

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Departamento de Ingeniería Química y Nuclear



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**Nuclearización de un procedimiento químico
de disolución de magnetita en el lado
secundario de generadores de vapor de
centrales nucleares.**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

José Tomás Ruiz Martínez.

Dirigida por:

Dr. D. Gumersindo Jesús Verdú Martín

Valencia, junio 2020

A Eva, Amanda y Vera los tres amores de mi vida

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer especialmente a Guillermo y Juan por animarme a emprender este proyecto de tesis cuyo resultado se presenta aquí y que sin su apoyo no habría sido posible. También quiero agradecer a todo el equipo de GDES por la colaboración que me han prestado, que ha sido muy valiosa para mí, especialmente por su ayuda con los ensayos de larga duración.

En segundo lugar, quiero agradecer a mi Director de Tesis, Gumersindo Verdú, por haber tenido tanta paciencia y haber confiado en mí para la consecución de este enorme trabajo.

Quiero también agradecer a Román y Cristina por sus valiosos consejos y por haber estado en el inicio de la idea que ha generado esta tesis, a Gaetan por aportarme valiosa información sobre la metalografía y otros puntos de vista más prácticos de la aplicación industrial.

Finalmente reitero mi agradecimiento de forma expresa a toda mi familia, amigos y compañeros por haberme dado ánimos durante todos estos años de trabajo.

RESUMEN

Los generadores de vapor de las centrales nucleares de agua a presión suelen presentar, con el paso del tiempo, una obstrucción y un ensuciamiento importante debido al depósito de los productos de corrosión resultantes del circuito secundario.

La obstrucción de las partes libres constituye la masa principal de los depósitos presentes en los generadores de vapor. Estos fenómenos de ensuciamiento y obstrucción modifican el comportamiento termo-hidráulico y vibratorio de los generadores de vapor con consecuencias en términos de seguridad, rendimiento del reactor y del potencial de duración de vida. Se realiza pues una limpieza química preventiva del circuito secundario del generador de vapor para mantenerlo en un estado de limpieza que garantiza un funcionamiento, durante varios ciclos, y asegura un rendimiento cercano al de fabricación.

El principal problema que han presentado los generadores de vapor es la degradación de los tubos. Los principales mecanismos de degradación que han afectado a los tubos de los generadores son: grietas por corrosión bajo tensión en la cara del primario (PWSCC), grietas por corrosión bajo tensión en el diámetro exterior (ODSCC), desgaste por rozamiento (Fretting), fatiga de alto ciclo, estrangulamiento (Denting), picaduras (Pitting) y la acumulación de depósitos.

Para evitar fugas y roturas de los tubos, en las centrales se realizan inspecciones para comprobar la integridad de los mismos.

Los materiales y los métodos utilizados en la fabricación de los componentes del generador de vapor afectan su susceptibilidad a la corrosión, especialmente a la formación de grietas debidas a la corrosión bajo tensión. La degradación de los tubos también se ve influenciada por otros aspectos del diseño y fabricación del generador de vapor, tales como el diseño de las placas de soporte de los tubos y el método de instalación de los tubos.

Ciertos Generadores de Vapor presentan un grado de ensuciamiento y colmatación importante unido a los depósitos de los productos de corrosión procedentes del circuito secundario. Los depósitos se localizan principalmente en las siguientes partes del secundario de un Generador de Vapor:

- Sobre las diferentes placas en forma de lodos que pueden formar localmente caparazones muy duros,
- En la zona de circulación de los tubos,
- En la zona común de los elementos del secundario del Generador de Vapor (vasija, envolvente del haz, etc.)
- En los espacios (intersticios) situados entre los tubos y las placas hasta que los llenan completamente
- En los pasos foliares del agua de las placas hasta colmatarlos completamente.

Existen dos procedimientos en el mercado para realizar la limpieza química de generadores de vapor, sin embargo, ambos utilizan productos tóxicos y cancerígenos como la hidracina y cuyos efluentes son difíciles de tratar en un entorno nuclear. Sin embargo, existe un procedimiento de tipo industrial que se utiliza para la limpieza química de calderas de centrales térmicas, que tiene un gran efecto de disolución de la magnetita depositada.

El objetivo principal de esta tesis es la “nuclearización” del procedimiento base de limpieza química de calderas. Entendiendo como tal la adaptación del procedimiento al entorno nuclear de manera que cumpla con el criterio de eficacia en cuanto a eliminación de depósitos, sin poner en riesgo la integridad del generador de vapor.

El procedimiento químico se basa en una limpieza química “suave” entendiendo como tal la utilización de soluciones químicas para disolver parcialmente los depósitos (magnetita, óxidos de cinc y de cobre), limitando la corrosión de los materiales presurizados y de los elementos internos.

Las soluciones químicas y los aclarados asociados recubren la placa tubular, la placa de reparto de caudal y el conjunto de placas intermedias, el haz tubular por completo y las estructuras internas inferiores.

En esta tesis se muestra la parte de ensayos de laboratorio en maquetas que ha llevado a la definición final de un procedimiento que se ha llevado a la práctica a escala real con resultados satisfactorios y que constituye una ventaja para Electricité de France (EdF) tanto desde el punto de vista técnico como económico.

ABSTRACT

Steam generators in pressure-water nuclear power plants, often exhibit significant clogging and fouling over time due to the deposition of corrosion products resulting from the secondary circuit.

The obstruction of the free parts constitutes the main mass of the deposits present in the steam generators. These fouling and clogging phenomena modify the thermo-hydraulic and vibratory behavior of steam generators with consequences in terms of safety, reactor performance and life-time potential. A preventive chemical cleaning of the secondary circuit of the steam generator is carried out to keep it in a state of cleanliness that guarantees operation for several cycles and ensures near-manufacturing performance.

The main problem presented by steam generators is the degradation of the tubes. The main degradation mechanisms that have affected the generator tubes are: denting and stress corrosion cracking on the primary side (PWSCC), denting and stress corrosion on the external diameter (ODSCC), friction wear (Fretting), High cycle fatigue, strangling (Denting), pitting and accumulation of deposits.

The materials and methods used in the manufacture of the components of the steam generator affect their susceptibility to corrosion, especially to the formation of cracks due to stress corrosion. The degradation of the tubes is also influenced by other aspects of the design and manufacture of the steam generator, such as the design of the tube support sheets and the method of installation.

Certain steam generators present a degree of fouling and significant clogging in addition to the deposits of the corrosion products from the secondary circuit. The deposits are located mainly in the following parts of the secondary of a Steam Generator:

- On the different sheets in the form of sludge that can form locally very hard shells,
- In the area of circulation of the tubes,
- In the common zone of the secondary elements of the Steam Generator (vessel, beam envelope, etc.)
- In the spaces (interstices) located between the tubes and the sheets until they fill them completely
- In the foliar steps of the water sheets until completely closing them.

There are two procedures in the market to perform the chemical cleaning of steam generators; however both use toxic and carcinogenic products such as hydrazine, whose effluents are difficult to treat in a nuclear environment. Nevertheless, there is an industrial procedure that is used for the chemical cleaning of boilers of thermal power plants, which has a great effect of dissolving the deposited magnetite.

The main objective of this thesis is the "nuclearization" of the basic process of chemical cleaning of boilers. Understanding as such the adaptation of the procedure to the nuclear environment so that it meets the criteria of efficiency in disposal of deposits, without endangering the integrity of the steam generator.

The chemical method is based on a "soft" chemical cleaning, meaning the use of chemical solutions to partially dissolve the deposits (magnetite, zinc oxides and copper), and limiting the corrosion of pressurized materials and internal elements.

Chemical solutions and associated rinses cover the tubular sheet, the flow partition sheet and the intermediate sheet assembly, the entire tubular bundle and the lower internal structures.

This thesis shows the part of laboratory tests in scale models that have led to the final definition of a method that has been carried out to full scale practice with satisfactory results and which constitutes an advantage for Electricité de France (EdF) both from the technical point of view as economic.

RESUM

Els generadors de vapor de les centrals nuclears d'aigua a pressió solen presentar, amb el pas del temps, una obstrucció i un embrutiment important a causa del dipòsit dels productes de corrosió resultants del circuit secundari.

L'obstrucció de les parts lliures constitueix la massa principal dels dipòsits presents en els generadors de vapor. Aquests fenòmens d'embrutiment i obstrucció en modifiquen el comportament termo-hidràulic i vibratori amb conseqüències en termes de seguretat, rendiment del reactor i del potencial de durada de vida. Es realitza doncs, una neteja química preventiva del circuit secundari del generador de vapor per mantenir-lo en un estat de neteja que en garanteix el funcionament, durant diversos cicles, i n'assegura un rendiment pròxim al de fabricació.

El principal problema que han presentat els generadors de vapor és la degradació dels tubs. Els principals mecanismes de degradació que han afectat els tubs dels generadors són: esquerdes per corrosió sota tensió a la cara del primari (PWSCC), esquerdes per corrosió sota tensió al diàmetre exterior (ODSCC), desgast per fregament (fretting), fatiga d'alt cicle, estrenyiment (Denting), picades (pitting) i l'acumulació de dipòsits.

Per evitar fuites i trencaments dels tubs, a les centrals es realitzen inspeccions per tal de comprovar-ne la integritat.

Els materials i els mètodes utilitzats en la fabricació dels components del generador de vapor afecten la seua susceptibilitat a la corrosió, especialment a la formació d'esquerdes provocades per la corrosió sota tensió. La degradació dels tubs també està influenciada per altres aspectes del disseny i fabricació del generador de vapor, com ara el disseny de les plaques de suport dels tubs i el mètode d'instal·lació dels tubs.

Alguns generadors de vapor tenen un grau d'embrutiment i rebliment important unit als dipòsits dels productes de corrosió procedents del circuit secundari. Els dipòsits es localitzen principalment en les següents parts del secundari d'un generador de vapor:

- sobre les diferents plaques en forma de fangs que poden formar localment closques molt dures
- a la zona de circulació dels tubs,

- a la zona comuna dels elements del secundari del generador de vapor (vas, envoltant del feix, etc.)
- en els espais (intersticis) situats entre els tubs i les plaques, fins que els omplen completament
- en els passos foliars de l'aigua de les plaques fins a reblir-los completament.

Hi ha dos procediments en el mercat per a realitzar la neteja química de generadors de vapor. Tanmateix, tots dos utilitzen productes tòxics i cancerígens com la hidrazina, i els efluents són difícils de tractar en un entorn nuclear. No obstant això, hi ha un procediment de tipus industrial que s'utilitza per a la neteja química de calderes de centrals tèrmiques que té un gran efecte de dissolució de la magnetita dipositada.

L'objectiu principal d'aquesta tesi és la "nuclearització" del procediment base de neteja química de calderes; tot entenent com a tal, l'adaptació del procediment a l'entorn nuclear de manera que compleix amb el criteri d'eficàcia pel que fa a l'eliminació de dipòsits, sense posar en risc la integritat del generador de vapor.

El procediment químic es basa en una neteja química "suau", entenent-se com a tal la utilització de solucions químiques per dissoldre parcialment els dipòsits (magnetita, òxids de cinc i de coure), la qual cosa limita la corrosió dels materials pressuritzats i dels elements interns.

Les solucions químiques i les esbandides associats recobreixen la placa tubular, la placa de repartiment de cabal i el conjunt de plaques intermèdies, el feix tubular per complet i les estructures internes inferiors.

En aquesta tesi es mostra la part d'assajos de laboratori en maquetes que ha portat a la definició final d'un procediment que s'ha dut a terme en la pràctica i a escala real, amb resultats satisfactoris. Fet que constitueix un avantatge per Electricité de France (EdF) tant des del punt de vista tècnic com econòmic.

Índice

Resumen.....	i
Abstract.....	iii
Resum.....	v
Índice.....	1
Índice de figuras.....	4
Índice de tablas.....	7
Siglas y definiciones.....	11
Capítulo 1: Introducción	28
1.1. Motivación.....	28
1.2. Objetivos	28
1.3. Marco de la tesis	30
1.4. Estructura de la tesis.....	30
Capítulo 2: Estado del arte y fundamentos teóricos.....	34
2.1. Estado del Arte.....	34
2.1.1. ¿Qué es una central nuclear?	34
2.1.2. Generadores de vapor.....	38
2.1.3. Depósitos de productos de corrosión en el lado secundario	45
2.1.4. Corrosión de los tubos del lado secundario	46
2.1.5. Limpiezas químicas.....	47

2.1.5.1. Productos químicos en limpiezas químicas.	49
2.1.5.2. Ácido Fórmico	49
2.1.5.3. Ácido oxálico.....	50
2.1.5.4. Ácido cítrico	50
2.1.5.5. Bifluoruro amónico	50
2.1.5.6. Inhibidores de corrosión (Inh)	51
2.1.6. Procedimientos químicos más usados en el mercado.....	54
2.1.7. Compatibilidad de los agentes químicos con el tipo de material	56
2.1.8. Pasivación.....	57
2.1.9. Sludge lancing	58
2.1.10. Procedimientos de limpieza química de GV en Centrales Nucleares 59	
2.2. Fundamentos teóricos.....	70
2.2.1. Formación de depósitos en los GV.	71
2.2.2. Mecanismos de las reacciones	75
2.2.2.1. Reacciones de disolución	76
2.2.2.2. Confirmación de la teoría mediante ensayos	79
2.2.2.3. Reacciones de corrosión.....	81
2.2.2.4. Reacciones de eliminación del cobre (Descobreado).....	84
2.2.3. Cálculos.....	84
2.2.3.1. Cálculo de la corrosión.....	84
2.2.3.2. Cálculo de la eficacia	86
2.2.4. Mecanismos de los productos de corrosión sobre el secundario.....	86
2.2.5. Corrosión y tipos de corrosión.....	89
2.2.6. Sistema de seguimiento de la corrosión	92
2.2.6.1. LPR- Resistencia lineal de polarización.....	93
2.2.6.2. Amperimetría de resistencia cero -ZRA.....	96
2.2.6.3. Esquema general del sistema de seguimiento de la corrosión en continuo.....	98

2.2.6.4. Transmisión y adquisición de datos	101
2.2.6.5. Tratamiento de los datos.....	103
2.2.6.6. Cálculo del factor de correlación	104
Capítulo 3: Materiales y métodos	107
3.1. Materiales	107
3.1.1. Maquetas y dispositivos experimentales	107
3.1.1.1. Montaje en vaso de precipitados.....	107
3.1.1.2. Montaje del descubreado.....	108
3.1.1.3. Maqueta de inocuidad	109
3.1.1.4. Maqueta de burbujeo.....	114
3.1.1.5. Maqueta de tubos	116
3.1.2. Instrumentación analítica.....	119
3.1.3. Ensayos de gases.....	122
3.1.3.1. Muestreo de gases	122
3.1.3.2. Caracterización química	122
3.1.4. Fabricación de pastillas.	122
3.1.4.1. Materiales y reactivos.....	123
3.1.4.2. Preparación de las pastillas.....	123
3.2. Métodos	125
3.2.1. Fase ácida	126
3.2.1.1. Temperatura.....	128
3.2.1.2. Concentración de ácido cítrico.....	129
3.2.1.3. Concentración de ácido ascórbico.....	131
3.2.1.4. Concentración de inhibidor de corrosión.....	131
3.2.1.5. Influencia del pH.....	134
3.2.1.6. Gas de burbujeo	134
3.2.1.7. Duración	134
3.2.1.8. Velocidad de recirculación	137

3.2.1.9. Cantidad de depósitos.....	139
3.2.1.10. Composición de los depósitos	142
3.2.1.11. Impacto de la superficie accesible	143
3.2.1.12. Ratio superficie acero al carbono/volumen de solución(cm ² /l) 144	
3.2.1.13. Ratio de acoplamiento Acero al carbono/Inconel-Inox.....	145
3.2.2. Fase de eliminación del cobre/descobreado.....	146
3.2.2.1. Estudio de corrosividad de la fase de descobreado	147
3.2.2.2. Cantidad de depósitos.....	148
3.2.2.3. Burbujeo de aire.....	149
3.2.2.4. Concentraciones iniciales de amoníaco y bicarbonato de amonio-pH. 149	
3.2.2.5. Concentración inicial de peróxido de hidrógeno.	152
3.2.2.6. Temperatura inicial del peróxido de hidrógeno	153
3.2.2.7. Duraciones mínima y máxima del descobreado	155
3.2.2.8. Duración máxima de la estabilidad de la fase de descobreado	158
3.3. Ensayos metalográficos	159
3.3.1. Dimensiones de las probetas.....	159
3.3.2. Tipos de probetas	160
3.3.3. Composición química de las probetas	160
3.3.4. Tipos de soldadura	161
3.3.5. Preparación de las probetas y ensayos a realizar	161
3.3.6. Medidas de profundidades máximas y medias	163
Capítulo 4: Resultados del procedimiento estándar.....	165
4.1. Resultados de la fase ácida	165
4.1.1. Influencia de la temperatura	167
4.1.2. Influencia de la concentración de ácido cítrico.....	170
4.1.3. Concentración de ácido ascórbico.....	172
4.1.4. Concentración de inhibidor.....	178

4.1.5.	pH.....	182
4.1.6.	Gas de burbujeo	182
4.1.7.	Duración	184
4.1.8.	Velocidad de recirculación	188
4.1.9.	Cantidad de depósitos.....	194
4.1.10.	Composición de los depósitos.....	196
4.1.11.	Impacto en la superficie accesible.....	199
4.1.12.	Resultados de la ratio superficie acero al carbono/volumen de solución	201
4.1.13.	Ratio de acoplamiento Acero al carbono/Inconel-Inox.	202
4.2.	Resultados de la fase de descubreado.....	204
4.2.1.	Resultados del estudio de corrosividad de la fase de descubreado	204
4.2.2.	Cantidad de depósitos.....	206
4.2.3.	Cantidad de cobre inicial	207
4.2.4.	Ratio de superficie de aceros al carbono /volumen de solución y ratio de superficie inconel-Inox./superficie acero al carbono.....	207
4.2.5.	Burbujeo de aire.....	207
4.2.6.	Concentraciones iniciales de amoníaco y bicarbonato de amonio-pH. 208	
4.2.7.	Concentración inicial de peróxido de hidrógeno.	212
4.2.8.	Temperatura inicial del peróxido de hidrógeno	215
4.2.9.	Duraciones mínima y máxima del descubreado	218
4.2.10.	Duración máxima de la estabilidad de la fase de descubreado	223
4.2.11.	Conclusiones de la fase de descubreado.....	226
4.3.	Resultados ensayos metalográficos.....	227
4.4.	Resultados del seguimiento de la corrosión.....	237
4.4.1.	Resultados de los ensayos y validación de las hipótesis.....	237
4.4.2.	Sensibilidad del CMS sobre los parámetros esenciales.....	241
4.4.3.	Comparación de los ensayos Effmin, Vmax y Nominal.....	266

4.4.4.	Fase de descubreado.....	268
4.4.5.	Calculo de factores de correlación	269
4.4.6.	Sensibilidad del CMS a los parámetros esenciales del procedimiento 280	
Capítulo 5:	Definición del Procedimiento.....	281
5.1.	Criterios de control químico del proceso.....	281
5.2.	Definición de procedimientos.....	283
Capítulo 6:	El problema de los residuos negros. Selección del nuevo inhibidor 288	
6.1.	Estudio bibliográfico y ensayos.....	288
6.2.	Análisis químicos.....	289
6.3.	Estudio de los parámetros influyentes sobre la formación de los depósitos negros.....	290
6.3.1.	Influencia de la presencia de Cu y DBTU.....	291
6.3.2.	Influencia de la concentración de cobre	292
6.3.3.	Influencia de la forma química del cobre y la temperatura sobre la cinética de formación del complejo/depósito (pasta viscosa).....	293
6.3.4.	Influencia de la cantidad de Lithsolvent 803.....	294
6.3.5.	Influencia de la presencia de ácidos y el pH sobre la formación del complejo.....	295
6.3.6.	Influencia del pH sobre la formación de la pasta viscosa.....	295
6.3.7.	Influencia de la presencia de magnetita.....	296
6.4.	Conclusiones de la formación del depósito negro.....	297
6.5.	Selección del nuevo inhibidor de corrosión.....	298
6.5.1.	Ensayos con TZT	302
6.5.2.	Ensayos con el KPP	304
6.5.3.	Ensayos con el LAI803 V2.....	304
6.6.	Parámetros influyentes en el inhibidor LAI803V2	304
6.6.1.	Concentración de inhibidor de corrosión.....	304
6.6.2.	Cantidad de depósitos.....	306

