

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 060**

51 Int. Cl.:

C23F 11/18 (2006.01)

G21C 17/022 (2006.01)

G21C 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2015** **PCT/US2015/042603**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2016** **WO16018985**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2015** **E 15828246 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2024** **EP 3175461**

54 Título: **Procedimiento químico para la pasivación de materiales de sistema primario durante ensayos funcionales en caliente de centrales de energía nuclear**

30 Prioridad:

30.07.2014 US 201462030850 P

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

28.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DEVITO, RACHEL L.;
MAZZOCCOLI, JASON P.;
SILVA, EDWARD J.;
BUCKLEY, DEBORAH J.;
JACKO, RICHARD J. y
BYERS, WILLIAM A.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 984 060 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 químico para la pasivación de materiales de sistema primario durante ensayos funcionales en caliente de centrales de energía nuclear

Antecedentes

Campo

La presente invención se refiere de manera general a ensayos funcionales en caliente de centrales de energía nuclear y, más particularmente, al desarrollo de películas de óxido protectoras sobre materiales del sistema primario durante los ensayos funcionales en caliente.

Técnica relacionada

Las centrales de energía nuclear generalmente incluyen un sistema primario, que incluye un vaso del reactor, generadores de vapor, bombas de refrigerante del reactor, presurizador y tubos conectores. Un bucle refrigerante de reactor incluye una bomba de refrigerante de reactor, un generador de vapor y tubos que conectan dichos componentes al vaso del reactor. Las centrales nucleares pueden presentar dos, tres o cuatro bucles de refrigerante de reactor. El combustible nuclear está contenido en el núcleo del reactor, que está alojado en el vaso del reactor. Una función del sistema primario es transferir calor desde el combustible nuclear al generador de vapor.

Con el fin de que el sistema primario realice su función, el agua refrigerante circula por el sistema primario. Los materiales y superficies del sistema que entran en contacto con el agua refrigerante experimentarán corrosión general. El desarrollo de películas de óxido pasivas, p. ej., protectoras, sobre las superficies laterales primarias, p. ej., superficies metálicas, es importante para controlar la corrosión de los materiales y componentes, y para controlar la liberación de productos de corrosión durante el funcionamiento de generación de energía. A medida que se corroe el material, se genera óxido metálico. Una parte del óxido metálico forma una capa adherente sobre las superficies laterales primarias y el resto del óxido metálico es liberado dentro del agua de refrigeración. A medida que se desarrolla la capa de óxido adherente, se vuelve crecientemente pasiva, p. ej., protectora, y ralentiza la reacción de corrosión con las superficies metálicas, y eventualmente se reduce la reacción de corrosión hasta un valor de estado estable reducido.

El sistema primario en los reactores de agua presurizada (PWR, por sus siglas en inglés) es el sistema de refrigeración del reactor (RCS, por sus siglas en inglés). En los PWR, ocurre corrosión y se forman depósitos cuando los materiales estructurales en el RCS se exponen al refrigerante del reactor a alta temperatura durante el funcionamiento de la central. Dichos productos de corrosión posteriormente son liberados dentro del refrigerante del reactor y pueden depositarse sobre el combustible en el núcleo del reactor. Históricamente se han dedicado esfuerzos significativos en la selección de materiales resistentes a la corrosión, así como para el desarrollo de aditivos de control químico y prácticas operativas de la central para minimizar la formación de corrosión y la deposición. Durante el funcionamiento normal de la central, se utiliza el control químico para desarrollar películas pasivas sobre materiales y superficies del sistema primario para controlar la velocidad de corrosión y la velocidad de liberación de la corrosión durante el funcionamiento de generación de energía, con el fin de minimizar la deposición de productos de corrosión sobre el núcleo en forma de «CRUD» (siglas en inglés de «depósito no identificado relacionado con la corrosión») y posterior activación. Lo anterior resulta necesario para minimizar el riesgo de problemas de rendimiento del combustible relacionados con CRUD y los niveles de radiación en la central.

Las centrales nucleares nuevas que se someten a ensayos funcionales en caliente (HFT, por sus siglas en inglés) previamente a la carga de combustible en el núcleo de la central (prenúcleo) para demostrar la operabilidad de la planta. Durante los HFT prenúcleo, se desarrolla una capa inicial (iniciadora) de óxido sobre superficies en el sistema primario, p. ej., RCS, tras la exposición inicial a agua refrigerante a alta temperatura. Tras las HFT prenúcleo, durante el posterior funcionamiento comercial de la central nuclear, dicha capa de óxido iniciadora impacta en el conjunto de productos de corrosión disponibles para el depósito sobre el núcleo y, de esta manera, impacta en los riesgos de CRUD en el combustible y los niveles de radiación en la central. De esta manera, se cree que la capa de óxido iniciadora afecta a la resistencia a la corrosión durante la vida de la central nuclear.

Los PWR que arrancaron en las décadas de los 1970 y 1980 habían llevado a cabo los HFT utilizando solo hidróxido de litio para el control químico del sistema primario, con el fin de mantener un pH alcalino. Desde esos tiempos, las centrales han llevado a cabo HFT utilizando también hidrógeno disuelto, para desarrollar óxidos más protectores sobre las superficies del RCS. Además, por lo menos una central ha utilizado ácido bórico y peróxido de hidrógeno durante los HFT para simular las condiciones químicas durante una parada de recarga de combustible, que resulta en la disolución de productos de corrosión, de manera que puedan eliminarse fácilmente del sistema mediante intercambio iónico.

