas en la parada programada de 2004.

En ellas se llevaron a cabo análisis para determinar tipo y composición del acero y sobre todo contenido de cromo y molibdeno. Se efectuaron observaciones mediante microscopía para analizar la morfología superficial y tipo de desgaste.

De la observación de muestras tomadas de los soportes de la zona de la U (U-bend) (Figura 10-a), mediante la técnica EDS, en el acero A106-B, se detectó cromo y otros elementos sólo como trazas (Figura 10-b). De allí el elevado grado de desgaste debido a CAF que se observa y que ha derivado en el agregado de peines suplementarios en la parada mencionada.

La superficie del acero presentó la morfología típica (scallops) o patrón del desgaste por CAF (Figura 10-c y d). El óxido está formado casi totalmente por magnetita y es extremadamente delgado, característica típica de este mecanismo de desgaste.

6- Caso de estudio en CNE durante la Parada Programada 2005:

Para la Parada Programada 2005, se sugirió agregar nuevas líneas para realizar inspecciones, las que se consideraron debían ser revisadas como resultado de la aplicación del código desarrollado para estimación de velocidades de desgaste por FAC. Para ello la División Inspecciones en Servicio del Departamento Ingeniería de la CNE preparó un procedimiento al respecto. Se participó de las inspecciones en las que se realizaron mediciones por ultrasonido.

Los resultados de las nuevas zonas medidas se resumen en la Tabla I, de los que se puede resaltar:

- Zonas con porcentajes de degradación puntuales $> 30\%$, se observó en las extracciones de la TBP-A hacia el lado carcasa del precalentador E-104A.
- En general el adelgazamiento de pared más importante se observó en regiones ubicadas en los nipples de acometida al precalentador, después de los codos de 45° .

V- Resultados y conclusiones:

- Se realizó un estudio del circuito secundario de una central termonuclear en el cual se cubrieron muchos de los aspectos de diseño relacionados con materiales, química y

corrosión reuniendo la experiencia de muchos años del sector en forma de sistema integrado de análisis comparable con los que se llevan a cabo en otros países.

- Se desarrollaron dos modelos para la predicción del mecanismo de degradación en estudio. Un Modelo Semi-teórico, basado en la influencia de un doble control, disolución de la capa de óxido y/o transferencia de masa; y un Modelo Empírico, basado en la composición estadística de todos los aspectos que influyen en la Corrosión Asistida por Flujo y que fueron evaluados ya previamente. Ambos modelos fueron ajustados con valores experimentales de disminución de espesor, tomados tanto de la bibliografía como de las inspecciones realizadas en CNE.

- Se elaboró un modelo de distribución de oxígeno en todo el circuito y en las fases líquida y vapor mediante balances de materia-equilibrio y empleando correlaciones recientes para las propiedades involucradas.

- Se desarrolló un modelo de distribución de aditivos (dos bases) en todo el circuito secundario mediante balances de materia-equilibrio.

- Se llevaron a cabo experiencias para determinar y/o corroborar datos en cuanto a parámetros químicos y de corrosión y composición de materiales.

- Se construyó un Sistema Integrado para la Evaluación y Gestión de Vida del BOP (Balance of Plant), en formato Excel, en el cual se integran un gran número de variables y parámetros.

- En base a los resultados obtenidos se puede analizar en forma global el estado de las cañerías del circuito secundario de la central y realizar comparaciones con otras plantas, materiales y control químico.

- Se sugirió agregar nuevas líneas para realizar inspecciones en la parada programada 2005. Para ello la División Inspecciones en Servicio del Depto. Ingeniería de la CNE preparó un procedimiento al respecto. Se participó de las inspecciones en las que se realizaron mediciones por ultrasonido y los datos serán incorporados al sistema desarrollado y analizados posteriormente.

- Los resultados de todo el trabajo, son utilizados en el plan de gestión y extensión de vida de la central que se está desarrollando actualmente.

