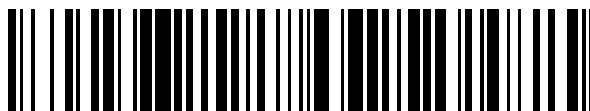


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 924**

51 Int. Cl.:

C23F 14/02 (2006.01)

C23G 1/18 (2006.01)

C02F 5/12 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

F28G 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2010 E 10165815 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2348142**

54 Título: **Procedimiento y composición para eliminar depósitos de cal formados en una superficie metálica dentro de un sistema generador de vapor**

30 Prioridad:

25.01.2010 US 693432

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

08.05.2019

73 Titular/es:

**WESTINGHOUSE ELECTRIC COMPANY LLC
(100.0%)
1000 Westinghouse Drive, Suite 141
Cranberry Township, PA 16066, US**

72 Inventor/es:

**VARRIN, ROBERT D., JR.;
LITTLE, MICHAEL J. y
ANDERSON, CARLY E.**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 711 924 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 y composición para eliminar depósitos de cal formados en una superficie metálica dentro de un sistema generador de vapor

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

CAMPO DE LA INVENCION

10 **[0001]** Los procedimientos y composiciones descritos a continuación son útiles para acondicionar y eliminar depósitos sólidos que típicamente incorporan una mezcla de óxidos metálicos y semimetálicos que incluyen, por ejemplo, depósitos de cal formados en superficies dentro de un sistema generador de vapor. Sin embargo, los procedimientos y composiciones no se limitan a la cal y serán útiles también para eliminar depósitos que incorporan una amplia gama de mezclas de compuestos metálicos y semimetálicos, incluyendo, por ejemplo, óxidos anhidros o
15 hidratados y/o hidróxidos individualmente o en combinación con nitratos, sulfatos, carbonatos y/o fosfatos que se han acumulado dentro de los tubos, tuberías, recipientes y/u otros componentes. La particular mezcla de compuestos presentes dentro de cualquier depósito particular depende de una serie de factores que incluyen, por ejemplo, la composición del agua de origen, las sustancias químicas de tratamiento agregadas al agua de origen, la composición de los componentes y las condiciones bajo las cuales se opera el sistema.

20

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA ANTERIOR

[0002] Se sabe bien que diversas impurezas, introducidas en los sistemas generadores de vapor, dan lugar a depósitos sólidos que se forman en la superficie de los componentes de dichos sistemas, que incluyen en particular
25 componentes involucrados en operaciones de temperaturas más altas que incluyen, por ejemplo, intercambiadores de calor, generadores de vapor y turbinas. La presencia de dichos sólidos, que incluyen típicamente una mezcla de compuestos metálicos y semimetálicos como se ha indicado anteriormente, se describen de manera distinta como cal, depósitos o sedimento según sus características y ubicación dentro del sistema generador de vapor. A pesar de los esfuerzos para reducir dichos depósitos mediante el control de los ciclos de concentración dentro de los sistemas
30 y aditivos químicos incorporados en el fluido en circulación, la cal y otros depósitos continúan siendo una preocupación en la mayoría, si no en todos, los sistemas generadores de vapor.

[0003] Los términos particulares utilizados para describir los depósitos a pesar de la acumulación de dichos compuestos en las superficies y dentro de los recipientes pueden tener varios efectos adversos en la operación del sistema generador de vapor, que incluyen: (1) la disminución de la transferencia de calor al refrigerante secundario dentro del generador de vapor, lo que resulta en la pérdida de la eficiencia del intercambio de calor, (2) la obstrucción u obstrucción parcial de los pasos de flujo en soportes de tubos u otras estructuras internas del generador de vapor, (3) el fomento de la corrosión del depósito inferior, lo que conduce a una corrosión local acelerada de las superficies afectadas, como los tubos en un generador de vapor de carcasa y tubos, y (4) transmitir
40 altas tensiones en los componentes del generador de vapor. Las tensiones inducidas por el depósito pueden dar lugar a la deformación mecánica y al craqueo de los componentes del equipo generador de vapor.

[0004] Por lo tanto, es deseable la eliminación de dichos depósitos a través de medios químicos o mecánicos y se logra típicamente a través de operaciones periódicas de limpieza para eliminar los depósitos con el fin de
45 reducir la acumulación de depósitos en las superficies de componentes del sistema generador de vapor. Como alternativa a la eliminación completa de depósitos, los depósitos pueden ser tratados mediante procesos de acondicionamiento. El acondicionamiento de la cal, los depósitos o sedimentos ayuda en su eliminación y fluidización, lo cual es beneficioso. Dicho acondicionamiento puede involucrar ablandamiento, disolución parcial, formación de poros, desprendimiento de los sólidos de las superficies o cualquier combinación de los mismos.

50

[0005] Los sólidos depositados en sistemas generadores de vapor comúnmente contienen principalmente óxidos de hierro tales como magnetita como resultado de materiales de construcción típicos utilizados en sistemas generadores de vapor y sistemas auxiliares. Sin embargo, los sólidos depositados en diferentes partes de los sistemas generadores de vapor pueden tener composiciones diferentes. Por ejemplo, los sólidos depositados en la
55 región del haz inferior de los generadores de vapor a menudo tienen un alto contenido de óxidos y óxidos hidratados de aluminio y silicio, en relación con los presentes en la región del haz superior. Dichos óxidos y óxidos hidratados pueden incluir, por ejemplo, boehmita (AlOOH) y sílice (SiO₂). Los depósitos que contienen óxidos de aluminio y silicio también se encuentran frecuentemente en calderas en plantas de combustibles fósiles. Los óxidos y óxidos hidratados de aluminio y silicio tienden a actuar como especies vinculantes que consolidan depósitos en todo el

sistema generador de vapor. Por lo tanto, los depósitos que contienen estas especies son en general más difíciles de disolver y eliminar que otros sólidos comunes que se encuentran en los depósitos de generadores de vapor, como la magnetita o el cobre.

5 **[0006]** Los sedimentos de residuos nucleares como los que se encuentran en las instalaciones de almacenamiento a largo plazo tanto en los EE. UU. como a nivel internacional, que pueden recibir y acumular compuestos de diversos procesos, pueden ser incluso más complejos e incluir una mezcla de compuestos de aluminio, sodio, hierro, calcio, manganeso, bismuto, uranio, plata, cobre, circonio y lantano. Los compuestos representativos identificados en los sedimentos de residuos nucleares han incluido, por ejemplo, $\text{Al}(\text{OH})_3$, gibbsita; 10 $(\text{NaAlSiO}_4)_6 \cdot (\text{NaNO}_3)_{1,6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NO_3 -cancrinita; $\text{AlO}(\text{OH})$, boehmita; $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, dawsonita; Fe_2O_3 , hematita; $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, hidroxilapatita; $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, clarkeita; ZrO_2 , baddeleyita; Bi_2O_3 , bismita; SiO_2 , cuarzo-sílice; $\text{Ni}(\text{OH})_2$, teofrasita; MnO_2 , pirolusita; CaF_2 , fluorita; $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Ag_2CO_3 y PuO_2 .

[0007] Los depósitos ricos en magnetita y cobre, como los que se encuentran en todos los generadores de vapor en centrales nucleares de reactor de agua presurizada (RAP), pueden eliminarse de manera efectiva 15 utilizando solventes con una alta concentración de EDTA, acompañado de hidracina a un pH casi neutro (~7) para la eliminación de hierro o de peróxido de hidrógeno a un pH débilmente básico (~9,5) para la eliminación del cobre. Schneidmiller, D. y Stiteler, D., Steam Generator Chemical Cleaning Process Development, EPRI, Palo Alto, CA, EPRI NP-3009 (1983). Sin embargo, dichos solventes son mucho menos efectivos en la eliminación de depósitos 20 ricos en óxidos de aluminio y óxidos de silicio, que normalmente se encuentran en o cerca de las intersecciones de tubo a placa de tubos en un generador de vapor de RAP orientado verticalmente, pero también se puede encontrar en otras ubicaciones en sistemas generadores de vapor. (La placa de tubos es la superficie inferior del lado secundario (en ebullición) de un generador de vapor orientado verticalmente).

25 **[0008]** En general, se utilizan dos tipos de operaciones de limpieza para eliminar los depósitos acumulados de los sistemas generadores de vapor. Un tipo de operación de limpieza implica el uso de soluciones químicas con altas concentraciones, típicamente desde aproximadamente 2 a aproximadamente 15 % en peso o más, de solutos. Severa, J. y Bar, J., Handbook of Radioactive Contamination and Decontamination, Elsevier, Amsterdam, 1991. Los expertos en la materia apreciarán que, si bien la concentración del soluto utilizado para dichos procesos se expresa, 30 para facilitar el análisis, en términos de % en peso, se entiende que la capacidad de la solución química es en realidad una función de la concentración molar del soluto. Dichos procedimientos de limpieza química concentrada requieren mucho tiempo para preparar el sistema de equipamiento temporal utilizado para implementar la operación de limpieza, y el uso y la eliminación requeridos de grandes cantidades de productos químicos hacen que el uso de dichos procedimientos sea muy costoso.

35 **[0009]** En cambio, un segundo tipo de operación de limpieza hace uso de soluciones a concentraciones mucho más bajas, típicamente menos de aproximadamente el 0,1 % en peso (aproximadamente 1000 ppm), pero a menudo hasta o ligeramente por encima del 1 % en peso (aproximadamente 10.000 ppm). Dichos procedimientos de limpieza química diluida no requieren la adaptación de grandes sistemas de equipamiento temporal al sistema 40 generador de vapor existente que se va a limpiar, lo que hace posible implementar dichos procesos de limpieza en un corto periodo, a menudo con poco o ningún impacto en otras actividades planificadas durante las interrupciones del mantenimiento programadas regularmente. Además, dichos procedimientos no requieren grandes cantidades de productos químicos. Por consiguiente, las operaciones de limpieza de este tipo son mucho menos complicadas y mucho menos costosas que los procedimientos de limpieza química más concentrada. A continuación, se describen 45 ejemplos de varios procedimientos de limpieza diluida.