En el funcionamiento comercial de las centrales nucleares, la experiencia ha demostrado que pueden conseguirse beneficios de la inyección de zinc. Por ejemplo, se ha encontrado que a medida que se incorpora zinc en las películas

de corrosión existentes sobre las superficies del sistema primario, p. ej., las superficies del RCS, los óxidos se vuelven más estables y protectores, inhibiendo la corrosión tanto general como localizada. La amplia mayoría de PWR que llevan a cabo la inyección de zinc son centrales maduras que iniciaron este procedimiento después de un periodo significativo de funcionamiento, p. ej., 15 a 20 años, con química normal del agua primaria. El zinc solo se inyecta a temperaturas operativas normales durante el funcionamiento de generación de energía. De esta manera, en dichas centrales maduras, las películas de óxido existentes se han formado y establecido sobre las superficies metálicas como consecuencia del funcionamiento continuo de la central. Se encuentran presentes átomos de níquel y cobalto en las películas de óxido existentes, y se utiliza la inyección de zinc para reestructurar las películas de óxido existentes. El procedimiento de reestructuración puede continuar durante muchos ciclos de combustible, hasta que las películas de óxido existentes hayan sido reestructuradas con concentraciones elevadas de zinc y cromo presentes en proximidad a la interfaz de óxido metálico. La inyección de zinc en las centrales nucleares operativas puede causar la liberación adicional de productos de corrosión particulados o disueltos hacia el interior del refrigerante, ya que los átomos de zinc se incorporan en las películas de óxido existente y sustituyen o desplazan otros átomos, p. ej., átomos de níquel y cobalto. La liberación de dichos productos de corrosión adicionales dentro del refrigerante puede incrementar la concentración de productos de corrosión circulantes en el sistema primario, lo que puede incrementar la cantidad de materiales disponibles para el depósito sobre el combustible y, de esta manera, incrementar potencialmente el riesgo de problemas de rendimiento del combustible.

Dicho riesgo adicional limita la concentración de zinc que puede utilizarse durante el funcionamiento de generación de energía, especialmente para PWR con ebullición nuclear subenfriada más elevada. El procedimiento de ebullición subenfriado proporciona un mecanismo para los productos de corrosión circulantes para concentrarse y depositarse en la superficie del recubrimiento del elemento de combustible nuclear en el núcleo del reactor. La deposición de CRUD ocurre en zonas del núcleo del reactor sometidas a subenfriamiento en mucho mayor medida que sobre superficies no en ebullición. Una vez están presentes los depósitos CRUD porosos, el proceso de ebullición también proporciona un mecanismo para concentrar cualesquiera contaminantes en el refrigerante dentro de la capa de CRUD. La deposición incrementada de CRUD puede conducir a un mayor riesgo de desviación de potencia inducida por CRUD (CIPS, por sus siglas en inglés), también conocida como anomalía de desplazamiento axial (AOA, por sus siglas en inglés). El riesgo de corrosión localizada inducida por CRUD (CILC, por sus siglas en inglés) también puede incrementarse. El CILC ocurre cuando los depósitos de CRUD se vuelven suficientemente extensivos y las tasas de ebullición subenfriada, suficientemente altas, para resultar en la precipitación de cantidades significativas de compuestos de litio-boro dentro de la capa de CRUD. Lo anterior resulta en un desplazamiento en la distribución de potencia axial alejándose de los depósitos de boro. Localmente, los depósitos gruesos de CRUD también pueden reducir la transferencia de calor e incrementar las temperaturas de recubrimiento del combustible, lo que puede llevar a CILC.

Otro problema asociado a la adición de zinc al agua de refrigeración en una central nuclear operativa es el potencial de que se deposite óxido de zinc o silicato de zinc dentro del CRUD del recubrimiento del combustible. Dicha deposición puede reducir la transferencia a través del CRUD poroso y, de esta manera, incrementar potencialmente la corrosión del recubrimiento del combustible. La probabilidad de este escenario puede incrementarse si el proceso de concentración bajo ebullición dentro del CRUD causa que la concentración de zinc exceda el límite de solubilidad del óxido de zinc o del silicato de zinc. Para reducir o eliminar estos riesgos del combustible en una central nuclear operativa, se monitoriza y controla el nivel de zinc en el refrigerante, y normalmente se limita a 40 ppb o menos durante el funcionamiento de generación de energía.

Se ha encontrado que los HFT prenúcleo proporcionan una oportunidad única para iniciar el desarrollo de películas protectoras de óxido sobre superficies del sistema primario y para eliminar los productos de corrosión liberables, lo que puede impedir la deposición y la activación por neutrones durante el funcionamiento de generación de energía. Además, debido a que la central nuclear no ha estado funcionando previamente a los HFT prenúcleo, no se han formado películas de óxido existentes y, por lo tanto, las películas de óxido protectoras iniciales formadas sobre las superficies del RCS durante los HFT prenúcleo pueden incluir zinc incorporado en ellas sin la necesidad de reestructurar las películas existentes.

Tomari 3 en Japón fue la primera PWR en el mundo en inyectar zinc durante los ensayos funcionales en caliente, aunque los niveles utilizados eran similares a los del funcionamiento durante la generación de energía, es decir, 3 a 7 ppb; ver el documento Hayakawa et al.: "Zinc Injection during hot Functional Test (HFT) in Tomari Unit 3", Nuclear Plant Chemistry Conference 2010 NPC 2010 - International conference on water chemistry of nuclear reactor systems y 8th international radiolysis, Quebec City, Quebec [CA], vol. 1, sesión 1, artículo 1.15P, 3 de octubre de 2010 (2010-10-03), - 7 de octubre de 2010 (2010-10-07), páginas 312 a 329, XP055580707, Curran Associates, Red Hook, NY [US], ISBN: 978-1-61782-395-4. Debido a que el combustible no se carga durante los HFT precarga, la cantidad de zinc inyectada en el agua refrigerante puede incrementarse sin el riesgo de inquietudes y problemas relacionados con el combustible. Se encuentra técnica anterior adicional en el documento n.º EP 2 312 588 A1, que da a conocer un método de funcionamiento de una central nuclear, en el que, después de la nueva construcción de una central nuclear, y cuando un sistema de enfriamiento primario del reactor nuclear eleva la temperatura a aproximadamente la temperatura operativa de generación de energía por primera vez, se inyecta zinc en un refrigerante primario presente en el sistema refrigerante primario mediante un inyector de zinc.

El documento n.º US 5 171 515 da a conocer un procedimiento para inhibir la corrosión causada por lo presente en el agua de refrigeración que pasa por el reactor nuclear de agua presurizada mediante la adición de una cantidad eficaz

de una solución acuosa de borato de zinc en el agua de refrigeración del reactor. El documento "Research report VTT-R-00699-12" titulado "Start-up and Shut-down Water Chemistries in Pressure Water Reactors", por Iva Betova et al., Technical Research Center of Finland, de 25.01.2012 describe la química del agua durante el arranque y parada de reactores de agua presurizada durante las condiciones de funcionamiento normales de la central de energía nuclear.