6.6.3.	Concentración de cobre	308
6.6.4.	Cantidad de óxido de cinc	309
6.6.5.	Concentración de ácido cítrico.....	310
6.6.6.	Concentración de ácido ascórbico.....	312
6.6.7.	Temperatura.....	314
6.6.8.	pH.....	316
6.7.	Tendencias de los parámetros influyentes con el inhibidor de corrosión LAI803 V2.....	323
6.8.	Comparación del comportamiento en maqueta.....	323
6.9.	Validación en maqueta de inocuidad.....	325
6.9.1.	Ensayos Vmax	325
6.9.2.	Ensayo Effmin	327
6.9.3.	Ensayo nominal.....	328
6.10.	Análisis metalográficos	330
6.11.	Cinética y estimación de la medida de la corrosión en continuo ...	332
6.12.	Interacción con el procedimiento estándar	335
6.12.1.	Ensayos de la capacidad de generación de espuma.....	336
6.12.2.	Duración máxima de la fase de descubreado.....	338
Capítulo 7:	Validación del nuevo procedimiento	341
7.1.	Ensayo QPbis1 (Nom A).....	341
7.1.1.	Resultados de la fase ácida del ensayo QP bis 1	344
7.1.2.	Resultados de la fase de descubreado del ensayo QP bis 1	346
7.1.3.	Fases de aclarados del ensayo QP bis 1.....	348
7.1.4.	Balance de masas del ensayo QPbis1.....	349
7.2.	Ensayo QPbis2 (Vmax).....	351
7.2.1.	Resultados de la fase ácida del ensayo QPbis2.....	355
7.2.2.	Resultados de la fase de descubreado del ensayo QPbis2	358
7.2.3.	Control fisicoquímico de los aclarados del ensayo QPbis2.....	360
7.2.4.	Efluentes gaseosos del ensayo QPbis2.....	360

7.2.5.	Balance másico del ensayo QPbis 2.....	361
7.2.6.	Eficacia de la corrosión del ensayo QPbis2.....	362
7.3.	Ensayo QPbis 3 (Effmin).....	363
7.3.1.	Resultados de la fase ácida del Ensayo QPbis 3	366
7.3.2.	Resultados de la fase de descubreado del ensayo QPbis3	368
7.3.3.	Control fisicoquímico de los aclarados del ensayo QPbis3	369
7.3.4.	Balance másico del ensayo QPbis3.....	371
7.3.5.	Resultados de eficacia y corrosión del ensayo QPbis3.....	372
7.4.	Resultados de análisis metalográficos	372
7.5.	Seguimiento de la corrosión en continuo	374
7.5.1.	Curvas de corrosión y corrosión estimada.....	374
7.5.2.	Resultados de corrosión estimado por el CMS	378
7.6.	Resumen de ensayos y resultados de validación del nuevo procedimiento	383
Capítulo 8:	Conclusiones	386
Referencias		393
APÉNDICE: LISTADO DE ENSAYOS DE LA FASE ÁCIDA.....		398

Índice de figuras

Figura 2-1 Esquema de un central nuclear tipo PWR (<i>Fuente: NRC Pressurized Water Reactor Basic References updated 2013</i>)	36
Figura 2-2 Circuito secundario central tipo PWR (<i>Fuente: ©Georges Goué /Médiatèque IRSN</i>).....	37
Figura 2-3 Esquema de un Generador de vapor (<i>cortesía de Westinghouse Electric</i>).....	41
Figura 2-4 Tipos de daños sobre los Generadores de Vapor (<i>Fuente: IAEA, 1997</i>).....	43
Figura 2-5 Detalle de lodos duros adheridos a la placa de distribución.....	58
Figura 2-6 Esquema del robot IBL (<i>cortesía de Iberdrola Ingeniería y Construcción</i>)	59
Figura 2-7 Fuentes de impurezas hacia el GV (<i>Varrin, 1996</i>)	72
Figura 2-8 Deposición del cobre en situaciones de transición (<i>Marks & Verrin, 2000</i>)	74
Figura 2-9 Principio de disolución de la magnetita por el ácido cítrico.....	77
Figura 2-10 Concentración de cada especie en función del pH.....	78
Figura 2-11 Distribución de las especies Cu-citrato en función del pH (<i>Fuente Rode S. et al.</i>)	79
Figura 2-12 Esquema teórico de la influencia del ácido ascórbico en la corrosión.....	83
Figura 2-13 Tipos de corrosión	91
Figura 2-14 Esquema eléctrico de la técnica LPR (<i>Fuente: Manual CMS</i>)	94
Figura 2-15 Curva de polarización lineal ideal (<i>Fuente: LEPMI</i>)	95
Figura 2-16 Esquema de funcionamiento aplicado del sistema ZRA (<i>Fuente: Manual CMS</i>)	97
Figura 2-17 Esquema del sistema de seguimiento de la corrosión en continuo (<i>Fuente: Adaptado manual CMS</i>).....	98
Figura 2-18 Esquema de una sonda LPR (<i>Fuente: Adaptado manual CMS</i>)	99
Figura 2-19 Esquema de una sonda ZRA (<i>Fuente: Adaptado manual CMS</i>) ...	99
Figura 2-20 Extracto del fichero texto del programa de adquisición de datos (sondas ZRA).	102
Figura 2-21 Extracto del fichero texto del programa de adquisición de datos (sondas LPR).	102
Figura 2-22 Curva de polarización del acero al carbono 18MND5. (<i>LEPMI, 2011</i>).....	106

Figura 2-23 Medida de la resistencia del electrolito en función de la distancia de los dos electrodos. (<i>LEPMI,2011</i>)	106
Figura 3-1 Montaje en vaso de precipitados.....	108
Figura 3-2 Montaje de pie de tubo.....	109
Figura 3-3 Maqueta de inocuidad	110
Figura 3-4 Esquema de circulación de la maqueta de inocuidad.....	110
Figura 3-5 Esquema del interior de maqueta de inocuidad con la colocación de las probetas.....	111
Figura 3-6 Esquema de los anillos de soporte de las probetas.	112
Figura 3-7 Maqueta con todos los picajes.....	114
Figura 3-8 Esquema de la maqueta de burbujeo.....	115
Figura 3-9 Fotografía de las dos maquetas de burbujeo.....	116
Figura 3-10 Maqueta de tubos.....	117
Figura 3-11 Foto de la maqueta de tubos simplificada.	117
Figura 3-12 Esquema del montaje de la maqueta de tubos.	118
Figura 3-13 Sistema de valoración semiautomática (izquierda) y vitrina de flujo laminar (derecha)	120
Figura 3-14 pH metro portátil para la medida de ajustes con amoníaco	121
Figura 3-15 Conductímetro para la medida de soluciones de aclarado.....	121
Figura 3-16.Sistema de muestreo de efluentes gaseosos.....	122
Figura 3-17 Cilindro con hueco pasante (izquierda), cubierta negra (centro)cilindros pequeños (derecha).....	124
Figura 3-18 Cilindro alargado	124
Figura 3-19 Base de la prensa	124
Figura 3-20 Prensa hidráulica.....	125
Figura 3-21 Configuración maqueta ensayo 217.....	133
Figura 3-22 Magnetita en polvo (izda);pastillas antes y después de triturar (dcha).	140
Figura 3-23 Montaje para determinar la influencia de las superficies de los depósitos accesibles.	144
Figura 3-24 Depósitos en forma de pastillas molidas.	157
Figura 3-25 Dimensiones medias de las probetas.....	159
Figura 3-26 Ejemplo de fotos de probetas antes del corte. Cara superior (izda) y cara inferior (dcha).....	161
Figura 3-27 Corte del metal base.....	161
Figura 3-28 Corte de probetas soldadas.....	162
Figura 3-29 Medida de la profundidad máxima en caso de corrosión generalizada.....	164

Figura 3-30 Medida de la profundidad en caso de corrosión por picaduras....	164
Figura 4-1 Comparación de la eficacia en vaso de precipitados y en maqueta.	166
Figura 4-2 Estudio de la pérdida de espesor. -comparación vaso de precipitados/maqueta.	167
Figura 4-3 Influencia de la temperatura en la pérdida de espesor (barras verticales) y en la eficacia (línea)	169
Figura 4-4 Influencia de la temperatura en la cantidad de magnetita disuelta por GV	169
Figura 4-5 Influencia de la concentración de ácido cítrico sobre la eficacia...	171
Figura 4-6 Influencia de la concentración de ácido cítrico sobre la corrosión	172
Figura 4-7 Curvas de polarización catódica con ácido ascórbico (curva roja) y sin ácido ascórbico (curva negra). (<i>Curva realizada en el laboratorio de LEPMI</i>).	173
Figura 4-8 Influencia de la concentración de ácido ascórbico sobre la eficacia.	174
Figura 4-9 Influencia de la concentración de ácido ascórbico sobre la corrosión galvánica.	175
Figura 4-10 Influencia de la concentración de ácido ascórbico sobre la concentración de Fe(III) en solución	176
Figura 4-11 Influencia de la concentración de ácido ascórbico sobre la aparición de Fe III en solución.	177
Figura 4-12 Influencia de la concentración de inhibidor a 40°C	180
Figura 4-13 Evolución de la corrosión en función de la concentración de inhibidor.....	181
Figura 4-14 Comparación de la influencia de la concentración de inhibidor sobre la medida de corriente de acoplamiento galvánico entre el acero 18MND5 y el inonel 600 en presencia de 2000 ppm de Fe. <i>Fuente: Adaptado de Estudio LEPMI</i>	181
Figura 4-15 Evolución de la pérdida de espesor y de la eficacia en función del pH entre 3 y 5.	182
Figura 4-16 Influencia del tipo de gas de burbujeo	183
Figura 4-17 Efecto del burbujeo y de la recirculación sobre la corrosión y la eficacia.	184
Figura 4-18 Evolución de la pérdida de espesor y de la eficacia en función de la duración.....	185
Figura 4-19 Evolución de la concentración de Fe procedente de la disolución de la magnetita y de la concentración de Fe debida a la corrosión.....	186

Figura 4-20 Evolución de [Fe total] procedente de la corrosión	187
Figura 4-21 Evolución de [Fe total] procedente de la disolución de la magnetita	188
Figura 4-22 Influencia de la velocidad de recirculación	189
Figura 4-23 Influencia de la velocidad de recirculación con probetas y tubos de tipo 18MND5	190
Figura 4-24 Influencia de la recirculación en maqueta de inocuidad	193
Figura 4-25 influencia de la cantidad de lodos sobre la eficacia (ensayos en maqueta).....	194
Figura 4-26 Influencia de la cantidad de depósitos sobre la corrosión (maqueta inocuidad).....	195
Figura 4-27. Influencia de la cantidad de depósito a 40°C entre 6 y 35g/l	195
Figura 4-28 Curva ZRA, influencia de la cantidad de depósito sobre la corrosión	196
Figura 4-29 Influencia del ZnO sobre la corrosión.....	197
Figura 4-30 Influencia de la cantidad de cobre sobre la corrosión.	198
Figura 4-31 Influencia de la cantidad de cobre sobre la eficacia.....	199
Figura 4-32 Evolución del [Fe] procedente de la disolución de la magnetita en función del tiempo.	200
Figura 4-33 Influencia de la superficie accesible sobre la eficacia y la corrosión de la fase ácida.....	200
Figura 4-34 Influencia de la ratio superficie de acero al carbono/volumen de solución.....	201
Figura 4-35 Influencia del acoplamiento en vaso de precipitados.....	202
Figura 4-36 Influencia de la ratio de acoplamiento sobre la corrosión en maqueta.	203
Figura 4-37 Efecto de la distancia entre el acero 18MND5 y el inonel 600. Fuente: LEPMI.	203
Figura 4-38 Evolución de las corrientes de corrosión para la fase de descubreado (Ensayo 250)	205
Figura 4-39 Evolución de la corrosión acumulada para la fase de descubreado (Ensayo 250).....	206
Figura 4-40 Disolución de cobre en función del tiempo y de la cantidad de depósitos.....	206
Figura 4-41 Comparación de la disolución de cobre para distintas duraciones de burbujeo y tipos de lodos.	208
Figura 4-42 Evolución de la concentración de Cu para diferentes concentraciones de NH ₃ puro.....	209

Figura 4-43 Curva de disolución del cobre en función del tiempo para diferentes cantidades de amoníaco y de bicarbonato amónico.....	209
Figura 4-44 Curva de seguimiento del pH	210
Figura 4-45 Evolución de la concentración de cobre para distintas cantidades de amoníaco y/o bicarbonato introducido.....	211
Figura 4-46 Influencia de la concentración inicial de H ₂ O ₂ sobre la disolución de cobre.....	212
Figura 4-47 Evolución de la temperatura en función de la concentración inicial de H ₂ O ₂	213
Figura 4-48 Evolución de la concentración de Cu para diferentes concentraciones de H ₂ O ₂	214
Figura 4-49 Influencia de la temperatura inicial sobre la disolución de cobre.....	216
Figura 4-50 Curva de disolución del cobre para distintas cantidades iniciales de amoníaco a 40 °C	217
Figura 4-51 Tubos de inonel del ensayo D51 insertados (izda); (dcha) tubo inonel del mismo ensayo al final del descubreado (6h).....	219
Figura 4-52 Tubos de inonel del ensayo D52 en contacto con placas de acero al carbono(izda); tubos de inonel ensayo D53 después de 8 h de descubreado(dcha).	220
Figura 4-53 Tubos al final del ensayo (48 horas) / Esquema de la recirculación creada por el burbujeo de aire / Foto de los tubos de inonel en el vaso de ensayo, burbujeo con aire y depósitos en el fondo del mismo.	221
Figura 4-54 Resultado del ensayo D70	221
Figura 4-55 Evolución de la temperatura para un descubreado fraccionado... ..	224
Figura 4-56 Evolución de la [Cu] para un descubreado fraccionado.....	225
Figura 4-57 Tubos en inonel del ensayo D64 al final de la fase de descubreado fraccionado	225
Figura 4-58 Comparación de las curvas ZRA en función de la temperatura... ..	242
Figura 4-59 Fe total de disolución de la magnetita frente al tiempo.....	243
Figura 4-60 Comparación de las curvas LPR de los ensayos 259 y 289.....	244
Figura 4-61 Corrientes LPR de los ensayos 271, 282 y 295	246
Figura 4-62 Corrientes ZRA de los ensayos 271, 282 y 295.....	246
Figura 4-63 Corrientes ZRA de los ensayos 236 y 256	247
Figura 4-64 Corrientes LPR de los ensayos 236 y 256.....	247
Figura 4-65 Corrientes ZRA de los ensayos 227, 228 y 230.....	248
Figura 4-66 Corrientes LPR de los ensayos 227, 228 y 230	248
Figura 4-67 Corrientes ZRA de los ensayos 235, 236, 237, 241, 251 y 259... ..	249
Figura 4-68 Corrientes LPR de los ensayos 235, 236, 237, 241, 251 y 259	250

Figura 4-69 Corrientes ZRA de los ensayos 265 y 266.	251
Figura 4-70 Corrientes LPR de los ensayos 265 y 266.	251
Figura 4-71 Corrientes ZRA de los ensayos 252 y 254.	252
Figura 4-72 Corrientes LPR de los ensayos 252 y 254.	252
Figura 4-73 Corrientes ZRA de los ensayos 236 y 260.	253
Figura 4-74 Corrientes LPR de los ensayos 236 y 260.	253
Figura 4-75 Corrientes ZRA de los ensayos 272 y 273.	254
Figura 4-76 Corrientes LPR de los ensayos 272 y 273.	254
Figura 4-77 Corrientes ZRA de los ensayos 267 y 268.	255
Figura 4-78 Corrientes LPR de los ensayos 267 y 268.	255
Figura 4-79 Corrientes ZRA de los ensayos 228, 229 y 230.	256
Figura 4-80 Corrientes LPR de los ensayos 228, 229 y 230.	256
Figura 4-81 Corrientes ZRA de los ensayos 280 y 282.	257
Figura 4-82 Corrientes LPR de los ensayos 280 y 282.	258
Figura 4-83 Corrientes ZRA de los ensayos 230 y 254.	258
Figura 4-84 Corrientes LPR de los ensayos 230 y 254.	259
Figura 4-85 Corrientes ZRA de los ensayos 268 y 272.	259
Figura 4-86 Corrientes LPR de los ensayos 268 y 272.	260
Figura 4-87 Corrientes ZRA de los ensayos 229, 236 y 252.	260
Figura 4-88 Corrientes LPR de los ensayos 229, 236 y 252.	261
Figura 4-89 Corrientes ZRA de los ensayos 265, 267 y 273.	261
Figura 4-90 Corrientes LPR de los ensayos 265, 267 y 273.	262
Figura 4-91 Corrientes ZRA de los ensayos 201, 209, 214, 218 y 219.	263
Figura 4-92 Corrientes LPR de los ensayos 201, 209, 214, 218 y 219.	263
Figura 4-93 Corrientes LPR de los ensayos de larga duración.	264
Figura 4-94 Corrientes ZRA de los ensayos de larga duración.	264
Figura 4-95 Corrientes ZRA de los ensayos 229, 236, 246, 255, 260 y 283.	265
Figura 4-96 Corrientes LPR de los ensayos 229, 236, 246, 255, 260 y 283.	266
Figura 4-97 Corrientes ZRA de los ensayos Vmax, nominal y Effmin del rango A.	267
Figura 4-98 Corrientes LPR de los ensayos Vmax, y Effmin del rango A.	267
Figura 4-99 Corrientes ZRA de los ensayos Vmax, nominal y Effmin del rango B.	268
Figura 4-100 Corrientes LPR de los ensayos Vmax, nominal y Effmin del rango B.	268
Figura 4-101 Señales CMS durante el ensayo de descubreado D65.	269
Figura 4-102 Estimación de la corrosión con probetas libres Rango A.	272
Figura 4-103 Estimación de la corrosión con probetas libres Rango B.	272

Figura 4-104 Estimación de la corrosión con probetas acoplados Rango A ..	273
Figura 4-105 Estimación de la corrosión con probetas acoplados Rango B ...	273
Figura 4-106 Comparación de los valores de corrosión de las probetas libres calculados a partir de la pérdida de masa y los estimados a partir de los valores del CMS	274
Figura 4-107 Subestimación / sobreestimación con un factor fijo y único $f=2,5$	275
Figura 4-108 Relación entre la estimación de la corrosión y el valor de $[Fe_{tot}]$	276
Figura 4-109 Factor de corrosión ZRA a aplicar en función de las variaciones de concentración en hierro disuelto y de la señal ZRA bruta en μm	277
Figura 4-110 Subestimación/sobreestimación con el método de normalización	279
Figura 5-1 Influencia del hierro total sobre la corrosión.....	282
Figura 5-2 Histogramas de corrosión y curvas de eficacia en función del criterio de control químico.	283
Figura 6-1 Ensayos de reproducción en laboratorio de la formación del complejo Cu-DBTU.....	290
Figura 6-2 Izquierda: Ensayo en presencia de Fe en ausencia de Cobre. Derecha:: Ensayo con Lithsolvent EB	292
Figura 6-3 Reacción de polimerización a partir del complejo Cu-DTBU en presencia del agente iniciador tipo hidróxido. (Fuente: Académie Montpellier)	296
Figura 6-4 Montaje experimental para el estudio de la eficacia de los inhibidores	300
Figura 6-5 Curvas de disolución del Fe total utilizando los inhibidores ensayados	302
Figura 6-6 Influencia de la concentración en TZT sobre la eficacia de la disolución y la corrosión	303
Figura 6-7 Pasta formada cuando se ajusta el pH (izquierda) y posterior a la solidificación al cabo de 17 h (derecha).....	303
Figura 6-8 Influencia de la concentración de inhibidor sobre la corrosión y la eficacia (ensayos en vaso de precipitados).....	305
Figura 6-9 Influencia de la concentración de inhibidor sobre la corrosión (ensayos en maqueta).....	306
Figura 6-10 Influencia de la cantidad de depósitos sobre la corrosión y la eficacia con LAI803.....	307

Figura 6-11 Influencia de la concentración de Cu sobre la eficacia y la corrosión con LAI803	308
Figura 6-12 Influencia de la concentración de ZnO sobre la eficacia y la corrosión con LA 803V2.....	310
Figura 6-13 Influencia de la concentración de cítrico sobre la eficacia y la corrosión variando la concentración de ascórbico con LAI803V2.	311
Figura 6-14 Influencia de la concentración de ácido ascórbico sobre la eficacia y la corrosión con LAI803V2.....	312
Figura 6-15 Comparación de la corrosión de los tipos de materiales ensayados (ensayos 363, 369 y 385).....	314
Figura 6-16 Influencia de la temperatura sobre la eficacia y la corrosión	315
Figura 6-17 Cinética de disolución de hierro en función de la temperatura....	315
Figura 6-18 Comparación de la tendencia del pH entre el inhibidor LAI803 y el Lithsolvent 803V2.	317
Figura 6-19 Curva de disolución de hierro total	319
Figura 6-20 Comparación del impacto del desplazamiento del ajuste del pH sobre las cinéticas de disolución en función de la carga de depósitos.	321
Figura 6-21 Comparación de las cinéticas de corrosión entre los ensayos de ajuste de pH a t0 y a t0+2,5h.....	322
Figura 6-22 Comparación entre vaso y maqueta de la influencia de la concentración de inhibidor sobre la corrosión y la eficacia.	325
Figura 6-23. Comparación de las curvas CMS, curva de disolución de hierro total y valor de corrosión por pérdida de masa del ensayo Effmin.....	333
Figura 6-24. Comparación de las curvas CMS, curva de disolución de hierro total y valor de corrosión por pérdida de masa del ensayo Vmax.	333
Figura 6-25 Comparación de las curvas CMS, curva de disolución de hierro total y valor de corrosión por pérdida de masa del ensayo Nominal.	334
Figura 6-26 Ensayo de interacción del inhibidor LAI803 (izquierda) y ensayo con el inhibidor LITH803 (derecha)	336
Figura 6-27 Montaje experimental para el estudio de la estabilidad de la fase de descubreado.	339
Figura 6-28 Curva de evolución del cobre disuelto en función del tiempo.....	340
Figura 7-1 Maqueta de inocuidad para ensayo QP Bis1	342
Figura 7-2 Formación de <i>copper plating</i>	343
Figura 7-3 Trazas de Cu sobre depósitos de magnetita.....	343
Figura 7-4 Estado final después del ensayo.	344
Figura 7-5 Evolución de las concentraciones de Fe total, Fe (III) y cobre en solución en función del tiempo durante el ensayo QP bis 1.....	346