[0010] Las patentes de EE. UU. de Fellers n.º 5.779.814 ("Fellers I") y la patente de EE. UU. n.º 6.017.399 ("Fellers II") describen procedimientos para controlar y eliminar depósitos sólidos de las superficies de los componentes de un sistema generador de vapor agregando a la fase acuosa del sistema generador de vapor una o 50 más aminas volátiles que tienen un valor pKa superior a aproximadamente 10,61 a 25 °C. Dichas aminas se seleccionaron del grupo que consiste en alquilaminas, cicloalquilaminas y aminoderivados primarios, secundarios y terciarios. La dimetilamina (pKa de aproximadamente 10,61 a 25 °C) es el miembro más preferible del grupo. La pirrolidina, una cicloalquilamina con un pKa de aproximadamente 11,27 a 25 °C, también es altamente preferida. Otras aminas volátiles que se mencionan en la invención varían desde mono-N-butilamina (MBNA) con un pH de 55 10,61 a 25 °C hasta 1,5-diazabicyclo(5,4,0)undec-5-eno con un pH de 13,40 a 25 °C. La concentración de la amina aplicada fue de aproximadamente 0,01 ppm a 50 ppm, preferentemente de aproximadamente 0,5 ppm a 50 ppm, más preferentemente de aproximadamente 0,5 ppm a 10 ppm. Este procedimiento describe la adición de dichas aminas tanto a la fase acuosa utilizada para generar vapor durante el funcionamiento continuo en línea del sistema generador de vapor como a una fase acuosa presente en el sistema generador de vapor cuando el sistema está

apagado. En la práctica, dichas aminas se han agregado a las soluciones de almacenamiento presentes en los generadores de vapor durante interrupciones de mantenimiento programadas regularmente con el fin de promover la eliminación de los constituyentes del depósito, como el cobre y el plomo. Marks, C., Lead Risk Minimization Program en Palisades Generating Plant, EPRI, Palo Alto, CA, EPRI 1016556 (2008) ("the Marks article"); Stevens, J., y col.,
 5 "Steam Generator Deposit Control Program Assessment at Comanche Peak", Chemie 2002 Proceedings: International Conference Water Chemistry in Nuclear Reactors Systems: Operation Optimization and New Developments volumen 3. Avignon, Francia, abril 22-26, 2002 ("Stevens"); Fellers, B., y J. Wooten, "Alternative Amines Improve Plant Performance at Comanche Peak Steam Electric Station", presentado en EPRI Nuclear Plant Performance Improvement Seminar, Charleston, Carolina del Sur, agosto 3-4, 1994 ("B. Fellers"). Dichas aminas
 10 también se han agregado al sistema secundario durante la operación eléctrica en concentraciones que van desde varias ppb a varias ppm como medio para controlar el pH dentro de una banda especificada. Effects of Different pH Control Agents on Pressurized Water Reactor Plant Systems and Components, EPRI, Palo Alto, CA: 2007. 1019042.

[0011] La patente de EE.UU. de Rootham n.º 5.764.717 ("Rootham I") y la patente de EE. UU. de Rootham y
 15 col. n.º 5.841.826 ("Rootham II") describen el uso de una solución de limpieza acuosa que comprende un agente de limpieza de al menos uno del grupo que consiste en un agente portador y un agente de intercalación o una combinación de los mismos, en la que dicho agente portador se selecciona del grupo que consiste en dimetilamina, etilamina, 1,2-diaminometano, diaminopropano, etanolamina, 2-metil-2-amino-1-propanol, 5-aminopentanol y metoxipropilamina, donde el agente de limpieza se proporciona en una concentración de menos del 0,1 % en peso
 20 de dicha solución. El procedimiento comprende además el uso de pulsos presurizados dentro de dicha solución de limpieza para expulsar y fluidizar los sedimentos y depósitos acumulados en un recipiente de intercambio de calor.

[0012] La patente de EE.UU. de Rootham y col. n.º 6.740.168 ("Rootham III") describe un procedimiento de acondicionamiento y eliminación de cal y depósitos dentro de un sistema de intercambio de calor, comprendiendo
 25 dicho agente acondicionador de cal un quelante (como EDTA, HEDTA, EDTA sustituido por lauril y/o un ácido orgánico tal como ácido oxálico, ácido cítrico, ácido maleico o mezclas de los mismos), un agente reductor (como ácido ascórbico, isómeros de ácido ascórbico, ácido cítrico, hidracina, hidracina catalizada o carbohidracida), un agente de control de pH, en particular un compuesto alifático que contiene nitrógeno que tiene menos de 10 carbonos tal como la trietanolamina, dimetilamina, etilamina, 1,2-diaminoetano, diaminopropano, etanolamina,
 30 dietanolamina, 2-metil-2-amino-1-propanol, 5-aminopentanol o metoxipropilamina y un surfactante no iónico tal como el Tritón X-100. La concentración de tratamiento de este agente acondicionador de cal en la solución de limpieza acuosa es inferior al 1 % en peso, la temperatura de tratamiento es inferior a 100 °C y el pH de tratamiento es de 3,5 a 9.

35 **[0013]** La técnica relacionada se encuentra en los documentos WO 2004/044266, US 2007/164258, WO 2005/097689, WO 03/000464, US 5154197, US 5413168, WO 03/104900, US 6585825, US 5858118 y US 6099655.

BREVE RESUMEN

40 **[0014]** La presente invención proporciona un procedimiento para acondicionar y eliminar depósitos que incluye mezclas de compuestos inorgánicos. El procedimiento comprende:

- a) poner fuera de servicio un sistema de intercambio de calor de una central nuclear, incluyendo el sistema de intercambio de calor un generador de vapor que tiene cal en el mismo que comprende depósitos de óxidos anhidros
 45 y/o hidratados y/o hidróxidos de aluminio y/o silicio;
- b) introducir en el generador de vapor una solución de limpieza acuosa que comprende una concentración de tratamiento de un hidróxido de amonio cuaternario, en el que un pH a temperatura ambiente de la solución de limpieza acuosa es al menos 7;
- c) disolver los depósitos de óxidos anhidros y/o hidratados y/o hidróxidos de aluminio y/o silicio a través de una
 50 reacción química entre el hidróxido de amonio cuaternario y los depósitos poniendo en contacto los depósitos con la solución de limpieza acuosa durante un periodo de tratamiento;
- d) mantener la solución de limpieza acuosa dentro de un rango de temperatura de tratamiento durante el periodo de tratamiento;
- e) eliminar los depósitos disueltos y sustancialmente toda la solución de limpieza acuosa del generador de vapor
 55 después del periodo de tratamiento; y
- f) restablecer el sistema de intercambio de calor a su estado de funcionamiento.

[0015] En general, un factor importante que determina la efectividad de las soluciones acuosas utilizadas para el control y la eliminación de depósitos en los sistemas generadores de vapor es la fuerza base del soluto o

- solutos activo(s). En las regiones del sistema generador de vapor donde los depósitos son ricos en compuestos de aluminio y silicio, así como en las regiones inferiores de generadores de vapor en centrales nucleares, se requiere un alto pH para eliminar las acumulaciones de dichos óxidos durante las operaciones de limpieza. Por consiguiente, es altamente deseable usar las bases más fuertes posibles como solutos activos en soluciones de limpieza. Sin embargo, la introducción de bases inorgánicas no volátiles, tales como NaOH, KOH y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no es deseable ya que dicha introducción dejaría atrás los iones no volátiles (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) que darían como resultado una aceleración significativa de procesos de corrosión que afectan la integridad estructural del sistema generador de vapor si se concentran en las grietas presentes en el sistema generador de vapor.
- 10 **[0016]** Los hidróxidos de amonio cuaternario son las bases volátiles más fuertes que se conocen. El hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), por ejemplo, es una base tan fuerte como los álcalis inorgánicos no volátiles, y en solución acuosa está sometido a una disociación prácticamente completa. Debido a que muchos óxidos, en particular sílice y alúmina, son solubles en medios alcalinos, dichos hidróxidos se han utilizado en formulaciones de limpieza, especialmente en aplicaciones donde la volatilidad del agente de limpieza y/o la capacidad para evitar el uso de ácidos corrosivos son ventajosas. Por lo tanto, en la industria de la microelectrónica, las soluciones de TMAH han demostrado ser altamente efectivas para eliminar las partículas, así como la contaminación de impurezas metálicas de las superficies de las obleas de silicio después del pulido mecánico químico (CMP) de películas de polisilicio. Véase la patente de los EE. UU. n.º 5.466.389 y 5.863.344; véase también Pan, T.M, y col., Novel cleaning solutions for polysilicon film post chemical mechanical polishing, IEEE Electron Device Letters 21, 338-340 (2000) y Pan, T.M. y col., One-step cleaning solution to replace the conventional RCA two-step cleaning recipe for pregate oxide cleaning, J. Electrochemical Soc. 148, G315-G320 (2001) ("las referencias de Pan"). En los procedimientos de limpieza descritos, el TMAH se utiliza para disolver las capas húmedas y secas de óxido de silicio a partir de componentes electrónicos a base de silicio. Thong, J.T.L. y col., TMAH etching of silicon and the interaction of etching parameters, Sensors and Actuators, 63, 243-249 (1997).
- 15
- 20
- 25 **[0017]** La literatura contiene numerosos ejemplos adicionales del uso del TMAH para limpiar sustratos metálicos, especialmente en la industria microelectrónica. Las composiciones de remoción acuosa que contienen TMAH se han utilizado para la limpieza de residuos orgánicos de sustratos inorgánicos aluminizados como se describe en la patente de EE.UU. n.º 5.563.119. Las soluciones de TMAH se han utilizado en la remoción fotorresistente de las partes de cinta de cobre grabadas por fotolitografía como se describe en la patente de EE. UU. n.º 4.714.517. Más recientemente, las soluciones de TMAH se han utilizado en la limpieza de componentes electrónicos. Las interconexiones utilizadas en la fabricación de semiconductores estaban hechas de aluminio en el pasado, pero desde entonces han sido reemplazadas en gran parte por el cobre. A pesar de las varias ventajas del cobre en comparación con el aluminio (específicamente una mayor conductividad eléctrica, que permite la fabricación de procesadores más pequeños y más rápidos), el cobre se daña más fácilmente con las soluciones posteriores al CMP que con el aluminio.
- 30
- 35 **[0018]** Se ha descubierto que las soluciones de TMAH combinan la limpieza efectiva de los residuos de procesamiento de las interconexiones de cobre con un daño mínimo a las propias interconexiones como se describe en la patente de EE. UU. n.º 6.492.308 ("la patente '308"). El óxido de cobre formado en la superficie del cableado de cobre y los dispositivos semiconductores que tienen cables de cobre puede eliminarse utilizando soluciones de TMAH como se describe en la publicación de la patente japonesa 2003155586. Los sustratos microelectrónicos que contienen metal, donde los componentes, como las interconexiones metálicas, son predominantemente de cobre o aleaciones de cobre, y las superficies microelectrónicas compuestas de materiales como Al, W, TiN, Ta, TiW (como metales de barrera de difusión de cobre), así como sílice, también pueden limpiarse utilizando soluciones de TMAH como se describe en la patente de EE. UU. n.º 7.365.045. Del mismo modo, las soluciones de TMAH se han utilizado para limpiar sustratos microelectrónicos que consisten en aleaciones de Al o Al / Cu como se describe en la patente de EE. UU. n.º 7.419.945.
- 40
- 45 **[0019]** Los ejemplos del uso del TMAH en soluciones de limpieza en aplicaciones no electrónicas y en la limpieza de superficies de acero han demostrado que las soluciones de limpieza que contienen TMAH son altamente efectivas para eliminar residuos de pasta de protección de máscaras metálicas, tales como Cu, Cu / Ni, Cu / Ni / Cu, Mo y acero inoxidable como se describe en la patente de EE. UU. n.º 6.277.799 ("la patente '799"). Se han desarrollado soluciones que contienen TMAH para limpiar electrodos de Wenhelt para pistolas de electrones como se ha descrito en la patente japonesa n.º 04087146 ("la patente JP '146"). El TMAH es uno de un grupo de bases que se puede utilizar para la limpieza no corrosiva de estabilizadores o partes de motores de turbina, como palas, cubos, boquillas, revestimientos de cámaras de combustión y paletas en una autoclave a una temperatura de 150 a 250 °C. Se ha demostrado que dichas aplicaciones de limpieza logran eliminar completamente los óxidos superficiales, la suciedad, las sales alcalinas y las impurezas orgánicas de las superficies y grietas de las partes de
- 50
- 55

la turbina sin dañar la capa de unión subyacente, donde la capa de unión es una composición metálica tal como Pt-Al, Al, Al-Ni, Ni-Cr-Al-Y, Fe-Cr-Al-Y, Co-Cr-Al-Y, Ni-Co-Cr-Al-Y y mezclas de los mismos o una superficie de sustrato metálico, donde el sustrato es una superaleación a base de Ni, Cr o Fe o acero inoxidable como se describe en la patente de EE. UU. n.º 5.685.917 ("la patente '917"). Las soluciones de TMAH se han utilizado en la limpieza y pasivación de las superficies de los componentes de acero inoxidable utilizados en aplicaciones tales como equipos de flujo de gas, equipos de fabricación farmacéutica y equipos de procesamiento de semiconductores como se describe en la patente de EE. UU. n.º 5.858.118 ("la patente '118"). Las soluciones de limpieza a base de TMAH se han utilizado a temperatura ambiente para eliminar las impurezas del acero inoxidable después del pulido, sin causar la corrosión de la superficie como se describe en la patente coreana n.º 2008027610 ("la patente KR '610").

