

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 326**

51 Int. Cl.:

G21C 15/28 (2006.01)

C23F 11/00 (2006.01)

F01D 25/00 (2006.01)

G21C 17/022 (2006.01)

G21C 1/00 (2006.01)

G21D 1/00 (2006.01)

B08B 9/032 (2006.01)

C23F 11/14 (2006.01)

F22B 37/56 (2006.01)

F22B 37/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2013** **E 13710799 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016** **EP 2700075**

54 Título: **Procedimiento para el acondicionamiento de un sistema de circuito que sirve para la producción de energía de una central**

30 Prioridad:

28.02.2012 DE 102012203010

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.04.2016

73 Titular/es:

**AREVA GMBH (100.0%)
Paul-Gossen-Strasse 100
91052 Erlangen, DE**

72 Inventor/es:

**RAMMINGER, UTE;
FANDRICH, JÖRG y
ROUMIGUIÈRE, FERNANDO-MARIO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 567 326 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 para el acondicionamiento de un sistema de circuito que sirve para la producción de energía de una central

La invención se refiere a un procedimiento para el acondicionamiento de un sistema de circuito que sirve para la producción de energía de una central. Por un sistema de circuito de este tipo cabe entender, por ejemplo, el circuito primario y secundario de un reactor de agua a presión, el circuito de refrigerante de un reactor de agua hirviente y el circuito de vapor de agua de una central convencional. Por el término "acondicionamiento" cabe entender en este caso una medida con la que se protegen las superficies de los componentes del sistema de circuito frente a corrosión. Cuando se habla de superficies, entonces se refiere con ello, por un lado, a las superficies interiores, por ejemplo, de conductos, intercambiadores de calor y recipientes y, por otro lado, a superficies de componentes como, por ejemplo, álabes de turbina, alrededor de las que fluye un medio de trabajo (agua, vapor) del sistema de circuito. Por ejemplo, por el documento abierto a inspección pública DE 2625607 y la patente DD 107962 son conocidos procedimientos en los que se dosifican aminas filmógenas (FFA = *film forming amines*) al interior del circuito secundario o del circuito de vapor de agua de reactores de agua a presión durante la operación de potencia.

El objetivo de un acondicionamiento del tipo en cuestión es generar una película delgada lo más permeable posible con un grosor de, como máximo, una a dos capas de moléculas sobre las superficies. Sin embargo, a este respecto existe el riesgo en los procedimientos convencionales de que se formen sedimentaciones de FFA más gruesas que, por un lado, perturban el desarrollo operativo, por ejemplo, al reducir éstas el transporte de calor en generadores de vapor u otros intercambiadores de calor o al estrechar éstas secciones transversales de flujo. Además existe el riesgo de que partes de las sedimentaciones se suelten y dañen álabes de turbina u obstruyan instalaciones de filtro mecánicas e intercambiadores de iones de modo que éstos se tienen que remplazar.

El objetivo de la invención es proponer un procedimiento con el que se eviten los inconvenientes mencionados.

Este objetivo se consigue en un procedimiento del tipo mencionado al inicio por que, preferiblemente durante la operación de potencia – se le añade por dosificación al medio de trabajo que circula en el sistema de circuito una amina que actúa como agente filmógeno y forma una película hidrófoba sobre las superficies del sistema de circuito que están en contacto con el medio de trabajo. El procedimiento se realiza a este respecto de modo que prácticamente en cada momento del procedimiento existe un control acerca de la concentración del agente filmógeno o el proceso de la formación de película. Esto se consigue por que durante la duración del procedimiento se vigila la concentración del agente filmógeno en al menos un punto de medición mediante mediciones. El agente filmógeno se dosifica a este respecto de modo que en la fase acuosa del circuito de agua-vapor, al menos en el agua de alimentación de generador de vapor, resulta una concentración de 1 a 2 ppm, preferiblemente de 1 a 1,5 ppm. Si dentro de estos límites se trabaja con, en particular como máximo, hasta 1,5 ppm de agente filmógeno, se puede evitar la formación de capas gruesas del agente filmógeno. Además, se ha mostrado que en muchos casos ya existe una película suficiente sobre las superficies cuando se ha alcanzado la concentración o concentración objetivo anteriormente mencionada.