De esta manera, existe la necesidad en la técnica de mejorar el control de la química del refrigerante del reactor durante los HFT prenúcleo como procedimiento de preacondicionamiento para pasivar las superficies del RCS previamente al funcionamiento normal de generación de energía de una central nuclear, con el fin de controlar la corrosión y optimizar la integridad y rendimiento a largo plazo de sistemas de la central en la central de energía nuclear. Lo anterior también reducirá significativamente el conjunto de productos de corrosión disponibles para el depósito sobre el combustible y para activarse durante el funcionamiento normal de generación de energía, mejorando de esta manera el rendimiento del combustible y minimizando los niveles de radiación en la central.

Sumario

La presente invención consigue los objetivos anteriormente proporcionados mediante la provisión de un método de pasivación de una superficie metálica en un sistema primario de una nueva central de energía nuclear, según se reivindica en la reivindicación 1.

En determinadas realizaciones, el sistema primario es un sistema de refrigeración del reactor.

El zinc puede ser acetato de zinc.

El método puede incluir, además, la adición de una base, p. ej., hidróxido, al agua de refrigeración. La base puede encontrarse a una concentración suficiente para que el agua de refrigeración presente un pH alcalino de entre aproximadamente 6,9 y aproximadamente 7,4, a la temperatura operativa, o de entre aproximadamente 9,5 y 10,1 a 25 °C. La base puede seleccionarse de entre hidróxido de litio, hidróxido potásico y mezclas de los mismos. La concentración de litio puede ser de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 2,0 ppm. En el caso de que la base añadida al agua de refrigeración sea hidróxido de litio, el inicio de la fase ácida-reductora puede comprender eliminar el hidróxido de litio añadido en el agua de refrigeración.

El método puede incluir, además, la adición de ácido bórico al agua de refrigeración. La concentración puede ser de aproximadamente 100 ppm de boro o menos.

El método puede incluir, además, la adición de hidrógeno al agua de refrigeración. El hidrógeno puede estar presente en el agua de refrigeración en una cantidad de por lo menos aproximadamente 4 cm³/kg o de entre aproximadamente 4 y aproximadamente 50 cm³/kg o de entre aproximadamente 4 y aproximadamente 15 cm³/kg o de entre aproximadamente 15 y aproximadamente 30 cm³/kg, o de aproximadamente 4,5 cm³/kg.

La química del refrigerante se controla mediante una serie de puntos de retención de la temperatura o «mesetas» que se mantienen para los ensayos del sistema ya que el RCS se lleva hasta la temperatura normal de funcionamiento y posteriormente de vuelta a la temperatura ambiente de una manera específica de la central. En determinadas realizaciones, la adición de litio y/o hidrógeno se inicia cuando la temperatura del agua de refrigeración es de aproximadamente 177 °C (350 °F) o superior.

El secuestrante de oxígeno puede ser, aunque sin limitación, hidrazina. El secuestrante de oxígeno puede añadirse en el caso de que la temperatura del agua de refrigeración sea de aproximadamente 121 °C (250 °F) o inferior, o de aproximadamente 66 °C (150 °F) o inferior. En determinadas realizaciones, se añade el secuestrante de oxígeno en una cantidad aproximadamente 1,5 veces superior a la cantidad estequiométrica de oxígeno. En otras realizaciones, el secuestrante de oxígeno se añade en una cantidad tal que el nivel de oxígeno resultante en el agua de refrigeración es inferior a aproximadamente 100 ppb.

La fase alcalina-reductora puede llevarse a cabo a una temperatura aproximada de 177 °C (350 °F) o superior. En determinadas realizaciones, la fase alcalina-reductora puede llevarse a cabo a una temperatura que simula la temperatura de funcionamiento normal de la central de energía nuclear. En determinadas realizaciones, la temperatura de funcionamiento normal es de entre aproximadamente 260 °C y aproximadamente 316 °C (entre 500 °F y aproximadamente 600 °F).

La adición del agente oxidante, p. ej., peróxido de hidrógeno, para la fase ácida-oxidante puede iniciarse cuando la temperatura del agua de refrigeración es de aproximadamente 82 °C (180 °F) o inferior.

Breve descripción de los dibujos

Puede obtenerse una mejor comprensión de la invención a partir de la descripción siguiente de las realizaciones preferentes leída en referencia al dibujo adjunto, en el que:

La fig. 1 es un esquema que muestra hitos químicos a temperaturas correspondientes del refrigerante del reactor durante los ensayos funcionales en caliente prenúcleo, según determinadas realizaciones de la invención.

La fig. 2 es una imagen que muestra cristales de óxido de pasivación sobre las superficies de aleación 690 electropolidas que resultan del ensayo funcional en caliente simulado con zinc, y

La fig. 3 es una imagen que muestra cristales de óxido de pasivación sobre superficies de aleación 690 mecanizadas que resultan del ensayo funcional en caliente simulado con zinc.

Descripción de la realización preferente

La invención se refiere de manera general al preacondicionamiento, p. ej., pasivación, de las superficies del sistema primario en una central de energía nuclear. El preacondicionamiento incluye desarrollar películas de pasivación iniciales (iniciadoras) sobre las superficies del sistema primario durante los ensayos funcionales en caliente (HFT) prenúcleo de una nueva central nuclear. Las películas pasivas son cruciales para contribuir al control de la corrosión sobre las superficies del sistema primario y la liberación de corrosión durante el funcionamiento de una central nuclear. Según la invención, el procedimiento de preacondicionamiento se lleva a cabo antes de la carga inicial de combustible nuclear en el núcleo del reactor y antes de iniciar el funcionamiento normal de la nueva central nuclear. Por lo tanto, el preacondicionamiento precede al desarrollo de películas de pasivación sobre superficies del sistema primario que normalmente existen en las centrales nucleares debido al funcionamiento normal de la central. Este procedimiento de preacondicionamiento puede llevarse a cabo bajo condiciones de química especificada y de tiempo a temperatura. El preacondicionamiento incluye las tres fases siguientes: 1) una fase alcalina-reductora, 2) una fase ácido-reductora y 3) una fase de oxidación de ácido. Determinadas condiciones de adición química y de temperatura pueden estar asociadas a cada una de las fases. En general, la mayoría del HFT se lleva a cabo en la fase alcalino-reductora, y por lo menos una mayoría de la fase alcalino-reductora se lleva a cabo a una temperatura que simula la temperatura operativa normal (TON) de una central nuclear. La TON puede variar y puede depender de un tipo y diseño particulares de la central nuclear. Por ejemplo, el diseño de PWR Westinghouse API000® presenta una TON de aproximadamente 292 °C (557 °F).