10

[0020] El TMAH no suele ser el único componente de las soluciones de limpieza. Por ejemplo, como se describe en las referencias de Pan, las formulaciones de soluciones de limpieza posteriores al CMP convencionales para eliminar partículas y contaminación metálica contienen 2,38 % en peso de TMAH, 29 % en peso de amoníaco, 100 ppm de EDTA y agua, con un pH resultante de 12,75. Del mismo modo, las superficies con contenido de cobre a base de sílice se limpiaron utilizando una solución combinada de monoetanolamina al 0,45 %, TMAH al 0,25 % en peso y 0,175 % en peso de ácido ascórbico en agua como se describe en la patente '308. El ácido ascórbico es un agente reductor fuerte, así como un complejante. Las soluciones de limpieza para la eliminación de residuos de pastas de protección de máscaras de protección de metal (por ejemplo, máscaras de acero inoxidable o aleación de níquel) incluyen, además de un hidróxido de amonio cuaternario (TMAH o hidróxido de 2-hidroxiethyl-trimetilamonio), al menos una sal soluble en agua de un ácido hidroxicarboxílico, como ácido láctico, agua y un agente tensioactivo (del 0,02 al 0,3 % en peso de un surfactante no iónico, iónico o anfotérico). Un ejemplo de dicha solución de limpieza consiste en 1,7 a 1,8 % en peso de ingrediente activo que tiene un pH de entre 12,1 y aproximadamente 12,3 como se describe en la patente '799.

15

20

25 **[0021]**

Las soluciones de limpieza para eliminar el aceite de los artículos de magnesio o aleaciones de magnesio se han hecho a partir de mezclas de TMAH y sales de tartarato alcalino como se describe en la patente de EE. UU. n.º 2.346.562. Se han desarrollado soluciones mixtas de TMAH y peróxido de hidrógeno para limpiar electrodos para pistolas de electrones como se describe en la patente JP '146. En la patente '917 se describieron soluciones de limpieza propuestas para su uso con estabilizadores o partes de motores de turbina que contienen un solvente orgánico como el metanol, una base como el TMAH y agua. En la patente '118 se describió una composición de limpieza recomendada para superficies de acero inoxidable en equipos de procesamiento que incluía del 20 al 35 % en peso de TMAH, del 2 al 8 % en peso de un quelante como el EDTA y del 57 al 78 % en peso de agua. En la patente KR '610 se describieron soluciones de limpieza no corrosivas para superficies de acero inoxidable pulido que contienen TMAH, un solvente orgánico y agua.

30

35 **[0022]**

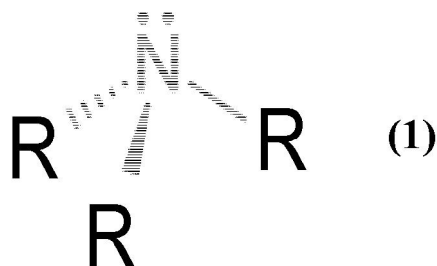
A pesar de la experiencia favorable con hidróxidos de amonio cuaternario en otras industrias y aplicaciones, los procedimientos de la técnica anterior para eliminar o acondicionar depósitos formados en sistemas generadores de vapor, como depósitos que contienen óxidos anhidros o hidratados o hidróxidos de silicio o aluminio y las composiciones complejas de sedimento que se encuentran en tanques de almacenamiento que pueden incluir, por ejemplo, una amplia gama de mezclas de compuestos metálicos y semimetálicos que incluyen, por ejemplo, óxidos anhidros o hidratados y/o hidróxidos individualmente o en combinación con nitratos, sulfatos, carbonatos y/o fosfatos, no han utilizado hidróxidos de amonio cuaternario como un soluto activo, solos o en combinación con uno o más aditivos. Según las presentes realizaciones, las soluciones de limpieza que contienen un hidróxido de amonio cuaternario como TMAH, solo o en combinación con aditivos que incluyen, por ejemplo, ácidos orgánicos, agentes complejantes o quelantes como EDTA, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido maleico y similares, agentes de ajuste de pH o estabilizantes como el ácido bórico o el bicarbonato de amonio, inhibidores de corrosión, surfactantes, reductores como la hidracina o el ácido ascórbico, oxidantes como el peróxido de hidrógeno, dispersantes, etc., dependiendo de la naturaleza de las superficies metálicas y el (los) contaminante(s) que se eliminarán promueven la eliminación efectiva de los contaminantes de depósito en los sistemas generadores de vapor. Estas soluciones de limpieza pueden proporcionar una limpieza mejorada al tiempo que mantienen o incluso reducen el daño a las superficies metálicas dentro del sistema generador de vapor al que se aplican las soluciones.

40

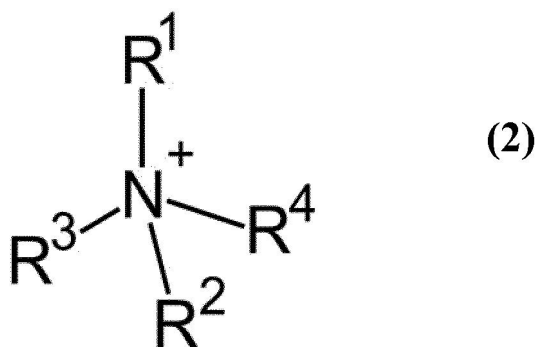
45 **[0023]**

Las aminas generalmente se definen en los libros de texto comunes como átomos de nitrógeno con un par solitario y se pueden ver como moléculas de amoníaco sustituidas, con la fórmula general $R_xNH_{(3-x)}$. Esta definición de una amina es generalmente aceptada por los expertos en la materia como aminas primarias, secundarias y terciarias envolventes. La estructura básica de una amina terciaria se muestra en la fórmula estructural (1) a continuación. El par solitario de electrones que se muestra en esta figura es un factor primario que determina el comportamiento químico de las aminas.

50



[0024] En cambio, los hidróxidos de amonio cuaternario carecen del par solitario de electrones que se encuentra en las aminas y se caracterizan, en cambio, por un átomo de nitrógeno amoniacal que está unido a cuatro átomos de carbono por enlaces simples. Como los hidróxidos de amonio cuaternario no contienen un par solitario de electrones, su comportamiento químico difiere significativamente del de las aminas. Los hidróxidos de amonio cuaternario no son nucleófilos ni participan en la hidrólisis del agua. La estructura general de un hidróxido de amonio cuaternario se muestra en la fórmula estructural (2) a continuación.



10

[0025] Los hidróxidos de amonio cuaternario son, en general, bases muy fuertes, con valores de pKa de al menos aproximadamente 13,5 siendo el TMAH el hidróxido de amonio cuaternario preferido. Cuando se utilizan en condiciones apropiadas como se detalla a continuación, las soluciones de limpieza de hidróxido de amonio cuaternario descritas presentan bajos índices de corrosión en relación con aleaciones de construcción típica de generadores de vapor, tales como el acero al carbono, el acero de baja aleación y las aleaciones de níquel (por ejemplo, Inconel 600). De hecho, como lo demuestran los ejemplos proporcionados a continuación, los procedimientos descritos lograron resultados de corrosión similares a los presentados por los agentes de limpieza convencionales, como el procedimiento de limpieza diluido descrito en Rootham III y los baños de dimetilamina descritos en Fellers I y II a la vez que mejoran la seguridad del operador.

[0026] Debido a que el TMAH es una base fuerte, se debe evitar el contacto con sus soluciones acuosas para evitar daños en la piel, los ojos o las membranas mucosas. Sin embargo, aparte de estas preocupaciones comunes con respecto al manejo del material cáustico, el TMAH no tiene indicaciones específicas de alta toxicidad, especialmente cuando se compara con otras aminas utilizadas en aplicaciones de generación de vapor, como la dimetilamina (DMA) o en comparación con bases inorgánicas fuertes como el hidróxido de sodio. El TMAH es térmicamente estable en soluciones acuosas hasta aproximadamente 130 a 135 °C. Los principales productos de descomposición térmica de TMAH alrededor de esta temperatura son la trimetilamina y el amoníaco. El metanol se forma como un subproducto menor y su concentración puede llegar a ser significativa a temperaturas más altas. Por lo tanto, la descomposición térmica generalmente no es un problema en las operaciones de limpieza de acuerdo con la presente invención, donde la temperatura de operación preferida no tiende a superar aproximadamente los 100 °C. Incluso si se forman pequeñas cantidades de los productos de descomposición mencionados anteriormente, no se esperaría que dejen residuos indeseables o que causen problemas importantes de seguridad.

[0027] Otros hidróxidos de amonio cuaternario que pueden utilizarse en la práctica de la presente invención incluyen otros hidróxidos de tetraalquilamonio donde los cuatro grupos alquilo son todos idénticos, como el hidróxido de tetrabutilamonio, el hidróxido de tetrapropilamonio, el hidróxido de tetraetilamonio, otros hidróxidos de tetraalquilamonio donde los cuatro grupos alquilo no son todos idénticos, como el hidróxido de didicildimetilamonio o el hidróxido de colina o mezclas de más de un hidróxido de amonio cuaternario.

[0028] Los solutos adicionales de las soluciones de limpieza de acuerdo con la presente invención pueden incluir agentes quelantes tales como EDTA, HEDTA, EDTA sustituido por lauril y/o composiciones de ácidos orgánicos que incluyen, por ejemplo, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido maleico o mezclas de los mismos, agentes reductores tales como la hidracina o el ácido ascórbico, agentes oxidantes tales como el peróxido de hidrógeno, inhibidores de la corrosión como el CCl-801 [un alquiltiopoli-amino-amida], agentes de ajuste de pH o estabilizantes tales como el ácido bórico o el bicarbonato de amonio, surfactantes tales como el Tritón X-100 [Reg. CAS n.º: 9002-93-1 y nombre del índice de CA: poli(oxi-1,2-etanodiilo), α - [4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]- ω -hidroxi u otros aditivos que incluyen, por ejemplo, agentes complejantes, dispersantes y combinaciones de los mismos.

