



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 812**

51 Int. Cl.:
G21F 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03747911 .0**

86 Fecha de presentación : **19.08.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1532638**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.05.2005**

54 Título: **Procedimiento para la limpieza del generador de vapor de un reactor de agua a presión.**

30 Prioridad: **23.08.2002 DE 102 38 730**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

73 Titular/es: **AREVA NP GmbH**
Paul-Gossen-Strasse 100
91052 Erlangen, DE

72 Inventor/es: **Bitter, Konrad;**
Hollwedel, Ursula y
Schuss, Silvia

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 301 812 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).

ES 2 301 812 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la limpieza del generador de vapor de un reactor de agua a presión.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la limpieza del generador a vapor de un reactor de agua a presión, según la parte introductoria de la reivindicación 1. Un procedimiento de este tipo es conocido por la patente US-A-5 164 015. Un generador de vapor de un reactor de agua a presión comprende, habitualmente, un contenedor en cuya parte inferior se encuentran una serie de tubos de intercambio calorífico por los que circula un primer medio de refrigeración, que tienen por ejemplo, forma de U. En la zona superior del recipiente se encuentran otros elementos constructivos tales como separadores de vapor y secadores de vapor. Si bien los tubos de intercambio calorífico están realizados en aleaciones resistentes a la corrosión, los recipientes para fijación de las estructuras auxiliares para los tubos de intercambio calorífico y las piezas por las que circula el medio de refrigeración secundario del circuito secundario están realizados parcialmente de materiales que tiene una menor resistencia a la corrosión, por ejemplo, los llamados aceros al carbono. Las piezas indicadas sufren, por lo tanto, corrosión a las temperaturas de trabajo predominantes. Durante el funcionamiento, los productos de la corrosión que se generan en el circuito secundario, principalmente magnetita, acceden al generador de vapor donde se depositan sobre el piso del recipiente y en los intersticios entre tubos en forma de recubrimiento que va creciendo sobre la superficie de los tubos de intercambio calorífico. Para garantizar la integridad y funcionalidad de generadores de vapor, en especial una transferencia de calor sin inconvenientes, se llevan a cabo, en caso de que sea necesario, dentro del ámbito de las revisiones anuales, trabajos de limpieza para eliminar de forma química los residuos y revestimientos que se forman por el efecto del depósito sobre los tubos de intercambio calorífico.

Para este objetivo el generador de vapor se llena por etapas con un líquido de limpieza hasta el punto de que los tubos de intercambio calorífico quedan sumergidos de manera completa. Una solución de limpieza habitual, conocida por la patente US 4,632,705 comprende un ácido formador de complejo con ácido etilendiamintetracético (EDTA) en un medio de reducción, por ejemplo, hidracina y amoníaco como medio de alcalinización. Las condiciones alcalinas son necesarias para mantener lo más reducida posible la eliminación de material en las piezas del circuito secundario realizadas en aceros al carbono o aceros de baja aleación. Además, se añade un inhibidor de corrosión con el mismo objetivo indicado. En un procedimiento conocido por el documento publicado 198 57 342, que funciona igualmente con hidracina como medio de reducción, se utiliza como medio de alcalinización morfolina (tetrahidro-1,4-oxacina). La morfolina es sustancialmente menos volátil que el amoníaco, de manera que pasa a fase vapor solamente una proporción sustancialmente más reducida. En procedimientos de limpieza del tipo indicado se procede habitualmente, de forma tal, que con determinados intervalos de tiempo se realiza mediante válvulas dispuestas detrás del generador de vapor una brusca descarga de presión del sistema de vapor recién generado que conduce a una fuerte agitación y elevada turbulencia del líquido de limpieza. De esta manera, la solución de limpieza se mezcla de modo que el formador de complejo puede liberar la magnetita después de la reducción. Dado que la proporción de morfolina en fase vapor es sustancialmente más reducida que la del amoníaco, en la reducción de presión llega a la atmósfera una parte sustancialmente más reducida del medio de alcalinización que es peligroso para el medio ambiente, en comparación con el procedimiento que funciona con amoníaco. Para el procedimiento de limpieza la pérdida menor de medio de alcalinización tiene la ventaja esencial de que el valor del pH permanece casi constante hasta el final de la limpieza. Por esta razón, se reduce la eliminación de metal con respecto al procedimiento que utiliza amoníaco en el que a causa de la eliminación del amoníaco el valor del pH se reduce hacia el final del periodo de limpieza a valores próximos a la neutralidad.

