

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 556**

51 Int. Cl.:

G21C 15/28 (2006.01)
F01D 25/00 (2006.01)
G21C 17/022 (2006.01)
G21D 1/00 (2006.01)
B08B 9/032 (2006.01)
C23F 11/14 (2006.01)
F22B 37/48 (2006.01)
F22B 37/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2013 E 13711579 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 2700076**

54 Título: **Procedimiento para la limpieza y el acondicionamiento del circuito de agua-vapor de una central, en particular de una central nuclear**

30 Prioridad:

28.02.2012 DE 102012203010

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

01.06.2016

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 2 572 556 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 la limpieza y el acondicionamiento del circuito de agua-vapor de una central, en particular de una central nuclear

5 La invención se refiere a un procedimiento para la limpieza y el acondicionamiento del circuito de agua-vapor de una central, en particular de una central nuclear. Por el término "acondicionamiento" se entiende aquí una medida con la que se protegen las superficies de los componentes del circuito de agua-vapor frente a la corrosión. Cuando se habla de superficies, se quiere decir con ello, por un lado, las superficies internas por ejemplo de conductos, intercambiadores de calor y contenedores y, por otro lado, superficies de componentes alrededor de las cuales fluye el medio de trabajo (agua, vapor) del circuito, como por ejemplo palas de turbina. Se conocen por ejemplo por la publicación de solicitud alemana 2625607 y por la patente DD 107962 procedimientos con los que en el circuito secundario de reactores de agua a presión se dosifican durante el funcionamiento de producción aminas filmógenas (FFA = *film forming amines*).

15 Por la publicación de solicitud alemana EP 0 902 232 A1 se conoce además un procedimiento para añadir aminas filmógenas en función de la concentración de impurezas en un circuito de agua-vapor.

20 La finalidad de un acondicionamiento del tipo comentado es crear sobre las superficies una película delgada, lo más permeable posible, de como máximo una a dos capas moleculares de grosor. A este respecto, con el procedimiento convencional existe sin embargo el riesgo de que se formen depósitos de FFA más gruesos, que por un lado perjudican el desarrollo de funcionamiento, al reducir por ejemplo el transporte de calor en generadores de vapor u otros intercambiadores de calor o al estrechar las secciones transversales de flujo. Además existe el riesgo de que se desprendan partes de los depósitos y dañen palas de turbina o afecten a instalaciones de filtro mecánicas y a intercambiadores iónicos, de modo que tengan que cambiarse.

30 Otro problema que aparece con la creación de una película es que en la dosificación del material filmógeno a las superficies de los componentes se liberan impurezas presentes o allí adheridas y pasan al medio de trabajo. Este efecto se basa en dos tipos de causas. Por un lado se combinan moléculas del material filmógeno, que debido a su estructura química actúan como tensioactivo, con partículas de productos de la corrosión tales como la magnetita, con lo cual las partículas se desprenden de la superficie y quedan flotando de manera coloidal en el medio de trabajo. Por otro lado, con la adsorción de las aminas filmógenas en las superficies de los componentes, las impurezas iónicas allí adsorbidas, por ejemplo cationes tales como iones de sodio, potasio, magnesio y calcio, y aniones tales como por ejemplo iones de cloro, flúor, sulfato, sulfito, carbonato y silicato, se desplazan de la superficie y de este modo entran en disolución.

40 El efecto comentado del material filmógeno es indeseado, porque se distribuyen por todo el sistema impurezas que hasta entonces estaban inmovilizadas en una zona delimitada del circuito de agua-vapor. Existe además el riesgo de que se superen valores límite predefinidos para impurezas, de modo que tengan que adoptarse medidas correctoras correspondientes. En el ámbito de las centrales nucleares tiene que conseguirse, por ejemplo a una concentración de sodio de más de 0,1 mg/kg o una conductividad (después del intercambiador catiónico) de más de 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en el agua que genera el vapor, un funcionamiento limitado en el tiempo con una reducción de potencia del 30 % y por encima de 0,5 mg/kg o 7 $\mu\text{S}/\text{cm}$, una parada de la instalación.