10 **[0029]** De acuerdo con la presente invención, la concentración de hidróxido de amonio cuaternario en la solución de limpieza está entre el 0,0001 % en peso y el 15 % en peso. Se pueden utilizar altas concentraciones de aminas cuaternarias en las operaciones de limpieza implicando el apagado prolongado y la provisión de equipos capaces de manejar grandes cantidades de productos químicos. Preferentemente, la concentración de hidróxido de amonio cuaternario está entre el 0,0001 % en peso y el 5 % en peso, y se utiliza en operaciones de limpieza destinadas a utilizar soluciones de limpieza relativamente diluidas para reducir el tiempo de interrupción y la necesidad de manejar y disponer de grandes cantidades de productos químicos.

20 **[0030]** La temperatura de funcionamiento para el proceso de limpieza se debe establecer por debajo de la temperatura de descomposición térmica del (de los) hidróxido(s) de amonio cuaternario utilizado(s) en la solución de limpieza (aproximadamente 135 °C para el TMAH) para reducir o evitar la descomposición térmica. Debido a que dichas temperaturas tienden a estar por debajo de los parámetros operativos normales para generadores de vapor convencionales, se anticipa que el proceso de limpieza se empleará con el generador de vapor en un modo de parada y posiblemente de drenado, ya sea parcial o completo, del fluido de transferencia de calor habitual. Para acelerar el acondicionamiento y la eliminación de la cal, la temperatura de la solución de limpieza es típicamente elevada en relación con la temperatura ambiente, preferentemente manteniéndose entre aproximadamente 60 °C y 95 °C, más preferentemente entre aproximadamente 80 °C y 90 °C. La limpieza puede facilitarse mediante la mezcla inducida por flujo, la dispersión de gas inerte, los pulsos presurizados u otros medios de promoción de la expulsión y fluidización de cal, depósitos y sedimentos o la combinación de dos o más de estos procedimientos durante la circulación de la solución de tratamiento.

35 **[0031]** El pH a temperatura ambiente de la solución de tratamiento se mantiene en un valor por encima de 7, y preferentemente por encima de 9. Generalmente, se prefieren valores de pH por encima de 9 para promover la eliminación mejorada de óxidos y óxidos hidratados de aluminio y silicio. Sin embargo, se reconoce que los agentes de control de pH tales como la DMA, el amoniaco y similares se utilizan comúnmente para controlar el pH de las soluciones de limpieza que contienen ácidos orgánicos, agentes complejantes y/o quelantes para valores de pH más bajos. Por lo tanto, los expertos en la técnica apreciarán que, incluso a valores de pH más bajos, como a un pH igual a 5, los hidróxidos de amonio cuaternario también se pueden utilizar como agentes de control de pH para mejorar la eliminación de las especies de depósito específicas relacionadas con las soluciones de limpieza de la técnica anterior.

45 **[0032]** Debido a que el uso de bases muy fuertes en soluciones de limpieza es más ventajoso cuando la cal, depósito o sedimento contiene altas concentraciones de óxidos anhidros o hidratados de aluminio, silicio o ambos, que se encuentran comúnmente en o cerca de las superficies en ebullición, las soluciones de limpieza que contienen hidróxidos de amonio cuaternario y están destinadas a la eliminación de estas especies de depósito son más útiles cuando se aplican a generadores de vapor, que en otras partes del circuito secundario de sistemas generadores de vapor. Dentro de los generadores de vapor, el área donde dichas operaciones de limpieza son más útiles se sitúa en o cerca de las intersecciones de tubo a placas de tubos en la región del haz inferior de un generador de vapor orientado verticalmente. Toda esta área del generador de vapor o una parte del mismo se pone en contacto con la solución de limpieza de acuerdo con la presente invención.

55 **[0033]** Para reducir la cantidad de productos químicos requeridos, se estiman las cantidades de los compuestos diana, por ejemplo, los óxidos de aluminio y silicio anhidros e hidratados depositados dentro del generador de vapor, y la cantidad de hidróxido de amonio cuaternario agregada se puede ajustar para proporcionar un exceso molar de entre aproximadamente 1 y 100, preferentemente entre aproximadamente 2 y 20, con respecto a la cantidad combinada de los compuestos diana. La adición de agentes quelantes como el EDTA o de agentes reductores como la hidracina o ambos puede ser útil si los depósitos que se eliminan contienen, además de óxidos anhidros o hidratados de aluminio y silicio, óxidos anhidros o hidratados de hierro como la magnetita. Como se ha indicado anteriormente, los depósitos o sedimentos de residuos nucleares pueden contener una mezcla compleja de

- compuestos que incluyen, por ejemplo, una amplia gama de mezclas de compuestos metálicos y semimetálicos que incluyen, por ejemplo, óxidos anhidros o hidratados y/o hidróxidos individualmente o en combinación con nitratos, sulfatos, carbonatos y/o fosfatos. Las especies representativas obtenidas a partir del análisis de sedimentos de residuos nucleares han incluido, por ejemplo, $\text{Al}(\text{OH})_3$, gibbsita; $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)_6 \cdot (\text{NaNO}_3)_{1,6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NO_3 -cancrinita; $\text{AlO}(\text{OH})$, boehmita; $\text{NaAl}(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, dawsonita; Fe_2O_3 , hematita; $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, hidroxiapatita; $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, clarkeita; ZrO_2 , baddeleyita; Bi_2O_3 , bismita; SiO_2 , cuarzo-sílice; $\text{Ni}(\text{OH})_2$, teofrasita; MnO_2 , pirolusita; CaF_2 , fluorita; $\text{LaPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Ag_2CO_3 y PuO_2 . Como será apreciado por los expertos en la técnica, la composición de la solución de limpieza y las concentraciones relativas del hidróxido de amonio cuaternario y otras especies incluidas pueden adaptarse para abordar la composición y cantidad particulares de los compuestos diana que se encuentran en el sedimento de residuos nucleares u otros sedimentos del tanque que se están acondicionando y extrayendo. De hecho, dependiendo de la naturaleza de los depósitos, la composición de la solución de limpieza se puede modificar a lo largo del periodo de tratamiento para reflejar las condiciones cambiantes dentro del recipiente o componente que se está limpiando y/o los cambios dentro de la composición y/o estructura de los depósitos a lo largo del periodo de tratamiento.
- 15 **[0034]** Con el fin de aumentar la fracción de los solutos activos en la solución de limpieza, en particular el hidróxido de amonio cuaternario, disponible para reaccionar con contaminantes de depósito específicos presentes en el generador de vapor, la introducción de la solución de limpieza de acuerdo con la presente invención se realiza preferentemente después de la introducción y el posterior drenaje de una solución de limpieza que tiene al menos un quelante como EDTA, HEDTA, EDTA sustituido por lauril y/o un ácido orgánico que incluye, por ejemplo, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido maleico o mezclas de los mismos como su principal componente para eliminar la mayor parte de la porción de magnetita de los depósitos, especialmente aquellos depósitos ubicados en la parte inferior del generador de vapor. También puede añadirse un agente reductor tal como la hidracina o el ácido ascórbico y un agente de control de pH a la solución quelante para optimizar la eliminación de especies de hierro. Como se ha señalado anteriormente, los depósitos presentes en los sistemas generadores de vapor a menudo contienen principalmente óxidos de hierro como resultado de los materiales de construcción típicos utilizados en estos sistemas. Por lo tanto, la eliminación de los óxidos de hierro antes de la introducción de la solución de limpieza de acuerdo con la presente invención puede mejorar el acceso a contaminantes de depósitos específicos.
- 30 **[0035]** En aquellos casos en los que la carga de depósito total de los compuestos diana es relativamente alta, la introducción de una solución de limpieza que tiene una cantidad suficiente de hidróxido de amonio cuaternario para lograr la relación molar deseada puede ser poco práctico. En dichos casos, la cantidad deseada de hidróxido de amonio cuaternario se puede introducir utilizando una serie de soluciones de limpieza, manteniendo así la concentración de tratamiento utilizada en cualquier aplicación de la solución de limpieza más baja mientras se sigue alcanzando el objetivo de relación molar global en relación con los compuestos diana. Por ejemplo, la aplicación secuencial de cuatro soluciones de limpieza con una concentración de tratamiento suficiente para obtener una relación molar de 1:2, una relación submolar, proporcionará la exposición equivalente como una aplicación única de una solución de limpieza que tiene una concentración de tratamiento suficiente para obtener una relación molar de 2:1. Aunque en este ejemplo se utilizan soluciones de limpieza de igual concentración, el procedimiento no es tan limitado y se puede practicar con soluciones de limpieza en las que la concentración de tratamiento aumenta, disminuye o muestra un perfil más complejo de concentraciones crecientes, decrecientes y/o constantes a lo largo del periodo de tratamiento. Como se apreciará, la concentración de tratamiento de la solución de limpieza también puede modificarse durante el periodo de tratamiento mediante la adición de hidróxido de amonio cuaternario o la dilución de la concentración inicial a través de la adición de agua.
- 45 **[0036]** Se puede utilizar el procedimiento de limpieza de la presente invención para el acondicionamiento y eliminación de la cal, los depósitos o los sedimentos procedentes de sistemas generadores de vapor en instalaciones nucleares.
- 50 **[0037]** Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento más eficaz para el ablandamiento y la disolución parcial de la cal, la formación de poros o el desprendimiento de la cal, los depósitos o sedimentos de las superficies de los componentes dentro de un sistema generador de vapor o una combinación de los mismos, especialmente cuando dicha cal, depósito o sedimento contiene como especies diana mezclas de compuestos metálicos y semimetálicos que incluyen, por ejemplo, óxidos anhidros o hidratados y/o hidróxidos individualmente o en combinación con nitratos, sulfatos, carbonatos y/o fosfatos. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento más rentable para la limpieza de generadores de vapor utilizando soluciones de limpieza acuosas con concentraciones de agentes de limpieza relativamente bajas para reducir el tiempo de interrupción y la necesidad de manejar y desechar grandes cantidades de productos químicos.
- 55

[0038] Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento más eficaz para el acondicionamiento, la disolución parcial o la eliminación de cal, depósitos o sedimentos de un recipiente o tanque que contiene contaminantes nucleares, especialmente cuando la cal, los depósitos o los sedimentos contienen mezclas de compuestos metálicos y semimetálicos que incluyen, por ejemplo, óxidos anhidros o hidratados y/o hidróxidos, individualmente o en combinación con nitratos, sulfatos, carbonatos y/o fosfatos.

DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES EJEMPLARES

[0039] La realización preferida de la invención es particularmente útil para acondicionar y eliminar depósitos de la región inferior del lado secundario de los generadores de vapor. Esta realización comprende varias etapas, comenzando por poner el sistema de intercambio de calor fuera de servicio y eliminar al menos una porción del líquido de transferencia de calor del generador de vapor. Luego, el generador de vapor se somete a la introducción, baño y drenaje de soluciones de limpieza. Se puede realizar la circulación o dispersión de gas para promover la mezcla durante el baño químico. La primera solución o soluciones de limpieza contienen, como su principal agente de limpieza, un quelante como EDTA, junto con un agente reductor como la hidracina y un agente de control de pH para optimizar la eliminación de especies ferrosas. A esto le sigue la introducción de una solución de limpieza acuosa que contiene un agente acondicionador de cal en el sistema de intercambio de calor. La solución acondicionadora de cal contiene un hidróxido de amonio cuaternario, como el TMAH, a una concentración entre el 0,0001 % en peso y el 15 % en peso, y un quelante como EDTA. También se pueden usar otros aditivos, como la hidracina o el ácido ascórbico. La cantidad molar del hidróxido de amonio cuaternario, como el TMAH, en la solución acondicionadora de cal está entre 2 y 20 veces la cantidad combinada estimada de óxidos de aluminio y silicio anhidros e hidratados e hidróxidos. La circulación de la solución acondicionadora de cal se lleva a cabo a una temperatura de entre aproximadamente 60 °C y 95 °C, más preferentemente entre aproximadamente 80 °C y 90 °C.

[0040] En varias de las realizaciones ejemplares que se describen a continuación, el rendimiento de las soluciones de limpieza que contienen TMAH se compara con soluciones de limpieza de la técnica anterior que contienen DMA, tal como se describe en Fellers. Como se ha descrito anteriormente, los hidróxidos de amonio cuaternario son química y funcionalmente distintos de las aminas, como las que se usaron en las soluciones de limpieza anteriores. No obstante, la comparación con el rendimiento de estas aminas proporciona una métrica razonable para evaluar la efectividad de las soluciones de limpieza de la presente invención.

[0041] Las concentraciones comparables de hidróxido de amonio cuaternario, DMA y otras aminas se consideran generalmente en los ejemplos descritos a continuación. Sin embargo, en la práctica, la concentración de aminas de la técnica anterior se limita generalmente a concentraciones mucho más bajas que las que se describen en los ejemplos a continuación debido a inquietudes relacionadas con la inflamabilidad y otros peligros potenciales. Por ejemplo, Fellers describe soluciones de limpieza que contienen concentraciones de DMA en el rango de 10 ppb (0,000001 % en peso) a 50 ppm (0,005 % en peso). Por el contrario, el TMAH utilizado en varias realizaciones ejemplares de la presente invención se puede usar de manera segura a concentraciones del 15 % en peso o más. Por lo tanto, se observa que aunque las comparaciones generalmente se realizan en concentraciones equivalentes en las siguientes realizaciones ejemplares, las mejoras en la eliminación de especies de depósitos específicos lograda mediante el uso de hidróxidos de amonio cuaternario serían probablemente de magnitud varias veces mayor que la registrada a continuación debido al hecho de que el uso de aminas de la técnica anterior, como la DMA, generalmente se limita a rangos de concentración mucho menores.

45 EJEMPLOS

Ejemplo 1

[0042] Se evaluó una realización ejemplar de la presente invención en ensayos de laboratorio utilizando mezclas de 0,06 g de boehmita y 0,06 g de arena de sílice (B+S) o de 0,06 g de boehmita, 0,06 g de arena de sílice y 0,68 g de magnetita (B+S+M). Estas mezclas se calentaron a 80 °C durante 1 día, con volúmenes de 40 ml de una solución de 381 ppm (0,0381 %) de TMAH en agua desionizada, ajustada con ácido bórico a un pH a temperatura ambiente de 11,0.

[0043] Para la comparación con técnicas de limpieza de la técnica anterior, tales como los baños de DMA descritos por Fellers, se evaluaron mezclas similares con volúmenes de 40 ml de una solución de 356 ppm de dimetilamina (DMA) en agua desionizada, ajustada con ácido bórico a un pH de 11,0 a temperatura ambiente similar en condiciones similares. Los baños de DMA descritos por Fellers I y II están destinados a la eliminación de cobre y plomo tal como se ha descrito en el artículo de Marks. No obstante, se consideró la comparación con dichas

soluciones de limpieza como una métrica razonable por medio de la que se evalúa la efectividad de las soluciones de limpieza de la presente invención para eliminar otros contaminantes de depósito, tales como los óxidos anhidros o hidratados de aluminio y silicio.

5 **[0044]** Al final del día 1, se extrajeron las soluciones para el análisis de Al, Si y Fe disueltos y se continuó el experimento en los sólidos residuales durante un intervalo adicional de 2 días utilizando nuevos volúmenes de las soluciones originales. Además de las fracciones de cada óxido disuelto durante el experimento, también se calcularon las relaciones molares de metales disueltos con respecto a la base (TMAH o DMA) introducida. Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 1.

10

[0045] Los resultados mostraron que la boehmita era el componente más soluble. Los cálculos de la relación molar para las soluciones obtenidas en las dos etapas del experimento mostraron que la relación de Al disuelto con respecto a la base era de 0,06 a 0,07 para soluciones de DMA y de 0,24 a 0,29 para soluciones de TMAH. La segunda etapa del día 2 tuvo una eficacia comparable a la de la primera etapa del día 1.

15

Tabla 1

Solución	Sólidos	Óxido	Fracción de óxido disuelto %		Relación molar de metal disuelto / base	
			Día 1	Días 2-3	Día 1	Días 2-3
356 ppm DMA	B+S	AlOOH	6,369	5,771	0,067	0,061
		SiO ₂	0,070	0,018	0,001	0,002
381 ppm TMAH	B+S	AlOOH	14,703	12,636	0,293	0,252
		SiO ₂	0,079	0,019	0,002	0,000
356 ppm DMA	B+S+M	AlOOH	6,416	6,227	0,068	0,066
		SiO ₂	0,042	0,015	0,000	0,000
		Fe ₃ O ₄	0,003	0,011	0,000	0,001
381 ppm TMAH	B+S+M	AlOOH	13,617	12,174	0,272	0,243
		SiO ₂	0,070	0,018	0,001	0,000
		Fe ₃ O ₄	0,007	0,004	0,001	0,001

Ejemplo 2

20

[0046] Otras realizaciones ejemplares de la presente invención se evaluaron en ensayos de laboratorio utilizando mezclas de 0,02 g de boehmita y 0,02 g de arena de sílice (B+S) y 0,23 g de magnetita (B+S+M). Estas mezclas se calentaron a 80 °C durante 1 día, con volúmenes de 40 ml de soluciones de 1500 ppm (0,15 %) de TMAH en agua desionizada, sin ajuste de pH, ajustadas con ácido bórico a un pH a temperatura ambiente de 11,0 o

25

ajustadas con ácido bórico a un pH a temperatura ambiente de 9,0.

[0047] Simultáneamente, se calentaron mezclas similares en condiciones similares, con volúmenes de 40 ml de soluciones de 84 ppm (0,0084 %) de dimetilamina (DMA) en agua desionizada, sin ajuste de pH, ajustadas con ácido bórico a un pH a temperatura ambiente de 11,0 o ajustadas con ácido bórico a un pH a temperatura ambiente

30

de 9,0. Todas las soluciones se dispersaron con nitrógeno durante 15 minutos al comienzo de cada experimento.

[0048] Después de un día (~ 24 horas), se extrajeron las soluciones para el análisis de Al, Si y Fe disueltos. Se continuó con el experimento en los sólidos residuales durante un intervalo adicional de 2 días utilizando nuevos volúmenes de las soluciones originales. Además de las fracciones de cada óxido disuelto durante el experimento,

35

también se calcularon las relaciones molares de metales disueltos con respecto a la base (TMAH o DMA) introducida. (Estos cálculos se limitaron a las soluciones no ajustadas porque la cantidad inicial efectiva de la base en las soluciones ajustadas a pH 11 o pH 9 se redujo sustancialmente debido a la neutralización parcial durante el ajuste de pH). Las relaciones molares de metal disuelto / base introducida para las soluciones de pH ajustado se

estimaron, por lo tanto, en base a las mediciones de pH. Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 2.

5

Tabla 2

Solución	Óxido	Fracción de óxido disuelto, %			Relación molar de metal disuelto / base	
		Día 1	Días 2-3	Total	Día 1	Día 2-3
84 ppm DMA, pH no ajustado	AlOOH	1,131	0,596	1,728	0,002	0,000
	SiO ₂	0,074	0,038	0,774	0,003	0,002
	Fe ₃ O ₄	0,070	0,012	0,082	0,051	0,027
	Total	0,148	0,058	0,206	0,056	0,029
1500 ppm TMAH, pH no ajustado	AlOOH	18,894	17,272	36,166	0,000	0,000
	SiO ₂	0,106	0,045	0,152	0,001	0,000
	Fe ₃ O ₄	0,015	0,016	0,031	0,096	0,087
	Total	1,420	1,296	2,716	0,096	0,088
84 ppm DMA, pH 11	AlOOH	1,249	0,628	1,877	(0,189)	(0,112)
	SiO ₂	0,069	0,026	0,095	(0,010)	(0,005)
	Fe ₃ O ₄	0,034	0,052	0,086	(0,004)	(0,007)
	Total	0,126	0,092	0,219	(0,204)	(0,124)
1500 ppm TMAH, pH 11	AlOOH	4,245	2,421	6,666	(1,316)	(0,902)
	SiO ₂	0,034	0,003	0,037	(0,011)	(0,001)
	Fe ₃ O ₄	0,005	0,012	0,017	(0,001)	(0,004)
	Total	0,321	0,190	0,511	(1,327)	(0,906)
84 ppm DMA, pH 9	AlOOH	0,360	0,117	0,477	(2,729)	(0,955)
	SiO ₂	0,039	0,036	0,075	(0,293)	(0,292)
	Fe ₃ O ₄	0,033	0,066	0,099	(0,195)	(0,415)
	Total	0,058	0,067	0,125	(3,216)	(1,663)
1500 ppm TMAH, pH 9	AlOOH	0,866	0,397	1,262	(6,013)	(2,688)
	SiO ₂	0,050	0,030	0,080	(0,348)	(0,202)
	Fe ₃ O ₄	0,032	0,020	0,052	(0,172)	(0,107)
	Total	0,095	0,049	0,144	(6,533)	(2,997)

[0049] Los cálculos de relación molar para las soluciones no ajustadas obtenidas en las dos etapas del experimento mostraron que la relación de metales disueltos (Al, Si y Fe) con respecto a la base era de 0,03 a 0,06 en los casos de soluciones de DMA y de 0,09 a 0,10 en el caso de las soluciones de TMAH. Las relaciones molares para las soluciones de pH ajustado también fueron consistentemente más altas por factores de 2-8 para soluciones que contienen TMAH. Como se observó en los ensayos anteriores descritos en el Ejemplo 1, las soluciones de TMAH fueron muy efectivas en la disolución de la boehmita, en particular. Por ejemplo, se observó la disolución acumulada de aproximadamente el 36 % de la boehmita disponible en la solución de TMAH no ajustada, en comparación con aproximadamente el 1,7 % en la solución de DMA no ajustada.