En general, el procedimiento de preacondicionamiento de HFT incluye la introducción de aditivos, p. ej., zinc, en el agua de refrigeración que circula por el sistema primario de una central nuclear y entra en contacto con las superficies del sistema primario, lo que resulta en la formación de un óxido rico en cromo con zinc incorporado en la superficie de óxido metálico para controlar la liberación de corrosión durante el posterior funcionamiento normal de la central.

Para facilitar la descripción, el procedimiento de preacondicionamiento según la invención se describe para una central nuclear que presenta un reactor de agua presurizada (PWR) y un sistema de refrigeración del reactor (RCS) como el sistema primario. La duración del preacondicionamiento y, en particular, la duración de cada fase en el procedimiento de preacondicionamiento, puede variar y se determina típicamente a partir del tiempo que requiere la ejecución de diversos ensayos del sistema. En determinadas realizaciones, el tiempo para cada una de las tres fases puede determinarse y extenderse más allá del tiempo necesario para llevar a cabo los ensayos convencionales, de manera que hay puntos de retención para el procedimiento de preacondicionamiento de pasivación. Además, las temperaturas a las que se inicia o se termina cada una de las fases son de ejemplo y pueden variar según el diseño y funcionamiento de la central específica.

Antes de iniciar el HFT prenúcleo, se llena el RCS con agua desmineralizada. Un secuestrante de oxígeno, tal como hidrazina, se añade al RCS y presurizados a temperaturas bajas para secuestrar el oxígeno en el refrigerante del reactor. La adición de hidrazina es conocida de la técnica para controlar las concentraciones de oxígeno disuelto en las centrales nucleares. La cantidad de hidrazina añadida puede variar y típicamente es tal que el nivel de oxígeno resultante en el agua de refrigeración es igual o inferior a 100 ppb. En determinadas realizaciones, se añade hidrazina a razón de 1,5 veces la cantidad estequiométrica del oxígeno presente. La hidrazina puede añadirse a diversas temperaturas y típicamente se añade a una temperatura del refrigerante del reactor de aproximadamente 122 °C (250 °F) o inferior, o de aproximadamente 66 °C (150 °F) o inferior.

Tras la adición de hidrazina y el inicio del calentamiento, se inician las adiciones químicas para establecer la química preacondicionamiento para iniciar la fase alcalino-reductora cuando la temperatura del refrigerante del reactor alcanza o excede aproximadamente 177 °C (350 °F). Dicha fase incluye la adición de zinc. Además, puede añadirse una base, p. ej., hidróxido, al refrigerante del reactor para mantener un pH alcalino a fin de controlar la corrosión y la velocidad de liberación de productos de corrosión. La base, p. ej., hidróxido, puede encontrarse a una concentración suficiente para que el agua de refrigeración presente un pH alcalino. En determinadas realizaciones, el pH es de entre aproximadamente 6,9 y aproximadamente 7,4 a la temperatura operativa, o de entre aproximadamente 10,1 °C y 25 °C. Las bases adecuadas, p. ej., hidróxidos, para la utilización en la invención son conocidas de la técnica y entre ellas se incluyen, aunque sin limitación, hidróxido de litio e hidróxido potásico, y mezclas de los mismos. En donde la base es hidróxido de litio, la concentración de litio se controla para establecer un pH del refrigerante de reactor en el HFT que simula el pH del refrigerante del reactor durante el funcionamiento normal de generación de energía. En determinadas realizaciones, la concentración de litio es de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 2,0 ppm, o de aproximadamente 0,5 ppm. La cantidad de hidróxido de litio se controlará para proporcionar un pH a la temperatura, es decir, pHT, que está comprendido en un intervalo considerado óptimo para el funcionamiento normal de generación de energía basado en la experiencia de la industria.

La concentración de zinc mantenida durante el HFT es significativamente superior a los niveles utilizados normalmente durante el funcionamiento de generación de energía. Normalmente, la concentración de zinc añadida durante el funcionamiento normal de generación de energía es de entre aproximadamente 5 y 10 ppb, con un máximo de 40 ppb. Tal como se ha indicado anteriormente, es conocido que el zinc puede impactar negativamente en el rendimiento del combustible durante las operaciones de energía nuclear y, por lo tanto, la concentración del zinc está limitada basándose en los riesgos para el combustible asociados al mismo. Debido a que no está presente el combustible durante los ensayos funcionales en caliente prenúcleo, el riesgo de impacto por el zinc sobre el rendimiento del combustible no es un problema. Además, sin pretender limitarse a ninguna teoría en particular, se cree que, debido a que una nueva central presenta superficies de metal nuevas (frente a una planta operativa madura que presenta formación de películas de óxido existentes sobre las superficies metálicas), se incorporará una cantidad significativa de zinc en la película de nueva formación, lo que conducirá a un óxido protector altamente estable con menos defectos en la red del óxido. El menor número de defectos resulta eficaz para reducir la conductividad electrónica e iónica de la película de óxido, lo que limita las reacciones adicionales de corrosión en la interfaz de metal-óxido y en la interfaz de óxido-solución. En consecuencia, las tasas de liberación de productos de corrosión son menores y se produce una supresión incrementada de incorporación de radiocobalto en las superficies del RCS. Por lo tanto, resulta deseable maximizar la exposición a zinc antes de la operación a potencia. La concentración de zinc en el refrigerante del reactor durante el HFT prenúcleo es de entre un nivel superior a aproximadamente 40 y aproximadamente 300 ppb. Resulta deseable maximizar la cantidad de exposición a zinc previamente a la operación a potencia, manteniendo simultáneamente una concentración de zinc inferior al límite de solubilidad.