VI- Bibliografía:

- 1- Ki-Sig-Kang, Life extension perspective for a CANDU-6 NPP, IAEA presentation , Dec. 2003.
- 2- Kuen Ting, Yin Pang Ma, The evaluation of erosion-corrosion problems of carbon steel piping in Taiwan PWR nuclear power plant. Nuclear Engineering and design 191 (1999) 231-243.
- 3- Sung-Yull Hong, Ill-Seok Jeong, Tae Eun Jin, Recent strategy and progress in Korean nuclear PLIM program. Nuclear Engineering and Design, 174 (1997) 25-32.
- 4- Chexal B., Horowitz J., Jones R., Dooley B., Wood C., Bouchacourt M., Remy F., St. Paul P., Flow-Accelerated Corrosion in Power Plant. Electric Power Research Institute, Electricité de France. (1996).
- 5- Chexal B., Horowitz J., Chexal-Horowitz Flow-Accelerated Corrosion Model, Parameters and Influences. EPRI. Joint ASME/JSME Pressure Vessel and Piping Conference, Honolulu, Hawaii. (July 1995).
- 6- Saucedo R., Chocrón M., Gestión de vida del circuito secundario de una central nuclear. Control químico y corrosión asistida por flujo. Maestría en Reactores Nucleares, 2006.
- 7- Sentupery M., Moyano R., Chocrón M., Balances de Masa y energía en el Circuito Secundario de la Central Nuclear Embalse. Carrera de Especialización en Aplicaciones Tecnológicas de la Energía Nuclear (CEATEN), 2004.

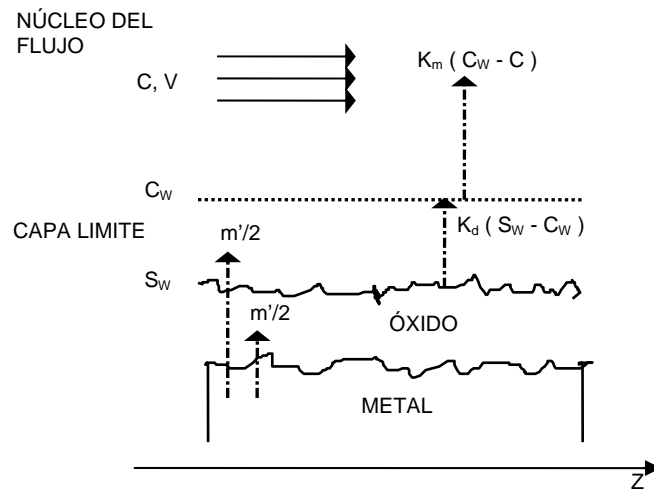


Figura 1: Modelo Semi-Teórico de la interface metal-óxido-fluido para el planteo de las ecuaciones de CAF en una cañería.