15

Ejemplo 3

[0050] Otra realización ejemplar de la presente invención se evaluó en ensayos de laboratorio utilizando mezclas de 0,06 g de boehmita y 0,06 g de arena de sílice (B+S) o de 0,06 g de boehmita, 0,06 g de arena de sílice y 0,68 g de magnetita (B+S+M). Estas mezclas se calentaron a 80 °C durante 1 día, con volúmenes de 40 ml de una solución de 46 ppm (0,0046 %) de TMAH en agua desionizada, con un pH a temperatura ambiente de 10,8.

[0051] Simultáneamente, se calentaron mezclas similares en condiciones similares, con volúmenes de 40 ml de una solución de 70 ppm (0,007 %) de dimetilamina (DMA) en agua desionizada, con un pH a temperatura ambiente similar de 10,8.

[0052] Al final del día 1, se extrajeron y se analizaron las soluciones para el Al, Si y Fe disueltos. Se continuó con el experimento en los sólidos residuales durante un intervalo adicional de 2 días utilizando volúmenes nuevos de las soluciones originales. Además de la fracción de cada óxido disuelto durante el experimento, también se calcularon las relaciones molares de metales disueltos con respecto a la base (TMAH o DMA) introducida. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Solución	Sólidos	Óxido	Fracción de óxido disuelto, %		Relación molar de metal disuelto / base	
			Día 1	Días 2-3	Día 1	Días 2-3
70 ppm DMA	B+S	AlOOH	0,492	0,633	0,0792	0,102
		SiO ₂	0,045	0,019	0,0072	0,0031
46 ppm TMAH	B+S	AlOOH	0,330	0,555	0,1624	0,2737
		SiO ₂	0,032	0,020	0,0159	0,0100
70 ppm DMA	B+S+M	AlOOH	0,266	0,427	0,0429	0,0687
		SiO ₂	0,002	0,005	0,0006	0,0016
		Fe ₃ O ₄	0,001	0,002	0,0013	0,0033
46 ppm TMAH	B+S+M	AlOOH	0,103	0,376	0,0507	0,1853
		SiO ₂	0,002	0,009	0,0018	0,0090
		Fe ₃ O ₄	0,000	0,003	0,0008	0,0132

[0053] Los resultados mostraron que la boehmita era el componente más soluble. Los cálculos de relación molar para las soluciones obtenidas en las dos etapas del experimento mostraron que la relación de Al disuelto con respecto a la base era de 0,04 a 0,10 en los casos de soluciones de DMA y de 0,05 a 0,27 en el caso de las soluciones de TMAH.

[0054] Debe tenerse en cuenta que el grado de disolución de óxido observado en ensayos similares analizados en el Ejemplo 1 y resumidos en la Tabla 1 (hasta un 15 % de disolución de boehmita por intervalo de ensayo) fue mayor que el grado de disolución de óxido observado en los ensayos descritos en el Ejemplo 3 y resumido en la Tabla 3 (menos del 0,7 % de disolución de boehmita por intervalo de ensayo). Esta observación se atribuye no solo a la mayor concentración de soluciones evaluadas en el Ejemplo 1, sino también a un pH de solución más elevado (relacionado con la mayor concentración de base presente inicialmente), en comparación con el Ejemplo 3. En ambos ejemplos, los cálculos de la relación molar mostraron que el TMAH era más efectivo que la DMA. Sin embargo, el rendimiento superior del TMAH es más marcado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

[0055] Otra realización ejemplar de la presente invención se evaluó en ensayos de laboratorio utilizando mezclas de 0,06 g de boehmita y 0,06 g de arena de sílice (B+S) o de 0,06 g de boehmita, 0,06 g de arena de sílice

y 0,68 g de magnetita (B+S+M). Estas mezclas se calentaron a 80 °C durante 1 día, con volúmenes de 40 ml de una solución combinada de 50,8 g / L (5,08 %) de TMAH y 10 g•L⁻¹ (1 %) de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en agua desionizada.

5 **[0056]** Simultáneamente, se calentaron mezclas similares en condiciones similares, con volúmenes de 40 ml de una solución combinada de 17,8 g•L⁻¹ (1,78 %) de dimetilamina (DMA) y 10 g•L⁻¹ (1 %) de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en agua desionizada.

10 **[0057]** Al final del día 1, se eliminaron las soluciones para el análisis del Al, Si y Fe disueltos. Además de las fracciones de cada óxido disuelto durante el experimento, también se calcularon las relaciones molares de la cantidad de metales disueltos con respecto a la base (TMAH o DMA) introducida. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

15

Solución	Sólidos	Óxido	Fracción de óxido disuelto, %	Relación molar de metal disuelto / base
17,8 g•L ⁻¹ DMA + 10 g•L ⁻¹ EDTA	B+S	AlOOH	15,132	0,024
		SiO ₂	0,013	0,000
		Total	7,573	0,024
50,8 g•L ⁻¹ TMAH + 10 g•L ⁻¹ EDTA	B+S	AlOOH	85,951	0,154
		SiO ₂	0,379	0,001
		Total	43,165	0,155
17,8 g•L ⁻¹ DMA + 10 g•L ⁻¹ EDTA	B+S+M	AlOOH	21,085	0,033
		SiO ₂	0,002	0,000
		Fe ₃ O ₄	1,288	0,002
		Total	2,677	0,035
50,8 g•L ⁻¹ TMAH + 10 g•L ⁻¹ EDTA	B+S+M	AlOOH	84,266	0,151
		SiO ₂	0,089	0,000
		Fe ₃ O ₄	0,097	0,000
		Total	6,409	0,152

20 **[0058]** Los resultados mostraron que la boehmita era el componente más soluble. Los cálculos de la relación molar mostraron que la relación total de metal disuelto (predominantemente Al disuelto) con respecto a la base introducida era de 0,02 a 0,04 en los casos de las soluciones de DMA y de 0,15 a 0,16 en el caso de soluciones de TMAH. Como en los casos de las soluciones de limpieza de baja concentración descritos en los Ejemplos 1 a 3, los cálculos de la relación molar mostraron que el TMAH era más efectivo que la DMA por un factor de 4-7. En general, el rendimiento superior de TMAH es más marcado en las soluciones más concentradas del Ejemplo 4.

Ejemplo 5

25

30 **[0059]** Otra realización ejemplar de la presente invención se evaluó en pruebas de laboratorio usando muestras de arena de sílice (S), muestras de boehmita (B) o mezclas de arena y boehmita (B+S). Estas muestras y mezclas se calentaron a 80 °C durante 1 día, con volúmenes de 40 ml de una solución de TMAH al 2,5 %. Simultáneamente, se calentaron mezclas similares en condiciones similares, con volúmenes de 40 ml de una solución del 10 % de dimetilamina (DMA) en agua desionizada. Al final del día 1, se extrajeron las soluciones para el análisis del Si disuelto. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Sólidos	Concentración de Si disuelto (arena y mezclas de arena) o concentración de Al (boehmita), mg•L ⁻¹	
	DMA al 10 %	TMAH al 2,5 %
0,03 g de arena	40,75	79,56
0,03 g de boehmita	2,45	32,44
0,03 g de arena + 0,03 g de boehmita	4,49	44,12
0,03 g de arena + 0,09 g de boehmita	2,96	46,87

5 [0060] Los resultados mostraron que las concentraciones de Si disuelto eran mayores en un factor de 2-16 en la solución de TMAH al 2,5 % que en la solución de DMA al 10 % a pesar de que la concentración de masa de TMAH fue menor en un factor de 4 y la concentración molar de TMAH fue menor en un factor de 8. La diferencia en la disolución del Si por las dos soluciones fue particularmente grande cuando también estaba presente la boehmita, lo que indica que la boehmita residual suprimía la disolución de Si. El grado en que la disolución de Si fue suprimida por la presencia de boehmita fue significativamente mayor en los ensayos de la solución de DMA que en los ensayos realizados con la solución de TMAH. Por lo tanto, el rendimiento superior de TMAH fue más marcado cuando estaba presente la boehmita.

15 [0061] Se llevaron a cabo también ensayos similares de la solución mencionada en la Tabla 5 con una muestra de 0,03 g de boehmita sola y se demostró que la disolución de Al era un factor 13 veces más alto a pesar del hecho de que la concentración de masa de TMAH era menor por un factor de 4 y la concentración molar de TMAH era menor por un factor de 8.

Ejemplo 6

20

[0062] Se evaluaron otras realizaciones ejemplares de la presente invención en ensayos de laboratorio usando depósitos de PWR SG (denominados "muestras de collar"), que consisten en sólidos extraídos de los depósitos que rodean los tubos en el circuito secundario de un generador de vapor en una planta nuclear de PWR de los EE. UU. Se calentaron específicamente 0,12 g de muestras de collares o mezclas de 0,12 g de collares y 0,68 g de magnetita a 80 °C durante 1 día, con volúmenes de 40 ml de soluciones de TMAH solo al 5 % o TMAH al 5 % + EDTA al 1 % en agua desionizada. Simultáneamente, se calentaron muestras similares en condiciones similares con volúmenes de 40 ml de una solución de DMA sola al 2 % o de TMAH al 2 % + EDTA al 1 % en agua desionizada. Al final del día 1, se extrajeron las soluciones para el análisis del Al, Si y Fe disueltos. Se continuó con el experimento en los sólidos residuales durante un intervalo adicional de 2 días utilizando nuevos volúmenes de las soluciones originales. El porcentaje acumulado de sólidos (como Al, Si o Fe) disueltos durante el efecto combinado de los dos periodos de prueba se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

Solución	Fracción disuelta, %, relativa al peso total de la muestra							
	0,12 g de collares triturados				0,12 g de collares triturados + 0,68 g de magnetita			
	Al	Si	Fe	Total	Al	Si	Fe	Total
DMA al 2 %	5,46	0,31	0,01	5,78	0,97	0,02	0,01	1,00
DMA al 2 % TMAH + EDTA al 1 %	7,95	1,28	2,92	12,15	1,13	0,07	0,37	1,57
TMAH al 5 %	9,34	0,91	0,05	10,30	1,68	0,16	0,00	1,84
TMAH al 5 % + EDTA al 1 %	14,24	2,36	0,00	16,58	2,30	0,31	0,01	2,62

[0063] De acuerdo con los ensayos que utilizan mezclas sintéticas descritas en los Ejemplos 1 a 5, los resultados mostraron que la boehmita era el componente más soluble en los depósitos de plantas reales y que el rendimiento de las soluciones que contienen TMAH fue superior a las soluciones que contenían DMA con respecto a la disolución de las especies de Al y Si. El TMAH y la DMA estuvieron presentes a concentraciones molares comparables en las soluciones evaluadas en el Ejemplo 6 y resumidas en la Tabla 6.