Figura 7-6 Evolución de las concentraciones de Fe total y de cobre en solución en función del tiempo durante el ensayo QPbis1	348
Figura 7-7 Preparación del ensayo QPbis2	352
Figura 7-8 Estado de algunos componentes de la maqueta al final de la fase ácida del ensayo QPbis2.....	352
Figura 7-9 Montaje para la serie de aclarados de la fase ácida.....	353
Figura 7-10 Fase de descubreado en el ensayo QPbis2	353
Figura 7-11 Fase de verificación del descubreado.....	354
Figura 7-12 Trazas marrones y azules en probeta 18MND5 768.	354
Figura 7-13 Trazas de Cu en magnetita en ensayo QPbis2.	355
Figura 7-14 Evolución de las concentraciones de Fe total, Fe III y Cu en solución en función del tiempo del ensayo.....	355
Figura 7-15 Evolución de la concentración de cobre y medida de hierro en solución en función del tiempo (ensayo QPbis2)	359
Figura 7-16. Probetas en la solución de verificación de descubreado del ensayo QPbis 3.....	365
Figura 7-17 Evolución de las concentraciones en Fe total, Fe III y Cu en solución en función del tiempo (ensayo <i>QPbis3</i>)	367
Figura 7-18 Evolución de las concentraciones de Fe total y cobre en solución en función del tiempo (ensayo QPbis3).....	369
Figura 7-19 Curvas de las corrientes registradas por la sonda LPR durante las fases ácidas del ensayo QPbis1. Nom.	374
Figura 7-20 Curvas de las corrientes registradas por la sonda LPR durante las fases ácidas del ensayos QPbis2 Vmax.....	375
Figura 7-21 Curvas de las corrientes registradas por la sonda LPR durante las fases ácidas del ensayo QPbis3 Effmin.....	375
Figura 7-22 Curvas de las corrientes registradas por la sonda ZRA durante el ensayo <i>QPbis1 Nom.</i>	376
Figura 7-23 Curvas de las corrientes registradas por la sonda ZRA durante el ensayo <i>QPbis2 Vmax.</i>	376
Figura 7-24 Curvas de las corrientes registradas por la sonda ZRA durante el ensayo <i>QPbis3 Effmin.</i>	377
Figura 7-25 Valores de corrosión estimados por el CMS en los ensayos con el nuevo procedimiento.....	378
Figura 7-26 Valores máximos de corrosión de las probetas de los ensayos con el nuevo procedimiento.....	378

Figura 7-27 Comparación de la corrosión de las probetas libres y la corrosión
estimada por el CMS de todos los ensayos realizados con el nuevo
procedimiento..... 380

Índice de tablas

Tabla 2-1 Características de la turbina Alsthom 900 MW (<i>Fuente: Westinghouse</i>)	38
Tabla 2-2 Limpiezas químicas de GV con EPRI/SGOG (<i>EPRI,1994</i>)	68
Tabla 2-3 Limpiezas químicas de GV con proc. KWU y EdF (<i>EPRI,1994</i>)....	70
Tabla 2-4 Datos de entrada de los reactivos de la fase ácida.....	76
Tabla 2-5 Disolución de la magnetita en función de la concentración de ácido cítrico y ácido ascórbico.....	80
Tabla 2-6 Disolución del cobre en función de la concentración de ácido cítrico y ascórbico.	81
Tabla 2-7 Parejas ánodo-cátodo	87
Tabla 2-8 Dimensiones de los electrodos LPR.....	100
Tabla 2-9 Descripción de los electrodos ZRA.....	101
Tabla 2-10 Superficie en contacto con la solución (superficie no cubierta por la junta+ valores(.....	101
Tabla 3-1 Representatividad de los medios de ensayo para la fase de descubreado.	118
Tabla 3-2 Representatividad de los medios de ensayo para la fase ácida.	119
Tabla 3-3 Composiciones de los diferentes tipos de pastillas posibles.....	123
Tabla 3-4 Diferencias principales entre ensayos en vaso y en maqueta	127
Tabla 3-5 Ensayos para estudiar la influencia de la temperatura en vaso de precipitados	128
Tabla 3-6 Ensayos para estudiar la influencia de la temperatura en maqueta con 10%Cu.....	129
Tabla 3-7 Ensayos para estudiar la influencia de la temperatura en maqueta con 0,5% Cu.....	129
Tabla 3-8 Influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 2.....	130
Tabla 3-9 Influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 3.....	130
Tabla 3-10 Ensayo MO-6.....	132
Tabla 3-11 Influencia del tiempo de tratamiento (vaso de precipitados)	135
Tabla 3-12 Influencia de la duración de la fase ácida sobre la corrosión.....	136
Tabla 3-13 Ensayos de larga duración	136
Tabla 3-14 Velocidad recirculación.....	137
Tabla 3-15 Condiciones de los ensayos en circuito de tubos sobre tubos y probetas 18MND5	138

Tabla 3-16 Ensayos en condiciones VmxB.....	138
Tabla 3-17 Ensayos en condiciones EffminB.....	138
Tabla 3-18 Descripción de los tipos de lodos sintéticos	140
Tabla 3-19 Ensayos con lodos del <i>lancing</i>	141
Tabla 3-20 Ensayos con lodos con la concentración de Cu constante.	141
Tabla 3-21 Ensayos en ausencia de depósitos	142
Tabla 3-22 Ensayos variando el ZnO.....	142
Tabla 3-23 Ensayos variando la cantidad de Cu.....	143
Tabla 3-24 Estudio impacto superficie accesible a 30 h	143
Tabla 3-25 Condiciones estudio superficie accesible a 8 h.....	144
Tabla 3-26 Ensayos ratio superficie ac. carbono/volumen solución (maqueta)	145
Tabla 3-27 Ensayos ratio superficie ac. carbono/volumen solución (vaso precipitados).....	145
Tabla 3-28 Ratio AceroCarbono/Inconel-Inox (vaso precipitados).....	145
Tabla 3-29 Ratio Acero Carbono/Inconel-Inox (maqueta)	146
Tabla 3-30 Influencia fase descubreado (maqueta)	147
Tabla 3-31 Ensayos validación no corrosividad fase descubreado	148
Tabla 3-32 Influencia del burbujeo de aire	149
Tabla 3-33 Ensayos de eficacia variando la concentración de NH ₃	150
Tabla 3-34 concentración inicial de bicarbonato amónico.....	150
Tabla 3-35 Condiciones de ensayo para el seguimiento del pH.....	151
Tabla 3-36 Ensayos variando la concentración inicial de H ₂ O ₂	152
Tabla 3-37 Variación de temperatura.....	154
Tabla 3-38 Ensayos a 40°C	154
Tabla 3-39 Tipos de materiales de las probetas.....	160
Tabla 3-40 Composición química de las probetas	160
Tabla 3-41 Tipos de soldaduras.....	161
Tabla 4-1 Influencia de la temperatura en la eficacia	168
Tabla 4-2 Influencia de la temperatura en la corrosión (µm).	168
Tabla 4-3 Influencia ácido cítrico en la corrosión y la eficacia.....	170
Tabla 4-4 Ensayos con lodos a gran concentración de Cu a 50 °C.....	172
Tabla 4-5 Evolución de la resistencia de polarización del acero 18MND5 y del inconel 600.	174
Tabla 4-6 Influencia de la temperatura en el inhibidor de corrosión	178
Tabla 4-7 Influencia del tipo de gas de burbujeo.....	183
Tabla 4-8 Resultados de la influencia de la duración de la fase ácida sobre la corrosión de los probetas acoplados 1/20.....	186

Tabla 4-9 Comparación ensayos circuito de tubos y ensayos de maqueta de inocuidad (VmaxB).....	192
Tabla 4-10 Comparación ensayos de circuitos de tubos y ensayos de maqueta de inocuidad (Equivalente EffminB).....	192
Tabla 4-11 Influencia de la cantidad de cobre inicial en los depósitos sobre la eficacia y estabilidad del descobreado a 40°C.....	218
Tabla 4-12 Resumen de ensayos metalográficos.....	228
Tabla 4-13 Aceros débilmente aleados aislados (libres).....	229
Tabla 4-14 Aceros débilmente aleados acoplados.....	230
Tabla 4-15 Acero al carbono libre.....	231
Tabla 4-16 Acero al carbono acoplado.....	232
Tabla 4-17 Soldaduras de acero débilmente aleado libres.....	233
Tabla 4-18 Soldadura mixta (acero al carbono/acero débilmente aleado).....	234
Tabla 4-19 Acero inoxidable.....	235
Tabla 4-20 Inconel.....	236
Tabla 4-21 Valores de corrosión por pérdida de masa y CMS.....	239
Tabla 4-22. Relaciones de corrosión entre las probetas y el CMS.....	240
Tabla 4-23 Ensayos para determinar influencia sobre las curvas LPR.....	244
Tabla 4-24 Ensayos con baja concentración de depósitos.....	245
Tabla 4-25 Ensayos con baja concentración de depósitos.....	246
Tabla 4-26 Ensayos con alta concentración de depósitos.....	247
Tabla 4-27 Influencia del ácido ascórbico en las corrientes de corrosión.....	249
Tabla 4-28 Influencia concentración de Cu en los depósitos.....	251
Tabla 4-29 Influencia concentración de Cu en los depósitos.....	251
Tabla 4-30 Influencia concentración de cobre en los depósitos.....	252
Tabla 4-31 Influencia concentración de cobre en los depósitos.....	253
Tabla 4-32 Influencia concentración de cobre en los depósitos.....	254
Tabla 4-33 Influencia concentración de cobre en los depósitos.....	255
Tabla 4-34 Influencia de la cantidad de depósitos.....	257
Tabla 4-35 Influencia de la cantidad de depósitos.....	258
Tabla 4-36 Influencia de la cantidad de depósitos.....	259
Tabla 4-37 Influencia de la cantidad de depósitos.....	260
Tabla 4-38 Influencia de la cantidad de depósitos.....	261
Tabla 4-39 Influencia de la concentración inicial de inhibidor.....	262
Tabla 4-40 Influencia del burbujeo y la recirculación.....	265
Tabla 4-41 Resumen del cálculo de los factores de correlación.....	270
Tabla 4-42 Factores de correlación (Media).....	271
Tabla 4-43 Factores de correlación (Media+incertidumbre).....	271

Tabla 4-44 Ejemplo de estimación de la corrosión de las probetas acoplados a partir de datos CMS del ensayo 1 de QP (Nom A).....	278
Tabla 4-45 Resumen de los efectos de los diferentes parámetros.....	280
Tabla 5-1 Procedimiento en dos rangos en función de la concentración inicial de depósitos.....	284
Tabla 5-2 Resultados de los ensayos en los límites y modos nominales del procedimiento de dos rangos.....	285
Tabla 5-3 Presentación del procedimiento con 3 rangos.....	286
Tabla 5-4 Resultados de los ensayos en condiciones límites y modos nominales del procedimiento de tres rangos.....	287
Tabla 6-1 Ensayos realizados a diferentes concentraciones de cobre.....	292
Tabla 6-2 Ensayos realizados a diferentes concentraciones de cobre.....	293
Tabla 6-3 Ensayos realizados con cobre disuelto (Cu ⁺²) y Cobre metálico. ...	294
Tabla 6-4 Ensayos realizados con concentración de 5g/l de cobre metálico...	294
Tabla 6-5 Solubilidad en agua de los inhibidores de corrosión ensayados	298
Tabla 6-6 Resultados de los ensayos comparativos de la eficacia de los inhibidores potenciales para estudiar la corrosión.....	301
Tabla 6-7 Resultados de corrosión (µm) de las probetas de acero al C y acero débilmente aleado.....	309
Tabla 6-8 Comparación de la corrosión y la eficacia ajustando el pH entre 3 y 4 con una diferencia de 2 h en cada uno de los ensayos.....	318
Tabla 6-9 Resultados de ensayos comparativos sobre el efecto del desplazamiento en el ajuste del pH a t0+2,5h	320
Tabla 6-10 Cuadro comparativo del efecto del desplazamiento del ajuste del pH a t0+2,5h sobre la eficacia, la corrosión y la cinética de disolución en función de la carga de depósitos.....	320
Tabla 6-11 Síntesis de tendencias de los parámetros influyentes del inhibidor LAI803 en comparación con Lithsolvent 803V2.....	323
Tabla 6-12 Comparación entre los ensayos en vaso y los ensayos en maqueta.....	324
Tabla 6-13 Resumen de los ensayos tipo Vmax para el nuevo procedimiento	326
Tabla 6-14 Estimación de la cantidad de depósitos retirados a la escala del GV, sin contar los lodos del <i>lancing</i>	328
Tabla 6-15 Comparación de la eficacia y la corrosión con el nuevo inhibidor LAI803.....	330
Tabla 6-16 Resumen de los exámenes metalográficos de los ensayos Vmax con el inhibidor LAI803V2.....	332
Tabla 6-17 Estimación de la corrosión y factores de correlación	335

Tabla 6-18 Ensayos comparativos de los dos inhibidores con y sin antiespumante.....	338
Tabla 7-1 Resultados de la fase ácida del ensayo QPbis1.....	345
Tabla 7-2 Resultados de la fase de descubreado del ensayo QPbis1	347
Tabla 7-3 Análisis fisicoquímicos de los aclarados después de la fase ácida del ensayo QPbis1	349
Tabla 7-4 Análisis fisicoquímicos de los aclarados después de la fase de descubreado del ensayo QPbis1	349
Tabla 7-5 Balance másico ensayo QPbis1	350
Tabla 7-6 Resultados fase ácida del ensayo <i>QPbis2</i>	357
Tabla 7-7 Análisis de la fase de descubreado del ensayo <i>QPbis2</i>	359
Tabla 7-8 Parámetros fisicoquímicos de los aclarados después de la fase ácida del ensayo QPbis2.....	360
Tabla 7-9 Parámetros fisicoquímicos de los aclarados después de la fase de descubreado del ensayo QPbis2	360
Tabla 7-10. Efluentes gaseosos fase ácida ensayo QPbis 2.....	361
Tabla 7-11 Efluentes gaseosos fase descubreado ensayo QPbis 2.....	361
Tabla 7-12 Balance másico ensayo <i>QPbis2</i>	362
Tabla 7-13 Resumen de la eficacia e inocuidad del ensayo <i>QPbis 2</i>	363
Tabla.7-14. Resultados de la fase ácida del ensayo QPbis3.....	366
Tabla 7-15 Resultados de la fase de descubreado (ensayo <i>QPbis3</i>).....	368
Tabla 7-16 Parámetros fisicoquímicos de los aclarados después de la fase ácida (ensayo QPbis3).....	369
Tabla 7-17 Parámetros fisicoquímicos de los aclarados después de la fase de descubreado (ensayo QPbis3).....	370
Tabla 7-18 Balance másico del ensayo <i>QPbis3 Effmin</i>	371
Tabla 7-19 Resumen de la eficacia y de la inocuidad (ensayo <i>QPbis 3</i>)	372
Tabla 7-20 Resumen de resultados de exámenes metalográficos	373
Tabla 7-21 Factores para estimar la corrosión de las probetas a partir de los datos del CMS.	379
Tabla 7-22 Factores de corrosión para la corrosión libre obtenidos durante los ensayos con el nuevo procedimiento.	381
Tabla 7-23 Factores de corrosión para la corrosión galvánica obtenidos durante los ensayos con el nuevo procedimiento.	382
Tabla 7-24. Condiciones de realización de ensayos- Fase ácida.	383
Tabla 7-25 Condiciones de realización de ensayos- Fase de descubreado.....	384
Tabla 7-26 Resultados obtenidos en los ensayos de validación del nuevo procedimiento.....	385

Tabla 8-1 Rangos de aplicación del nuevo procedimiento (fase ácida)	388
Tabla 8-2 Rangos de aplicación del nuevo procedimiento (fase de descubreado)	389

Siglas y definiciones

ASCA: Advanced Scale Conditioning Agent

ATG: Análisis termogravimétrico.

BWNT: BW Nuclear Technologies

BWR: Boiling Water Reactor.

CEA: Commissariat de l'Energie Atomique

CG: Cromatografía de gases.

CMS: Corrosion Monitoring System

CND: Controles no destructivos

CORD: Chemical Oxidation Reduction Decontaminatio

DBTU: Dibutil tiourea

DMT: Deposit Minimization Treatment

DQO: Demanda Química de Oxígeno

DRX: Difracción de rayos X.

DSC: Calorimetría diferencial de barrido.

EDA Etilendiamina

EdF: Electricité de France

EDTA Acido etilendiaminotetraacético

EPRI: Electric Power Research Institute

FTIR: Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier.

GC-MS: Gas Chromatography-Mass Spectrometry (cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas).

GDES: GD Energy Services

GV: Generador de Vapor.

GVR: Generador de vapor reemplazado

HEDP: ácido 1-hidroxietilen difosfónico

HRSG: Heat Recovery Steam Generator

HTTC: high temperatura chemical cleaning

IAEA: International Atomic Energy Agency

IGA: Intergranular corrosion

IGSCC: Intergranular Stress Corrosion Cracking

Inconel: nombre genérico que se utiliza en las aleaciones de acero con base níquel-cromo que cubre un amplio espectro de composiciones y propiedades.

KPP: Korantin PP

LEPMI: Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des interfaces.

LPR: Linear Polarization Resistance

MEA: Mono etanolamina

MPD: Mils penetration per day. Mils es una unidad americana utilizada en corrosión que equivale a una milésima de pulgada.

NRC: Nuclear Regulatory Commission

NTA: acido nitriloacético

ODSCC: Outside Diameter Stress Corrosion Cracking.

PACCO: Preventive Acid Chemical Cleaning Operation. Corresponde al nombre del procedimiento estándar desarrollado en esta tesis.

PACCO Bis: Modificación del PACCO a partir del cambio de inhibidor de corrosión.

PP: pulso de presión

ppb: unidad de concentración utilizada en el texto para referirse a los microgramos de soluto (μg) dividido por litro de disolución.

ppm: unidad de concentración utilizada en el texto para referirse a los mg de soluto dividido por litro de disolución.

PROBETA: también denominada como cupón o testigo en la jerga metalográfica.

PWR: pressurized water reactor

PWSCC: Primary Water Stress Corrosion Cracks

Redox: proceso de oxidación reducción.

SEM/EDX: Microscopía electrónica de barrido o de rastreo con espectroscopia de energía dispersiva X.

SGOG: Steam Generator Owner Groups

TZT: Tolitriazol

UEC: Ultrasonic Energy Cleaning

VVER (WWER): Reactor de agua a presión concebido con tecnología de la antigua URSS., que corresponde a water-water power reactor.

ZAT: Zona afectada térmicamente

ZRA: Zero Resistance Ammetry

600 MA (aleación): aleación de Ni-Cr usada principalmente para aplicaciones que requieren resistencia a la corrosión y a las altas temperaturas.

600 TT (aleación): aleación de inconel 600 térmicamente tratada

690(aleación): es una variante del inconel 600 pero enriquecida con alto contenido en Cr para resistir ácidos como el nítrico y el clorhídrico.

Capítulo 1: Introducción

1.1. Motivación.

Esta tesis es una parte de un proyecto más ambicioso que consiste en poner en el mercado francés un proceso de limpieza química novedoso en relación a lo que existe actualmente y así constituir una alternativa competitiva a lo que se viene realizando desde los años 90 en las centrales PWR de Electricité de France (EdF).

Para ello se ha partido de una formulación estándar (*Ruiz JT, Guerra P, 2012*) que se utilizaba para la limpieza química de calderas y de la que se tenía información de sus resultados en cuanto a eliminación de óxidos de hierro y cobre metal, pero no de su posible inocuidad.

Al investigar los parámetros que influían en esos dos aspectos, eficacia e inocuidad, se ha llegado no solamente a una formulación idónea, sino a definir precisamente y con todo grado de detalle un verdadero procedimiento que se ha aplicado con éxito en varias centrales nucleares.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de esta tesis es estudiar una formulación química basada en el procedimiento industrial aludido en la motivación, que, bajo determinados parámetros de actuación, disminuya significativamente el nivel de obstrucción de las placas soporte y parte del ensuciamiento en la zona libre de los tubos en relación a la situación de origen, respetando el

valor de corrosión máxima admisible, en los generadores de vapor de centrales nucleares de agua a presión.

Otro objetivo consiste en conservar las condiciones óptimas de funcionamiento manteniendo todos los criterios de seguridad, sin tener que recurrir a una nueva limpieza química por un período de tiempo mínimo de 4 ciclos de explotación (cortos o largos).

El procedimiento deberá ser capaz de disolver al menos 200 Kg de depósitos por generador de vapor con un máximo de 500 Kg.

Los valores de niveles máximos permisibles de corrosión son:

- En las aleaciones de acero y de níquel: $<1\mu\text{m}$ sin ataque localizado.
- En materiales de baja aleación, aceros al carbono: la corrosión máxima $\leq 100\ \mu\text{m}$, sin ataque localizado.
- En uniones soldadas: la corrosión máxima $\leq 30\mu\text{m}$, sin ataque localizado.