45 En procedimientos convencionales no se considerarían los problemas anteriormente mencionados o, para evitar los problemas, se trabajaría con concentraciones de FFA muy bajas, lo sin embargo iría asociado con duraciones de procedimiento extremadamente largas y costes correspondientes.

50 El objetivo de la invención es proponer un procedimiento con el que se eviten las desventajas expuestas.

Este objetivo se alcanza con un procedimiento del tipo mencionado al principio por que durante el funcionamiento de producción se añade al medio de trabajo que circula en el circuito de agua-vapor una amina que actúa como material filmógeno y que forma sobre las superficies del circuito una película hidrófoba. El procedimiento se realiza a este respecto de tal modo que prácticamente en cada instante del procedimiento se produce un control tanto de la concentración del material filmógeno o el progreso de la formación de la película como de los efectos de la dosificación de material filmógeno con respecto a las impurezas movilizadas por el mismo. Esto se consigue por que durante la duración del procedimiento se mide la concentración de al menos una impureza así como la concentración del material filmógeno y concretamente al menos en el agua de alimentación del generador de vapor, variándose la concentración del material filmógeno en función de la concentración de al menos una impureza. De esta manera se garantiza que en cada instante del procedimiento se respetan, o no se superan, valores indicativos y límite predefinidos de una impureza, en particular de una impureza iónica de acción corrosiva como por ejemplo iones de cloro o de sodio. Además puede evitarse eficazmente que una impureza inmovilizada en una zona de superficie delimitada localmente del circuito de agua-vapor se movilice rápidamente debido a la dosificación del material y se distribuya en gran cantidad en todo el circuito.

65

Como medida correctiva ante un incremento de la concentración de una impureza se reduce o interrumpe la tasa de dosificación del material filmógeno en particular con vistas a respetar los valores límite.

Otra medida correctiva consiste en reducir la concentración de impurezas trasladadas al medio de trabajo. Esto tiene lugar preferiblemente enjuagando el circuito de agua-vapor y a este respecto se eliminan entre otras impurezas particuladas mediante desenlodado del generador de vapor. Preferiblemente esta medida se realiza por ejemplo desde el punto de vista de economía del procedimiento a continuación de una interrupción de la dosificación del material filmógeno. También es factible utilizar filtros para eliminar impurezas del circuito de agua-vapor, por ejemplo las instalaciones de filtro del sistema de purificación de condensado propio de la central.

En una variante de procedimiento especialmente preferida, la determinación de la concentración del material filmógeno y de la impureza se realiza en varios puntos de medición distribuidos por el circuito de agua-vapor, con lo cual puede llegarse a una conclusión sobre cómo actúa el efecto de una medida, por ejemplo una reducción de la tasa de dosificación del material filmógeno en distintos puntos del circuito de agua-vapor. Además se aumenta la precisión del control o la regulación del procedimiento. Además de las medidas descritas anteriormente para evitar los efectos desventajosos expuestos al principio, en un procedimiento de material según la invención se dosifica material filmógeno de tal modo que, en la fase de agua del circuito de agua-vapor, al menos en el agua de alimentación del generador de vapor, se obtiene una concentración de 1 a 2 ppm, preferiblemente de 1 a 1,5 ppm. Se ha mostrado que, cuando se trabaja dentro de estos límites, en particular como máximo hasta 1,5 ppm de material filmógeno, puede evitarse la formación de capas más gruesas del material filmógeno. Se ha mostrado que en muchos casos ya está presente una película suficiente sobre las superficies cuando se alcanza la concentración anteriormente mencionada o la concentración objetivo.