Sin embargo, a medida que aumenta la fiabilidad, se obtiene sobre las superficies una película de una sola capa o fundamentalmente monomolecular que recubre éstas fundamentalmente de manera completa si el procedimiento se continua de acuerdo con la invención bajo las premisas anteriormente mencionadas hasta que la concentración del agente filmógeno – con una tasa de dosificación constante – permanezca idéntica en varios puntos de medición distribuidos por el circuito de agua-vapor visto de forma promediada en el tiempo en varios puntos de medición (M1, M2, M3), esto es, si en los puntos de medición se ajusta una concentración de equilibrio. Por la promediación temporal cabe entender la tendencia que resulta cuando se han eliminado intervalos de oscilación provocados por la técnica de medición mediante procedimientos adecuados del cálculo de errores clásico.

Los puntos de medición que ya se han mencionado anteriormente están distribuidos en el caso de un circuito de agua-vapor de modo que al menos un punto de medición se encuentra en la región de una fase y al menos un punto de medición se encuentra en la región de dos fases del circuito.

El procedimiento se realiza en una variante preferida de modo que prácticamente en cada momento del procedimiento existe un control no sólo de la concentración del agente filmógeno o el proceso de la formación de película, sino también de los efectos de la dosificación del agente filmógeno con respecto a impurezas movilizadas de este modo. Esto se consigue por que durante la duración del procedimiento se mide la concentración de al menos una impureza y la concentración del agente filmógeno y se modifica la concentración del agente filmógeno en función de la concentración de al menos una impureza. De este modo se garantiza que en cada momento del procedimiento se cumplen o no se superan valores orientativos y valores límites previamente establecidos de una impureza, en particular de una impureza iónica que actúa de manera corrosiva como, por ejemplo, iones de cloruro o de sodio. Además se puede evitar de manera eficaz que una impureza inmovilizada en una región de superficie localmente limitada del circuito de agua-vapor se movilice rápidamente mediante la dosificación del agente filmógeno y se distribuya en una cantidad grande en todo el circuito.

Como contramedida a un aumento de la concentración de una impureza se puede reducir o interrumpir la tasa de dosificación del agente filmógeno en particular en vista de cumplir con valores límite. Una contramedida adicional consiste en reducir la concentración de impurezas que han pasado al medio de trabajo. Esto se realiza preferiblemente por que el circuito de agua-vapor se lava y, a este respecto, entre otras cosas, impurezas en forma de partícula se eliminan mediante deslodado. Preferiblemente, esta medida se realiza, por ejemplo, para obtener un procedimiento económico, a continuación de una interrupción de la dosificación del agente filmógeno. También es concebible que para la eliminación de impurezas del circuito de agua-vapor se empleen filtros, por ejemplo, las instalaciones de filtro del sistema de limpieza de condensado propio de la central.

Como especialmente eficaz tanto para el efecto de limpieza como para la formación de película han demostrado ser monoaminas con un resto de hidrocarburo que comprende de 8 a 22 átomos de carbono, siendo especialmente adecuada en este caso octadecilamina. Monoaminas del presente tipo están presentes a temperatura ambiente como sustancia similar a cera. Emulsiones convencionales fabricadas a partir de las mismas contienen habitualmente una cantidad relativamente grande de emulsionantes orgánicos que en el circuito de agua-vapor pueden tener efectos dañinos. Por tanto, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea la FFA preferiblemente en la forma pura, concretamente como emulsión acuosa sin la adición de emulsionantes que se pueden obtener mediante una mezcla meramente mecánica aplicando una temperatura aumentada.

El procedimiento se explica ahora en más detalle mediante un ejemplo de realización haciendo referencia a las figuras adjuntas. Muestran:

La figura 1 en una vista muy esquemática, el circuito de agua-vapor de un reactor de agua a presión, La figura 2 un diagrama que refleja el desarrollo temporal de la concentración de ODA provocada por una dosificación de ODA en el agua de alimentación de generador de vapor, La figura 3 un diagrama de flujo de un acondicionamiento.

Como ejemplo de un sistema de circuito se hace referencia a continuación a un circuito de agua-vapor 1 (abreviado a continuación con WDK) de un reactor de agua a presión. Éste comprende un sistema de tubería 2, varios generadores de vapor 3, habitualmente varias turbinas, por ejemplo, una turbina de alta presión 4 y una turbina de baja presión 5, un sobrecalentador intermedio de separación de agua 17 entre turbinas de alta presión y baja presión, un condensador 6, un depósito de agua de alimentación 7, una bomba de condensado 8 dispuesta entre el condensador 6 y el depósito de agua de alimentación 7, varios precalentadores de agua de alimentación 16 y una bomba de agua de alimentación 9 dispuesta entre el depósito de agua de alimentación 7 y el generador de vapor. Además existe un sistema de limpieza de condensado 10 conectado aguas abajo del condensador 6 que puede comprender filtros mecánicos y también intercambiadores de iones. El generador de vapor 3 está unido en el lado primario con el circuito primario 13 del reactor nuclear que comprende la vasija de reactor 14 y una bomba principal de refrigerante 15 (figura 1).