Ejemplo 7

[0064] Otros ejemplos que no son parte de la invención reivindicada, pero representan la técnica relacionada que es útil para comprender la invención se evaluaron en ensayos de laboratorio mediante cupones de acero al carbono C1018 e Inconel 600, que representan materiales de construcción comunes en generadores de vapor. Estos cupones se sometieron a volúmenes de 40 ml de una solución combinada de TMAH al 5 % y de ácido etilendiaminetetraacético (EDTA) al 1 % en agua desionizada a 80 °C durante 1 semana. Simultáneamente, se calentaron cupones similares en condiciones similares, con volúmenes de 40 ml de una solución combinada de mg / L de dimetilamina (DMA) al 2 % y de EDTA al 1 % en agua desionizada. Las dimensiones de los cupones C1018 fueron de 0,9 x 0,85 x 0,28 cm, y las dimensiones de los cupones de Inconel 600 fueron de 1,25 x 1,2 x 0,3 cm. Después de 1 semana, se extrajeron las soluciones para el análisis de Fe, Mn, Ni y Cr disueltos, que son de interés cuando se evalúa la corrosión de los cupones de C1018 e Inconel 600. Las concentraciones disueltas de los cuatro metales se combinaron y se usaron para determinar el índice de disolución de los cupones a lo largo del periodo de 1 semana. Se continuó con el experimento sobre los cupones para un intervalo adicional de 3 semanas utilizando volúmenes nuevos de las soluciones originales, y luego para un intervalo final de 4 semanas, utilizando nuevamente volúmenes de las soluciones originales. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

25

Tabla 7

Cupón	Solución	Índice de disolución, $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$		
		Primera semana	Próximas 3 semanas	Últimas 4 semanas
C1018	DMA al 2 % + EDTA al 1 %	4,204	4,706	1,146
C1018	TMAH al 5 % + EDTA al 1 %	0,860	0,140	0,089
Inconel 600	DMA al 2 % + EDTA al 1 %	0,322	0,090	0,006
Inconel 600	TMAH al 5 % + EDTA al 1 %	0,788	0,333	0,135

[0065] Los resultados mostraron que el grado de corrosión que utilizan estas dos soluciones de limpieza era bastante pequeño, a pesar del hecho de que las pruebas se realizaron en ausencia de inhibidores de corrosión. A 80 °C, el grado de corrosión del acero al carbono C1018 fue menor en las soluciones a base de TMAH que en las soluciones a base de DMA, aunque los índices de corrosión en ambas soluciones eran sustancialmente insignificantes, aproximadamente de 5 a 7 veces menos que los índices de corrosión máximos que podrían esperarse durante la aplicación de las operaciones de limpieza química del generador de vapor concentrado convencionales (Fellers II). Como referencia, los márgenes de corrosión de durabilidad para los componentes internos del generador de vapor de acero al carbono se sitúan típicamente en el rango de 700 a 3000 μm .

Ejemplo 8

[0066] Otros ejemplos que no son parte de la invención reivindicada, pero representan la técnica relacionada útiles para comprender la invención se evaluaron en ensayos de laboratorio utilizando dos cupones de acero al carbono C1018. Estos cupones se sometieron a volúmenes de 40 ml de una solución combinada de TMAH al 5 % y de ácido etilendiaminetetraacético (EDTA) al 1 % en agua desionizada a 80 °C durante 1 semana. Simultáneamente, se calentaron seis mezclas similares en condiciones similares, con volúmenes de 40 ml de una solución combinada de mg / L de dimetilamina (DMA) al 2 % y 1 % en peso de EDTA en agua desionizada. Las dimensiones de los

cupones C1018 fueron de 0,9 x 0,85 x 0,28 cm. Después de 1 semana, se extrajeron las soluciones para el análisis de Fe y Mn disueltos. Las concentraciones disueltas de los dos metales se combinaron y se usaron para determinar el índice de disolución de los cupones a lo largo del periodo de 1 semana. Se continuó el experimento durante un intervalo adicional de 3 semanas utilizando nuevos volúmenes de las soluciones originales. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

Cupón de acero al carbono C1018	Solución	Índice de disolución, $\mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$	
		Primera semana	Próximas 3 semanas
#1	DMA al 2 % + EDTA al 1 %	1,071	1,010
#2	DMA al 2 % + EDTA al 1 %	0,973	0,992
#3	DMA al 2 % + EDTA al 1 %	1,015	0,979
#4	DMA al 2 % + EDTA al 1 %	0,877	0,949
#5	DMA al 2 % + EDTA al 1 %	0,922	0,978
#6	DMA al 2 % + EDTA al 1 %	1,091	1,100
#7	TMAH al 5 % + EDTA al 1 %	0,258	0,0331
#8	TMAH al 5 % + EDTA al 1 %	0,322	0,0525

10 **[0067]** Los resultados de la primera semana de ensayos mostraron un buen consenso entre las seis muestras analizadas en las soluciones de DMA, con disolución equivalente a un índice de corrosión de $0,992 \pm 0,084 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$. Durante el segundo periodo de ensayo, los índices de disolución de las seis muestras expuestas a soluciones de DMA mostraron un buen consenso, con una disolución equivalente a un índice de corrosión de $1,001 \pm 0,052 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$. La Tabla 8 también mostró que los índices de disolución observados en la solución de TMAH, $0,290 \pm 0,045 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ durante la primera semana y $0,043 \pm 0,018 \mu\text{m}\cdot\text{año}^{-1}$ durante las siguientes tres semanas, fueron mucho más bajos que los índices de disolución correspondientes observados en la solución de DMA, lo que es consistente con los resultados anteriores descritos en el Ejemplo 7 y resumidos en la Tabla 7. Además, se observó una disminución considerable en el índice de disolución durante el segundo intervalo de ensayo en los casos de las muestras expuestas a las soluciones de TMAH, pero no de aquellas expuestas a las soluciones de DMA, lo que indica que el rendimiento superior de corrosión de TMAH fue más marcado con exposiciones más largas. Como se ha señalado anteriormente, el grado de corrosión observado en los ensayos con soluciones tanto a base de DMA como a base de TMAH fue bastante bajo, a pesar del hecho de que las pruebas se realizaron en ausencia de inhibidores de la corrosión.

25 Ejemplo 9

[0068] Para determinar el efecto de la posible degradación térmica de TMAH sobre su corrosividad hacia el acero, los cupones de acero al carbono C1018 se probaron en tres soluciones del 5 % en peso de TMAH + 1 % en peso de EDTA. Las pruebas no son parte de la invención reivindicada, pero representan la técnica relacionada útil para comprender la invención. Una de estas soluciones no se expuso previamente a temperaturas elevadas. La segunda solución se expuso a una temperatura de $130 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante dos días antes de ser utilizada en la prueba. Durante el periodo de precalentamiento, la bomba Parr de 20 ml en la que se calentó la solución estaba casi llena, dejando muy poco espacio de vapor por encima de la solución. La tercera solución se precalentó de manera similar a $130 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante dos días, pero la bomba Parr solo estaba medio llena, conteniendo 10 ml de solución y 10 ml de aire. Las tres soluciones de TMAH fueron utilizadas posteriormente en los ensayos de cupones de acero al carbono C1018 en 40 ml de solución de ensayo durante 1 semana. Las dimensiones de los cupones de C1018 fueron de 0,9 x 0,85 x 0,28 cm.

[0069] Después de 1 semana, se extrajeron las soluciones para el análisis de Fe y Mn disueltos. Las concentraciones disueltas de los dos metales se combinaron y se usaron para determinar el índice de disolución de los cupones a lo largo del periodo de 1 semana. Los resultados del ensayo con las tres soluciones de TMAH se muestran en la Tabla 9.

5

Tabla 9

Solución	Concentración disuelta, mg•L ⁻¹	Espesor disuelto, µm	Índice de disolución, µm•año ⁻¹
TMAH al 5 % + EDTA al 1 %, no precalentados	0,258	0,00166	0,0868
TMAH al 5 % + EDTA al 1 %, precalentados a 130 °C, sin espacio de vapor	1,166	0,00590	0,3079
TMAH al 5 % + EDTA al 1 %, precalentados a 130 °C, cubierta de aire	0,223	0,00113	0,0589

[0070] Los resultados en la Tabla 9 mostraron que el precalentamiento de la solución de TMAH a temperaturas elevadas en presencia de un volumen considerable de aire tuvo poco efecto en la corrosividad de la solución de TMAH con respecto al acero C1018 a 80 °C. Por otro lado, el precalentamiento en presencia de una cantidad muy pequeña de aire causó un aumento de la corrosividad, posiblemente debido a la formación de diferentes productos de descomposición térmica con relación a los formados en condiciones aireadas. El precalentamiento en ausencia de aire también pareció causar un ligero aumento en el pH de la solución, desde aproximadamente 13,0 a aproximadamente 13,4. Los índices de corrosión del acero al carbono observados y resumidos en la Tabla 9 son muy bajos a pesar del hecho de que se utilizaron soluciones con concentraciones relativamente altas de TMAH + EDTA en ausencia de inhibidores de corrosión.

Ejemplo 10

20

[0071] Otros ejemplos que no son parte de la invención reivindicada, pero representan la técnica relacionada útil para comprender la invención fueron evaluados en ensayos de laboratorio mediante cupones de acero al carbono C1018 e Inconel 600. Específicamente, un cupón de acero al carbono C1018 original, un cupón de acero al carbono C1018 preoxidado, una sección de tubo Inconel 600 original y una sección de tubo Inconel 600 preoxidada se caracterizaron por medio de microscopía óptica y microscopía de barrido electrónico (SEM) y luego se calentaron durante 48 horas a 80 °C con volúmenes de 40 ml de una solución de 1,5 g / L (0,15 %) de TMAH en agua desionizada o una solución de 0,6 g / L (0,06 %) de dimetilamina (DMA) en agua desionizada. Se probó una tercera sección de tubo de Inconel 600 preoxidado en las mismas condiciones en una solución de TMAH al 5 % + EDTA al 1 % en agua desionizada.

30

[0072] Al final de las pruebas, las muestras se enjuagaron con agua, se secaron y se caracterizaron nuevamente por medio de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las soluciones gastadas se analizaron mediante ICP-AES para determinar las concentraciones de Fe, Mn, Ni y Cr disueltos. Estas concentraciones combinadas se utilizaron para calcular la pérdida de espesor equivalente y el índice de corrosión en función de las concentraciones de metales disueltos. Los resultados del análisis químico de las soluciones gastadas se muestran en la Tabla 10.