El fin último es la adaptación de un proceso de limpieza química que existe en el mercado para la limpieza de calderas de centrales térmicas, con objeto de poderlo aplicar en la industria nuclear (“*nuclearización del procedimiento*”).

Durante la tesis se ha ido estudiando la influencia de los distintos parámetros que pueden afectar a la disolución de la magnetita y a la corrosión, teniendo en cuenta que una limpieza química es un procedimiento industrial y que después de obtener la validación de los resultados de laboratorio había que hacer unos ensayos en maquetas y después de validar estos, pasar a escala industrial.

Los resultados obtenidos de los ensayos realizados han permitido extrapolarlos a escala industrial, obteniendo un proceso de limpieza eficaz utilizando productos químicos inocuos para la salud, el medio ambiente y la instalación, permitiendo un tratamiento de los efluentes líquidos de manera que se pueda optimizar su gestión.

1.3. Marco de la tesis

El contexto que rodea a la realización de esta tesis se remonta a 2010, cuando la empresa GD Energy Services (GDES), donde trabaja el autor de esta tesis, decide expandir su actividad de servicios a la industria nuclear francesa.

En el proceso de homologación con EdF se descubre la necesidad que dicha empresa tenía de romper con un duopolio que tenían dos empresas multinacionales. Al conocer que parte de los servicios que prestaba GDES tenían relación con las limpiezas químicas, EdF propuso un proceso de homologación de un nuevo procedimiento que, basado en lo que se utilizaba en la industria convencional, pudiera competir con los procesos ya conocidos en el sector nuclear y que no habían dado los resultados esperados. En ese momento el autor de esta tesis asumía la responsabilidad del desarrollo de la filial francesa y se le encomendó dirigir un equipo de trabajo con el objetivo de “nuclearizar” el procedimiento que se venía utilizando.

Lo que en principio parecía una tarea sencilla, ha resultado ser mucho más compleja. Hay que tener en cuenta que cuando se introduce la química en el entorno nuclear, los procesos tienen que ser lo más inocuos posibles. En definitiva, se trata de llegar a un equilibrio entre eficacia y garantizar que no se producen daños en los materiales. Todos los pasos que han llevado a la definición del proceso de nuclearización se describen en esta tesis, sabiendo que actualmente ya es una realidad que se ha probado en varias centrales nucleares francesas con éxito.

1.4. Estructura de la tesis

Esta tesis consta de 8 capítulos y un apéndice.

- **Capítulo 1: Introducción.**

Como tal capítulo de introducción se presenta la justificación o motivación de la tesis, definiendo el contexto en el que ha surgido, los objetivos que se plantearon al principio y la estructura de la misma.

- **Capítulo 2: Estado del arte y fundamentos teóricos.**

En este capítulo se empieza introduciendo la central nuclear, el sistema de generación de vapor y el objeto sobre el que se va a aplicar el proceso resultado de este trabajo de investigación: el generador de vapor. También se hace un repaso al tema de los materiales sobre los que van a actuar los productos químicos. Se introduce el tema de las limpiezas químicas y las sustancias químicas más usadas en esos trabajos. Se describen las tecnologías de limpieza de generadores de vapor, haciendo un repaso por las patentes e invenciones y por los procesos que actualmente hay en el mercado.

La segunda parte del capítulo se divide en dos grandes bloques. El primero corresponde al estudio de los mecanismos de las reacciones de disolución ácida y de eliminación del cobre. El segundo apartado corresponde a los cálculos de corrosión y eficacia, haciendo especial énfasis en los cálculos con el sistema de seguimiento de la corrosión en continuo.

- **Capítulo 3: Materiales y métodos.**

Se describen los montajes experimentales, las maquetas, los tipos de ensayos que se han realizado en cada una de ellas. Además, se muestran los equipos más importantes para hacer las determinaciones analíticas de los parámetros más importantes, la metodología de muestreo de gases, ensayos metalográficos y fabricación de pastillas de magnetita artificial.

La segunda parte del capítulo, dedicada a los métodos, describe con todo detalle los ensayos que se han realizado para llegar a determinar el proceso químico buscado. Para ello se han estudiado cuáles son los parámetros que influyen sobre la eficacia y la corrosión tanto en la fase ácida como en la fase de eliminación del cobre.

- **Capítulo 4. Resultados.**

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos de la fase ácida y de la fase de descubreado, así como los resultados

del sistema de seguimiento de la corrosión en continuo y los resultados de los ensayos metalográficos.

- **Capítulo 5: Aplicación del procedimiento**

En este capítulo se modelizan los resultados obtenidos para aplicarlo a escala real en un generador de vapor, de modo que se ve el sistema de control y pilotaje químico y los rangos de aplicación del procedimiento.

- **Capítulo 6: El problema de los residuos negros. Selección del nuevo inhibidor de corrosión.**

Este es un capítulo muy diferente ya que se trata de una investigación dentro del trabajo de investigación de la tesis como consecuencia de haber recibido notificación de que en uno de los generadores de vapor había aparecido después de la limpieza química unos residuos viscosos que podrían llegar a afectar al funcionamiento futuro del generador de vapor. En este capítulo se muestra, en primer lugar, un resumen de la investigación llevada a cabo y de su resultado con la recomendación de introducir un nuevo inhibidor de corrosión.

En segundo lugar, se muestran los criterios de selección para el nuevo inhibidor de corrosión, su comparación con otros existentes en el mercado y los ensayos y resultados más importantes encaminados a estudiar los parámetros influyentes, su compatibilidad con el procedimiento estándar y la garantía de que no se producen residuos negros.

- **Capítulo 7: Validación del nuevo procedimiento.**

El nuevo procedimiento basado en el nuevo inhibidor se ensaya en condiciones nominales y llevándolo al límite en términos de corrosión y eficacia.

- **Capítulo 8: Conclusiones**

Se hace un resumen de los resultados generales y se muestra la definición final del nuevo procedimiento que está listo para poner en práctica a escala industrial.

Apéndice: Listado de ensayos en fase ácida.

En este apéndice se presenta un listado exhaustivo de los ensayos realizados para la determinación de la fase ácida del procedimiento, que es la más importante de las dos. El listado comienza en el ensayo n° 46 debido a que los primeros 45 fueron los denominados ensayos preliminares cuyo objeto era verificar los valores extraídos de la experiencia en centrales termoeléctricas. A partir de esos ensayos se definió un conjunto de ensayos aplicados ya directamente en un entorno nuclear.

Capítulo 2: Estado del arte y fundamentos teóricos

2.1. Estado del Arte

2.1.1. ¿Qué es una central nuclear?

Se puede considerar que una central nuclear consta de cuatro partes:

- Generador de calor: reactor o núcleo de la central donde se producen las reacciones nucleares y la liberación de calor.
- Generador de vapor: intercambiador en el que gracias al calor generado en el reactor se forma el vapor para accionar la turbina. Dependiendo del tipo de central puede ser el propio reactor (p. ej: BWR).
- Generador de energía mecánica: turbina en la que se genera energía mecánica a partir de la energía contenida en el vapor.
- Generador de electricidad: generador donde se produce energía eléctrica a partir de la energía mecánica que la turbina transmite al alternador

El reactor de agua a presión (PWR) es el más utilizado en el mundo y ha sido desarrollado principalmente en Estados Unidos, Alemania, Francia y Japón. Los de diseño soviético se denominan VVER.

El combustible empleado es dióxido de uranio (UO_2) enriquecido que va envainado en tubos de aleaciones de zirconio. Las varillas de combustible están agrupadas, por lo general, en haces de 17×17 , sujetas por rejillas y con un cabezal de salida y otro de entrada que se ajustan a las rejillas superior e inferior del núcleo. En este tipo de reactor el agua ligera actúa tanto de refrigerante como de moderador.

El reactor, se halla dentro de una vasija de acero de aproximadamente 25-30 cm de espesor y 400 T de peso, provista de una tapa embridada en condiciones nominales de funcionamiento, y que puede retirarse de la misma para proceder a la recarga del combustible.

En una central de agua a presión (figura 2-1), el agua se calienta en el reactor presurizado para producir posteriormente vapor en el generador de vapor, manteniendo la temperatura por debajo de la temperatura de saturación favoreciendo de esta manera la refrigeración del combustible.

En una central PWR existen tres circuitos diferenciados:

- Circuito primario. Está formado por la vasija y los lazos de refrigeración, que pueden ser dos, tres o cuatro. Cada lazo de refrigeración contiene:
 - Un generador de vapor. Es la frontera entre el circuito primario y el secundario, por lo que también se considera parte del circuito secundario.
 - Una bomba de refrigeración del reactor.
 - Un presionador en uno de los lazos.

Cada lazo posee un generador de vapor donde se produce vapor a alta presión. El generador de vapor es un intercambiador de calor en el que el agua del circuito primario (proveniente directamente del reactor) transfiere calor al agua del circuito secundario (que acciona la turbina). Para poder transportar el agua del circuito primario desde los generadores de vapor a la vasija del reactor, es necesario el uso de unas bombas de gran potencia y tamaño, llamadas bombas de refrigeración del reactor. Finalmente, en el circuito primario existe un equipo llamado presionador, que es un elemento muy importante ya que se encarga de mantener la presión del circuito primario constante y en el nivel deseado.

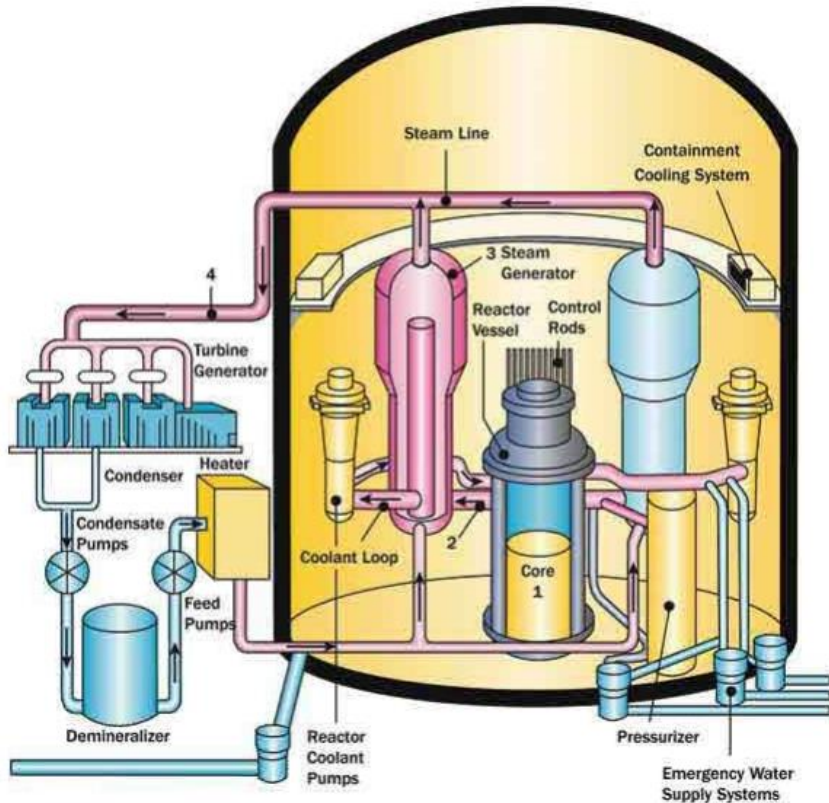


Figura 2-1 Esquema de un central nuclear tipo PWR (Fuente: NRC Pressurized Water Reactor Basic References updated 2013)

- Circuito secundario (figura 2-2): está formado por el generador de vapor, la turbina, el condensador y los equipos de bombeo y de calentamiento.

El circuito secundario recibe el calor producido por el reactor, este se transforma en vapor en el generador de vapor y finalmente lo utiliza para producir electricidad. Por tanto, el calor producido en el núcleo se transforma en electricidad a través de un proceso de conversión de energía en dos etapas:

- Etapa 1. La turbina convierte la energía térmica suministrada por el reactor en energía mecánica.
- Etapa 2. El generador, que está acoplado mecánicamente a la turbina, convierte la energía mecánica en energía eléctrica.

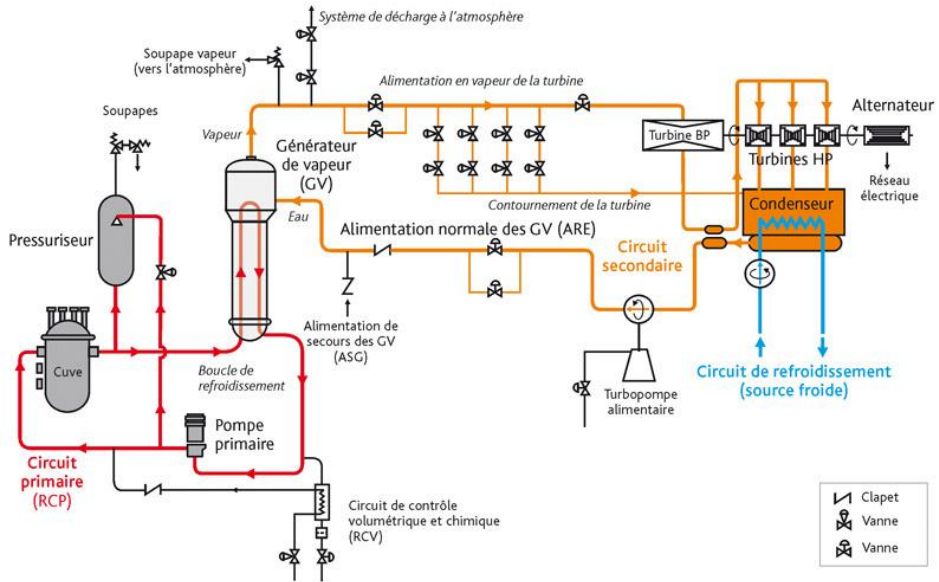


Figura 2-2 Circuito secundario central tipo PWR (Fuente: ©Georges Goué /Médiatèque IRSN)

El proceso que ocurre en el circuito secundario se realiza actualmente con un rendimiento del 33 al 34,5 %. El porcentaje restante queda disponible en forma de calor finalmente aprovechable a niveles térmicos inferiores.

El vapor sale de los generadores de vapor con una humedad relativa del 0,37 %. A continuación, pasa al cuerpo de alta presión donde sale enfriado y despresurizado a unos 12 bar. Seguidamente es enviado a los secadores sobre calentadores donde se calienta mediante el vapor que procede directamente de la salida de los generadores de vapor.

El vapor se dirige al cuerpo de baja presión de la turbina donde termina de despresurizarse antes de pasar al condensador. Allí, el vapor cede su calor de condensación al agua de los circuitos de circulación. El agua condensada es llevada a los pozos del condensador mediante las bombas de extracción que ceban directamente las bombas de alimentación de los generadores de vapor en el caso de los reactores de 900 MW equipados con un grupo turbo alternador Alsthom (Tabla 2-1).

Velocidad rotación	1500 v/min	Admisión en el cuerpo de HP	
Longitud del grupo	64 m	Caudal de vapor	5.450 t/h
Masa total	4.200 t	Presión	55 bar
Turbina	Alsthom	Temperatura	266°C
Masa turbina	3.500 t	Salida HP	
Longitud turbina	39,50 m	Humedad salida	12 %
Número de purgas	6	Presión salida	11,5 bar
		Admisión cuerpo de BP	
		Caudal	3.705 t/h
		Presión	10,76 bar
		Temperatura	255 °C

Tabla 2-1 Características de la turbina Alsthom 900 MW (Fuente: Westinghouse)

Los trasiegos de vapor de alta y baja presión mejoran el rendimiento del ciclo termodinámico.

El vapor de baja energía que sale de las turbinas de baja presión se conduce al condensador, donde gracias al agua del circuito terciario, agua de circulación, se consigue condensar todo este vapor. El agua condensada vuelve a los generadores de vapor, previo calentamiento, transportada por equipos de bombeo.

- Circuito terciario. Está constituido por el circuito de agua de circulación o agua necesaria para condensar el vapor expansionado en las turbinas de baja presión. El agua de circulación pertenece a un circuito abierto, es decir el agua se toma de una fuente (el mar, un río,) refrigera el condensador y vuelve a mayor temperatura a la fuente inicial. Para que no haya un cambio brusco de temperatura de la fuente, y pueda influir en el ecosistema, se vigila de forma precisa la temperatura de agua de retorno.

2.1.2. Generadores de vapor

Dentro de la compleja estructura de una central nuclear, podemos destacar la figura de un sistema fundamental: **Los generadores de vapor (GV)**. Son clave para la operación, seguridad y eficiencia de las centrales nucleares tipo PWR, teniendo una fuerte dependencia de la química del agua, tanto del primario como del secundario, de los materiales que lo constituyen y las operaciones en las que

determinados óxidos metálicos e impurezas pueden entrar a través del agua de alimentación (IAEA,2011).

Los generadores de vapor tienen dos funciones esenciales: son los encargados de transferir el calor del circuito primario al secundario, generando el vapor necesario para accionar la turbina de la central y en segundo lugar suponen una forma de evitar la contaminación del circuito secundario, ya que este intercambio de calor se produce sin contacto físico entre el primario, cuyos niveles de radiactividad son elevados, y el secundario, en el que los niveles se mantienen muy bajos.

Los sistemas de transmisión de calor se construyen con materiales de una elevada conductividad térmica y una gran superficie de contacto para lograr la mayor eficiencia energética posible.

El generador de vapor consiste en un evaporador de carcasa vertical y tubos en forma de U invertida. Tiene en su parte superior un equipo integrado de separación de humedad y secado de vapor.

El agua del circuito primario circula por el interior del haz tubular y entra y sale a través de las tuberías situadas en la parte inferior del generador de vapor. Dichas tuberías están conectadas a unas cámaras semiesféricas, las cajas de agua, divididas por una placa vertical que separa la entrada y salida del agua.

En el exterior del haz tubular se genera el vapor que fluye hacia la parte superior a través de los separadores de humedad y el secador de vapor, llegando a la tubería de salida en la parte superior.

Los generadores de vapor pueden tener 20 m de altura y unos 5 m de diámetro con un peso aproximado de 415 T. Contienen entre 4000 y 5500 tubos de paredes de 1,2 mm de espesor dentro de una carcasa de acero. Estos tubos separan el agua del primario de la del secundario. Dada la gran longitud de los tubos, se tienen que colocar unas placas a distintas alturas que limitan la vibración de los tubos.

Están fabricados principalmente de acero al carbono de baja aleación. Los tubos son aleaciones de cromo-níquel y las superficies interiores de los canales están recubiertas de acero inoxidable austenítico.

El agua del primario circula por el interior de los tubos a una temperatura aproximada de 330°C (rama caliente) y sale a 290°C (rama fría). El agua de

refrigeración entra en la carcasa que envuelve el lado secundario y al entrar en contacto térmico con el haz tubular absorbe el calor del primario y se transforma en vapor. Aproximadamente el 30% del agua que entra se transforma en vapor en el lado secundario. Este vapor se seca mediante el separador y secador reduciendo la humedad hasta un 99,5 %.

En el mundo existen muchos tipos de generadores de vapor, sin embargo, en esta tesis nos vamos a referir principalmente a los de las centrales nucleares francesas. Se distinguen 4 familias de GV más o menos homogéneas (*Hutin, J.P, 2016*):

- Tres familias que constituyen el parque más antiguo de las centrales francesas: GV 900 (tipo 51), GV 1300 (tipo 68/19) y GV N4 (tipo 73/19) todos fabricados por Framatome/Areva.
- 1 familia de GV que han sustituido a los del parque antiguo, las GV de reemplazamiento o GVR, entre los que destacan los GVR tipo 47/22, 51/19 o 55/19 de Areva, y los tipos 56F o 58F de Mitsubishi.

El parque nuclear francés está constituido por 34 reactores con tres lazos y 24 reactores con cuatro lazos, lo que resulta en una cantidad total de 198 generadores de vapor. De ahí la importancia que tiene el objeto principal de esta tesis que se desarrollará más adelante.

La masa de los generadores de vapor oscila entre 320 T para un GV de una central de 900 MW y 430 T para una central de 1300 MW o N4. La altura total de un equipo de este tipo está cercana a los 20 m.

En un GV se pueden distinguir tres partes principales (Figura 2-3):

- En el fondo está la denominada caja de agua que está dividida en dos compartimentos, que es por donde entra y sale el agua del circuito primario del reactor.
- En la parte alta denominada secundaria es por donde entra el agua de alimentación del secundario y por donde sale ésta en forma de vapor.
- Entre las dos zonas está la placa tubular en la que hay miles de tubos en forma de U invertida.