Tal como ya se mencionó anteriormente, el procedimiento de limpieza y acondicionamiento se realiza preferiblemente durante la operación de potencia. Éste engloba también fases durante el arranque y el apagado de la central. En el ejemplo de realización explicado a continuación se realiza el acondicionamiento del circuito de agua-vapor o la dosificación de una amina filmógena, abreviada a continuación con FFA (*film forming amine*), concretamente de octadecilamina (ODA), poco antes del apagado del reactor nuclear. La vigilancia en marcha realizada desde el inicio del procedimiento de concentraciones o cambios de concentración de FFA e impurezas (véase II en la figura 3) se realiza mediante varios puntos de medición dispuestos en diferentes posiciones de la WDK 1. A modo de ejemplo se representan algunos de estos puntos de medición M1, M2, M3 en la figura 1.

Desde el inicio de la dosificación FFA resulta una movilización de impurezas debido a las propiedades a modo de agente tensioactivo de la ODA. Por tanto, tal como ya se mencionó anteriormente, para la concentración de estas impurezas están establecidos valores límite que no se deben superar. La medición de la concentración se realiza en el caso de impurezas iónicas directamente, es decir, con respecto a un ion muy determinado con procedimientos de medición químicos húmedos o químicos-físicos conocidos. Sin embargo, la determinación de concentración también se puede realizar de forma indirecta, es decir, mediante el aumento de su conductividad eléctrica provocado por la movilización o el paso de iones al medio de trabajo. Los métodos de medición aplicados a este respecto son conocidos en general para el experto en la técnica, de modo que no es necesario entrar en los mismos. Un parámetro importante adicional para una realización controlada del procedimiento es la concentración de FFA u ODA en el medio de trabajo, el agua existente en la WDK.

Finalmente, como consecuencia de la dosificación de ODA también se liberan productos de corrosión, esto es, partículas muy finas de magnetita que están adheridas en las superficies y se disuelven de forma coloidal mediante el efecto de ODA. Dado que la mayor parte de productos de corrosión se basa en óxidos de metal tales como magnetita, es suficiente normalmente cuando sólo se realizan mediciones a este respecto. A este respecto, por ejemplo, se determina de manera conocida el contenido en hierro del agua de alimentación y, debido a la estequiometría conocida de la magnetita se concluye la concentración de ésta en el agua de alimentación. Finalmente se vigila además el valor pH para evitar una corrosión de los componentes metálicos de la WDK 1. También es concebible que se vigile el valor TOC (*Total Organic Carbon*, carbón orgánico total) para excluir una

posible descomposición de la ODA añadida por dosificación en las condiciones existentes, esto es, temperaturas superiores a 250°, por tanto, la formación de productos de descomposición que pueden actuar de forma corrosiva.

La dosificación de ODA o la cantidad de ODA dosificada por cada unidad de tiempo en la WDK 1 se regula mediante los datos de medición determinados en los puntos de medición M1 a M3 de modo que las concentraciones de las impurezas pasadas al medio de trabajo debido a la dosificación de ODA permanecen por debajo de valores límite previamente establecidos (véase III en la figura 3). Además, mediante el control de los valores de concentración anteriormente mencionados ya se puede detectar de forma temprana una tendencia, de modo que se puede iniciar de forma temprana una contramedida, por ejemplo, se puede reducir o interrumpir la dosificación de ODA. A este respecto cabe tener en cuenta que un cambio de dosificación debido al volumen de agua y la longitud de tubería de la WDK 1 sólo surte efecto algunas horas más tarde. Sin embargo, este retardo temporal prácticamente es irrelevante en un procedimiento de acuerdo con la invención, ya que, debido a la vigilancia global permanente en varios puntos de medición M1 a M3 se detecta un cambio de un valor de concentración crítico mucho antes de que éste haya alcanzado su límite crítico.