Sin embargo se obtiene con mayor fiabilidad sobre las superficies una película de un estrato que las cubre esencialmente por completo o esencialmente monomolecular, cuando el procedimiento se continúa con las premisas mencionadas anteriormente hasta que la concentración del material filmógeno – a tasa de dosificación constante – permanece igual en varios puntos de medición distribuidos por el circuito de agua-vapor, en promedio temporal, en varios puntos de medición (M1, M2, M3), es decir cuando se ajusta en los puntos de medición una concentración de equilibrio. Los puntos de medición ya mencionados más arriba están distribuidos en este caso y en general de tal modo que al menos un punto de medición se encuentra en la región monofásica y al menos un punto de medición se encuentra en la región bifásica del circuito de agua-vapor. Por promedio temporal, mencionado anteriormente, se entiende la evolución de la tendencia que se obtiene cuando se han eliminado márgenes de fluctuación condicionados por la técnica de medición mediante procedimientos adecuados de análisis de errores clásico.

Se han comprobado como especialmente eficaces tanto para el efecto de limpieza como para la formación de la película monoaminas con un resto hidrocarburo que comprende de 8 a 22 átomos de carbono, siendo adecuada en este caso especialmente la octadecilamina. Las monoaminas de este tipo se presentan a temperatura ambiente como sustancia cerosa. Las emulsiones convencionales preparadas a partir de las mismas contienen habitualmente cantidades relativamente grandes de emulgentes orgánicos, que pueden tener efectos perjudiciales en el circuito de agua-vapor. Por tanto, en el procedimiento según la invención se utiliza la FFA preferiblemente en forma pura, concretamente como emulsión acuosa sin adición de emulgentes, que pueden obtenerse mediante una mezcla meramente mecánica aplicando temperatura elevada.

El procedimiento se explica ahora más detalladamente con ayuda de un ejemplo de realización haciendo referencia a las ilustraciones adjuntas. Muestran:

la figura 1, en una vista muy esquemática, el circuito agua-vapor de un reactor de agua a presión,

la figura 2, un diagrama que reproduce la evolución temporal de la concentración de ODA en el agua de alimentación del generador de vapor provocada por una dosificación de una ODA,

la figura 3, un diagrama de flujo de un acondicionamiento.

El circuito de agua-vapor 1 (abreviado en lo sucesivo como CAV) de un reactor de agua a presión comprende un sistema de tuberías 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 recalentador intermedio con separador de agua 17 entre las turbinas de alta y baja presión, un condensador 6, un contenedor de agua de alimentación 7, una bomba de condensado 8 dispuesta entre el condensador 6 y el contenedor de agua de alimentación 7, varios precalentadores de agua de alimentación 16 y una bomba de agua de alimentación 9 dispuesta entre el contenedor de agua de alimentación 7 y el generador de vapor. Además está presente un sistema de purificación de condensado 10 aguas abajo del condensador 6, que puede comprender filtros mecánicos y también intercambiadores iónicos. El generador de vapor 3 está conectado en el lado primario con el circuito primario 13 del reactor nuclear, que comprende el contenedor a presión del reactor 14 y una bomba de agente refrigerante principal 15 (figura 1).

El procedimiento de limpieza y acondicionamiento se lleva a cabo, como ya se mencionó más arriba, durante el funcionamiento de producción. Dentro del mismo están comprendidas también fases durante el arranque y la parada

de la central. En el ejemplo de realización expuesto a continuación, el acondicionamiento del circuito de agua-vapor o la dosificación de una amina filmógena, se realizan poco antes del apagado del reactor nuclear. En la descripción se hace referencia a modo de ejemplo a ODA como material filmógeno. La monitorización continua, realizada desde el comienzo del procedimiento, de concentraciones o variaciones en la concentración de ODA e impurezas (véase II en la figura 3) se realiza a través de varios puntos de medición dispuestos en distintas posiciones del CAV 1. A modo de ejemplo se representan en la figura 1 algunos de estos puntos de medición M1, M2, M3.