Además, de litio y zinc, también puede añadirse hidrógeno durante la fase alcalina-reductora para mantener un entorno químico reductor y para producir óxidos sobre las superficies del RCS que son similares a los que serán estables durante el funcionamiento normal de la central. En determinadas realizaciones, la concentración de hidrógeno disuelto en el refrigerante del reactor se encuentra en una cantidad de por lo menos aproximadamente 4 cm³/kg o de entre aproximadamente 4 y aproximadamente 50 cm³/kg o de entre aproximadamente 4 y aproximadamente 15 cm³/kg o de entre aproximadamente 15 y aproximadamente 30 cm³/kg, o de aproximadamente 4,5 cm³/kg. De esta manera, durante la fase alcalino-reductora, la combinación de litio, hidrógeno y zinc puede utilizarse para desarrollar películas protectoras iniciales (iniciadoras) ricas en cromo y zinc sobre las superficies del sistema primario.

En determinadas realizaciones, también puede añadirse al refrigerante del reactor un nivel bajo de ácido bórico, tal como aproximadamente 100 ppm de boro o menos. El ácido bórico puede resultar beneficioso para evitar la fisuración por corrosión bajo tensión del acero inoxidable debido a la concentración de hidróxido de litio. La adición de ácido bórico también resulta particularmente favorable debido a que es conocido que el ácido bórico modifica el potencial zeta de los óxidos generados en el sistema refrigerante del reactor, la carga eléctrica sobre las partículas de óxido en el RCSS, para los fines de suspender mejor las partículas para su eliminación del RCS.

En la fase alcalino-reductora, se llevan a cabo las adiciones químicas y se establece la química precondicionamiento del agua de refrigeración previamente a alcanzar la temperatura operativa normal (TON). Durante el periodo temporal, cuando el HFT está a la TON, que puede denominarse la meseta de TON, pueden llevarse a cabo diversos ensayos. La química precondicionamiento del agua de refrigeración se mantiene durante el resto de la fase alcalino-reductora, hasta que el agua de refrigeración está borada. Prácticamente al final de la meseta de TON, p. ej., al final de la fase alcalino-reductora, se bora el refrigerante del reactor, p. ej., con la adición de ácido bórico, para iniciar la fase ácido-reductora.

En la fase ácido-reductora, se añade ácido bórico y se elimina del refrigerante del reactor cualquier hidróxido de litio añadido a fin de simular las condiciones químicas de parada de la central, cuando se crea un entorno ácido. En determinadas realizaciones, la concentración de boro del refrigerante del reactor es de aproximadamente 500 ppm o superior. El refrigerante borado del reactor es suficientemente ácido respecto al pH neutro a temperatura elevada (p. ej., entre aproximadamente 4,0 y 5,6). La fase ácido-reductora se inicia tan cerca del final de la meseta de TON como resulte práctico para maximizar el periodo de tiempo con un pH alcalino previamente al borado del agua de refrigeración. Tras iniciar la fase ácido-reductora, la adición de zinc debe terminarse o, opcionalmente, puede continuarse con la adición de zinc. Sin embargo, se mantienen las condiciones reductoras con la adición continua durante la fase ácido-reductora de hidrógeno según resulte necesario.

A continuación, se reduce la temperatura y se elimina el hidrógeno del refrigerante del reactor en preparación para la oxigenación del refrigerante del reactor durante la fase ácido-oxidante. Puede utilizarse un agente oxidante, tal como, aunque sin limitación, peróxido de hidrógeno, para la desgasificación química a fin de facilitar la eliminación del hidrógeno. En determinadas realizaciones, se añade el agente oxidante en una cantidad que resulta suficiente para que el níquel se mantenga en disolución (p. ej., resultando en aproximadamente 1 ppm de oxígeno o más), de manera que puede eliminarse más fácilmente del sistema mediante intercambio iónico. Además, en determinadas realizaciones, el agente oxidante, p. ej., el peróxido de hidrógeno, se inicia en la fase ácido-oxidante cuando la temperatura del refrigerante del reactor se encuentra comprendida en el intervalo de entre aproximadamente 82 °C (180 °F) y aproximadamente 60 °C (140 °F) y puede continuar la adición del agente oxidante a medida que la temperatura se reduce adicionalmente. Además, durante la fase ácido-oxidante, continúa eliminándose zinc, p. ej., mediante purificación del sistema de control y volumen químico. Se espera que quede una cantidad residual de zinc

en el refrigerante del reactor, ya que puede liberarse zinc de las superficies del RCS al terminar la inyección y a medida que se enfría la central. Se lleva a cabo una purificación continua para reducir los productos de corrosión disueltos y los sólidos suspendidos durante esta fase, con el fin de minimizar el conjunto de productos de corrosión disponibles para depositarse sobre el núcleo durante la operación a potencia.

La invención proporciona diversos beneficios y ventajas respecto a la técnica anterior, tales como, aunque sin limitación, la capacidad de controlar la adición de zinc durante el preacondicionamiento, la fase prenúcleo de una manera que no puede conseguirse durante la operativa normal de la central, y además, la capacidad de añadir zinc a una concentración más alta durante la fase prenúcleo de preacondicionamiento, en comparación con el funcionamiento a potencial normal postnúcleo.

Se encuentra contemplado y entendido que los ensayos convencionales asociados a la evaluación de la operabilidad de una nueva central nuclear se llevan a cabo durante los ensayos funcionales en caliente prenúcleo, incluyendo durante el calentamiento de la central nuclear, p. ej., a medida que se incrementa la temperatura del refrigerante del reactor hasta la TON, durante el periodo de tiempo en el que se mantiene la TON, p. ej., la meseta de la TON, y durante el enfriamiento, p. ej., a medida que se reduce la temperatura del refrigerante del reactor desde la TON hasta la temperatura ambiente.