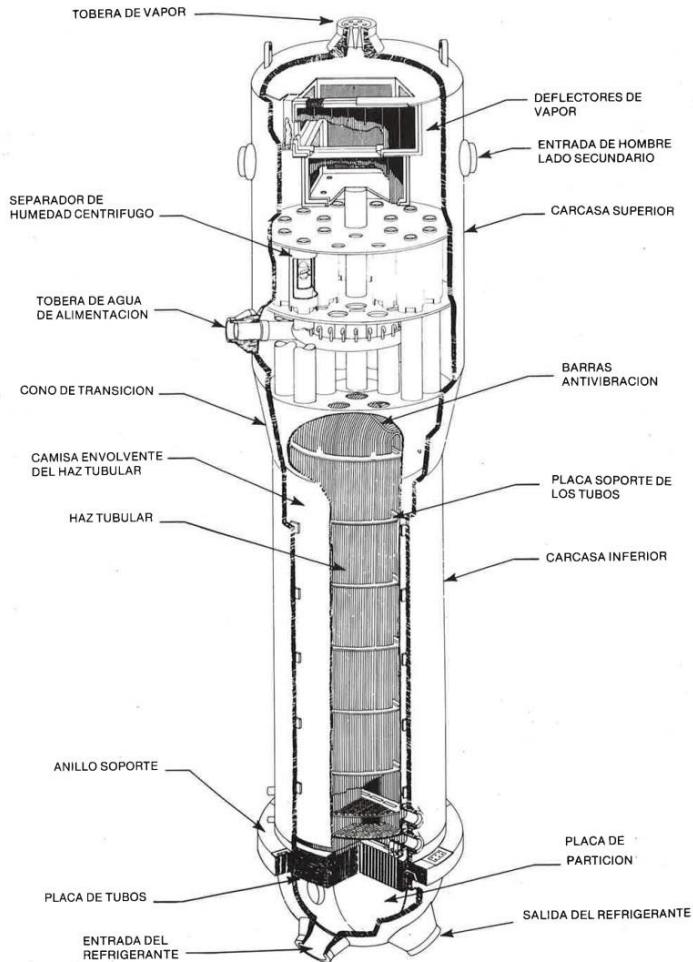


Figura 2-3 Esquema de un Generador de vapor (*cortesía de Westinghouse Electric*)

El agua del primario circula por el interior de los tubos y a través de sus paredes cede una parte de calor al agua del secundario que se vaporiza.

Las condiciones térmicas y mecánicas a las que son sometidos estos equipos son bastante agresivas por lo que es habitual la aparición de grietas y fisuras en los tubos que pueden llegar a provocar fugas del primario al secundario y por tanto contaminar este último.

Los generadores de vapor de las centrales nucleares de agua a presión suelen presentar, con el paso del tiempo, un ensuciamiento y obstrucciones importantes

debidos al depósito de los productos de corrosión resultantes del circuito secundario.

Estos fenómenos de ensuciamiento y obstrucción modifican el comportamiento termo-hidráulico y vibratorio de los generadores de vapor con consecuencias en términos de seguridad, rendimiento del reactor y de la duración de vida.

Para evitar este bloqueo es importante disponer de un eficaz programa de inspección y mantenimiento que garantice la integridad de sus componentes.

Las inspecciones se usan para comprobar la integridad de los tubos y taponar los que se hayan degradado. El taponamiento de los tubos reduce la superficie de contacto y por tanto la capacidad de transferencia de calor. Esto puede afectar a la capacidad del generador para refrigerar el núcleo del reactor y, por tanto, puede llegar a disminuir la potencia del mismo. Dado que esto puede tener consecuencias sobre la rentabilidad de la Central, cuando se llega a un determinado porcentaje de tubos taponados, se procede a la sustitución de los generadores de vapor.

Las inspecciones se realizan durante las paradas por recarga de combustible ya que el GV es más accesible en esos momentos. Las técnicas habituales son: corrientes inducidas y ultrasonidos. En algunos países se hacen inspecciones visuales a través de equipos robotizados que se acoplan en el interior de la carcasa del lado secundario y que graban imágenes del estado de los tubos y de las placas de soporte o distribución.

Las medidas preventivas más habituales que se utilizan para evitar la degradación de los tubos son:

- Control de la química del agua del primario.
- Control de la química del agua del secundario.
- Control de las impurezas en el secundario.
- Eliminación de las impurezas del secundario.
- Control y eliminación de los depósitos del generador de vapor.

Es precisamente el quinto punto donde se enmarca la presente tesis, la realización de una limpieza química preventiva del circuito secundario del generador de vapor para mantenerlo en un estado de limpieza que garantice un funcionamiento en condiciones normales, durante varios ciclos, y asegure un rendimiento cercano al de fabricación.

El principal problema que suelen presentar los generadores de vapor es la degradación de los tubos. Los principales mecanismos de degradación que afectan a los tubos de los generadores son: grietas por corrosión bajo tensión en la cara del primario (*PWSCC*), grietas por corrosión bajo tensión en el diámetro exterior (*ODSCC*), desgaste por rozamiento (*Fretting*), fatiga de alto ciclo, estrangulamiento (*Denting*), picaduras (*Pitting*) y la acumulación de depósitos.

La figura 2-4 muestra las zonas las zonas donde más se producen todos estos problemas

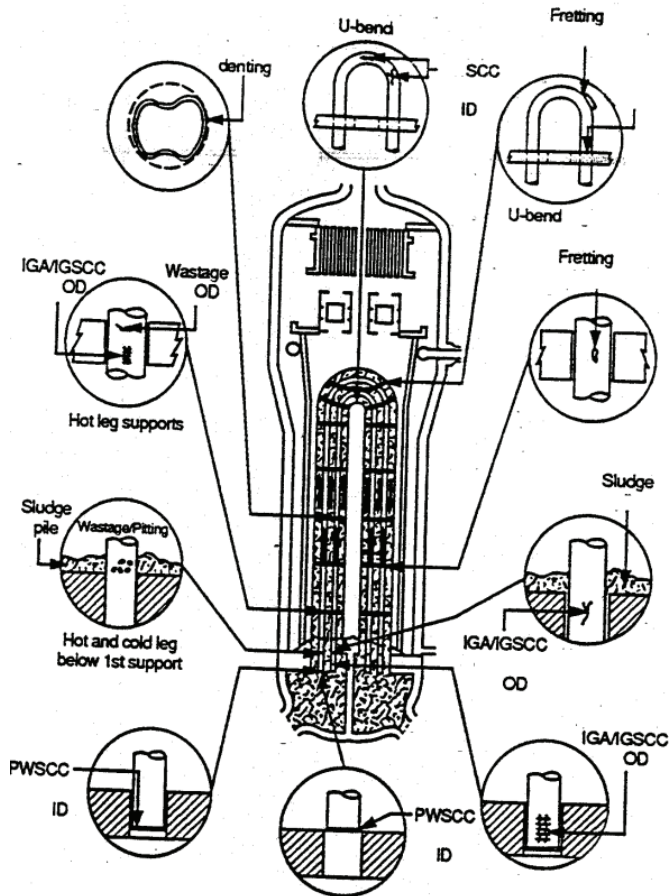


Figura 2-4 Tipos de daños sobre los Generadores de Vapor (Fuente: IAEA,1997).

Los materiales y los métodos utilizados en la fabricación de los componentes del generador de vapor afectan su susceptibilidad a la corrosión, especialmente a la formación de grietas debidas a la corrosión bajo tensión. La degradación de los tubos también se ve influenciada por otros aspectos del diseño y fabricación del generador de vapor, tales como el diseño de las placas de soporte de los tubos y el método de instalación de los tubos.

Inicialmente, en la mayor parte de los generadores de vapor se utilizó para la fabricación de los tubos una aleación basada en níquel, Inconel 600 (Ni 76%, Cr 15.5%, Fe 8%, C < 0,15%), aunque posteriormente han ido surgiendo diferentes aleaciones que han incrementado notablemente la eficacia y durabilidad de los conductos; como por ejemplo con la aleación Incoloy 800 M (Ni 33,5%, Cr 21,5%, Fe 44%, C < 0,03%, Ti < 0,6%).

No obstante, la práctica actual de los fabricantes de generadores de vapor en Francia, Japón y los EE. UU, es utilizar una aleación tratada térmicamente, Inconel 690. Esta aleación, es similar a la 600 pero tiene alrededor de dos veces más de cromo (29.5% frente 15.5%) y proporcionalmente menos níquel. Esta aleación (Ni 61%, Cr 29,5 %, Fe 9%, C < 0,025%) se ha demostrado en las pruebas realizadas ser más resistente a agrietarse por corrosión bajo tensión en la cara del primario y a tener mayor resistencia a la corrosión en el lado secundario.

Estas evoluciones en el diseño y elaboración de los generadores de vapor han permitido resolver los problemas e inconvenientes que iban surgiendo, incrementando de este modo el nivel de seguridad de manera importante.

Los depósitos de fosfato eran la causa principal de los problemas en los generadores de vapor hasta 1976. A partir de 1976 y hasta 1979, el *denting* fue la causa principal. Después de 1979, una variedad de mecanismos de corrosión afectó a los tubos, incluyendo grietas por corrosión bajo tensión intergranular /ataque intergranular, picaduras en los diámetros exteriores de los tubos y grietas por corrosión bajo tensión en la cara del primario.

Sin embargo, estudios realizados durante los últimos 15 años han revelado que el número de centrales que han informado de grietas por corrosión bajo tensión en la cara del primario y grietas por corrosión bajo tensión en el diámetro exterior se ha incrementado de manera espectacular.

Los sistemas de transmisión de calor se construyen con materiales de una elevada conductividad térmica para lograr la mayor eficiencia energética posible. No

obstante, como se trabaja en condiciones químicas y térmicas muy severas se debe disponer de un eficaz programa de mantenimiento para garantizar la integridad de sus componentes.

2.1.3. Depósitos de productos de corrosión en el lado secundario

Los productos en suspensión o en solución que están presentes en el agua del secundario tienden a concentrarse en los generadores de vapor en funcionamiento. Estas especies proceden de la corrosión de otros equipos como los condensadores o los recalentadores.

Una parte de estos productos se eliminan por el sistema de purga continua del generador de vapor. El resto se deposita preferencialmente sobre las placas tubulares y sobre las placas intermedias, llegando a constituir con el tiempo los denominados “lodos” del generador de vapor. En realidad, estos productos no son lodos sino depósitos endurecidos, compuestos fundamentalmente de magnetita que es muy difícil de eliminar completamente. Los productos de corrosión procedentes del agua de alimentación también se pueden depositar sobre los tubos en forma de capas o de escamas que pueden llegar a soltarse.

El primer efecto de estos depósitos es reducir la capacidad de intercambio térmico del generador de vapor. La presión de vapor disminuye y esto puede afectar a todo el circuito secundario. Además, la acumulación de los depósitos es un factor que favorece la corrosión externa de los tubos (perturbación de los campos de temperatura, concentración o secuestro de especies agresivas), y en particular fenómenos vibratorios. Para evitar o prevenir estos problemas, ciertos constructores de centrales nucleares han diseñado un dispositivo de tratamiento del agua del secundario antes de que entre en el generador de vapor.

Sin embargo, la acumulación de estos depósitos es inherente a la operación de los generadores de vapor. Con objeto de mitigar estos efectos, se realizan programas de evaluación y limpieza preventiva (*Drexler A. et al, 2010*). En función de dichas evaluaciones del estado de los generadores de vapor, se pueden adoptar decisiones sobre la química del secundario, mantenimientos periódicos o incluso medidas correctivas como son el taponado de tubos o una limpieza más agresiva (*Drexler A et al, Utah 2012*).

2.1.4. Corrosión de los tubos del lado secundario

En caso de que hubiera un fenómeno de corrosión generalizada en los tubos, se podría producir una disminución de espesor en los mismos que sería muy dañina para el funcionamiento del generador de vapor. Para evitar estos fenómenos, se suelen añadir aditivos químicos para ajustar el pH del agua del secundario. De modo que, si las condiciones fisicoquímicas se pueden ajustar, el efecto de la corrosión en determinadas zonas específicas del generador de vapor también se puede llegar a controlar.

Un ejemplo es el caso de zonas confinadas que existen por diseño constructivo (intersticio entre tubo y placa de tubos o entre la placa intermedia) o por depósitos cuyo contenido se desconoce. En esas zonas se perturba la termohidráulica y pueden concentrarse especies agresivas, aunque en cantidades poco significativas. De esta manera los intercambios térmicos se ven reducidos y se produce un aumento de temperatura que puede tener consecuencias sobre la corrosión localizada.

En la mayoría de los casos, la corrosión es intergranular. Se distinguen dos tipos de este tipo de corrosión, la generalizada (*Intergranular Attack o IGA*) y la corrosión intergranular bajo tensión (*Intergranular Stress Corrosion Cracking o IGSCC*).

La corrosión intergranular es un deterioro por corrosión localizada y/o adyacente a los límites de grano de una aleación. Bajo condiciones ordinarias, si un metal se corroe uniformemente, los límites de grano serán sólo ligeramente más reactivos que la matriz. Sin embargo, bajo otras condiciones, las regiones de límite de grano pueden ser muy reactivas, resultando una corrosión intergranular que origina pérdida de la resistencia de la aleación e incluso la desintegración en los bordes de grano. De forma general son los haces de aleación 600 MA los que se han visto afectados por este problema. Los haces de 600 TT y 690 resisten mucho más a este tipo de corrosión.

La corrosión bajo tensión se origina por las tensiones a que está sometido el material. Es un tipo de corrosión localizada y las altas temperaturas y determinados medios agresivos como los compuestos de base cloruro suelen ser causantes de este tipo de corrosión.

2.1.5. Limpiezas químicas

Las incrustaciones que se adhieren a las tuberías generan un importante incremento de la corrosión en los puntos de adherencia, picando las tuberías, y en el caso de tuberías de fino grosor de pared, originando fugas.

Las limpiezas químicas son procesos de mantenimiento industrial en los que se eliminan contaminantes e incrustaciones:

- En circuitos cerrados mediante la circulación de un fluido limpiador.
- Mediante inmersión en un baño de fluido limpiador.

El coeficiente de transferencia de calor del acero es entre 15 y 400 veces superior al coeficiente de las incrustaciones que se depositan durante el funcionamiento operativo normal de los equipos, disminuyendo su rendimiento en lo referente a intercambio de calor.

La pérdida de carga en una tubería es inversamente proporcional al cubo del diámetro de la tubería. Por ello, disminuciones en el diámetro de las tuberías debido a depósitos de incrustaciones disminuyen el caudal y aumentan las pérdidas de carga, disminuyendo el rendimiento de los equipos.

En determinadas instalaciones, las incrustaciones pueden ser arrastradas hasta equipos muy sensibles, ocasionando averías. Durante el desmantelamiento de instalaciones industriales, las tuberías pueden estar contaminadas con productos químicos, y para su achataamiento es necesario una descontaminación previa.

Al concluir el montaje de instalaciones industriales, aparecen contaminantes como restos de tierra, arena, manchas de grasa, piezas oxidadas, en los circuitos que es necesario eliminar para garantizar el funcionamiento de la instalación según especificaciones.

En los últimos 30 años se ha ido haciendo más evidente que la limpieza química in situ de los equipos industriales mediante soluciones químicas es, en la mayoría de los casos, más segura y económica que la antigua limpieza mecánica muy intensiva en mano de obra.

Dado que en la elección del agente limpiador se utilizan criterios empíricos, la realización de ensayos de laboratorio con muestras representativas es deseable

para determinar la solubilidad en distintos compuestos, la temperatura más eficaz, y la eficiencia en la limpieza del equipo afectado.

La interpretación de los datos analíticos y de solubilidad, el conocimiento de la operación normal de las unidades de proceso y la información relativa a la localización, consistencia, distribución y otras características de los depósitos, son elementos clave en la preparación de una limpieza química.

Unos de los aspectos más importantes y que más reticencias causa a la hora de implementar un procedimiento químico sobre una unidad de proceso, es garantizar la inocuidad del mismo y por tanto asegurar que no se van a dañar los materiales sobre los que se actúa.

Hay que tener en cuenta que se trata de eliminar una capa de material ajeno al metal de base, ya que, si se produce el ataque al metal de base, la integridad del equipo puede peligrar. Para ello, es fundamental comprender los mecanismos de corrosión metálica y estudiar muy bien la compatibilidad química de los productos que se van a utilizar en los metales a tratar.

Las limpiezas químicas pueden ser preventivas cuando su objetivo es eliminar una parte de los depósitos o correctivas que es cuando se necesita eliminar la totalidad de los mismos. Últimamente las centrales nucleares están cambiando el enfoque derivando casi todas las limpiezas químicas como forma de prevenir la acumulación de depósitos de manera que eliminan parte del inventario y mantienen una relación coste-eficiencia positiva.

La principal ventaja de aplicar una limpieza química junto con el *sludge lancing* (ver punto 2.1.9) es que ambas son complementarias, ya que la zona donde actúan es diferente. El *sludge lancing* se aplica en la placa de soporte tubular mientras que la limpieza química se aplica a todo el haz tubular.

Hay que tener en cuenta que estas limpiezas preventivas deben producir una baja corrosión del metal de base sin poner en riesgo la integridad de los materiales del generador de vapor y además se debe considerar el volumen de residuos y su tratamiento posterior.

Dada la similitud entre un generador de vapor de una central nuclear y un generador de vapor de recuperación de calor (*HRSG*) de una central de ciclo combinado, es interesante explorar qué métodos de limpieza se han venido usando para el lado secundario del haz tubular. El Electric Power Research

Institute (*EPRI*) recomienda el uso de los productos siguientes durante la puesta en marcha y la operación del *HRSG* en ciclos combinados (*EPRI, 2006*):

- *Acido Etilendiaminotetraacético (EDTA)*.
- Citrato monoamónico con bifluoruro de amonio.
- Citrato de sodio.
- Ácido clorhídrico con tiourea (Tu) y bifluoruro de amonio.
- Fórmulas propietarias (mezclas de ácido fosfórico y cítrico).

Sin embargo, hay una serie de limitaciones relacionadas con el tratamiento posterior de los efluentes que son críticas cuando se trata de trabajar en un entorno nuclear y eso limita el uso de determinados productos como los compuestos halogenados y algunos agentes quelantes.

2.1.5.1. Productos químicos en limpiezas químicas.

Los ácidos orgánicos moderadamente débiles son menos peligrosos de manejar, excepto el ácido fórmico, y son más fáciles de gestionar que los ácidos minerales.

Los ácidos orgánicos más usados normalmente son el ácido hidroxiaacético (glicólico), ácido fórmico, ácido cítrico, y menos frecuentemente el ácido oxálico. Algunos de estos ácidos se utilizan más por su capacidad de formar complejos con cationes que por la actividad de sus iones hidrógeno. Sin embargo, todos ellos deben ser inhibidos antes de que se apliquen sobre un equipo industrial.

Dado que estos ácidos suelen ser más caros que los ácidos minerales, se aplican minimizando las concentraciones eficaces y a temperaturas lo más altas posibles que sean compatibles con las velocidades de disolución requeridas. Se deben evitar velocidades excesivas, ya que retrasa la formación de las películas inhibitoras y pueden erosionar rápidamente el metal de base.

A continuación, se describen las características más importantes de los ácidos que se utilizan habitualmente en limpiezas químicas de circuitos y equipos de intercambio de calor (*Rabald, E. 1968*).

2.1.5.2. Ácido Fórmico

Las soluciones acuosas comerciales contienen 88-90 % de ácido fórmico que debe ser manejado cuidadosamente, ya que puede producir

quemaduras en la piel y se introduce en el cuerpo humano a través de la piel.

Además de su capacidad de actuación como ácido el ácido fórmico forma complejos férricos:



Donde K_a es la constante de disociación ácida y K_1 la constante de formación del complejo, $\text{Fe}(\text{HCOO})^{2+}$. A veces se suele utilizar conjuntamente con el ácido hidroxiaacético (glicólico). Ambos ácidos tienen propiedades químicas similares desde el punto de vista de la formación de complejos y de la fuerza como ácido. Sin embargo, no parece que su acción conjunta favorezca su comportamiento químico con respecto al de cada uno por separado.

2.1.5.3. Ácido oxálico

Es uno de los ácidos orgánicos más fuertes, aunque su solubilidad en agua se limita al 8-9 %. Este tipo de soluciones son adecuadas para el acero inoxidable y se puede gestionar muy bien mediante incineración.

2.1.5.4. Ácido cítrico

Para la limpieza de calderas y de equipos asociados se suele utilizar un 3,5-4,0 % que se neutraliza con amoníaco hasta pH entre 3,5-4,0, haciéndolo circular a 0,6 m/s durante 6-8 horas.

La disolución de óxidos de hierro es lenta, pero una vez disueltos, los iones ferrosos y férricos son secuestrados por el citrato en medio alcalino o ácido. Las soluciones de ácido cítrico son esencialmente no tóxicas, biodegradables y están libres de halógenos haciéndolas muy útiles para aplicaciones sobre aceros inoxidables austeníticos.

2.1.5.5. Bifluoruro amónico

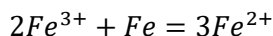
Cuando el bifluoruro amónico, $\text{NH}_4 \text{HF}_2$ se disuelve en ácido clorhídrico u otro ácido, se forma ácido fluorhídrico debido a su baja constante de disociación ácida, $K_a = 6,6 \times 10^{-4}$.

La adición de $\text{NH}_4 \text{HF}_2$ al ácido cítrico y otros ácidos aumenta la tasa de solubilidad de la magnetita y del óxido férrico mediante la formación del

ion hexafluoroférrico que tiene una constante de disociación K muy pequeña:



Además, el secuestro de iones férricos mediante fluoruro baja el potencial de oxidación de la siguiente reacción, minimizando la corrosión del disolvente:



Midiendo el poder de corrosión de las soluciones de $NH_4 HF_2$ se ha encontrado que el bifluoruro amónico en ácido cítrico al 5 % es menos corrosivo para el acero dulce que si su concentración estuviera entre 0 y 5%.