Desde el comienzo de la dosificación de FFA, se produce debido a las propiedades de tipo tensioactivo de la ODA una movilización de impurezas. Para la concentración de estas impurezas se utilizan por tanto, como ya se mencionó más arriba, valores límite que no deben superarse. La medición de la concentración se realiza en el caso de impurezas iónicas o bien directamente, es decir con referencia a un ión absolutamente determinado con procedimientos de medición químicos por vía húmeda o físico-químicos conocidos, o bien también puede realizarse la determinación de la concentración de manera indirecta, es decir a través del aumento de la conductividad eléctrica del medio de trabajo, provocado por la movilización o el traspaso de iones al mismo. Los métodos de medición utilizados a este respecto los conoce generalmente el experto en la técnica, de modo que no es necesario entrar a detallarlos. Otro parámetro importante para una ejecución controlada del procedimiento es la concentración de FFA o de ODA en el medio de trabajo, el agua presente en el CAV.

Finalmente, como consecuencia de la dosificación de ODA se liberan también productos de la corrosión, es decir partículas muy finas de magnetita, que se adhieren a las superficies y debido al efecto de la ODA entran en disolución de manera coloidal. Puesto que la mayor parte de productos de la corrosión tiene su origen en óxidos metálicos como la magnetita, en el caso normal basta con hacer mediciones únicamente a este respecto. A este respecto se determina por ejemplo el contenido en hierro del agua de alimentación de manera conocida. Finalmente se monitoriza también el valor de pH, para evitar una corrosión de los componentes metálicos del CAV 1. También es factible monitorizar el valor de TOC (*total organic carbon*), para descartar una eventual descomposición de la ODA añadida en las condiciones predominantes, es decir temperaturas por encima de 250°, por tanto la formación de productos de descomposición, que pueden tener un efecto corrosivo.

La dosificación de ODA o la cantidad de ODA dosificada por unidad de tiempo en el CAV 1 se regula, con ayuda de los datos de medición determinados en los puntos de medición M1 a M3 de tal modo que las concentraciones de las impurezas traspasadas al medio de trabajo debido a la dosificación de ODA permanecen por debajo de los valores límite predefinidos (véase III en la figura 3). Además mediante el control de los valores de concentración mencionados anteriormente puede identificarse ya de manera temprana una tendencia, de modo que puede adoptarse de manera temprana alguna medida correctiva, por ejemplo reducir o interrumpir la dosificación de ODA. A este respecto ha de tenerse en cuenta que un cambio en la dosificación debido al volumen de agua y a la longitud de tubería del CAV 1 no tiene efecto hasta algunas horas más tarde. Este retardo resulta práctico sin embargo en un procedimiento según la invención, ya que debido a la monitorización global permanente en varios puntos de medición M1 a M3 se identifica una variación de un valor de concentración crítico, mucho antes de que este haya alcanzado su límite crítico.

Para tener un punto de referencia de qué cantidades de ODA se requiere para un CAV 1 dado, debe valorarse convenientemente qué cantidad aproximada de ODA es necesaria para crear una película hidrófoba monomolecular sobre las superficies del CAV. Esta cantidad puede multiplicarse además por un factor, para tener en cuenta la rugosidad considerable aunque a escala submicroscópica de las superficies así como efectos que consumen la ODA, por ejemplo el grado de suciedad del CAV. Con ayuda de esta estimación puede especificarse, a una tasa de dosificación de ODA predefinida, un periodo de tiempo definido para ello, en el que aparece una película de ODA que reviste por completo las superficies, por ejemplo, monomolecular.

Al alcanzar una concentración crítica de una impureza (III en la figura 3) existe una medida eficaz para reducir la concentración crítica en una interrupción de la dosificación de FFA y un enjuagado o desenlodado subsiguiente del generador de vapor, con el que se expulsa la impureza del CAV (VII en la figura 3). A este respecto se monitoriza de manera continua si los parámetros de control o concentraciones específicos de la instalación se sitúan en un intervalo admisible (VIII en la figura 3). Si este es el caso, se continúa el acondicionamiento mediante la reanudación de la dosificación de FFA.