45 Es objetivo de la presente invención dar a conocer un procedimiento de limpieza del generador de vapor de un reactor de agua a presión con el que se hace posible una limpieza efectiva con menor eliminación de metal base, sin añadidura de un inhibidor de corrosión.

Este objetivo se consigue según la reivindicación 1. Se ha mostrado de manera sorprendente que con la utilización de una solución de limpieza en la que la concentración molar de morfolina es, como mínimo, tan grande como la concentración molar de EDTA es posible conseguir una limpieza más suave con respecto al procedimiento de amoníaco, es decir, un menor ataque al metal base.

Las concentraciones absolutas de los componentes indicados en la solución de limpieza dependen, naturalmente de las cantidades de los depósitos a eliminar, de manera que aquellas se encontrarán en ciertos casos con concentraciones relativamente elevadas. No obstante, el efecto de mayor suavidad es sensible cuando la morfolina se encuentra en comparación con EDTA con una concentración molar igual o superior.

La proporción molar de morfolina con respecto a EDTA se encuentra, preferentemente, entre 1:1 y 6:1. Se consiguen efectos óptimos cuando ésta asciende a 4:1. La proporción molar indicada se refiere a una proporción de masas de 1'2. De acuerdo con la presente invención, la proporción molar de hidracina con respecto a EDTA alcanza valores que se encuentran entre 1:6 y 1:1. Es preferente una proporción molar de 1:3 lo que corresponde a una proporción molar de 0,04. A parte de la especialmente preferente hidracina también se puede utilizar formaldehído como medio de reducción.

65

ES 2 301 812 T3

Ejemplo de realización

Una solución de limpieza apropiada para la limpieza de un generador de vapor contiene 60 g/l EDTA (= 0,205 Mol/l), 71,5 g/l Morfolina (= 0,821 Mol/l) y 2,2 g/l Hidracina (= 0,068 Mol/l). Una solución de este tipo presenta un valor de pH de 9 aproximadamente. La proporción molar de morfolina con respecto a EDTA es también 4:1 y la de la hidracina con respecto a EDTA es de 1:3.

Una variante preferente del procedimiento prevé que la limpieza tenga lugar en el funcionamiento con reducción de potencia del reactor. En el momento en el que el generador de vapor alcanza una temperatura de 160 grados aproximadamente, los componentes de la solución se dosifican de forma concentrada en cantidades tales que después de la adición de agua se ajustan las concentraciones antes indicadas. En el generador de vapor existe con dependencia de la temperatura de limpieza una presión de 6 a 10 bar. Mediante las descargas de presión repentinas distribuidas a lo largo de todo el periodo de limpieza la solución de limpieza se lleva a ebullición, por lo que los productos químicos no consumidos establecen contacto con los depósitos. Por debajo de unos 140 grados C no se puede llevar a cabo la limpieza de una manera efectiva.

Para investigar la eficacia de la solución de limpieza que funciona con morfolina en comparación con amoníaco en la utilización del mismo procedimiento se llevaron a cabo las pruebas que se describen de manera más detallada a continuación:

En un autoclave de laboratorio de acero inoxidable se trataron 11,5 g de un poso de magnetita procedente de generador de vapor de una instalación de agua a presión con un contenido de hierro de 72,5% en peso con 1 litro aproximadamente de la solución de limpieza antes mencionada durante 8 h a una temperatura de 160 grados, de manera que se llevaron a cabo varias descargas de presión repentinas para conseguir una mezcla íntima. Las cantidades de agua eliminadas en el periodo de vaporización y las cantidades eliminadas del autoclave para la toma de muestras de la solución de limpieza fueron objeto de reposición. Con un dispositivo de suspensión dispuesto en el autoclave con recubrimiento de teflón, se colocaron placas de acero al carbono por debajo del nivel del líquido.