El HF y sus sales no deben usarse en acero inoxidable ya que existe la posibilidad de que el ion fluoruro inicie un proceso de corrosión por fractura.

Además, las soluciones ácidas de flúor son peligrosas de manipular y son irritantes, corrosivas y tóxicas por lo que el uso de $NH_4 HF_2$ se debe limitar a 1,5 % máximo en las soluciones de limpieza.

2.1.5.6. Inhibidores de corrosión (Inh)

Antes de aplicar ácidos sobre equipos industriales, hay que añadir inhibidores de corrosión que pueden evitar el ataque del metal sin interferir en la disolución de los depósitos a tratar.

Un inhibidor de corrosión debe ser capaz de reducir la velocidad de corrosión de un metal sin que eso afecte ni a las características fisicoquímicas ni a la resistencia mecánica. Tiene que ser estable en presencia de otros componentes del medio como los oxidantes, ser estable con las temperaturas de uso, ser eficaz a baja concentración y no ser tóxico.

La acción de un inhibidor supone la creación de una barrera entre el metal y el medio corrosivo. En medios ácidos, el inhibidor juega el rol principal en el proceso de adsorción superficial. También puede reforzar una barrera preexistente, por ejemplo, la capa de óxido o de hidróxido formado naturalmente en medio neutro o alcalino. En este tipo de medios

también puede formar una barrera por interacción entre el inhibidor y una o varias especies del medio corrosivo.

Se han descrito diferentes mecanismos para explicar la relación entre la adsorción del inhibidor sobre el metal y la ralentización del proceso corrosivo en medio ácido (Fiaud C, 1990).

En primer lugar, se produce un efecto de bloqueo de la superficie sin modificar las reacciones anódicas y catódicas sobre las partes no recubiertas. En segundo lugar, se produce un efecto energético, ya que la adsorción del inhibidor se acompaña de una modificación de las cinéticas de reacción; el adsorbato reactivo se puede comportar como un catalizador de las reacciones electroquímicas sin sufrir una transformación o reaccionar después de su descomposición por efecto de un proceso de oxidación reducción (inhibidor secundario).

Normalmente los inhibidores que se usan en procesos de limpieza química son compuestos orgánicos o mezclas de ellos. Los más eficaces contienen nitrógeno, azufre u oxígeno y funcionan por adsorción, quimisorción o formación de complejo sobre la superficie metálica que va a ser protegida.

Existen numerosos compuestos que pueden ser utilizados como inhibidores. El espesor de la película protectora está formado por rangos que van desde las monomoléculas hasta varios cientos de angstroms. La tenacidad de la capa superficial varía dependiendo del metal, el inhibidor, la concentración, la velocidad de la solución de limpieza y su temperatura.

Los inhibidores se pueden clasificar en: catódicos (aquellos que dificultan la reducción del ion hidrógeno), anódicos (aquellos que limitan la oxidación del hierro) y de adsorción general (aquellos que forman una barrera física sobre toda la superficie metálica).

Los inhibidores catódicos alcanzan el sobrepotencial de hidrógeno provocando la corrosión del metal protegido que llega a ser más positivo. Por esta razón se les suele llamar inhibidores de pasivación. Los inhibidores anódicos y los de adsorción general son no pasivantes. En general, los inhibidores que contienen nitrógeno y azufre en la misma molécula muestran la eficacia más alta como inhibidores de corrosión.

Otra clasificación de los inhibidores de corrosión los divide en: orgánicos e inorgánicos. En los orgánicos, a partir de una molécula “madre” se sintetizan compuestos cada vez más complejos.

Los inhibidores orgánicos se clasifican en:

- Compuestos orgánicos nitrogenados, como las aminas, piridinas y sales cuaternarias de amonio, por ejemplo.
- Compuestos orgánicos de base azufre. Los más conocidos son los derivados de la tiourea ($H_2N-CS-NH_2$). También están los mercaptanos (RSR'); los compuestos sulfónicos ($RR'R''S$); los sulfóxidos ($RR'SO$); los tiocianatos ($RSCN$); los triazoles (C_3H_3NS).
- Como compuestos más específicos destaca la adición de formaldehído para minimizar los riesgos de penetración del hidrógeno. Además, se están utilizando el mercaptobenzotiazol ($C_6N_3H_5$) y el Tolitriazol ($C_7N_3H_8$) que no contienen azufre y que son utilizados habitualmente para la protección del cobre y de sus aleaciones en medio acuoso.
- Compuestos orgánicos que contienen oxígeno. Los más importantes son los alcoholes acetilénicos $R-C\equiv C-CH_2OH$, los ácidos carboxílicos o carboxilatos y los taninos.

Los inhibidores inorgánicos se utilizan en medios alcalinos o próximos a la neutralidad. Se clasifican en dos grupos: pasivantes o no pasivantes.

Los pasivantes (*Rozenfeld JL, 1981*) se clasifican en:

- Compuestos tipo MeO_4^{x-} ($x=1,2$, o 3), de los que los más representativos son los cromatos (CrO_4^{2-}) o los dicromatos ($Cr_2O_7^{2-}$), los molibdatos, wolframatos (WO_4^{2-}), vanadatos orto (VO_4^{3-}) y meta (VO_3^-).
- Nitritos. Estos son muy eficaces, pero pueden producir frecuentemente corrosión por picaduras.

Los inhibidores no pasivantes se caracterizan por formar compuestos poco solubles como sales de ácido débil y base fuerte. Los más utilizados son:

- Fosfatos y polifosfatos. En particular, los más eficaces son: el fosfato trisódico (Na_3PO_4) y el mono hidrogeno fosfato de sodio (Na_2HPO_4).

- Fosfonatos. Actúan tanto como inhibidores como secuestrantes. Los más utilizados son las moléculas que no contienen nitrógeno como el ácido 1-hidroxietileno difosfónico (HEDP).
- Sales de cinc. la adición de iones Zn en un medio corrosivo de pH cercano a la neutralidad aumenta la velocidad de formación de una capa de protección sobre un material ferroso o sobre acero galvanizado.

Lo más habitual es usar formulaciones comerciales recomendadas por los fabricantes que suelen estar protegidas por patentes. En estos casos hay que prestar especial atención a las limitaciones de temperatura y concentraciones de ácido y de inhibidor. Entre éstos, los más utilizados son: *O'B-Hibit*, *Armohib*, *Dowl*, *Cronox* y *Rodine*.

Cuando la temperatura es muy elevada algunos inhibidores se descomponen, polimerizan o su eficiencia se ve afectada. Una velocidad de recirculación demasiado elevada (>0,6 m/s) de soluciones ácidas, pueden estimular la corrosión.

2.1.6. Procedimientos químicos más usados en el mercado

En este apartado se relacionan algunos de los procedimientos químicos más utilizados en limpiezas químicas, que se usan habitualmente en el mercado y que pueden o no estar protegidos por una patente o comercializados por una marca.

Citrato amónico (Citrosolv Process)

Este método usa citrato amónico para disolver óxidos de hierro y cobre y se usa especialmente para la limpieza de generadores de vapor (*Alfano, S, 1963*). Debido a las grandes constantes de formación de los complejos de citrato para el cobre ($pK=14,2$) y para el hierro ($pK= 15,5$ para Fe^{2+} y $25,0$ para Fe^{3+}), los óxidos de hierro son disueltos y mantenidos en solución a pH 4 mientras que los de Cu están a pH 10 y añadiendo un agente oxidante conducen también a soluciones estables.

Para que la limpieza química se haga en un tiempo razonable es esencial que el disolvente esté a una temperatura de 80°C-98°C y que circule a una velocidad no inferior a 0,6 m/s. En esas condiciones, 5-10 mm de capa de magnetita (Fe_3O_4) se disuelven completamente en un 3% de citrato amónico en 6 h. Si se agita la solución y se añade bifluoruro amónico, la tasa de disolución de magnetita aumenta.

El Citrosolv Process consiste en una serie de etapas en las cuales el óxido férrico y la magnetita se disuelven a pH bajo, entonces el cobre metálico se lleva a la solución mediante un oxidante a pH alto.

El ácido cítrico inhibido a concentraciones de 3-5 % y un pH inicial 2,3 se neutraliza hasta pH 3,5-4,0 con solución acuosa de amoníaco. En este rango de pH el ácido cítrico está presente esencialmente como sal monoamónica.

La solución es calentada hasta 80-98 °C (cuanto más caliente mejor) y circulada a una velocidad no inferior a 0,6 m/s durante 6-8 h. A continuación, la solución circulante se enfría 60-65°C y se aumenta el pH hasta 9,5-10,0 añadiendo amoníaco líquido.

Cuando el pH se ha estabilizado en el rango apropiado, se añade 0,5-1,0 % de nitrito de sodio para solubilizar el cobre metálico. La solución se calienta a 80-98°C y se hace circular durante 2-4 h después se vacía y se aclara el equipo.

En algunos casos se agita la solución de nitrito sódico con aire durante la fase de eliminación del cobre.

EDTA alcalino

Es un método de contrastada eficacia para la limpieza de calderas e intercambiadores que utiliza una sal amónica del EDTA. Es un procedimiento similar al Citrosolv en el que un agente complejante y un agente oxidante se usan para solubilizar óxidos de hierro y depósitos de cobre.

Se suele utilizar una solución comercial que contiene un 40 % en peso de sal triamónica de EDTA a pH 9,2 y un inhibidor de corrosión (sodio 2-mercaptobenzotiazol o galato de sodio) a una concentración de 0,1-0,5 %. El método consta de 3 fases:

- Disolución del óxido:

$$3EDTA^- + Fe_3O_4 + 4H_2O = Fe(EDTA)^- + 2Fe(EDTA)^- + 8OH^-$$
- Oxidación con aire del quelato ferroso:

$$2Fe(EDTA)^{--} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2Fe(EDTA)^- + 2OH^-$$
- Oxidación de cobre metálico mediante el quelato férrico:

$$2Fe(EDTA)^- + Cu + EDTA^{4-} = Cu(EDTA)^{--} + 2Fe(EDTA)^{--}$$

Este procedimiento tiene algunas ventajas sobre los que utilizan ácidos:

- Manipulación mucho más segura.
- La circulación de la solución se consigue mediante encendido directo en la caldera en vez de con una bomba.
- Los depósitos están disueltos casi totalmente, lo que minimiza la subsiguiente limpieza manual, ya que no hay precipitados durante el aclarado.
- Un aclarado simple con agua es suficiente.
- Como el metal del equipo ha sido ya pasivado durante la etapa de soplado con aire, no se necesita aplicar una solución de pasivación adicional.
- El disolvente gastado se puede eliminar por incineración.
- La tasa de corrosión del acero en el disolvente alcalino es muy baja 0,3-0,5 mpd (*mils penetration per day, donde mils equivale a una milésima de pulgada*).

La desventaja principal son los elevados costes de los productos químicos, que se compensan en cierto modo con los bajos costes de tratamiento de los residuos.

2.1.7. Compatibilidad de los agentes químicos con el tipo de material

Antes de realizar una limpieza química es esencial determinar que la solución que se va a utilizar es compatible con las características metalúrgicas y constructivas de los materiales que forman parte de los equipos a limpiar, con objeto de evitar daños en los mismos.

El acero al carbono es de lejos el metal más usado en la construcción de equipos industriales. Se usa en calderas, intercambiadores de calor, generadores de vapor, reactores, columnas de lavado, tuberías, tanques. Principalmente se utiliza de forma tan generalizada por su bajo coste. Es altamente vulnerable al ataque por corrosión, en particular por el ion hidrógeno, el azufre y el oxígeno.

A pesar de ello, el acero al carbono se usa mucho en sistemas de recirculación de refrigeración y cuando es tratado adecuadamente produce tasas muy bajas de corrosión. Los elementos que tienen sus aleaciones se añaden para mejorar las propiedades particulares del acero. Por ejemplo, un pequeño porcentaje de cromo aumenta la resistencia a la corrosión.

Las aleaciones de cobre se usan para haces tubulares de intercambiadores de calor, condensadores, evaporadores, debido a su alta resistencia a la corrosión en

ambientes acuosos. Aunque el cobre por si solo es muy resistente a la corrosión y tiene una alta conductividad térmica, se alea normalmente con otros elementos como el cinc, estaño y aluminio.

Las altas velocidades de los flujos turbulentos del agua eliminan el film protector de óxido cuproso de la superficie de cobre, haciéndolo vulnerable a la corrosión por aire, agentes oxidantes, agua de refrigeración que contiene amoníaco o sales amónicas, etc.

Cuando el cobre se combina con cinc produce una serie de aleaciones denominadas latones que son resistentes a todos los impactos.

2.1.8. Pasivación

Después de realizar la limpieza con ácidos, las superficies metálicas, especialmente las de acero, quedan muy activadas y pueden sufrir oxidaciones rápidas en presencia de aire. Esto se puede prevenir introduciendo un potencial eléctrico positivo sobre el metal o tratándolo con ciertos productos químicos. Cualquiera de los dos procedimientos induce la formación de una capa protectora no conductora de óxido de hierro sobre las superficies de los aceros limpiados con ácidos.

La pasivación es la fase en la que se forma una película relativamente inerte sobre la superficie del material que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos.

Aunque la reacción entre el metal y el agente externo sea termodinámicamente factible a nivel macroscópico, la capa o película pasivante no permite que éstos puedan interactuar, de tal manera que la reacción química o electroquímica se ve reducida o completamente impedida.

Los mejores resultados se obtienen cuando se pasiva inmediatamente antes de poner en servicio el equipo. La pasivación de las superficies de hierro se suele hacer con alguno de los diferentes agentes oxidantes fuertes como el nitrito, cromato, molibdato, que son capaces de oxidar el ion ferroso permitiendo de este modo que el hierro metálico se disuelva solamente en estado férrico.

Esto produce una capa protectora estable de óxido que, siendo semiconductor, inhibe la disolución adicional. Los métodos más usados de pasivación son: hidróxido sódico y carbonato de sodio, fosfatos y polifosfatos, nitrito de sodio y cromatos entre otros.

2.1.9. Sludge lancing

Además de la limpieza química existen métodos mecánicos para eliminar y extraer los lodos de los generadores de vapor. *Lancing* o *sludge lancing* es una técnica de eliminación de los lodos que se acumulan en las superficies de las placas tubulares de los generadores de vapor, usando grandes volúmenes de agua lanzada mediante unas toberas a alta presión.

La técnica consiste en proyectar un chorro de agua a presión que impacta sobre los depósitos disgregándolos y facilitando así su extracción del GV. Estos sistemas se aplican sobre todo para lodos que no son fácilmente disgregables, los denominados “lodos duros” (figura 2-5).



Figura 2-5 Detalle de lodos duros adheridos a la placa de distribución

Uno de los sistemas más utilizados es el que utiliza Iberdrola Ingeniería y Construcción junto con su socio SRA SAVAC, denominado *Inner Bundle Lancing (IBL)* (Montoro, E et al, 2013).

El sistema consiste en la proyección de un chorro de agua desde el carril central del GV, entre el espacio existente entre los tubos hacia las áreas donde se encuentra depositado el lodo (figura 2-6). La presión del agua proyectada es de hasta 250 bares. De esta manera se arrastran los lodos hasta la periferia del haz tubular, donde son extraídos mediante un circuito de aspiración.

Cuando el lodo se encuentra alejado del carril central la capacidad del sistema y por tanto su rendimiento disminuyen.

Este sistema es complementario, ya que ataca solamente los lodos duros que están depositados en la placa de reparto en la parte baja del GV. En nuestro caso, en la aplicación real del procedimiento objeto de esta tesis, se ha utilizado en una etapa intermedia y al final de la intervención, en función de las necesidades de EdF y sobre todo de las características de los lodos.

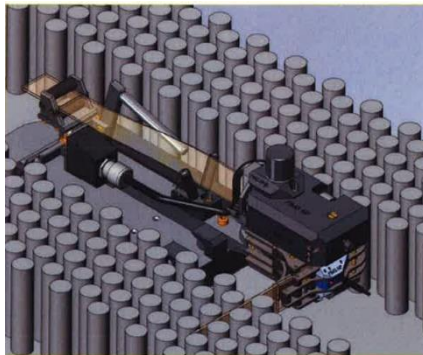


Figura 2-6 Esquema del robot IBL (*cortesía de Iberdrola Ingeniería y Construcción*)

2.1.10. Procedimientos de limpieza química de GV en Centrales Nucleares

Los procedimientos existentes para limpiar químicamente los generadores de vapor aplican la solución de limpieza de forma estática a baja temperatura ($<120^{\circ}\text{C}$) o dinámicamente a alta temperatura ($275\text{-}305^{\circ}\text{C}$). En la aplicación estática el problema es el tiempo excesivamente prolongado que el fluido está en contacto con el generador para alcanzar todas las zonas de circulación limitada y la elevada concentración de la solución de limpieza que puede generar una corrosión excesiva de los componentes del generador de vapor. A esto hay que añadirle el efecto de las posibles reacciones de quelación con los productos de corrosión.

En cuanto al modo dinámico de limpieza, la solución de limpieza tiene tendencia a descomponerse por las temperaturas elevadas y es muy difícil evitar la corrosión localizada.

A continuación, se hace un resumen del estado del arte de las soluciones técnicas que se han venido aplicando para resolver el problema de la eliminación de

depósitos y productos de corrosión en el lado secundario de los generadores de vapor.

En 1983 el Grupo de Propietarios de Generadores de Vapor elaboró un informe (*EPRI, 1983*) para desarrollar procesos químicos para la eliminación de los productos de corrosión del lado secundario de los generadores de vapor de las centrales tipo PWR. Los resultados de este informe presentaban unos reactivos candidatos y una tecnología de monitorización para evaluar los efectos sobre los materiales del haz tubular de los GV. En este informe se recomienda un procedimiento en dos etapas que implica también dos tipos de reactivos. En una primera etapa se utiliza una mezcla del 10% de EDTA, 1 % hidracina (N_2H_4) y de 5 a 10 ppm de inhibidor de corrosión CCI-801. Se ajusta el pH a 7 con amoníaco y trabajando a una temperatura de 93°C se produce claramente la disolución de la magnetita. La corrosión producida por este procedimiento se mantiene razonablemente baja (<50 μm).

En una segunda etapa, cuyo objetivo es disolver el Cu y los óxidos de Cu, se utiliza un 5% de EDTA, 2% de peróxido de hidrógeno, ajustando el pH a 7 con amoníaco y finalmente hasta 10 con etilendiamina (EDA). La etapa de eliminación del Cu se mostró más eficaz a temperatura ambiente.

Existen dos actores principales que dominan estas técnicas y que tienen multitud de patentes y referencias. Solamente se van a referir algunas de ellas, ya que el resto son variaciones que no representan cambios importantes. En este campo domina claramente Westinghouse sobre Areva por el número de patentes y las mejoras que ofrecen.

Areva presenta un procedimiento de disolución química de productos de corrosión (*Reamark J, 2010*). Se trata de un procedimiento de eliminación de lodos, sedimentos, productos de corrosión de intercambiadores térmicos en sistemas nucleares y no nucleares. La duración del procedimiento es inferior y a temperaturas inferiores a las de los procedimientos actuales como el ASCA de Westinghouse.

La temperatura a la que trabaja el procedimiento está entre 46°C y 100 °C. Se utiliza como disolvente el ácido oxálico (0,25 a 40 g/l) y se inyecta un gas que puede ser aire comprimido o nitrógeno. Se deja actuar durante 24 horas y se vacía. Este proceso se repite un par de veces. Una vez drenado el sistema se procede a la etapa de pasivación que consiste en peróxido de hidrógeno entre 5 y 20 g/l y

ácido oxálico entre 0,25 y 20 g/l. El tiempo de pasivación es inferior a 12 horas. El pH se mantiene entre 1,0 y 5,5. Cada proceso de este tipo puede eliminar hasta 454 kg de lodos, de sedimentos y de productos de corrosión.

Westinghouse presenta un procedimiento utilizado para eliminar depósitos acumulados en las zonas de acceso limitado del lado secundario de un generador nuclear de vapor (*Allen J et al, 1985*).

Se utiliza para eliminar productos de corrosión o lodos como los que se acumulan sobre la placa de tubos, o en las grietas de las placas de tubos y de soporte de tubos. La limpieza se hace con una solución acuosa de un ácido orgánico (EDTA o ácido cítrico entre 7 y 20 % en peso), capaz de solubilizar los depósitos acumulados en el lado secundarios. Balakrishnan et al sugieren utilizar 8% EDTA y 2 % de ácido cítrico (*Balakrishnan et al, 1980*).

El procedimiento incluye una primera fase de calentamiento del lado secundario del generador de vapor con objeto de elevar la temperatura de la solución de limpieza (120-135 °C). A continuación, se reduce la presión en el lado secundario manteniendo al mismo tiempo el calentamiento para producir energía de vaporización localizada y la ebullición del agente orgánico. Se mantiene dicha presión el tiempo suficiente para concentrar la solución en las zonas de circulación limitada. Finalmente se aumenta la presión del lado secundario (2-3 atm) y se mantiene la solución acuosa hasta que se solubilizan los depósitos y estos se extraen disueltos. Wetly y colaboradores describen distintas composiciones para este procedimiento (*Wetly et al, 1982*).