La concentración de ODA en la fase acuosa se regula mediante tasas de dosificación correspondientes, de tal modo que este valor no supera prácticamente hasta la conclusión del procedimiento un límite de seguridad superior absoluto de 2 ppm, preferiblemente 1,5 ppm. De este modo se evita que aparezca una movilización de impurezas demasiado grande, que sobrepasa los valores límites establecidos, o una precipitación de ODA masiva que ya no puede controlarse. También se garantiza que no se formen depósitos de Oda masivos no deseados. A este respecto se dosifica de tal modo que se obtiene en primer lugar una de ODA baja, que sólo hacia el final del procedimiento sube hasta una concentración objetivo de por encima de 1 ppm, como máximo hasta 1,5 ppm o 2 ppm (C_{Target} en la figura 1). Preferiblemente se dosifica hasta que la concentración de ODA haya alcanzado con una tendencia creciente los valores máximos de 2 ppm o 1,5 ppm. (VI en la figura 3). Para determinar la concentración objetivo basta con la medición en un punto de medición, midiéndose preferiblemente la concentración objetivo en el agua de alimentación del generador de vapor (punto de medición M1).

El hecho de alcanzar las concentraciones objetivo, mencionadas en el párrafo anterior, podría ser ya un criterio de interrupción para la dosificación del material filmógeno u ODA, es decir una indicación de que sobre las superficies del circuito de agua-vapor se ha formado ya una película que las cubre por completo.

5 Preferiblemente, además del criterio mencionado en el párrafo anterior, se observa la evolución de la concentración de ODA a una tasa de dosificación de ODA invariable. Cuando se alcanza la concentración de equilibrio de la ODA en varios puntos de medición, preferiblemente en todos los puntos de medición, en el ejemplo en M1 a M3, cuando también puede observarse una concentración de ODA invariable o que cae ligeramente (V en la figura 3), ha llegado el momento de terminar con la dosificación de ODA o con el procedimiento de acondicionamiento (VI en la figura 3, línea CP en la figura 2). La concentración de ODA invariable hacia el final de la formación de la película podría deberse a que se favorece la formación de capas dobles y múltiples de ODA de manera cinética y/o termodinámica y por tanto va en sí más rápido que la formación de película inicial sobre las superficies metálicas del CAV 1.

15 La película de ODA aplicada sobre las superficies del CAV puede perder o reducir su eficacia con el tiempo, al desprenderse por ejemplo en parte de las superficies o al estar sujeta por ejemplo a procesos de descomposición térmicos o químicos. Por tanto resulta conveniente realizar oportunamente una renovación del acondicionamiento. Para ello es conveniente una monitorización permanente del medio de trabajo para vigilar la presencia de productos de la corrosión, es decir productos que aparecen en conexión con la formación de capas de oxidación, por ejemplo de iones de metal procedentes de los materiales de los componentes del CAV. En cuanto pueda identificarse un incremento significativo de productos de la corrosión (X en la figura 3), se pone en marcha un acondicionamiento del tipo descrito arriba.

Leyenda del diagrama de flujo según la figura 3:

- 25 I Inicio del acondicionamiento con FFA
 II Monitorización del proceso
- Concentración de FFA (M1-M3 en la figura 1)
 - Parámetros de control según las especificaciones de la instalación
- 30 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 en M1-M3?
 VI Fin del acondicionamiento con FFA
- 35 VII Interrumpir dosificación, enjuagar
 VIII ¿Están los valores de los parámetros de control en el intervalo admisible?
 IX Monitorización del proceso para vigilar productos de la corrosión
 X ¿Se ha incrementado la concentración de productos de la corrosión?