Para tener un punto de referencia con respecto a qué cantidades de ODA son necesarias para una WDK 1 dada, es conveniente estimar qué cantidad aproximada de ODA es necesaria para generar una película hidrófoba monomolecular sobre las superficies de la WDK. Esta cantidad se puede multiplicar además con un factor para tener en cuenta en la observación submicroscópica la rugosidad considerable al fin y al cabo de las superficies y efectos que consumen ODA, por ejemplo, el grado de contaminación de la WDK. Mediante esta estimación, con una dosificación de ODA previamente establecida se puede indicar un período de tiempo definido para ello en el que se ha producido una película de ODA que recubre completamente las superficies, por ejemplo, monomolecular.

Al alcanzar una concentración crítica de una impureza (III en la figura 3), una medida eficaz para la reducción de la concentración crítica consiste en una interrupción de la dosificación de FFA y un lavado o desenlodado siguiente en el que se elimina la impureza de la WDK (VII en la figura 3). A este respecto se vigila continuamente si los parámetros de control o concentraciones específicos de la instalación están situados en un intervalo admisible (VIII en la figura 3). Si éste es el caso, se continúa el acondicionamiento reanudando la dosificación de FFA.

La concentración de ODA en la fase acuosa se regula mediante tasas de dosificación correspondientes de modo que este valor prácticamente no supera un límite de seguridad absoluto superior de 2 ppm, preferiblemente de 1,5 ppm, hasta el final del procedimiento. De este modo se evita que se produzca una movilización demasiado intensa más allá de los valores límite establecidos de impurezas o una separación de ODA masiva que ya no se puede controlar. También se asegura que no se forman sedimentaciones de ODA masivas no deseadas. A este respecto se dosifica de modo que, en primer lugar, resulta una concentración baja de ODA que sólo al final del procedimiento aumenta hasta una concentración objetivo superior a 1 ppm, como máximo, hasta 1,5 ppm o 2 ppm (C_{Target} en la figura 1). Preferiblemente, se añade por dosificación hasta que la concentración de ODA haya alcanzado con una tendencia ascendente los valores máximos de 2 ppm o 1,5 ppm. (VI en la figura 3).

Para detectar cuándo se forma una película completa fundamentalmente unimolecular sobre las superficies se observa el desarrollo de concentración de la concentración de ODA con una tasa de dosificación de ODA constante. Si se ha alcanzado la concentración de equilibrio de la FFA en varios puntos de medición, preferiblemente en todos los puntos de medición M1 a M3, esto es, cuando se puede observar una concentración de FFA constante o ligeramente descendente (V en la figura 3), se ha alcanzado el momento de finalizar la dosificación de ODA o el procedimiento de acondicionamiento (VI en la figura 3, línea CP en la figura 2). La concentración de ODA constante o descendente al final de la formación de película se podría deber a que la formación de capas dobles y múltiples de ODA se ve favorecida de manera cinética y/o termodinámica y, por tanto, se realiza de manera más rápida que la formación de película inicial sobre las superficies metálicas de la WDK 1.

La película de ODA aplicada sobre las superficies de la WDK puede perder o reducir con el tiempo su eficacia, por ejemplo, al desprenderse ésta en parte de superficies o, por ejemplo, al estar ésta sujeta a procesos de degradación térmicos o químicos. Por tanto, es conveniente realizar en un momento dado un acondicionamiento de refresco. Para ello es conveniente una vigilancia permanente del medio de trabajo para detectar la presencia de productos de corrosión, esto es, productos relacionados con la formación de capas de oxidación, por ejemplo, de iones metálicos procedentes de los materiales de componente de la WDK. Una vez que se pueda detectar un aumento significativo de productos de corrosión (X en la figura 3), se inicia un acondicionamiento del tipo anteriormente mencionado.

Leyenda con respecto al diagrama de flujo de acuerdo con la figura 3:

- I Inicio del acondicionamiento de FFA
- II Vigilancia de proceso
- Concentración de FFA (M1-M3 en la figura 1)
- Parámetros de control de acuerdo con la especificación de instalación

III ¿Se han alcanzado los valores límite de los parámetros de control?

- IV ¿Se ha alcanzado la concentración objetivo de FFA en M1?
- V ¿Se ha alcanzado la concentración de equilibrio de FFA por M1-M3?
- VI Final del acondicionamiento de FFA
- VII Interrumpir la dosificación, lavar
- 5 VIII ¿Están los valores de los parámetros de control en el intervalo admisible?
- IX Vigilancia de proceso de productos de corrosión
 - X ¿Aumenta la concentración de productos de corrosión?