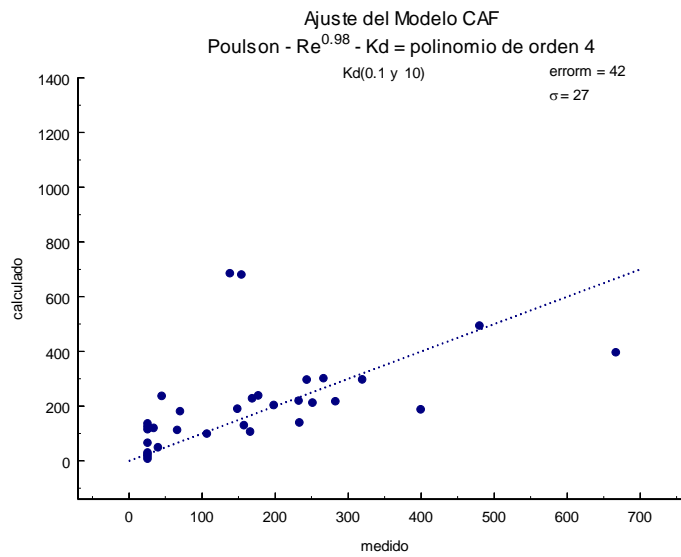


Figura 2: Ajuste del Modelo Semi-Teórico

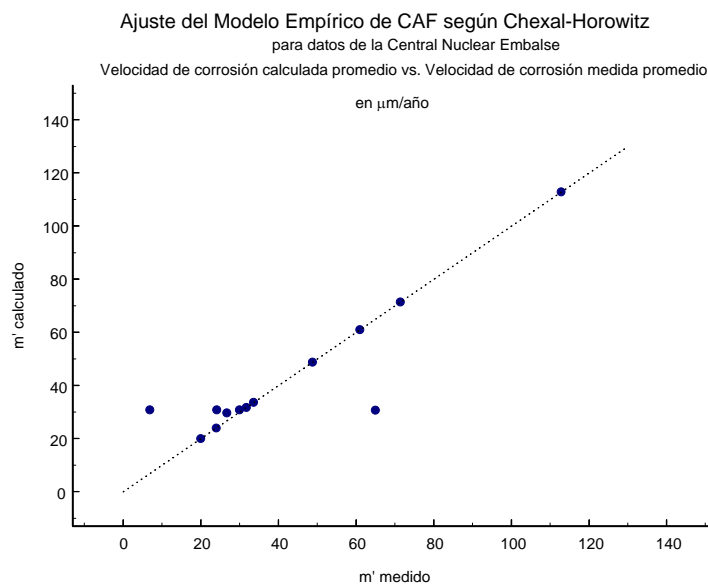


Figura 3: Ajuste del Modelo Empírico para la Central Nuclear Embalse

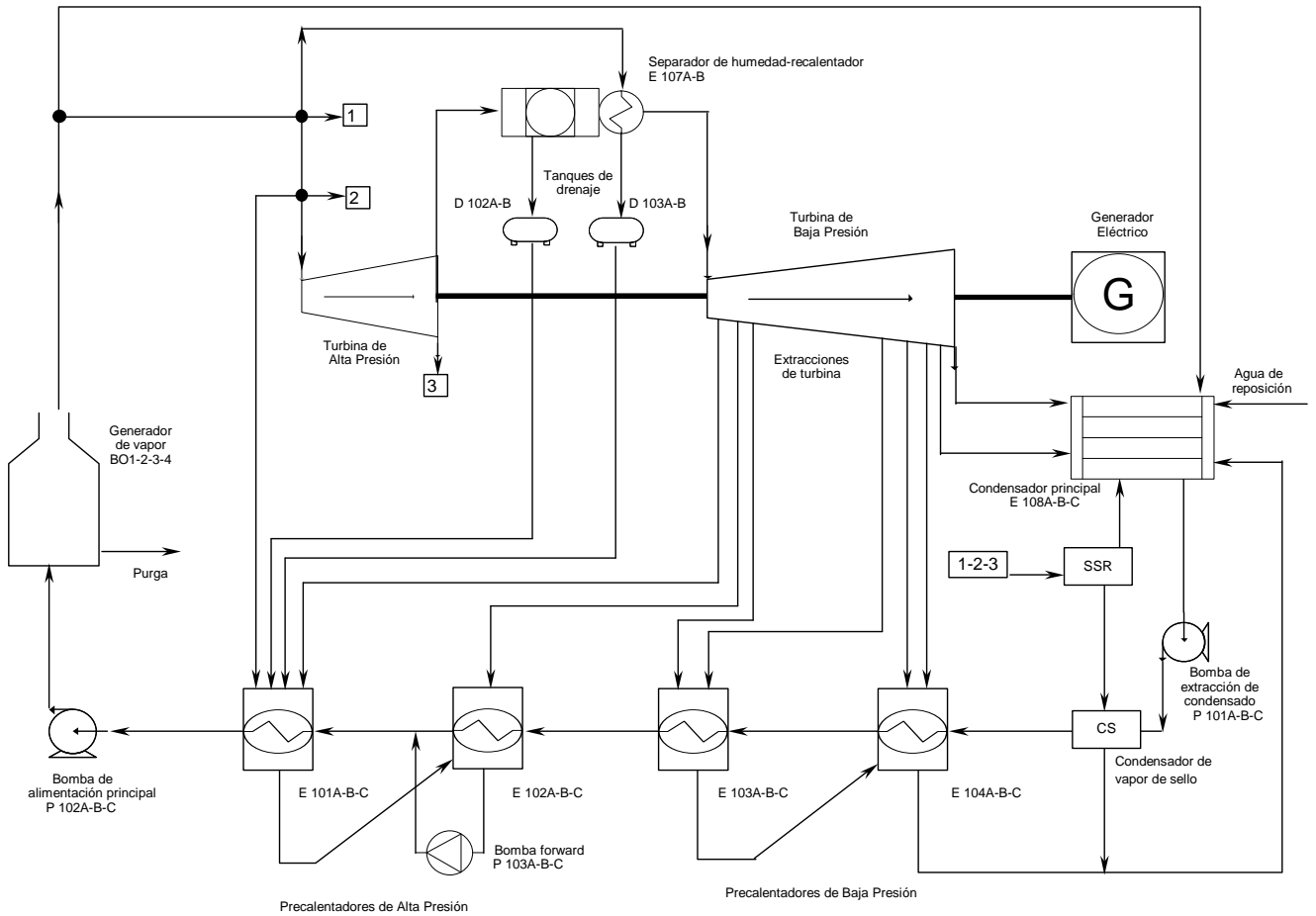