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la limpieza y el acondicionamiento del circuito de agua-vapor de una central, en particular de una central nuclear, en el que
- durante el funcionamiento de producción se añade al medio de trabajo que circula en el circuito de agua-vapor una amina como material filmógeno, que forma sobre las superficies del circuito una película hidrófoba,
 - monitorizándose durante la duración del procedimiento, mediante mediciones, la concentración del material filmógeno al menos en el agua de alimentación del generador de vapor,
- 10 caracterizado por que
- durante la duración del procedimiento se monitoriza, mediante mediciones, la concentración de al menos una impureza contenida en el medio de trabajo al menos en el agua de alimentación del generador de vapor,
 - 15 - la concentración del material filmógeno se modifica en función de la concentración de la al menos una impureza, reduciéndose la tasa de dosificación del material filmógeno en caso de un aumento de la concentración de la al menos una impureza.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la determinación de la concentración del material filmógeno y de la impureza se realiza en varios puntos de medición (M1, M2, M3) distribuidos por el circuito de agua-vapor.
- 25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la dosificación del material filmógeno se interrumpe cuando la concentración de la al menos una impureza se aproxima a un valor límite.
- 30 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se enjuaga el circuito de agua-vapor.
- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el enjuagado se realiza a continuación de la interrupción de la dosificación del material filmógeno.
- 40 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material filmógeno se dosifica con una tasa tal que su concentración en la fase líquida del medio de trabajo no supera una concentración de 2 ppm.
- 45 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por una concentración máxima de material filmógeno de como máximo 1,5 ppm.
- 50 8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado por que la dosificación del material filmógeno se termina cuando su concentración ha alcanzado un valor de 1 ppm a 2 ppm o de 1 a 1,5 ppm.
- 55 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que la dosificación del material filmógeno se termina ya antes de alcanzarse el valor mencionado anteriormente de concentración del material filmógeno en el medio de trabajo, cuando su concentración permanece invariable a una tasa de dosificación constante – en promedio temporal – en varios puntos de medición (M1, M2, M3).
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que se mide una concentración invariable de material filmógeno en varios puntos distribuidos por el circuito de agua-vapor.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por al menos un punto de medición (M1) en la región bifásica y al menos un punto de medición en la región monofásica del circuito de agua-vapor.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como material filmógeno se usa una monoamina con un resto hidrocarburo que comprende de 8 a 22 átomos de carbono.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el uso de octadecilamina.