35

Tabla 10

Material	Solución	Pérdida de espesor, µm		Índice de corrosión, µm•año ⁻¹	
		Basado en cambio de peso	Basado en análisis de solución	Basado en cambio de peso	Basado en análisis de solución
Acero al carbono original	0,6 g•L ⁻¹ DMA	-0,0190	0,0082	-3,5	1,5

Acero al carbono oxidado	0,6 g•L ⁻¹ DMA	0,0288	0,0115	5,3	2,1
Inconel 600 original	0,6 g•L ⁻¹ DMA	0,0402	0,0043	7,3	0,8
Inconel 600 oxidado	0,6 g•L ⁻¹ DMA	0,0489	0,0078	8,9	1,4
Acero al carbono original	1,5 g•L ⁻¹ TMAH	0,0190	0,0068	3,5	1,2
Acero al carbono oxidado	1,5 g•L ⁻¹ TMAH	0,2297	0,0103	41,9	1,9
Inconel 600 original	1,5 g•L ⁻¹ TMAH	0,0334	0,0062	6,1	1,1
Inconel 600 oxidado	1,5 g•L ⁻¹ TMAH	0,0821	0,0209	15,0	3,8
Inconel 600 oxidado	50 g•L ⁻¹ TMAH+ 10 g•L ⁻¹ EDTA	0,1369	0,0825	25,0	15,1

[0073] Estos resultados mostraron que el grado de corrosión general durante el tratamiento en todos los casos fue insignificante. El grado de corrosión en soluciones de TMAH diluidas fue similar al grado de corrosión en soluciones de DMA diluidas, y solo se observó que era mayor en el caso de muestras de Inconel 600 preoxidadas. Las mediciones del grado de corrosión en una solución con una concentración mucho mayor de TMAH se llevaron a cabo solo en el caso del Inconel 600 preoxidado. El grado de disolución en esta solución fue mayor que el grado de disolución correspondiente en las soluciones diluidas, pero siguió siendo inferior a 0,1 µm de corrosión durante el periodo de prueba de 48 horas.

10

[0074] Las pérdidas de espesor equivalentes se calcularon suponiendo una penetración uniforme en las superficies metálicas expuestas de muestras originales, con una densidad de 7,87 g•cm⁻³ en el caso de acero al carbono y 8,47 g•cm⁻³ en el caso del Inconel 600, y suponiendo una penetración uniforme en las superficies de óxido expuestas de muestras preoxidadas, con una densidad de 5,17 g•cm⁻³ (magnetita) en el caso del acero al carbono y 5,21 g•cm⁻³ (Cr₂O₃) en el caso del Inconel 600.

15

[0075] Además del análisis de la solución, el cambio en el peso de la muestra también se midió y se utilizó para calcular la pérdida de espesor. Sin embargo, los resultados basados en la pérdida de peso solo pueden considerarse semicuantitativos porque las pérdidas de peso medidas fueron ≤ 1 mg. Los resultados semicuantitativos basados en la pérdida de peso fueron generalmente del mismo orden de magnitud que los que se basan en el análisis químico, pero este último puede considerarse más preciso y confiable.

20

[0076] Las observaciones microscópicas no mostraron cambios en la apariencia de las muestras con superficies descubiertas (originales) o preoxidadas como consecuencia de la exposición.

25

Ejemplo 11

[0077] Los resultados de los Ejemplos 1 a 6 mostraron que, en mediciones del grado de disolución de los

constituyentes de depósito (arena + boehmita o arena + boehmita + magnetita) en las soluciones de limpieza, las soluciones de TMAH fueron más efectivas que las soluciones de DMA, especialmente con respecto a la disolución de la boehmita. La efectividad del TMAH se atribuyó al hecho de que el TMAH es una base sólida y, por lo tanto, sus soluciones son más básicas que las de la DMA. Para verificar este supuesto, las soluciones de TMAH se compararon con las del hidróxido de colina de base similarmente fuerte (CholOH). Se expusieron mezclas de 0,06 g de arena + 0,06 g de boehmita o 0,06 g de arena + 0,06 g de boehmita + 0,68 g de magnetita a volúmenes de 40 ml de varias soluciones de TMAH o CholOH durante 48 horas a una temperatura de 80 °C. Se realizó cada experimento por duplicado. Se analizaron las soluciones de prueba gastadas para determinar las concentraciones de Si, Al y Fe disueltos y se calculó el porcentaje de cada uno de los óxidos correspondientes en las soluciones de prueba. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11

Solución	Sólido	% de disolución			
		SiO ₂	AlOOH	Fe ₃ O ₄	Óxidos combinados
TMAH al 0,15 %	arena + boehmita	0,084	52,13	n.a.	26,11
CholOH al 0,2 %	arena + boehmita	0,080	52,25	n.a.	26,16
TMAH al 5 % + EDTA al 1 %	arena + boehmita	n.d.	86,01	n.a.	43,01
CholOH al 5 % + EDTA al 1 %	arena + boehmita	n.d.	88,47	n.a.	44,24
TMAH al 0,15 %	arena + boehmita + magnetita	0,065	52,10	0,043	3,95
CholOH al 0,2 %	arena + boehmita + magnetita	0,079	43,81	0,026	3,31
TMAH al 5 % + EDTA al 1 %	arena + boehmita + magnetita	n.d.	82,49	0,032	6,21
CholOH al 5 % + EDTA al 1 %	arena + boehmita + magnetita	n.d.	84,65	0,017	6,36
n.d. = no determinado (debido a la contaminación)					
n.a. = no aplicable (magnetita no introducida)					

15 **[0078]** Los resultados en la Tabla 11 mostraron que el TMAH y el CholOH presentan una eficacia comparable en la disolución de los constituyentes del depósito considerado, lo que indica que la efectividad del TMAH como agente de limpieza para los depósitos del generador de vapor es una consecuencia de su alta constante de disociación de base, más que un reflejo de su estructura química específica. Por lo tanto, otros hidróxidos de amonio cuaternario identificados e implícitos anteriormente son igualmente relevantes para la presente invención descrita en el presente documento y las realizaciones ejemplares que incluyen el TMAH y el CholOH no deben interpretarse como limitantes del alcance o aplicabilidad de la invención preventiva. De acuerdo con los ejemplos anteriores, los resultados resumidos en la Tabla 11 confirmaron que la boehmita era significativamente más soluble que la sílice o la magnetita en las soluciones evaluadas. El grado de disolución de la boehmita aumentó en un factor de aproximadamente 1,7 cuando la concentración de la base (TMAH o CholOH) se elevó del 0,15 al 0,2 % en peso al 25 % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para acondicionar y eliminar depósitos, que incluye mezclas de compuestos inorgánicos que comprenden, de manera secuencial, las etapas de:
- 5
- a) poner fuera de servicio un sistema de intercambio de calor de una central nuclear, incluyendo el sistema de intercambio de calor un generador de vapor que tiene cal en el mismo que comprende depósitos de óxidos anhidros y/o hidratados y/o hidróxidos de aluminio y/o silicio;
 - b) introducir en el generador de vapor una solución de limpieza acuosa que comprende una concentración de tratamiento de un hidróxido de amonio cuaternario, en el que un pH a temperatura ambiente de la solución de limpieza acuosa es al menos 7;
 - c) disolver los depósitos de óxidos anhidros y/o hidratados y/o hidróxidos de aluminio y/o silicio a través de una reacción química entre el hidróxido de amonio cuaternario y los depósitos poniendo en contacto los depósitos con la solución de limpieza acuosa durante un periodo de tratamiento;
 - 10 d) mantener la solución de limpieza acuosa dentro de un rango de temperatura de tratamiento durante el periodo de tratamiento;
 - e) eliminar los depósitos disueltos y sustancialmente toda la solución de limpieza acuosa del generador de vapor después del periodo de tratamiento; y
 - f) restablecer el sistema de intercambio de calor a su estado de funcionamiento.
- 20
2. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según la reivindicación 1, en el que el pH a temperatura ambiente de la solución de limpieza acuosa es al menos 9.
3. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según cualquiera de las
- 25 reivindicaciones 1 y 2, en el que:
- la solución de limpieza acuosa comprende además un componente seleccionado del grupo que consiste en quelantes, complejantes, ácidos orgánicos y mezclas de los mismos.
- 30 4. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que:
- la solución de limpieza acuosa comprende además un componente adicional seleccionado del grupo que consiste en reductores, oxidantes, agentes de control de pH o estabilizantes, inhibidores de la corrosión, surfactantes no iónicos
- 35 y mezclas de los mismos.
5. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que:
- 40 el hidróxido de amonio cuaternario se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos de amonio de tetraalquilamonio, hidróxido de colina y mezclas de los mismos.
6. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que:
- 45 la solución de limpieza acuosa comprende además un quelante seleccionado del grupo que consiste en EDTA, HEDTA, EDTA sustituido por lauril, ácidos orgánicos y mezclas de los mismos.
7. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según cualquiera de las
- 50 reivindicaciones 1 a 6, en el que;
- la concentración de tratamiento del hidróxido de amonio cuaternario en la solución de limpieza acuosa está entre el 0,0001 % y el 15 % en peso; y
- la temperatura de tratamiento es inferior a 135 °C.
- 55
8. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende:
- agitar la solución de limpieza acuosa durante al menos una parte del periodo de tratamiento en el que se logra la

agitación mediante un procedimiento seleccionado del grupo que consiste en una mezcla inducida por flujo, dispersión de gas inerte, pulsos presurizados y combinaciones de los mismos.

9. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según cualquiera de las 5 reivindicaciones 1 a 8, que comprende, además:

estimar una carga total de depósito de los depósitos de óxidos anhidros y/o hidratados y/o hidróxidos de aluminio y/o silicio;

10 ajustar la cantidad de hidróxido de amonio cuaternario en la solución de limpieza acuosa para lograr una relación molar objetivo relativa a la carga total de depósito.

10. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según la reivindicación 9, en el que:

la relación molar objetivo es al menos 1:1.

15

11. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la etapa de introducción de la solución de limpieza acuosa que comprende una concentración de tratamiento de un hidróxido de amonio cuaternario comprende:

20 i) eliminar al menos una porción de un líquido de transferencia de calor de un sistema de intercambio de calor; y
ii) combinar una solución acuosa que comprende un hidróxido de amonio cuaternario con una porción residual del líquido de transferencia de calor para formar la solución de limpieza acuosa dentro del sistema de intercambio de calor.

25 12. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según la reivindicación 11, que comprende, además:

introducir el líquido de transferencia de calor de reemplazo antes de restablecer el sistema de intercambio de calor a su estado de funcionamiento.

30

13. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende además las etapas de:

35 d1) formar una segunda solución de limpieza acuosa que comprende una segunda concentración de tratamiento de un hidróxido de amonio cuaternario;

d2) poner en contacto los depósitos acondicionados con la segunda solución de limpieza acuosa durante un segundo periodo de tratamiento;

d3) mantener la segunda solución de limpieza acuosa dentro de un segundo rango de temperatura de tratamiento durante un segundo periodo de tratamiento; y

40 d4) eliminar sustancialmente toda la segunda solución de limpieza acuosa después del segundo periodo de tratamiento.

14. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según la reivindicación 13, que comprende, además:

45

eliminar sustancialmente toda la primera solución de limpieza acuosa después de un primer periodo de tratamiento antes de formar la segunda solución de limpieza acuosa.

50 15. El procedimiento de acondicionamiento y eliminación de depósitos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende, además:

estimar una cantidad combinada de los depósitos de óxidos anhidros y/o hidratados y/o hidróxidos de aluminio y/o silicio en el generador de vapor,

55 en el que dicha introducción en el generador de vapor de la solución acuosa comprende la introducción de una cantidad molar del hidróxido de amonio cuaternario que está entre 2 y 20 veces la cantidad combinada estimada de los depósitos.