Con estas condiciones básicas se llevaron a cabo dos investigaciones de manera que en un caso se trabajó con amoníaco/EDTA y en el otro con morfolina/EDTA y se dosificó el medio de alcalinización de manera correspondiente para ajustar un valor de pH 9. Mediante la reposición de la cantidad de líquido de lavado retirada este valor continuó casi constante hasta el final de la limpieza, de manera que redujo el efecto antes descrito de aumento de ataque al metal base a causa de la reducción del valor del pH. Al final de la investigación se determinó la parte de hierro disuelta de las chapas y de los posos. En ambos casos se determinó una proporción de los posos disueltos con respecto a los posos iniciales de 95%. Con respecto a la disolución de los posos de magnetita ambas soluciones de limpieza mostraron una eficacia similar. No obstante, durante la investigación con amoníaco la parte de hierro disuelta de las chapas de acero al carbono ascendió a 20% siendo la proporción en el caso de la investigación con morfolina solamente 15%. Por lo tanto, en la solución de limpieza con morfolina era más reducida la influencia corrosiva del acero al carbono. En la limpieza con amoníaco se produjo una eliminación por medio de material de 27 μm , lo cual corresponde a una tasa promedio de eliminación de 34 $\text{g/l}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2$. En la investigación con morfolina se observó una eliminación de material promedio de 21 μm o bien una tasa de eliminación promedio de 20 $\text{g/l}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2$. Puesto que en ambos casos el valor de pH permaneció casi constante, el resultado peor de la investigación con amoníaco no se puede atribuir a una reducción del valor de pH. En este caso, se manifiesta en mayor medida un efecto atribuible a la combinación de EDTA/morfolina.

Los análisis termoanalíticos diferenciales llevados a cabo por la solicitante de amoníaco/EDTA y morfolina/EDTA demuestran una estabilidad térmica más elevada del sistema morfolina/EDTA, siempre que se conserven las proporciones molares indicadas. La EDTA se descompone de manera conocida a temperaturas elevadas por lo que se generan productos de descomposición corrosivos, por ejemplo ácido iminodiacético. Hasta el momento este problema habría sido tratado con un tiempo de limpieza más reducido o con temperaturas de limpieza más bajas. Los inconvenientes que se producen por ello son evidentes. Por el contrario, en el procedimiento que se da a conocer se pueden utilizar periodos de tiempo mayores. Además, a causa de la mayor estabilidad térmica de morfolina/EDTA debe ser posible una limpieza a temperaturas incluso mayores de 180 grados C.

ES 2 301 812 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la limpieza del generador de vapor de un reactor de agua a presión en el que se trata dicho generador en el lado secundario a presión superatmosférica y a temperatura elevada con una solución acuosa de limpieza que comprende EDTA, un agente reductor y morfolina como agente alcalinizante, **caracterizado** por la utilización de una solución de limpieza en la que la concentración molar de morfolina es, como mínimo, igual que la concentración molar de EDTA y en el que se utilizan hidracina y/o formaldehído como agente reductor con una proporción de hidracina y/o formaldehído con respecto a EDTA de 1:6 a 1:1.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por la utilización de una solución de limpieza en la que la morfolina y EDTA se encuentran presentes en una proporción molar de 1:1 a 6:1.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** por una proporción molar de morfolina a EDTA de 4:1.
- 20 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1,2 ó 3, **caracterizado** porque se utiliza hidracina como agente reductor.
- 25 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque se utiliza formaldehído como medio de reducción.
- 30 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por una proporción molar de hidracina y/o formaldehído a EDTA de 1:3.
- 35 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque se mantiene una temperatura de 140 grados C a 200 grados C durante la limpieza.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65