Según determinadas realizaciones de la invención, la fig. 1 ilustra los hitos químicos que ocurren a diversas temperaturas del RCS durante el HFT prenúcleo. Tal como se muestra en la fig. 1, ocurren diversos cambios químicos a lo largo de las mesetas de temperatura durante el HFT prenúcleo. La fig. 1 identifica los hitos 1 a 7. La temperatura del RCS generalmente se incrementa o se calienta desde el hito 1 hasta el hito 4, en el que se alcanza la TON. Después de los ensayos a la TON, la temperatura del RCS generalmente se reduce o se enfría. Los hitos 1 y 2 tienen lugar al inicio del HFT y antes de iniciar la fase alcalino-reductora. Para el hito 1, se establece una diana de hidrazina previamente a exceder aproximadamente 66 °C (150 °F) en el RCS. Para el hito 2, se establece una baja concentración de oxígeno antes de exceder aproximadamente 121 °C (250 °F) en el refrigerante del reactor y presurizador. El hito 3 se refiere al inicio de la fase alcalino-reductora e incluye iniciar la adición de litio, hidrógeno y zinc a una temperatura del RCS de aproximadamente 177 °C (350 °F) o superior. Tal como se muestra en la fig. 1, entre los hitos 3 y 4, la temperatura del RCS se incrementa desde aproximadamente 177 °C (350 °F) hasta la TON, p. ej., aproximadamente 292 °C (557 °F). El hito 4 incluye establecer las dianas de litio, hidrógeno y zinc previamente a la TON para alcanzar las condiciones alcalino-reductoras. La línea horizontal corresponde a una temperatura de 292 °C (557 °F). Representa la meseta de TON. Tal como se ha indicado anteriormente, los ensayos habitualmente se llevan a cabo durante la meseta de TON. Los ensayos también pueden llevarse a cabo durante el calentamiento desde la temperatura ambiente hasta la TON y durante el enfriamiento desde la TON hasta la temperatura ambiente. El hito 5 ocurre al final de la meseta de TON e incluye borrar el refrigerante del reactor para conseguir condiciones ácido-reductoras. Entre los hitos 5 y 6, se reduce la temperatura del RCS. En el hito 6, se completa la desgasificación del hidrógeno en preparación para la oxigenación controlada. El hito 7 se produce en la fase ácido-oxidante e incluye la adición de peróxido de hidrógeno cuando la temperatura del refrigerante del reactor y el presurizador es de aproximadamente 82 °C (180 °F) o inferior, para conseguir condiciones ácido-oxidantes. La eliminación de los productos de corrosión se maximiza durante esta fase, con el fin de minimizar el conjunto disponible para el depósito sobre el combustible y resultar activado, mejorando de esta manera el rendimiento del combustible y minimizando los niveles de radiación en la central.

Según la invención, se llevó a cabo un ensayo de simulación utilizando materiales de circuito primario de PWR conocidos, es decir, probetas de aleación 690 y acero inoxidable 304. Las porciones de la superficie de algunas de las probetas se electropulieron previamente a la exposición ambiental, mientras que otras probetas se pulieron mecánicamente, representando los acabados superficiales. Se llevaron a cabo experimentos de pérdida de peso por corrosión en el ensayo de HFT con zinc, y los resultados indicaron que los materiales de aleación 690 experimentaron una corrosión despreciable (que representaban la superficie más grande en el sistema primario del PWR). Las películas de óxido pasivas sobre la aleación 690 electropulida eran muy delgadas y protectoras, tal como se muestra en la fig. 2. Las películas de óxido pasivas sobre la aleación 690 pulida mecánicamente estaban más desarrolladas, aunque estaban compuestas de cristales de óxido muy finos, de aproximadamente 100 nanómetros de tamaño, tal como se muestra en la fig. 3.

REIVINDICACIONES

1. Método de pasivación de una superficie metálica en un sistema primario de una nueva central de energía nuclear que presenta un núcleo, un presurizador y agua de refrigeración que fluye a través del sistema primario, antes de la carga inicial de combustible nuclear en el núcleo del reactor y antes de iniciar el funcionamiento normal de la nueva central de energía nuclear, comprendiendo el método:

antes de iniciar los ensayos funcionales en caliente prenúcleo, llenado del sistema primario con agua desmineralizada y adición de un secuestrante de oxígeno al sistema primario y presurizados a temperaturas bajas para secuestrar el oxígeno en el agua de refrigeración, alcanzar una fase alcalino-reductora, que comprende:

calentar el sistema primario hasta una temperatura operativa normal simulada antes de una carga inicial de combustible en el núcleo,

iniciar la adición de zinc al agua de refrigeración a una temperatura superior o igual a 177 °C (350 °F) antes de alcanzar la temperatura operativa normal simulada,

alcanzar una concentración diana de zinc en el agua de refrigeración desde un valor superior a 40 hasta 300 ppb a la temperatura operativa normal simulada,

llevar a cabo ensayos funcionales en caliente en el sistema primario a la concentración diana de zinc y a la temperatura operativa normal simulada,

permitir que el zinc entre en contacto con la superficie metálica en el sistema primario, y formar una película de óxido inicial que contiene zinc sobre la superficie metálica,

iniciar una fase ácido-reductora para simular las condiciones química de parada de la central, que comprende: añadir ácido bórico al agua de refrigeración, y

iniciar una fase ácido-oxidante, que comprende:

reducir la temperatura y eliminar el hidrógeno del agua de refrigeración.
2. Método según la reivindicación 1, en el que se añade zinc en la forma de acetato de zinc.
3. Método según la reivindicación 1, en el que la fase alcalino-reductora comprende, además, añadir al agua de refrigeración una base seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de litio, hidróxido potásico y mezclas de los mismos.
4. Método según la reivindicación 3, en el que el hidróxido de litio presenta una concentración suficiente para que el agua de refrigeración presente un pH de entre 6,9 y 7,4 a la temperatura operativa, o de entre 9,5 y 10,1 a 25 °C.
5. Método según la reivindicación 4, en el que la concentración de litio en el agua de refrigeración es de entre 0,3 ppm y 2,0 ppm.
6. Método según la reivindicación 3, en el que la base añadida al agua de refrigeración es hidróxido de litio, e iniciar la fase ácido-reductora que comprende eliminar el hidróxido de litio añadido respecto del agua de refrigeración.
7. Método según la reivindicación 3, en el que la fase alcalino-reductora comprende, además, añadir al agua de refrigeración ácido bórico, de manera que la concentración de boro en el agua de refrigeración sea de 100 ppm o inferior.
8. Método según la reivindicación 7, en el que la fase alcalino-reductora comprende, además, añadir hidrógeno a una concentración seleccionada de un valor o un intervalo que consiste en por lo menos 4 cm³/kg, entre 4 y 50 cm³/kg, entre 4 y 15 cm³/kg, entre 15 y 30 cm³/kg, y 4,5 cm³/kg.
9. Método según la reivindicación 7, en el que la adición del zinc, el hidróxido de litio y el hidrógeno se inicia cuando el agua de refrigeración presenta una temperatura de 177 °C (350 °F) o superior, e inferior a la temperatura operativa normal simulada del agua de refrigeración.
10. Método según la reivindicación 1, que comprende además:

