

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 962**

51 Int. Cl.:
C23G 1/00 (2006.01)
F28G 9/00 (2006.01)
G21F 9/00 (2006.01)
C02F 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05806632 .5**
96 Fecha de presentación: **25.10.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1819845**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2007**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA PARA ELIMINAR DEPÓSITOS QUE CONTIENEN MAGNETITA DE UN RECIPIENTE DE PRESIÓN DE UNA CENTRAL ELÉCTRICA.**

30 Prioridad:
11.11.2004 DE 102004054471

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.02.2012

73 Titular/es:
**AREVA NP GMBH
PAUL-GOSSEN-STRASSE 100
91052 ERLANGEN, DE**

72 Inventor/es:
**BITTER, Konrad y
HLUCHY, Johann**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 373 962 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de limpieza para eliminar depósitos que contienen magnetita de un recipiente de presión de una central eléctrica

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de limpieza para eliminar depósitos que contienen magnetita de un recipiente de presión de una central eléctrica. Un procedimiento de este tipo se conoce, por ejemplo, por la patente EP 273 182 A1. Por recipientes de presión se entienden, por ejemplo, calderas de presión de centrales eléctricas convencionales o el lado secundario de generadores de vapor en centrales nucleares. En recipientes de vapor que están hechos de acero de calidad técnica, la magnetita se deposita en forma de una capa sólida sobre la superficie interior del recipiente, sobre la superficie del tubo de calefacción y, principalmente, en forma de acumulación de lodos sueltos que se fijan en el fondo de los recipientes o en zonas de poco flujo. La magnetita puede ser considerada una mezcla de óxido hierro II u óxido de hierro III. Para eliminar los depósitos se conoce la utilización de formadores de complejos tales como EDTA a temperaturas de limpieza elevadas. A efectos de transformar el hierro III en hierro II con el que resulta más fácil formar complejos, se suele utilizar generalmente hidracina como medio reductor. Sin embargo, la manipulación de hidracina resulta problemática en tanto que esta sustancia no es inocua desde un punto de vista toxicológico. Así se ha detectado, por ejemplo, un efecto cancerígeno de esta sustancia. La manipulación de la hidracina requiere, por lo tanto, un elevado gasto en medidas que evitan un escape de hidracina al entorno. Las cuestiones legales de un "accidente de hidracina" con daños personales en lo que se refiere a las consecuencias tardías que pueden surgir debido a su contaminación e incorporación han de ser aclaradas antes de cada uso.

25 Por el documento US-A 5.037.483 se conoce un procedimiento de limpieza para eliminar depósitos que contienen óxido de hierro el cual se lleva a cabo en dos etapas. En la primera etapa, la superficie a limpiar de un componente es tratada con una solución acuosa que contiene formaldehído sulfoxilato para provocar la reducción de iones de hierro III a iones de hierro II. En la segunda etapa se lleva a cabo un tratamiento con una solución de limpieza acuosa que contiene un ácido aminocarboxílico que forma un complejo con iones de hierro II.

30 A partir de ello, el objetivo de la invención consiste en proponer un procedimiento de limpieza del tipo indicado anteriormente con el que se pueden evitar los inconvenientes descritos y conseguir una rápida disolución del lodo en la primera etapa con un escaso ataque sobre el metal de base.

35 Este objetivo se consigue mediante un procedimiento de limpieza, de acuerdo con la reivindicación 1, porque en la primera etapa se introduce una solución de limpieza en el recipiente de presión que contiene como pre-sustancia hexametilentetramina y EDTA en una relación de moles de 3,5:1 hasta 2:1, liberando la pre-sustancia en las condiciones existentes durante la limpieza como, por ejemplo, una temperatura más alta y/o un rango de pH ligeramente ácido formaldehído como agente reductor. De este modo existe la posibilidad de utilizar una pre-sustancia que resulta inocua desde el punto de vista toxicológico o, como mínimo, menos nociva que la hidracina, de manera que se reduce el peligro para la salud del personal y el impacto ambiental.