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la limpieza y el acondicionamiento del sistema de circuito de una central, en particular de una central nuclear, en el que
5
- al medio de trabajo que circula en el sistema de circuito se le añade por dosificación una amina como agente filmógeno que forma una película hidrófoba sobre las superficies del sistema de circuito, en el que
- durante la duración del procedimiento se vigila la concentración del agente filmógeno en al menos un punto de medición mediante mediciones,
10
caracterizado por que
- la dosificación del agente filmógeno se finaliza cuando su concentración en el medio de trabajo en al menos un punto de medición (M1) ha alcanzado un valor de 1 ppm a 2 ppm y la concentración del agente filmógeno con una
15
tasa de dosificación constante permanece idéntica en varios puntos de medición (M1, M2, M3).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por una concentración del agente filmógeno de 1 ppm a 1,5 ppm.
- 20
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que durante la duración del procedimiento se mide la concentración de al menos una impureza contenida en el medio de trabajo y se modifica la concentración del agente filmógeno en función de la concentración de la impureza.
- 25
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que en el caso de un aumento de la concentración de la al menos una impureza se reduce la tasa de dosificación del agente filmógeno.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, caracterizado por que la dosificación del agente filmógeno se interrumpe cuando la concentración de la al menos una impureza se aproxima a un valor límite.
- 30
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado por que el sistema de circuito comprende un generador de vapor, eliminándose la al menos una impureza al menos en parte del sistema de circuito mediante un desenlodado del generador de vapor.
- 35
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que el desenlodado se realiza a continuación de la interrupción de la dosificación del agente filmógeno.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el caso de un sistema de circuito configurado como circuito de agua-vapor se realiza la medición de la concentración del agente filmógeno en al menos un punto de medición (M1) en la región de dos fases y en al menos un punto de medición (M3) en la región de una fase del circuito de agua-vapor.
40
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se realiza durante la operación de potencia de la central.
- 45
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como agente filmógeno se utiliza una monoamina con un resto de hidrocarburo que comprende de 8 a 22 átomos de carbono.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por el uso de octadecilamina.