Según esta patente, una solución útil puede incluir EDTA, ácido cítrico, ácido ascórbico, hidracina, una amina hidroxil-saturada, tal como tetrakis (2-hidroxipropil etilendiamina), un agente tensioactivo, un inhibidor de corrosión y trietanolamina en agua. La sobrepresión del lado secundario se realiza mediante inyección de nitrógeno.

El proceso de aumento y disminución de presión se puede realizar varias veces hasta que solubilicen los depósitos completamente.

Los depósitos que contienen cobre se pueden eliminar utilizando una temperatura (30-40 °C) y presión más baja (<0,15 atm) y añadiendo un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno. Las soluciones de limpieza para este tipo de depósitos de cobre pueden estar formadas por, EDTA, peróxido de hidrógeno, hidróxido amonio, etilendiamina y un agente dispersante.

Otro procedimiento de Westinghouse muy innovador es el de Franklin y Murray que utiliza ondas de choque introducidas en el agua (*Franklin et al, 1990*). Estas ondas de choque pueden ser generadas introduciendo directamente un impulso de gas inerte bajo presión. Estos procedimientos no se han conseguido completar con éxito debido a la falta de eficacia en la recirculación del agua utilizada para arrastrar y remover los lodos y los residuos fuera del lado secundario del generador de vapor. En la patente se añade también un sistema para succionar y remover el lodo de manera que mejora tanto la eficacia como la velocidad de la técnica.

En la misma línea, pero mejorando el sistema, Esposito de Westinghouse presenta un procedimiento mejorado para eliminar el lodo y los productos de corrosión del interior de un GV utilizando impulsos de presión (*Esposito J et al, 1994*). Se trata de un procedimiento para eliminar el lodo y los productos de corrosión del interior de un generador nuclear de vapor, en el cual una serie de pulsos de presión se generan en el interior de un agente líquido de limpieza química con un proceso modificado EPRI/SGOG (*Esposito J, patente europea*).

En este proceso el GV que va a ser tratado se llena con las soluciones limpiadoras mientras se inyecta nitrógeno a alta presión a intervalos regulares en la parte baja de la unidad a través de boquillas especialmente diseñadas. El efecto combinado de los reactivos con las ondas de presión producidas por los pulsos, junto con la acción de las burbujas de nitrógeno liberadas suponen una mejora importante en la eficiencia de la limpieza.

La solución química incluye una mezcla acuosa de EDTA, hidracina, hidróxido de amonio y un inhibidor para retardar las reacciones de corrosión entre las superficies metálicas contenidas en el generador y el EDTA. El disolvente del cobre incluye también una mezcla acuosa de EDTA, hidróxido amónico, peróxido de hidrógeno y EDA. Los disolventes del hierro se hacen circular por el lado secundario a una temperatura de 93,3 °C mientras que los de eliminación del cobre lo hacen a una temperatura de 37,8 °C. Para minimizar la corrosión se generan unos impulsos de presión de manera que las ondas de choque disuelven y fluidizan el lodo. Estos impulsos de presión permiten trabajar a temperaturas que oscilan entre -12,2°C y 10°C, muy por debajo de la temperatura necesaria para la limpieza química por sí sola. Además, los impulsos de presión y la recirculación de la solución a baja temperatura (<120°C) mejoran todavía más la capacidad de limpieza de los agentes químicos ya que penetran profundamente en la totalidad de las regiones intersticiales del generador de vapor.

Los depósitos se debilitan mecánicamente y quedan en suspensión aumentando la capacidad de ser disueltos o eliminados por filtración. El movimiento relativo de los componentes del GV causado por las ondas de presión aumenta la capacidad de la solución de acceder a zonas de difícil acceso como la placa tubular o las intersecciones de las fisuras.

Además de las invenciones descritas anteriormente, quizá lo más representativo en cuanto al estado del arte son los procesos que han llevado a cabo tanto Westinghouse como Areva y que se resumen en los tres que se presentan a continuación.

Sistema SGOG (Steam Generator Owners Group)

A principios de la década de los 80 Westinghouse participó en un proyecto junto con el Electric Power Research Institute (EPRI) en el que desarrollaron una solución química para eliminar el óxido de hierro y los productos de corrosión de cobre de forma eficiente y que no pusiera en riesgo la integridad del GV, proceso denominado EPRI/SGOG (*Lamielle, B et al,2015*). Este sistema incluye un conjunto de métodos que van desde procesos a baja temperatura (<120°C) hasta procesos a alta temperatura con y sin venteo.

Las soluciones más utilizadas por EPRI/SGOG son:

- Solución para la disolución de magnetita con base EDTA.
- Eliminación de soluciones de cobre y cobre metálico basado en EDTA, EDA y peróxido de hidrógeno.
- Solución para la limpieza de depósitos en las fisuras de la placa de soporte de los tubos del GV basado en el EDTA fundamentalmente.

Las ventajas de estos sistemas son, entre otras:

- Elimina grandes cantidades de depósitos (>85 %) del GV sin producir una corrosión excesiva.
- Ayuda a prevenir la pérdida de capacidad de la planta.
- Favorece la extensión de la operación del GV.
- Evita la sustitución del GV.

Procedimiento ASCA

Es un proceso a baja temperatura (<120°C) desarrollado y aplicado por Westinghouse. El proceso ASCA (Advanced Scale Conditioning Agent) se aplica usando una fuente de calor externa inyectando vapor en el GV. Las etapas del proceso ASCA son (*Battaglia P, 2006*): llenado parcial con agua del GV, llenado total con agua de alimentación auxiliar e hidracina.

La primera eliminación de hierro ocurre pasadas 26 horas. A continuación, se inyecta una solución concentrada de EDTA, hidracina y amoníaco. Durante el tiempo de contacto de la solución se realiza un burbujeo con nitrógeno. Puede haber una segunda etapa de disolución opcional. A continuación, se lleva a cabo la etapa de eliminación de cobre mediante la inyección de una solución concentrada de EDTA, bicarbonato de amonio y amoníaco.

Las ventajas de este proceso son:

- Baja corrosión para la mayoría de las aplicaciones.
- Eliminación del Fe y el Cu sin drenar ni rellenar el GV.
- Capacidad de adaptarse a una planificación corta dentro de una parada por recarga de combustible.
- Eliminación parcial de los depósitos.

Una variación interesante del procedimiento ASCA es cuando se usa en combinación con ultrasonidos (UEC). Concretamente su aplicación en la central nuclear de Tomari desde 2005 ha dado muy buenos resultados, reduciendo la degradación de los generadores de vapor y minimizando el impacto en el programa de parada (*Suzuki M, 2011*). Primero se aplica ASCA para eliminar el Fe y después para eliminar el Cu. La concentración de EDTA es de 10000 ppm para el Fe y de 2300 ppm para el Cu. Utilizando pH de 9 para eliminar el Fe y de 10 para eliminar el Cu. Las ondas ultrasónicas generadas desintegran los lodos y los fragilizan haciendo que sean más fáciles de eliminarlos del lado secundario del GV.

Proceso DMT

Areva ha desarrollado el tratamiento de minimización de depósitos (DMT) que utiliza ácido oxálico en vez de EDTA.

El ácido oxálico es ampliamente conocido y ha sido utilizado en varias aplicaciones en centrales nucleares para descontaminaciones químicas

mediante el proceso CORD[®] de Areva (*Wille H et al, 1996*), (*Sempere et al, 2011*).

El proceso DMT consiste en uno o varios pasos de disolución, un paso de conversión/pasivación, drenaje y lavado final (*Weiss et al, 2014*). La etapa de disolución de magnetita utiliza como elemento básico el ácido oxálico a temperaturas entre 80°C y 90°C. No requiere disoluciones tampón, agentes reductores como la hidracina o inhibidores de corrosión o ajustes de pH. Al reaccionar el ácido oxálico con el metal de base se produce oxalato de hierro (II) que es un producto insoluble que forma una capa que se adhiere al metal de base produciendo un fenómeno de autoinhibición que frena el avance de la corrosión. La etapa de conversión utiliza peróxido de hidrógeno que oxida el oxalato de hierro (II) a oxalato de hierro (III) que se convierte en óxido de hierro y dióxido de carbono a temperaturas mayores de 200 °C, cuando arranca el GV.

Las ventajas de este proceso son:

- Baja corrosión del acero al carbono.
- Inocuo para el acero inoxidable y aleaciones de níquel.
- Inherentemente seguro.
- Eficiente en la disolución de magnetita. Sin emisiones de amoníaco. Fácil descomposición de los residuos.

Proceso EdF

Este proceso desarrollado y patentado por EdF (*Fiquet J, 1993*) utiliza una solución en una etapa en la que se disuelve el óxido de hierro y el cobre. La fase de eliminación del hierro consiste en una mezcla de ácido glucónico y cítrico. El inhibidor de corrosión utilizado es el P6 de Multiserve y se añade amoníaco para obtener un pH de 3,3 a 24°C.

La temperatura de tratamiento es de 85°C y se utiliza nitrógeno para desplazar el oxígeno. La fase de eliminación del cobre usa la misma solución subiendo el pH a 10 con amoníaco y una oxidación producida con burbujeo de aire.

La fase de pasivación, en la que también se eliminan trazas del inhibidor consiste en una mezcla de ácido cítrico al 4% y mono etanolamina (MEA) para ajustar el pH a 3,5-4,0 a 25°C.

Este proceso es capaz de disolver hasta 20000 ppm de Fe. Sin embargo, para evitar que se produzca Fe^{3+} , en la solución de limpieza se recomienda mantener el contenido de Fe entre 12000 a 15000 ppm.

En cuanto a la corrosión, se puede decir que el ion férrico generado al disolver la magnetita produce un acoplamiento galvánico entre los tubos de aleaciones tipo 600 y otros componentes del GV como acero al carbono y acero de baja aleación. Existen varios ratios de acoplamiento, que es la relación entre la superficie del ánodo y la del cátodo, que se utilizan en esta tesis, los más comunes son 1/8 y 1/20. Cambiando la ratio entre las superficies del ánodo y el cátodo de 1 a 20, la corriente galvánica producida aumenta en un factor 3. Por tanto, la contribución al acoplamiento galvánico de las superficies a cierta distancia del punto de contacto del material decrece rápidamente con la distancia.

Es importante señalar que este proceso se ha analizado durante la operación del GV después de la limpieza química. El resultado es que se ha encontrado azufre en las aleaciones de tipo 600. Estas son especialmente sensibles al azufre. Para solucionar esto se cambió el inhibidor usando uno libre de azufre.

Proceso KWU

El proceso KWU consiste en la eliminación a alta temperatura del hierro y la eliminación a baja temperatura ($<120^{\circ}\text{C}$) del cobre (*Oder S, 1992*).

Para eliminar el Fe a alta temperatura se pueden usar distintos agentes quelantes. Antes de 1991 se usó el ácido nitriloacético (NTA), pero a partir de esa fecha se utilizó exclusivamente el EDTA. El proceso puede inhibirse aplicando condiciones ligeramente alcalinas y altamente reductoras a alta temperatura. Los reactivos inyectados son mezclados mediante múltiples operaciones. Normalmente no se necesita calentamiento externo ni recirculación.

El procedimiento de disolución de magnetita utiliza EDTA entre el 1 % y el 20%, hidracina entre el 1 y el 5% a pH 8 a 10 y unas temperaturas entre 140°C - 200°C . En este caso se utiliza el calor del sistema de refrigeración del reactor para calentar la solución.

La eliminación del cobre a baja temperatura (20°C - 70°C) se realiza con una solución base de amoníaco que contiene del 1 al 10% de EDA como un agente

selectivo complejante a pH 9 a 11. Se usa el aire como agente oxidante y no se necesita recirculación externa.

En cuanto a la corrosión, la fase de eliminación de Fe a alta temperatura inhibe la posibilidad de corrosión, especialmente la galvánica. Es decir, que la corrosión es controlada por el propio proceso. Los resultados de las pruebas llevadas a cabo muestran que los niveles de corrosión total están por debajo de 50 μm y con prácticamente los mismos niveles en la corrosión galvánica.

En las tablas 2-2 y 2-3 se muestran los principales procesos de limpiezas químicas aplicadas hasta 1994, tanto con el procedimiento del SGOG como el de KWU y el de EdF.

Proceso PACCO

Finalmente debemos destacar la irrupción en el mercado del proceso de GDES/COMEX denominado *Predictive Acid Chemical Cleaning Operation (PACCO)* en el que está basada esta tesis, que de hecho recoge el proceso por el que se llegó a dicho proceso industrial (Ruiz JT, 2014).

El proceso PACCO usa el ácido cítrico y el ácido ascórbico como método de disolución de la magnetita en la denominada fase ácida. En la segunda fase de eliminación del cobre utiliza un oxidante fuerte como el peróxido de hidrógeno en un medio básico proporcionado por el hidróxido amónico. Es un proceso que se realiza a baja temperatura ($<60^{\circ}\text{C}$), que se aplica recirculando el fluido limpiador y aprovechando la capacidad del nitrógeno como agente agitador para llegar a todos los rincones del GV.

Unidad	Año	Aplicación	Proceso	Total, depósitos retirados (Kg)
Millstone	1985	Haz tubular	SGOG modif. Fe+Cu	258
Maine Yankee	1987	Haz tubular	SGOG modif. Fe+Cu	1082
Oconee 1	1987	Llenado parcial	SGOG modif. Fe	3022
Oconee 2	1988	Llenado parcial	SGOG modif. Fe	4050
Arkansas 1	1990	9ª placa soporte	SGOG modif. Fe+Cu	4564
Kori 1	1990	Placa soporte tubos	SGOG modif. Fe+Cu	398
Three Mile Is. 1	1991	9ª placa soporte	SGOG modif. Fe	2973
Pickering 5	1992	Llenado total	SGOG modif. Fe	4152
Doel 4	1992	Llenado total	SGOG modif. Fe+Cu	4152
Bruce 4	1993	Llenado total	SGOG modif. Fe+Cu	6254
Pickering 6	1993	Llenado total	SGOG modif. Fe+Cu	3427
Palo Verde 2	1994	Llenado total	SGOG modif. Fe+Cu+fisuras	4865
Palo Verde 3	1994	Llenado total	SGOG modif. Fe+Cu+fisuras	4422
Surry 2	1994	Llenado total	SGOG modif. Fe+Cu	6623
Bruce 3	1994	Llenado total	SGOG modif. Fe+Cu	6720

Tabla 2-2 Limpiezas químicas de GV con EPRI/SGOG (EPRI,1994)

Unidad	Año	Aplicación	Proceso	Total, depósitos retirados (Kg)
Biblis B	1985	Llenado total	KWU Cu	0,6
Neckerwesthein	1985	Llenado total	KWU Cu	2,8
Stade	1985	Llenado total	KWU Cu	11
Stade	1986	Llenado total	KWU Cu	30,6
Neckerwesthein	1986	Llenado total	KWU Fe (NTA)	418
Almaraz 1	1986	Llenado total	KWU Fe (NTA)+Cu	3389
Grafenrheinfeld	1987	Llenado total	KWU Cu	0,7
Stade	1987	Llenado total	KWU Fe (NTA)	1630
Almaraz 2	1987	Llenado total	KWU Fe (NTA)+Cu	3037
Asco 2	1987	Llenado total	KWU Cu	931
Asco 1	1987	Llenado total	KWU Cu	1554
Tihange 1	1988/89	Llenado total	EdF Fe+Cu	4505
Almaraz 1	1988	Llenado total	KWU Cu	98
Asco 1	1988	Llenado total	KWU Cu	389
Ringhals 3	1988	Haz tubular	KWU Fe (NTA)	1134
Almaraz 2	1988	Llenado total	KWU Fe (NTA)+Cu	2285
Almaraz 1	1988	Varios niveles	KWU Fe (NTA)	2017
Ringhals 4	1988	Haz tubular	KWU Fe (NTA)	955
Asco 2	1989	Llenado total	KWU Cu	316
Tihange 2	1989	Llenado total	KWU Fe (NTA)+Cu	1854
Almaraz 1	1989	Llenado total	KWU Fe (NTA)+Cu	1938

Asco 1	1989	Llenado total	KWU Cu	289
Ringhals 3	1989	Llenado total	KWU Fe (NTA)	2416
Ringhals 4	1989	Llenado total	KWU Fe (NTA)	2664
Nogent 1	1989	Llenado total	EdF Fe+Cu	6425
Almaraz 2	1989	Llenado total	KWU Fe (NTA)+Cu	1893
Mihoma 1	1990	Haz tubular	KWU Fe (NTA)+Cu	437
Almaraz 1	1990	Llenado total	KWU Fe (NTA)+Cu	2494
Ohi 1	1990	1er nivel placa soporte	KWU Fe (NTA)+Cu	747
Saint Alban 2	1991	Parcial	EdF Fe+Cu	1190
Paks 1	1991	Haz tubular (hor.)	KWU Fe (EDTA)	8721
Paks 2	1992	Haz tubular (hor.)	KWU Fe (EDTA)	4805
Fessenheim 2	1992	Llenado total	EdF Fe+Cu	9850
Doel 4	1993	Llenado total	KWU Fe (EDTA)+Cu+Pb	246
Unterwasser	1994	Varios niveles	KWU Fe (EDTA)	5500
Paks 3	1994	Haz tubular (hor.)	KWU Fe (EDTA)	6724

Tabla 2-3 Limpiezas químicas de GV con proc. KWU y EdF (EPRI, 1994)

2.2. Fundamentos teóricos

Este apartado consta de tres subapartados, en el primero se exponen conceptos relacionados con la formación de depósitos de hierro y cobre en los generadores de vapor. En el segundo se describen los mecanismos de las reacciones involucradas en los procesos que se van a ensayar. Por último, se muestra el cálculo de la inocuidad del procedimiento y de la eficacia como elementos fundamentales para demostrar que se han alcanzado los objetivos.

2.2.1. Formación de depósitos en los GV.

La generación y transporte de los productos de corrosión en el agua de alimentación llevan a estos a depositarse en todo el circuito secundario y en particular en los GV. Estos depósitos pueden aumentar la corrosión en los materiales de los tubos, causar restricciones en el flujo de los fluidos que aumenta la pérdida de carga a través de las placas de soporte de los tubos, reduce la eficiencia en la transferencia de calor de las unidades y reduce la capacidad de la planta de operar a plena potencia. La formación de depósitos pesados en los GV es una de las causas precursoras de la degradación de los materiales. Además, los depósitos pueden interferir con los controles no destructivos (CND) de los tubos por corrientes inducidas o ultrasonidos.

El proceso de deposición es complejo y depende de factores tales como: flujo de calor, concentración de especies, tiempo, temperatura, velocidad del fluido, morfología y química de la superficie y presión.

La formación de aglomeraciones de depósitos en los GV probablemente implica dos tipos de procesos:

- Procesos químicos relacionados con la cristalización desde las soluciones.
- Procesos físicos que dependen de la adherencia de las partículas sólidas a la superficie.

La mayor parte, en términos porcentuales, de los depósitos que aparecen en un GV son debidos a los productos de corrosión del circuito secundario. Incluso a bajas concentraciones de productos de corrosión como el hierro, típicamente presente en 1-5 ppb, se pueden llegar a transportar cientos de kilogramos de material hacia el GV en una operación de un año. La figura 2-7 muestra algunas de las fuentes de impurezas que pueden ser transportadas al GV.

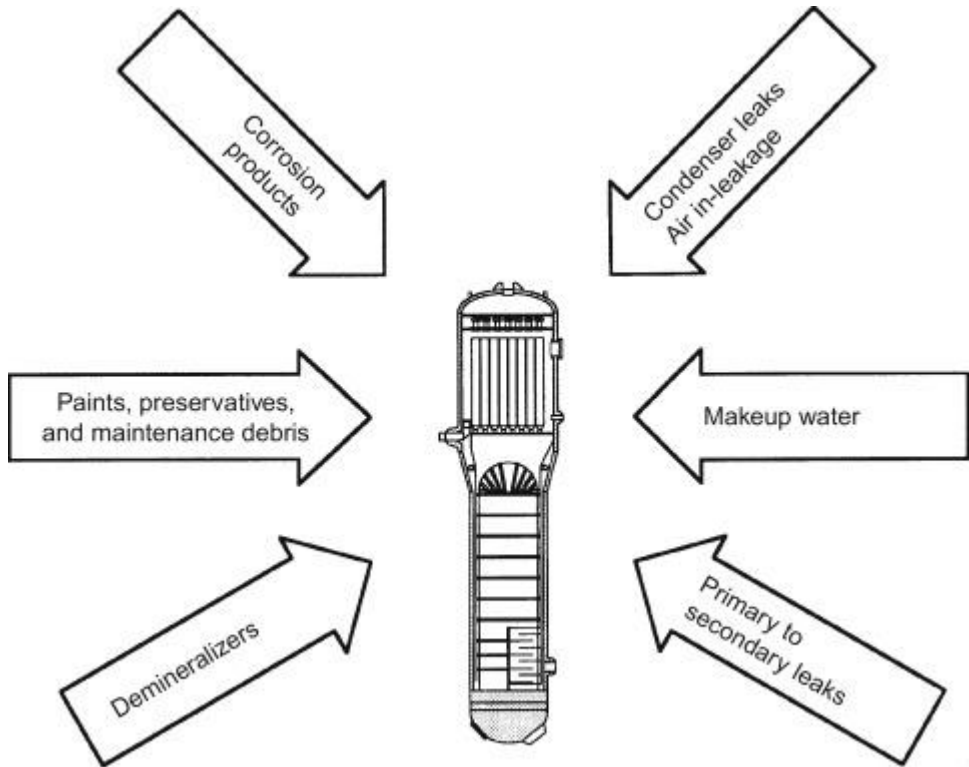
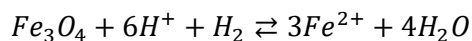


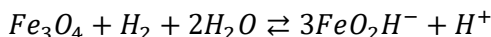
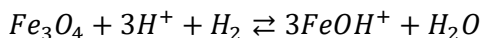
Figura 2-7 Fuentes de impurezas hacia el GV (Varrin, 1996)

El movimiento de los productos de corrosión en los circuitos de transferencia de calor es sensible a las variaciones de solubilidad de los óxidos metálicos con la temperatura. Este efecto puede producir depósitos en determinadas zonas principalmente durante la parada del reactor. Entre los diferentes productos de corrosión que se pueden encontrar, la magnetita (Fe_3O_4) es el más importante, ya que es un compuesto natural presente en numerosos minerales de hierro.