40 El procedimiento, según la invención, se lleva a cabo en dos etapas, igual que el procedimiento conocido que se ha mencionado anteriormente, de manera que en una primera etapa, concretamente la etapa de reducción, se realiza un tratamiento con una primera solución de limpieza I que contiene la pre-sustancia, y en una segunda etapa subsiguiente, la etapa de formación de complejos, se introduce una solución de limpieza II en el recipiente de presión que contiene un formador de complejos que forma con iones bivalentes de hierro un compuesto complejo soluble, concretamente EDTA. El desarrollo del proceso en dos etapas se basa en las siguientes consideraciones: La reducción de la magnetita requiere mucho más tiempo que la formación de complejos de hierro II lo cual se debe al hecho de que la misma se acompaña de una destrucción de la red de magnetita. Si durante la etapa de reducción existiesen mayores concentraciones de formadores de complejos, éstos podrían acelerar considerablemente el ataque oxidativo sobre el metal de base, especialmente cuando se trabaja con una solución ácida, eliminando el hierro II que ha pasado a la solución mediante la formación de complejos del equilibrio redox. Con el procedimiento propuesto, la solución que contiene el medio reductor puede actuar sobre los depósitos de magnetita, por ejemplo hasta su completa reducción, sin que se haya que temer una eliminación significativa del metal de base. Si a continuación de la etapa de reducción, se introduce una solución de limpieza II que contiene un formador de complejos en el recipiente de presión, un ataque sobre el metal de base quedará reducido porque el formador de complejos tendrá a disposición una cantidad muy elevada de hierro II para entrar en reacción con él, de manera que la disolución del metal de base como reacción de competición quedará reprimida. Por otro lado, la formación de complejos con hierro II se desarrolla con una alta velocidad de reacción y, por consiguiente, en poco tiempo de manera que un ataque oxidativo sobre el metal de base que se desarrolla con una reducida velocidad de reacción ni siquiera se hace efectivo en una medida significativa.

65 La hexametilentetramina libera formaldehído como agente reductor. Esta sustancia o aldehídos en general son agentes reductores adecuados para la reducción de magnetita que son oxidados durante la reducción de la magnetita para formar ácidos carboxílicos. Éstos pueden ser eliminados del recipiente de presión durante la limpieza, tal como se mostrará más adelante, o ser neutralizados de otro modo, evitando así un ataque corrosivo sobre el metal de base.