iniciar una fase alcalino-reductora, que comprende: añadir el zinc al agua de refrigeración, añadir hidróxido al agua de refrigeración para mantener el agua de refrigeración a un pH alcalino, y añadir hidrógeno al agua de refrigeración,

seguido del inicio de una fase ácido-reductora, que comprende: borrar el agua de refrigeración, y eliminar el hidróxido, y

después iniciar una fase ácido-oxidante, que comprende: eliminar el hidrógeno del agua de refrigeración.
11. Método según la reivindicación 1, que comprende además:

añadir hidróxido al agua de refrigeración y añadir ácido bórico al agua de refrigeración durante la fase alcalino-reductora,
establecer una meseta a la temperatura operativa normal simulada, y llevar a cabo los ensayos funcionales en caliente durante la meseta.

6

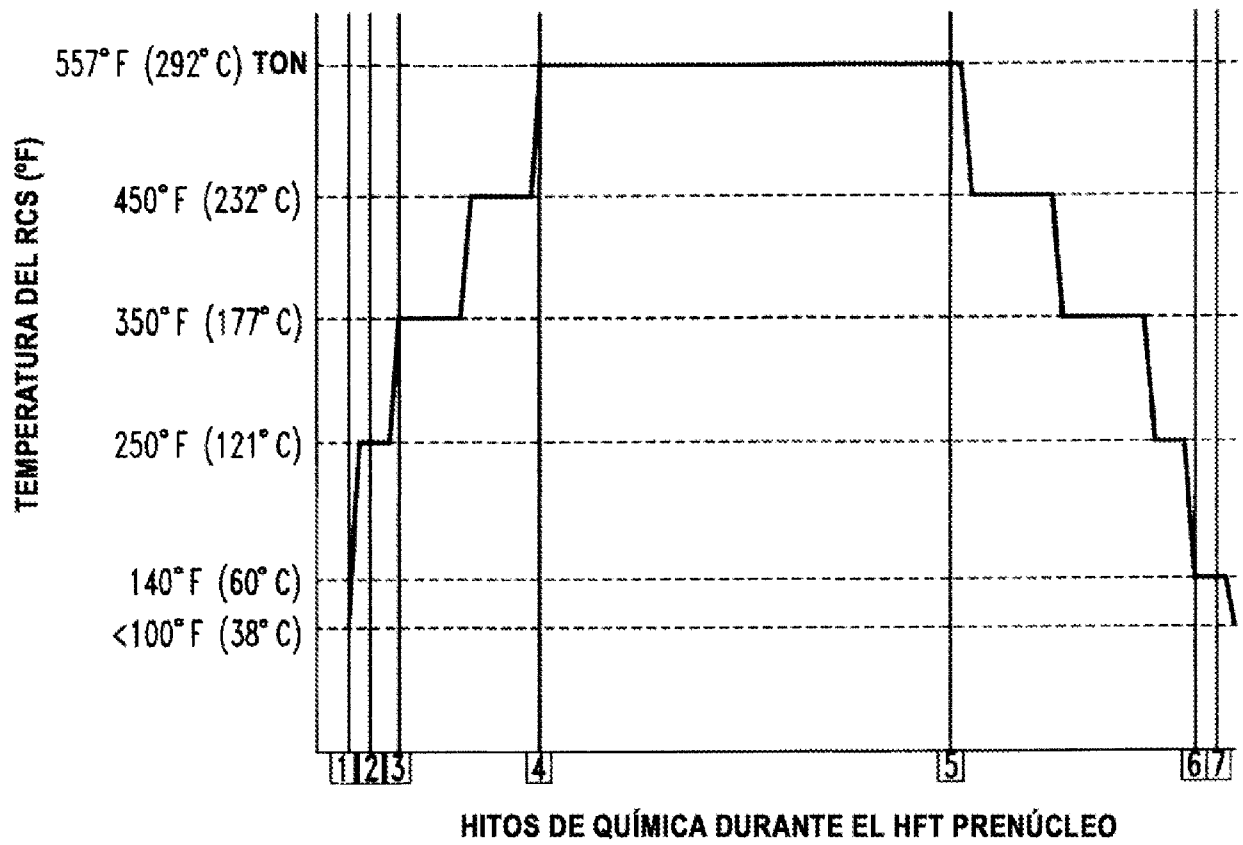


FIG.1

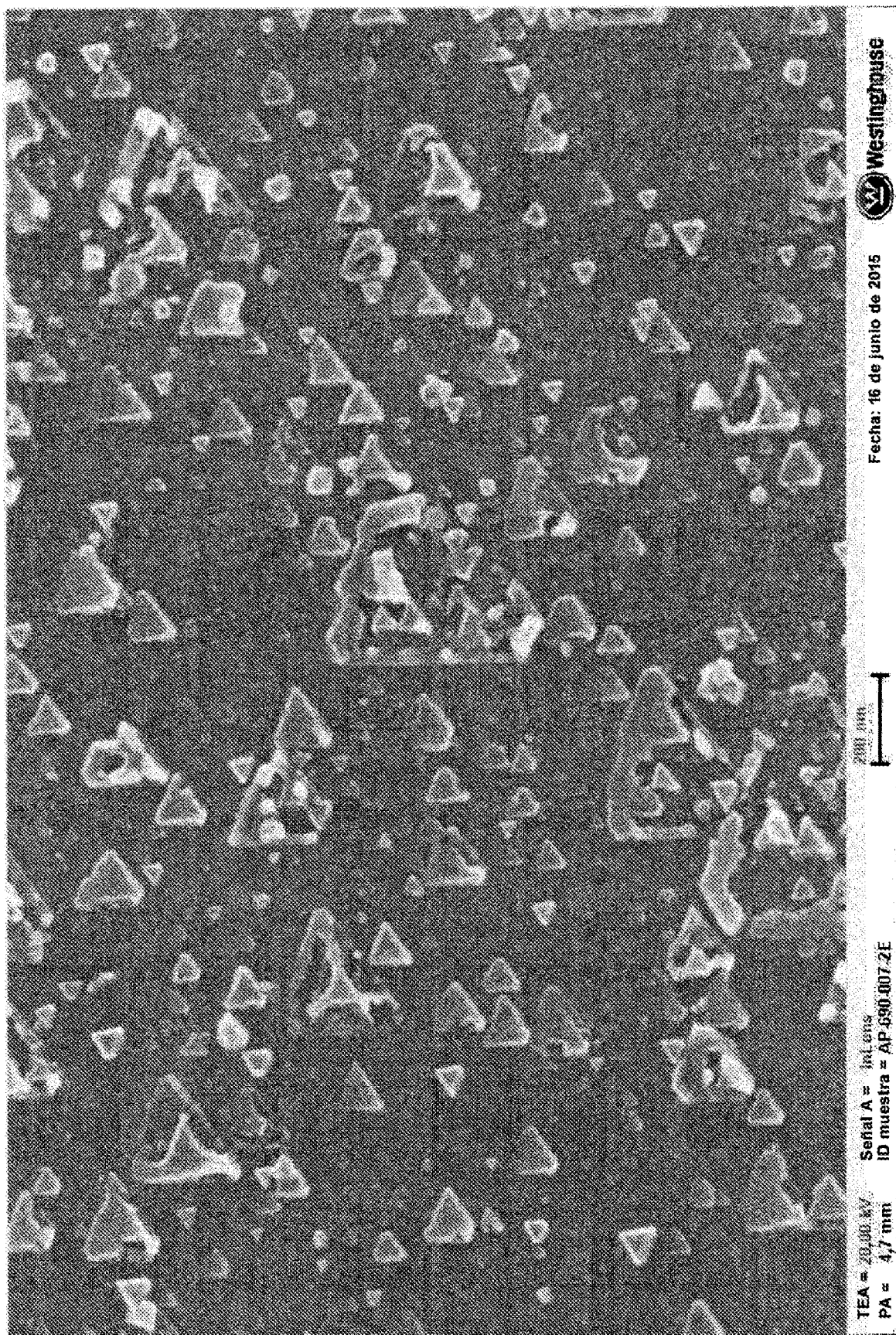


FIGURA 2

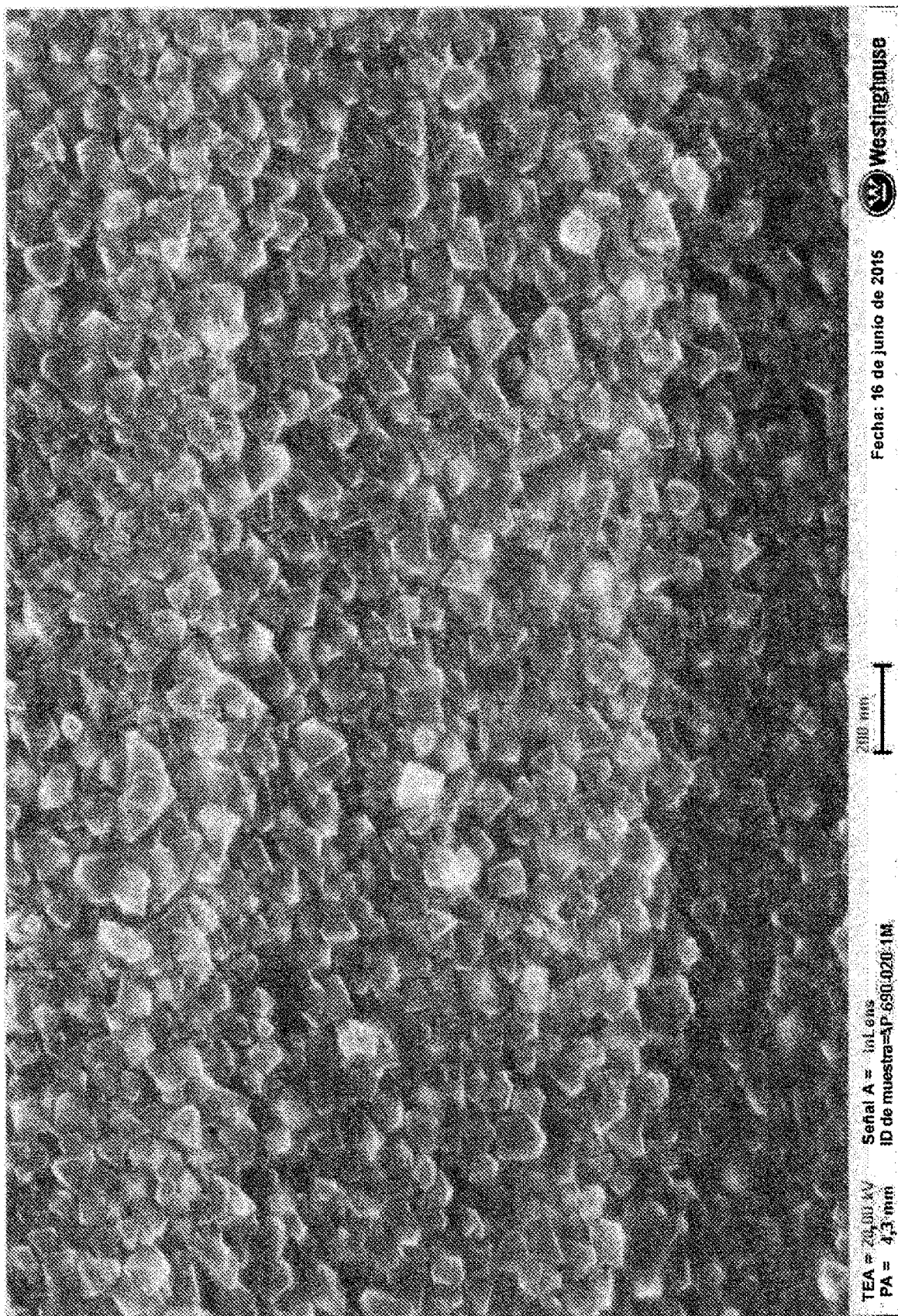


FIGURA 3