Figura 4: Diagrama del Circuito Secundario de la Central Nuclear Embalse

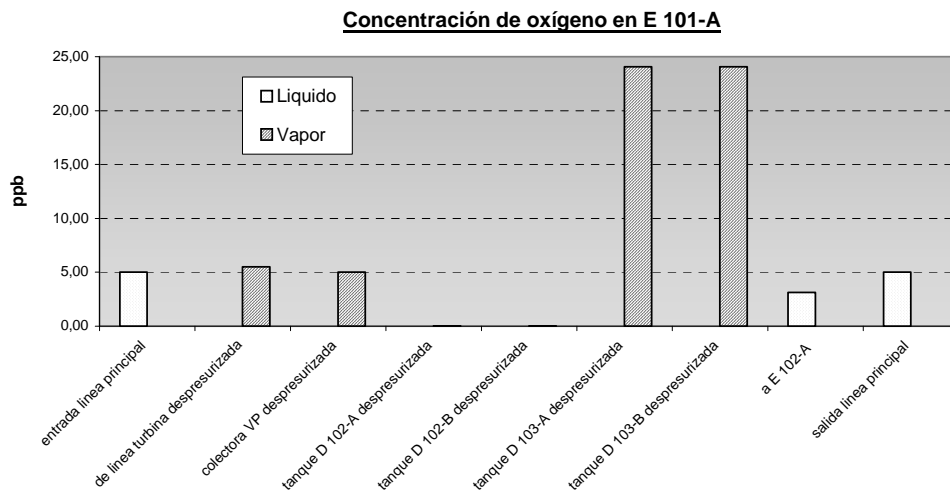


Figura 5: Distribución de oxígeno en el precalentador E-101A.

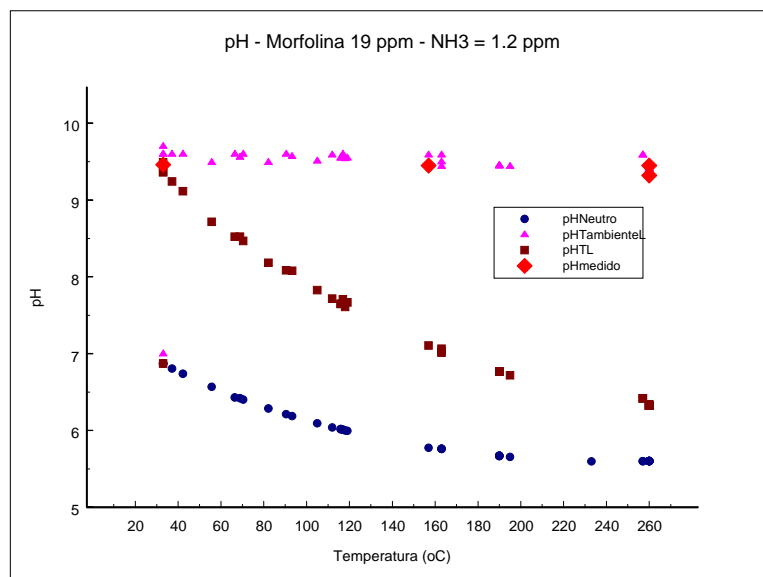


Figura 6: Gráfico de pHs de la fase líquida en función de la temperatura para Morfolina.