Preferentemente, la etapa de reducción se lleva a cabo en una solución ligeramente ácida hasta neutra, en especial en un rango de pH de 5 hasta 7, de forma preferente de 5,0 hasta 7,0. Con esta medida se tiene en cuenta el hecho de que para el sistema Redox $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe II}$ la línea de equilibrio según Pourbaix se sitúa en el pH 6,8 (a temperatura ambiente). El mantenimiento de condiciones ligeramente ácidas hasta neutras o, en todo caso, ligeramente alcalinas garantiza que la reducción de la magnetita se lleva a cabo con la suficiente velocidad de reacción. Además resulta preferente la adición de un formador de complejos a la solución de limpieza en una cantidad que corresponde a como máximo el 10 % de la cantidad en hierro II que se ha formado por la reducción. Esta medida provoca, en todo caso, un desplazamiento del equilibrio redox indicado anteriormente hacia el lado de hierro II, ligando el complejo los iones de hierro bivalentes y eliminándolos del equilibrio. De este modo se favorece la disolución de la red de magnetita. Como formador de complejos se utiliza preferentemente EDTA. La hexametilentetramina que también se conoce por el nombre de Urotropina, resulta mucho menos peligrosa que la hidracina desde un punto de vista toxicológico, en especial a temperatura ambiente que es la temperatura a la que se suministra la solución de limpieza I a la central eléctrica. En un entorno ácido y especialmente a elevadas temperaturas de limpieza la hexametilentetramina libera formaldehído. El formaldehído no es ciertamente una sustancia toxicológicamente inocua. Pero la liberación se realiza dentro de la caldera de vapor, es decir dentro de un sistema cerrado. Se obtienen muy buenos resultados especialmente con la pareja de sustancias hexametilentetramina / EDTA en un rango de temperatura desde 90°C hasta 200°C, preferentemente desde 140°C hasta 200°C. Temperaturas más bajas, por ejemplo desde 90°C hasta 120°C resultan útiles cuando se utilizan inhibidores de corrosión sensibles a la temperatura tales como, por ejemplo, 1-octino-3-ol a efectos de proteger el metal de base. Si se mantiene una relación de moles de hexametilentetramina por cada mol de EDTA desde 3,5:1 hasta 2:1, se conseguirá una rápida disolución del lodo, reduciendo al mismo tiempo el ataque sobre el metal de base en una medida que ya no resulta relevante. Los mejores resultados se consiguen cuando la solución de limpieza I contiene 0,6 hasta 0,7 mol/l de hexametilentetramina y 0,17 hasta 0,36 mol/l de EDTA. También en la segunda etapa, concretamente la etapa de formación de complejos, se utiliza EDTA como formador de complejos. Además de que EDTA es un formador de complejos muy eficaz y que se obtiene en grandes cantidades a precios razonables, también resulta ventajoso que la etapa de reducción y la etapa de formación de complejos pueden llevarse a cabo utilizando el mismo formador de complejos, lo cual reduce el número de sustancias químicas utilizadas en total y, de esta manera, también el peligro de interacciones indeseadas entre dichas sustancias químicas.

La etapa de formación de complejos se lleva a cabo en una solución ligeramente ácida hasta ligeramente alcalina, ya que en este rango de pH se consigue una formación de complejos muy eficaz y, por lo tanto, rápida. Preferentemente, en la solución de reacción se mantiene un rango de pH de 6 hasta 10, especialmente de 6,5 hasta 9,3. Si no se ha reducido toda la magnetita en la etapa de reducción y, por consiguiente, queda un resto más o menos grande de magnetita al introducir la solución de limpieza II en el recipiente de presión, se acelerará la disolución de magnetita o la destrucción de la red de magnetita por el EDTA. De la misma manera también se acelerará el ataque sobre el metal de base. Pero éste queda limitado, por un lado, porque la reacción de formación de complejos se desarrolla de forma mucho más rápida que la reacción redox en la región interfacial entre el metal y la solución. Por otro lado, se impide mediante otra medida que el valor de pH baje demasiado a valores que aceleran el ataque sobre el metal de base. Esta medida consiste en añadir trietilamina a la solución de limpieza II. A tal efecto, la cantidad se elige de tal manera que se mantiene un rango de pH ligeramente alcalino. En la trietilamina que actúa prácticamente como sustancia tampón se deposita ácido fórmico formado a partir del formaldehído durante la reducción de hierro III, siendo la sustancia que se ha formado volátil y siendo la misma evaporada a las temperaturas que existen durante la etapa de formación de complejos, pudiendo ser eliminada de esta manera de la solución. Del mismo modo, la trietilamina entra en reacción con CO_2 o ácido carbónico. Éste se forma cuando el formaldehído es oxidado para dar lugar a un precursor del dióxido de carbono.

Debido a la adición de la trietilamina de reacción alcalina, se reduce simultáneamente la cantidad de agentes alcalizantes tales como amoníaco o morfolina, lo cual resulta muy ventajoso en el caso de la morfolina que es relativamente cara. Preferentemente, se utiliza una solución de reacción II que es saturada con EDTA a la correspondiente temperatura de limpieza y contiene, como máximo, 0,5 mol/l de trietilamina.

Ejemplo de realización:

Para llevar a cabo el procedimiento, se evacua parte del agua que se encuentra en el recipiente de presión, de manera que se crea espacio para la solución de limpieza que ha de ser introducida. El agua de la caldera se lleva luego a la temperatura de limpieza, por ejemplo a 140° C, lo cual se puede realizar, por ejemplo, mediante la aplicación de vapor. A efectos de introducir las soluciones de reacción I y II, puede resultar útil llevar las mismas asimismo a la temperatura de limpieza antes de introducirlas.