FIG 1

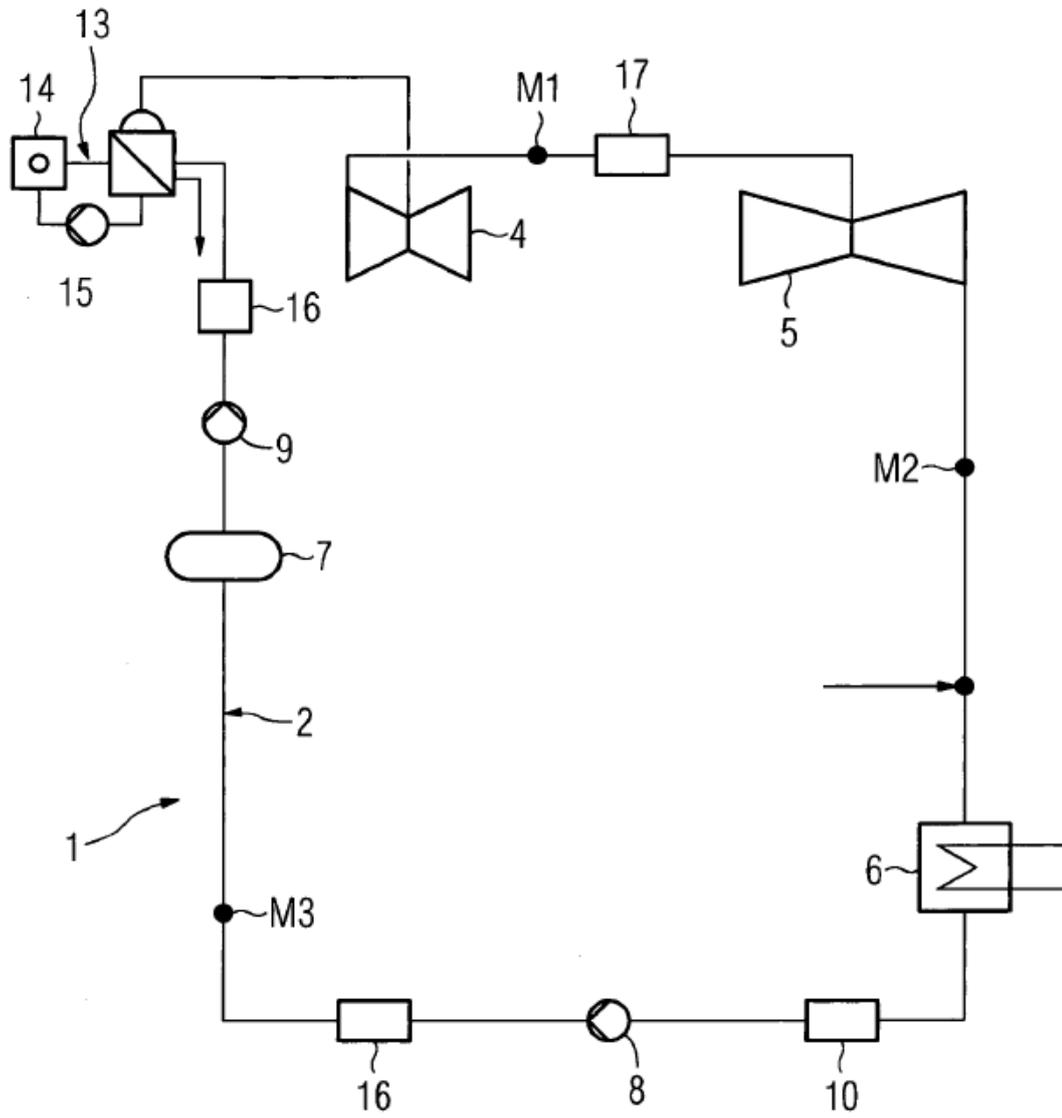


FIG 2

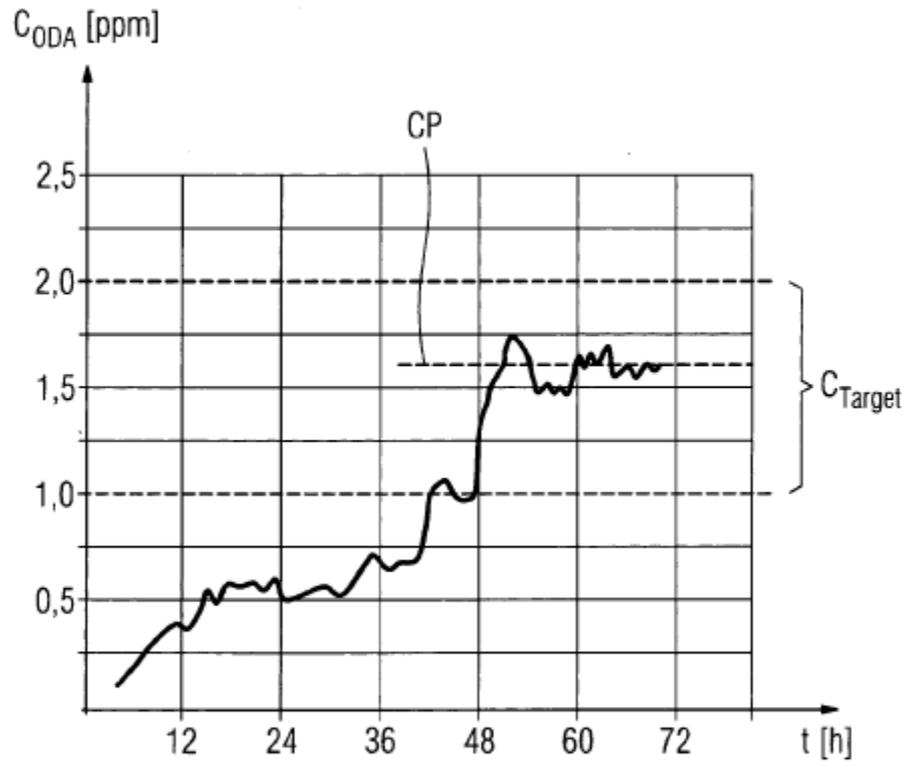


FIG 3