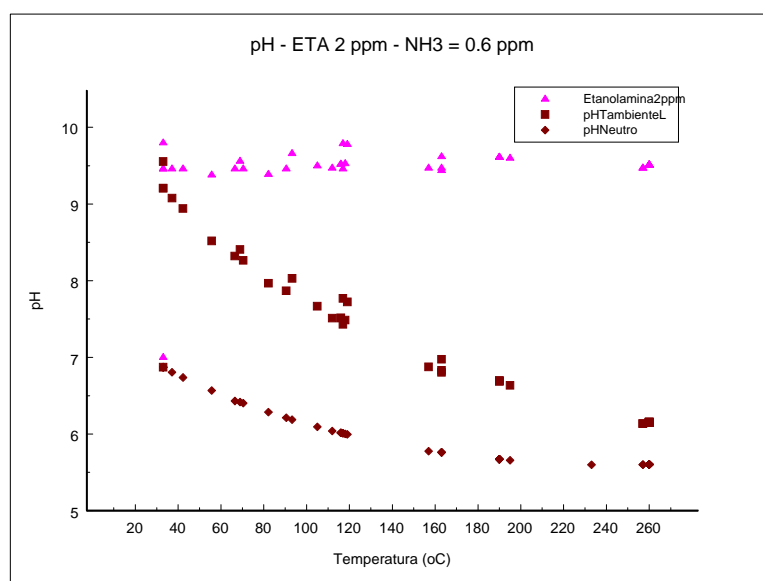


Figura 7: Gráfico de pHs de la fase líquida en función de la temperatura para Etanolamina.

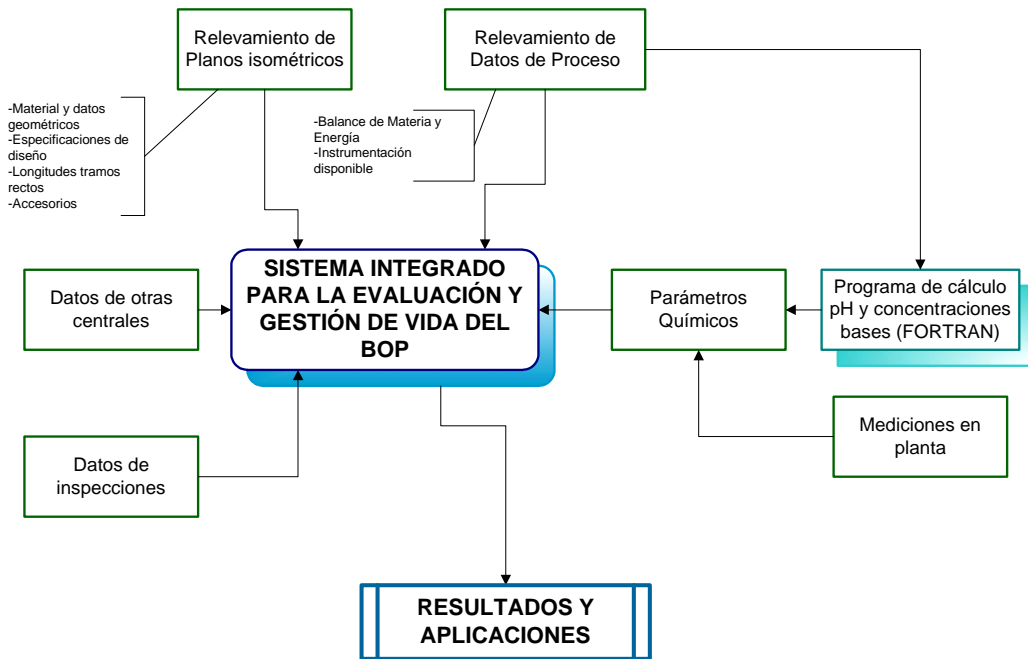


Figura 8: Diagrama del Sistema Integrado para la Evaluación y Gestión de Vida del BOP.