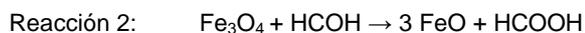
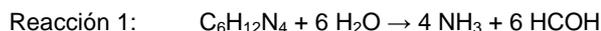
Las soluciones de limpieza I, II que se han utilizado para llevar a cabo el procedimiento de limpieza en dos etapas tienen la siguiente composición:

| | | | | |
|--------------------------------|----------------------|----------------------------|--------------------------------|--|
| | Hexametilentetramina | Diamonio-EDTA | Trietilamina | Cantidad necesaria para disolver 1000 kg de magnetita |
| Solución de limpieza I | 0,713 mol/l | 0,356 mol/l (= 104 g/l) | - | 1010 l |
| | Hexametilentetramina | Diamonio-EDTA | Trietilamina | Cantidad necesaria para disolver 1000 kg de magnetita |
| Solución de limpieza II | - | 1,369 mol/l (= 400 g/l) | Máx. 0,469 mol/l (=65 ml/l) | 9210 l |

Para la disolución de 1000 kg de magnetita en la etapa de reducción se necesitan 1010 l de solución de reacción I, en concreto 0,713 kmol de hexametilentetramina y 0,356 kmol de EDTA. Para la etapa de formación de complejos se necesitan 9210 l de solución de limpieza II, que contiene 1,369 kmol/l de EDTA y, como máximo, 0,469 kmol/l de trietilamina. En agua, el EDTA solamente es soluble en forma de sus sales. Por esta razón, se suele utilizar habitualmente, por ejemplo, diamonio de EDTA o triamónio de EDTA o sus mezclas, o bien trimorfolina de EDTA. Mediante la adición de trietilamina a la solución de limpieza II se puede ahorrar hasta el 33 % del agente alcalizante NH₃ o morfolina.

La duración de la etapa de reducción depende en primer lugar de la cantidad de magnetita a transformar y puede durar desde aproximadamente 15 minutos hasta unas horas. Para acelerar la transformación de magnetita de tanto en cuanto se deja escapar vapor. Debido a la descarga de presión se producen fuertes turbulencias debido a una formación intensiva de burbujas de vapor, así como la formación de torbellinos de lodo. La solución de limpieza I introducida en el recipiente de presión es ligeramente ácida hasta neutra (pH de aproximadamente 5 hasta 7), lo cual es provocado por el EDTA parcialmente saturado con amoníaco o morfolina que se comporta como un ácido. La presustancia hexametilentetramina se disgrega a la temperatura de limpieza de aproximadamente 140° C en formaldehído y amoníaco (reacción 1). El formaldehído reduce el hierro III de la magnetita a hierro II y es oxidado para formar ácido fórmico (reacción 2). Como mínimo una parte del ácido fórmico que se genera es neutralizado por el amoníaco.

Una vez que una parte importante, en el mejor de los casos toda la cantidad de magnetita ha sido reducida, lo cual puede durar entre aproximadamente 20 minutos hasta varias horas en función de la cantidad de magnetita a eliminar y de la temperatura de limpieza, se introduce la solución de limpieza II, en su caso, precalentada en el recipiente de presión sin evacuar previamente la solución de limpieza I que ya se encuentra en el mismo. En el caso ideal, es decir si toda la magnetita está reducida, en la etapa de formación de complejos, sólo se liga de forma coordinada el hierro II por el EDTA y se disuelve. El ácido fórmico formado durante la etapa de reducción o por reducción de magnetita restante en la etapa de formación de complejos por la oxidación de formaldehído se deposita en trietilamina, dando lugar a un compuesto volátil que con las temperaturas existentes pasa a la fase gaseosa y puede ser evacuado del recipiente de presión dejando escapar el vapor (reacción 3). La concentración o cantidad de trietilamina se ha elegido de tal manera que la formación de complejos se desarrolla en un rango de pH ligeramente alcalino hasta neutro, es decir desde un valor de pH 8,5 hasta 7. El formaldehído liberado a partir de la hexametilentetramina también puede ser oxidado para formar dióxido de carbono (reacción 4). Éste o el ácido carbónico formado a partir del mismo también se deposita en trietilamina dando lugar a la formación de un compuesto volátil.



REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de limpieza en dos etapas para eliminar depósitos que contienen magnetita de un recipiente de presión de una central eléctrica en el que los depósitos son tratados con una solución de limpieza acuosa, que contiene un agente reductor y es calentada a una elevada temperatura de limpieza, a efectos de reducir iones de hierro (III) a iones de hierro (II), siendo introducida en el recipiente de presión una solución de limpieza que contiene una presustancia que libera el agente reductor en las condiciones existentes durante la limpieza, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo en dos etapas, realizándose en una etapa de reducción un tratamiento con una primera solución de limpieza I que contiene hexametilentetramina como presustancia y EDTA en una relación de moles de 3,5:1 hasta 2:1, y añadiéndose en una subsiguiente etapa de formación de complejos una segunda solución de limpieza II que contiene un formador de complejos que forma con iones bivalentes de hierro un compuesto complejo soluble.
- 10 2. Procedimiento de limpieza, según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade trietilamina a la solución de limpieza II.
- 15 3. Procedimiento de limpieza, según la reivindicación 2, caracterizado porque la solución de limpieza II es saturada con EDTA y contiene como máximo 0,5 mol/l de trietilamina.
- 20 4. Procedimiento de limpieza, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de reducción se lleva a cabo en una solución ligeramente ácida hasta ligeramente alcalina.
- 25 5. Procedimiento de limpieza, según la reivindicación 4, caracterizado porque en la etapa de reducción se mantiene un valor de pH de 5 hasta 7.
- 30 6. Procedimiento de limpieza, según la reivindicación 5, caracterizado porque en la etapa de reducción se mantiene un valor pH de 5,0 hasta 7,0.
- 35 7. Procedimiento de limpieza, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade un formador de complejos a la solución de limpieza I en una cantidad que corresponde a como máximo el 10 % de la cantidad de hierro (II) que se ha formado debido a la reducción.
- 40 8. Procedimiento de limpieza, según la reivindicación 7, caracterizado porque como formador de complejos se utiliza EDTA.
- 45 9. Procedimiento de limpieza, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo en un rango de temperatura desde 90° C hasta 200° C.
- 50 10. Procedimiento de limpieza, según la reivindicación 9, caracterizado porque se lleva a cabo en un rango de temperatura desde 140° C hasta 200° C.
- 55 11. Procedimiento de limpieza, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la utilización de una solución de limpieza I que contiene hexametilentetramina y EDTA en una relación de moles de 3,5:1 hasta 2:1.
- 60 12. Procedimiento de limpieza, según la reivindicación 11, caracterizado porque la solución de limpieza I contiene 0,6 hasta 0,7 mol/l de hexametilentetramina y 0,17 hasta 0,36 mol/l de EDTA.
13. Procedimiento de limpieza, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la utilización de una solución de limpieza II que contiene EDTA como formador de complejos.
14. Procedimiento de limpieza, según la reivindicación 13, caracterizado por la utilización de una solución de limpieza II que contiene exclusivamente EDTA como formador de complejos.
15. Procedimiento de limpieza, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de formación de complejos se lleva a cabo en una solución ligeramente ácida hasta ligeramente alcalina.
16. Procedimiento de limpieza, según la reivindicación 15, caracterizado porque en la etapa de formación de complejos se mantiene un valor de pH de 6 hasta 10.
17. Procedimiento de limpieza, según la reivindicación 16, caracterizado porque en la etapa de formación de complejos se mantiene un valor pH de 6,5 hasta 9,3.