FIG 1

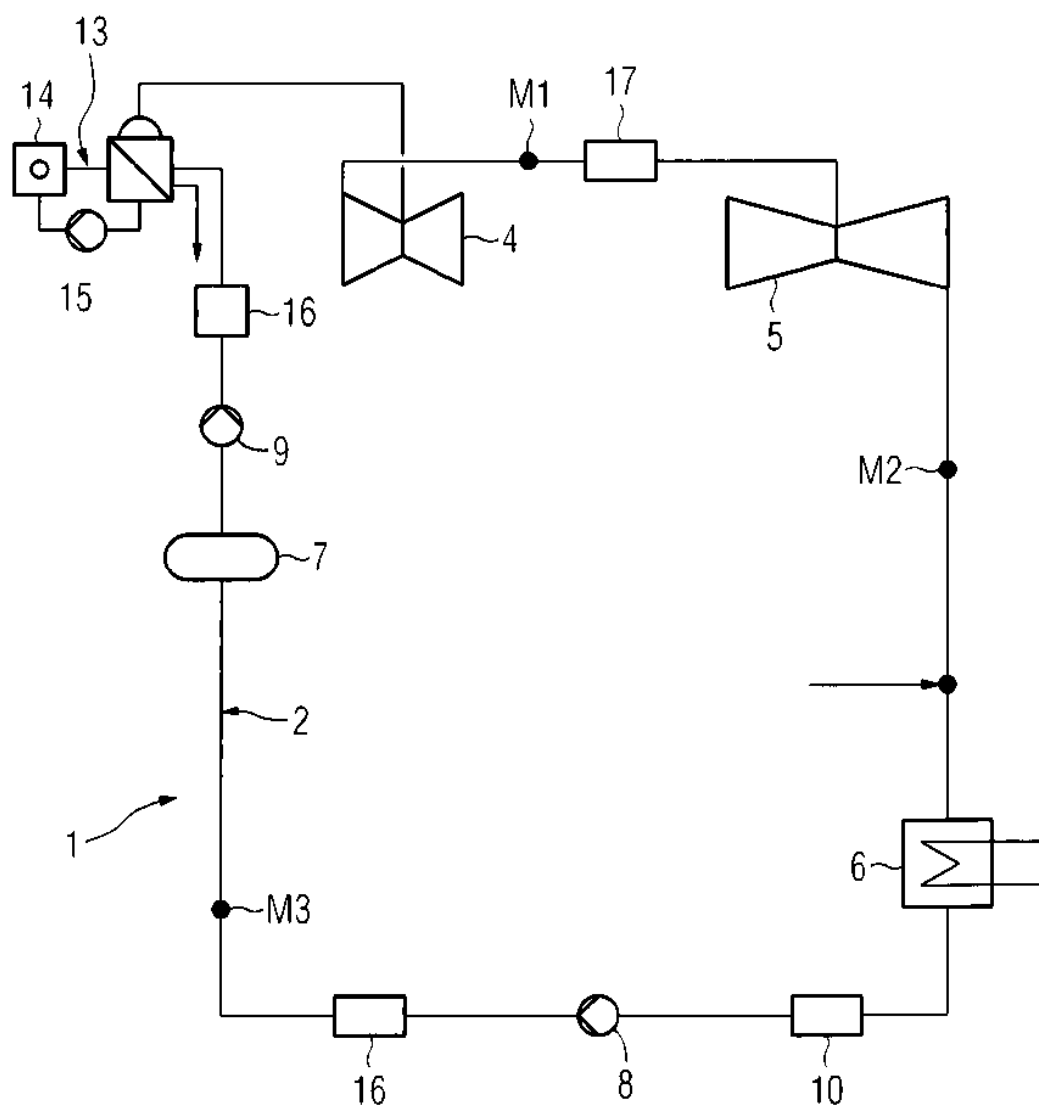


FIG 2

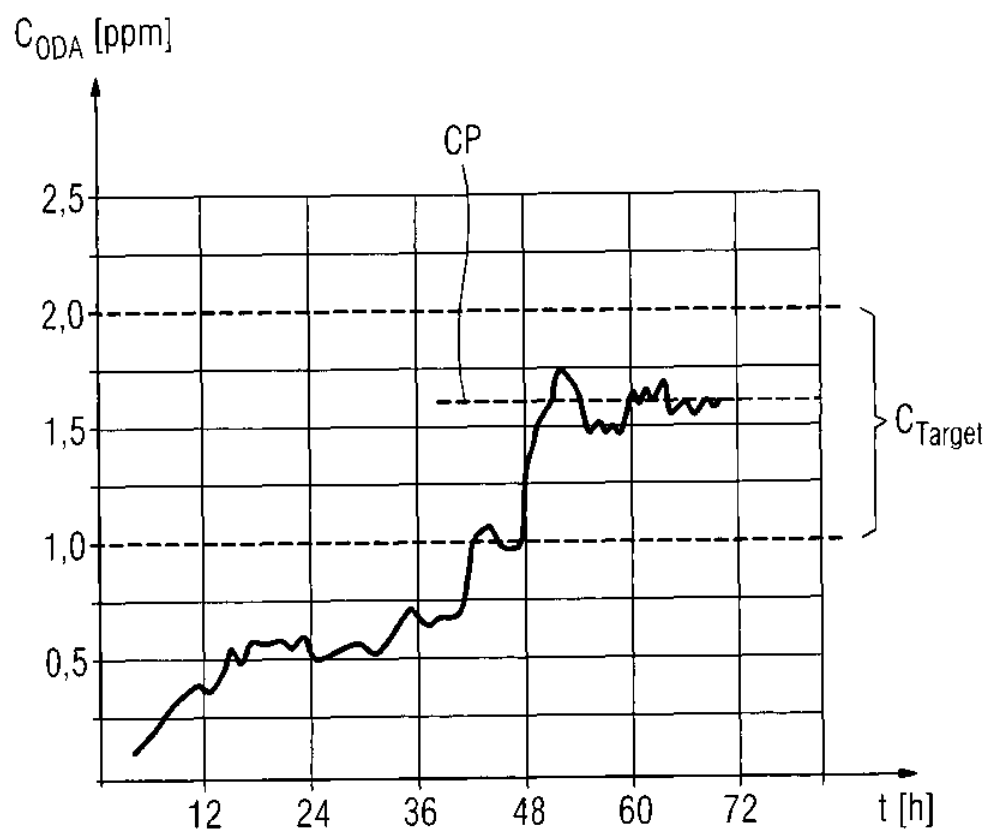


FIG 3