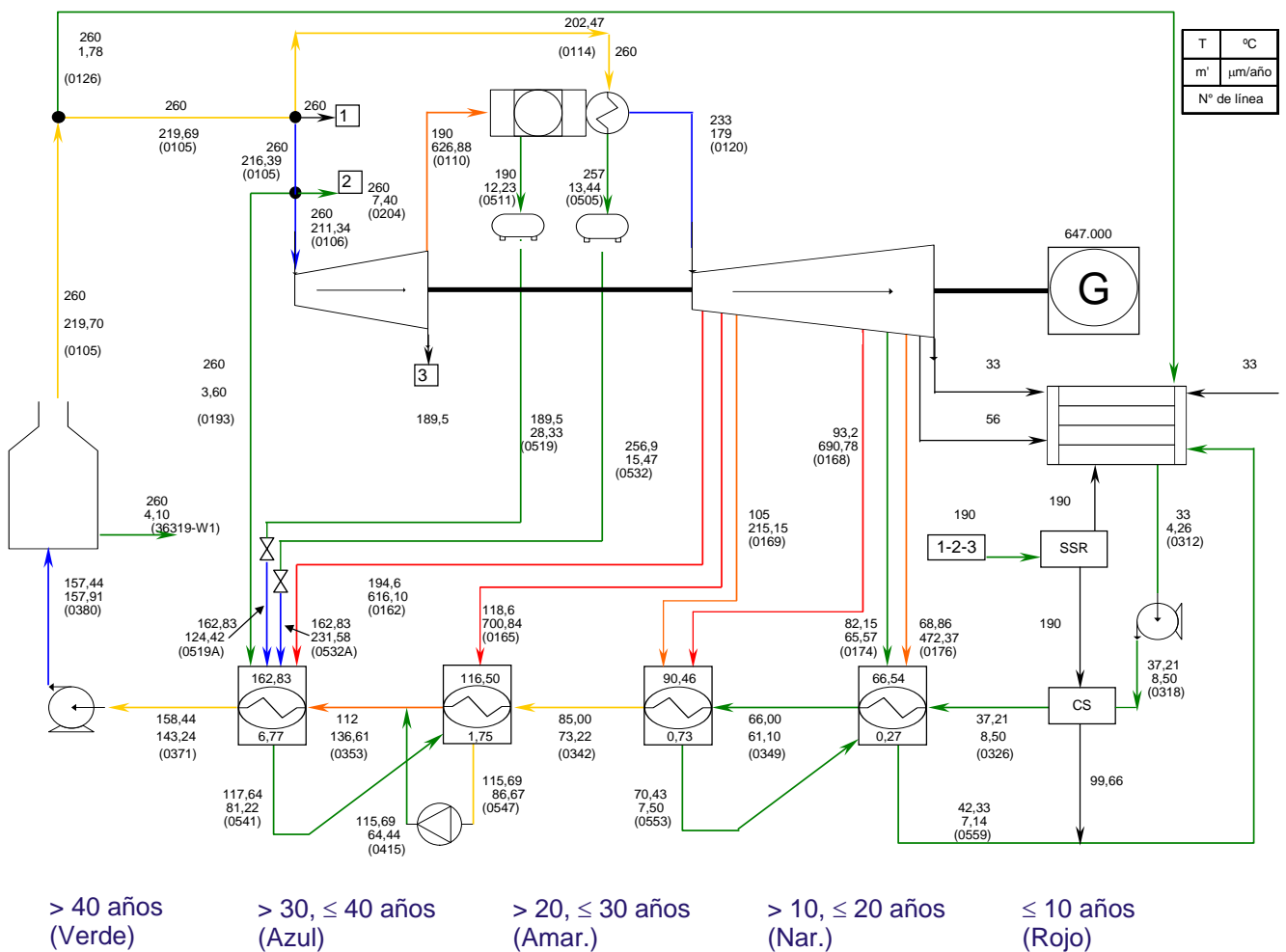
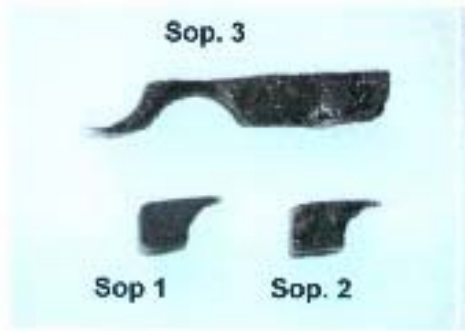


Figura 9: Ejemplo del diagrama del BOP donde se indica el estado global teniendo en cuenta la velocidad de CAF.

SOPORTES MACRO



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 10: (a) Muestra de los soportes de la zona de la U-bend. (b) Espectro obtenido mediante la técnica EDS. (c) y (d) Morfología de la superficie del acero (scallops) típica del desgaste por FAC.

	Mediciones dentro del E-108A	Mediciones fuera del E-108A
Total de zonas medidas	21	12
Zonas $c/deg. < 12.5\%$	11 (52.3%)	8 (67 %)
Zonas $c/deg. \geq 12.5\%$ y $< 30\%$	2 (9.5 %)	4 (33 %)
Zonas $c/deg. \geq 30\%$	8 (38.1 %)	0

Tabla I: Resultados de las mediciones de espesores en las zonas sugeridas para la PP 2005.