En el agua de un reactor que contiene hidrógeno disuelto, el único óxido de Fe estable es la magnetita. Dado que es un medio reductor, las especies disueltas que pueden existir en equilibrio con la magnetita son los iones de hierro en su estado de oxidación II: Fe^{2+} , $FeOH^+$, Fe_2OH^+ .

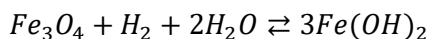
Lambert considera estos equilibrios (Lambert I, 1975):





Estos equilibrios se han estudiado hasta 300°C a partir de datos termodinámicos. Los diagramas potencial-pH del sistema Fe-H₂O se han analizado en el marco de estudios de corrosión de aceros por la atmósfera del agua de mar (*Misawa T, 1973*).

Por otra parte, se han realizado medidas experimentales de solubilidad de la magnetita de 25°C a 300°C, cuyo resultado ha permitido recalcular los parámetros termodinámicos considerando los tres equilibrios precedentes y añadiendo una cuarta reacción:



En resumen, se proponen los valores siguientes para las entalpías libres de formación de las especies de Fe²⁺:

$$\Delta G_{Fe_3O_4}^0 = -243 \pm 0,3 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{Fe^{2+}}^0 = -18,85 \pm 0,05 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-66 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \leq \Delta G_{FeOH^+}^0 \leq -64,47 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-116,5 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \leq \Delta G_{Fe(OH)_2}^0 \leq -115,2 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$-90,5 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \leq \Delta G_{HFeO_2^-}^0 \leq -89,2 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Se sabe que la oxidación y la reducción de los depósitos en el lado secundario de los GV de las centrales tipo PWR tienen una gran influencia en la corrosión de tipo IGA/SCC en tubos de aleaciones tipo 600 y 690. Marks concluyó que en general la magnetita se oxidaba en forma de hematita en valores inferiores al 1%, incluso en las condiciones más restrictivas en periodo de parada del GV (*Marks C.R, 2002*). El cobre se convierte fácilmente en óxidos de cobre en condiciones típicas de parada, aunque los ajustes de pH y el uso de diferentes aminas podrían limitar el nivel de oxidación.

Una vez formada la hematita, no es fácil convertirla completamente en magnetita, aunque se vio que la hidracina catalizada ayudaba a esa

conversión. Los óxidos de cobre podían convertirse completamente en cobre metal, pero esto requería cantidades de hidracina que estaban estequiométricamente en exceso con respecto a la cantidad de óxido a convertir.

A veces, el cobre se presenta de forma significativa en los depósitos de productos de corrosión en los generadores de vapor. El cobre presente en los depósitos puede provocar corrosión por picaduras en las superficies exteriores de los tubos de GV.

Marks realizó una serie de observaciones en los depósitos de los GV (*Marks C, 2000*). La composición de los depósitos era de un porcentaje superior al 85 % en peso de magnetita y aproximadamente un 5% en peso de cobre metálico. También observó que incluso en plantas consideradas libres de Cu, se pueden encontrar cantidades cercanas al 0,3% de cobre en los depósitos. En algunos GV el Cu puede llegar hasta el 50% en peso de los depósitos.

El cobre que se encuentra generalmente en los depósitos es cobre metálico, aunque también se pueden dar algunas cantidades de cuprita (Cu_2O) y tenorita (CuO). El mecanismo más probable de los iones de Cu en solución es la precipitación en los depósitos de magnetita y su difusión en la fase sólida hasta que llega a incrustarse de forma local. Los iones Cu^{2+} pueden contribuir también a endurecer los depósitos en los tubos.

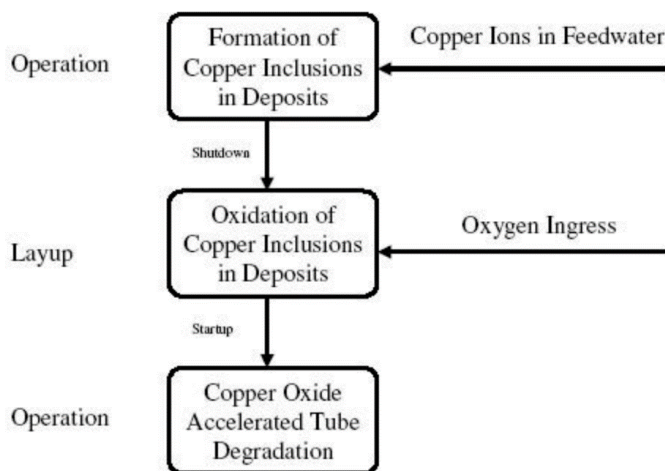


Figura 2-8 Deposición del cobre en situaciones de transición (*Marks & Verrin, 2000*)

Se han propuesto cuatro etapas sobre el efecto de la parada y puesta en marcha en la química de los GV:

1. En operación normal se produce cierta corrosión en el circuito secundario cuya consecuencia es la presencia de pequeñas cantidades de metales disueltos en el agua de alimentación.
2. En operación normal estos iones metálicos se concentran en el GV forzando a su precipitación en forma de metal y óxidos metálicos.
3. Durante el periodo de parada, parada fría y puesta en marcha, los depósitos de los GV se oxidan y actúan como un almacén de oxígeno y los óxidos se forman en otros sitios del circuito secundario.
4. Durante las fases iniciales de la operación estos óxidos junto con los que están en el agua de alimentación se reducen, ya sea directamente oxidando el metal de los tubos del GV o a través de la introducción de oxígeno en el secundario del GV mediante distintas reacciones.

2.2.2. Mecanismos de las reacciones

Con objeto de facilitar la comprensión de las reacciones que se van a exponer a continuación se van a utilizar las siguientes abreviaturas para el ácido cítrico y ascórbico y sus diferentes especies en disolución.

Ácido cítrico:

- $C_6H_8O_7: AH_3$
- $C_6H_7O_7^-: AH_2^-$
- $C_6H_6O_7^{2-}: AH_1^{2-}$
- $C_6H_5O_7^{3-}: A^{3-}$

Ácido ascórbico

- $C_6H_8O_6: BH_2$
- $C_6H_7O_6^-: BH^-$
- $C_6H_6O_6^{2-}: B^{2-}$

En la tabla 2-4 se presentan los datos iniciales de los distintos reactivos de la fase ácida.

Reactivos	Fórmula	Reacciones ácido-base y Redox
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	$AH_3 \rightarrow AH_2^- + H^+ \quad pK_{a1} = 3,15$ $AH_2^- \rightarrow AH^{2-} + H^+ \quad pK_{a2} = 4,77$ $AH^{2-} \rightarrow A^{3-} + H^+ \quad pK_{a3} = 6,40$
Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6$	$BH_2 \rightarrow BH^- + H^+ \quad pK_{a1} = 4,1$ $BH^- \rightarrow B^{2-} + H^+ \quad pK_{a2} = 11,4$ $C_6H_8O_6 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow C_6H_6O_6 + H_2O$ $E^\circ = 0,39V$
Amoníaco	NH_3	$NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H^+ \quad pK_a = 9,25$

Tabla 2-4 Datos de entrada de los reactivos de la fase ácida

2.2.2.1. Reacciones de disolución

Hay dos tipos de mecanismos de disolución (*Ranganathan, 1997*).

- Disolución seguida de formación de un complejo. La superficie de O^{2-} es atacada por los iones H^+ para formar el ion HO^- (en medio básico) o agua (en medio ácido), lo que produce una desestabilización de la estructura.
- Adsorción seguida de una disolución. Un ligando complejante fuerte (AH^{2-}) se adsorbe sobre la superficie de la magnetita. La unión $M-O^{2-}$ se debilita lo que produce la liberación de un ion metálico (Fe^{3+} , Fe^{2+}).

En general estos dos mecanismos dependen del pH. Como se verá a lo largo de esta tesis el mecanismo predominante es el número 2. En la figura 2-9 se muestra un esquema del funcionamiento de los dos mecanismos.

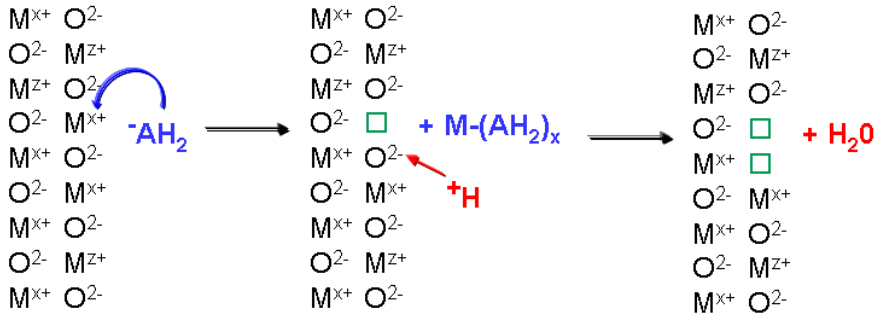
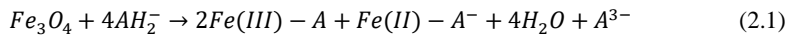


Figura 2-9 Principio de disolución de la magnetita por el ácido cítrico

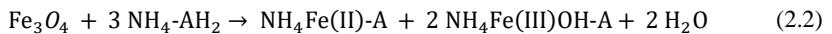
Papel del ácido cítrico e influencia del pH.

La reacción de disolución de la magnetita por el ácido cítrico (o iones citrato) se muestra a continuación:



La proporción de iones citrato AH_2^- varía en función del pH. Entre $pH=3,2$ y $pH=4,8$, predomina esta especie (figura 2-10). La disolución se produce mediante la acción combinada de los iones H^+ y citratos siendo el rango óptimo entre $pH=3$ y $pH=5$.

Con objeto de alcanzar esos pH se añade un poco de amoníaco. En medio ácido el amoníaco, en forma de iones amonio (NH_4^+), se asocia a los iones citrato para formar un complejo de citrato de amonio. La reacción de disolución es similar a la (2.1):



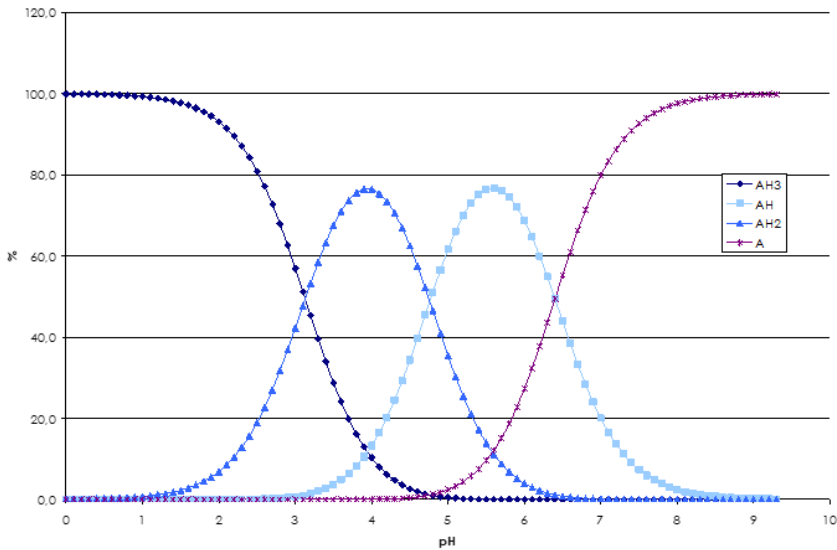
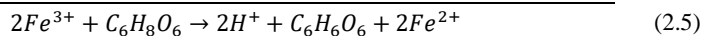
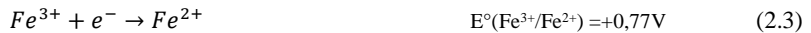


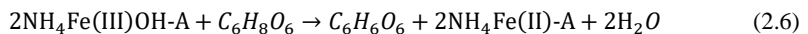
Figura 2-10 Concentración de cada especie en función del pH

Papel del ácido ascórbico

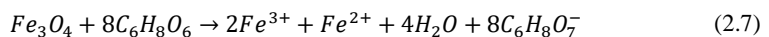
El ácido ascórbico es un reductor. Reduce los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} . El consumo de iones Fe^{3+} desplaza el equilibrio de la ecuación (2.2) a la derecha, mejorando así la eficacia del proceso.



La ecuación (2.5) se puede escribir de la siguiente manera:



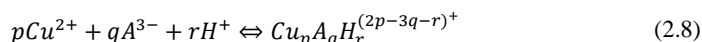
Por otra parte, el ácido ascórbico puede disolver la magnetita según la siguiente reacción:



Influencia de la presencia de cobre

El ácido cítrico juega un papel importante como ligando de los iones metálicos de transición en numerosos campos (química biológica, química analítica, etc.). Por ejemplo, se utiliza como agente enmascarado de una larga serie de iones metálicos previniendo de esta manera su precipitación en forma de hidróxido o de otras sales solubles.

En la siguiente reacción de equilibrio se muestra la formación de un complejo de citrato de Cu (II):



Rode, S. et al, 2011, presentan una solución 0,025 M de CuSO₄, 0,025 M de Na₃A y a T= 25 °C, en la que las especies predominantes entre pH 3 y 4 son las siguientes (figura 2-11): CuAH, Cu₂A₂²⁻ Cu₂A₂H₁³.

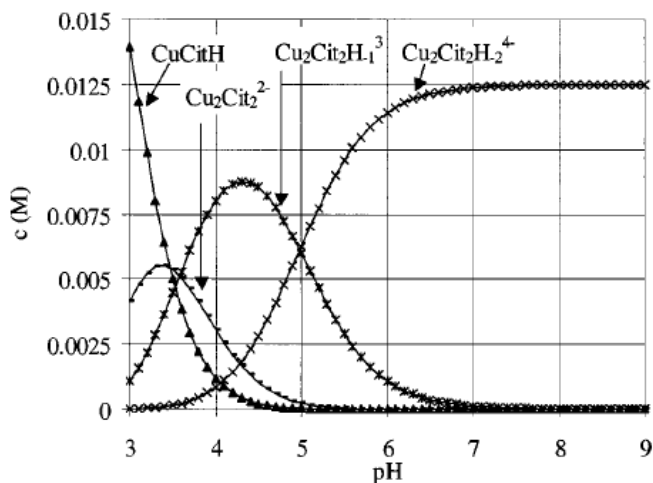
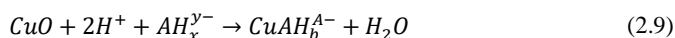


Figura 2-11 Distribución de las especies Cu-citrato en función del pH (Fuente Rode S. et al).

Por otra parte, (Field, T.B et al, 1974) encontraron que el ácido cítrico puede utilizarse también para la disolución de óxido de cobre, según la reacción siguiente:



2.2.2.2. Confirmación de la teoría mediante ensayos

Se han realizado una serie de ensayos en vaso de precipitados (0,5 l) con el fin de confirmar la teoría expuesta anteriormente. Estos ensayos han

mostrado el efecto de los ácidos en la disolución de la magnetita y del cobre. En primer lugar, se hicieron los ensayos con una concentración de 50 g/l de magnetita en polvo con la solución ácida a pH = 3 durante 24 h. Los resultados se muestran en la tabla 2-5.

N.º ensayo	[Ac. Cítrico] (%)	[Ac. Ascórbico] (%)	[Fe total disuelto] (ppm)
DM-1 bis	2	0	4700
DM-2	4	0	8900
DM-3	6	0	14100
DM-11	0	2	1700
DM-8	0	4	2000
DM-13	0	6	3700
DM-4	4	4	16600

Tabla 2-5 Disolución de la magnetita en función de la concentración de ácido cítrico y ácido ascórbico.

La medida del Cu y del Fe se explican en el apartado 3.1.2 *Instrumentación analítica*.

Se observa que la disolución de la magnetita aumenta proporcionalmente a la cantidad de ácido cítrico entre el 2 y el 6 %.

El ácido ascórbico muestra una capacidad limitada de disolución de la magnetita y no es proporcional a la cantidad inicial introducida.

En el ensayo DM-4 se confirma la influencia que tiene la combinación de los ácidos cítrico y ascórbico sobre la disolución de la magnetita. Si observamos el poder de disolución de los ensayos DM2 y DM 8, el valor de hierro disuelto es de 2000 ppm y 8900 ppm respectivamente, mientras que en el ensayo DM-4 se obtienen 16600 ppm de hierro disuelto.

Estos resultados corroboran los mecanismos de reacción del ácido cítrico expuestos en la teoría y su acción de disolución sobre la magnetita.

Para estudiar la disolución del cobre, se prepararon unos ensayos con 20 g/l de Cu en la solución ácida a pH 3 durante 24 h. La tabla 2-6, muestra los resultados de los ensayos con ambos ácidos, mostrando que ni de forma separada ni conjunta se consigue disolver cobre.

N.º ensayo	[Ac. Cítrico] (%)	[Ac. Ascórbico] (%)	[Cu total disuelto] (ppm)
DM-6	4	0	0
DM-9	0	4	0
DM-5	4	4	0

Tabla 2-6 Disolución del cobre en función de la concentración de ácido cítrico y ascórbico.

2.2.2.3. Reacciones de corrosión

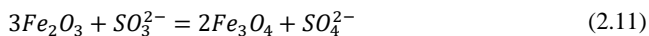
La corrosión es el resultado de la oxidación del metal por la acción de agentes oxidantes presentes en el ambiente. El área sobre la que el metal es oxidado se denomina ánodo y aquel sobre el que se reduce el agente oxidante es el cátodo. A medida que se produce la corrosión, los electrones fluyen entre esas dos áreas, formando una celda electroquímica.

La oxidación del hierro (corrosión) por el hidrogenión se representa mediante la siguiente reacción (*McCoy, J.W, 1984*):

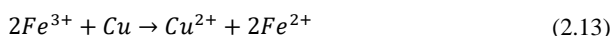


Esta reacción se puede limitar mediante un potencial irreversible denominado sobrepotencial de hidrógeno que depende fuertemente del estado de la superficie del metal. Los agentes que alcanzan este sobrepotencial de hidrógeno se denominan inhibidores de corrosión.

En los generadores de vapor sometidos a tratamientos con sulfitos o hidracina se produce magnetita según la reacción siguiente:



Los iones de Fe^{3+} liberados en la disolución de la magnetita tienen la capacidad de oxidar el hierro y el cobre.



Los iones Cu^{2+} en solución se depositan sobre los aceros pudiendo generar problemas de corrosión.

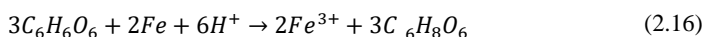
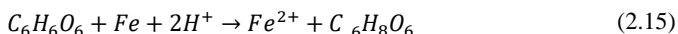
El cobreado es el depósito o recubrimiento de cobre metálico que se produce sobre una superficie metálica. Los iones Cu^{2+} que están en solución, procedentes de la reacción (2.13), se reducen a cobre metálico según la reacción siguiente:



Los iones citrato se usan habitualmente en los baños electrolíticos para los recubrimientos de cobre metálico, que es un conductor. Parece que el complejo formado con los iones Cu^{2+} facilita la deposición de cobre metal y mejora la homogeneidad del depósito.

Por otra parte, como se ha dicho anteriormente el ácido ascórbico reduce los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} . La disminución de la cantidad de iones Fe^{3+} conlleva igualmente la disminución de los iones Cu^{2+} en solución (Reacción 2.13) disminuyendo de esta manera el fenómeno de cobreado. De modo que la adición de ácido ascórbico jugaría un papel importante en la disminución de la corrosión (figura 2-12).

Sin embargo, el producto resultante de la oxidación del ácido ascórbico por los iones Fe^{3+} (ácido dehidro-ascórbico) puede producir también corrosión.



En cuanto a la corrosión galvánica, podemos decir que la química del agua del circuito secundario cuando la central está en funcionamiento es

capaz de prevenir la corrosión tanto libre como galvánica. La disolución de los depósitos, principalmente de magnetita, debidos a la limpieza química, puede aumentar de forma significativa la probabilidad de corrosión galvánica. En este caso, durante el proceso de limpieza química, los tubos de inonel y los soportes de los tubos de acero inoxidable actúan como cátodos mientras que los compuestos de aceros débilmente aleados o de acero al carbono juegan el papel de ánodos de sacrificio.

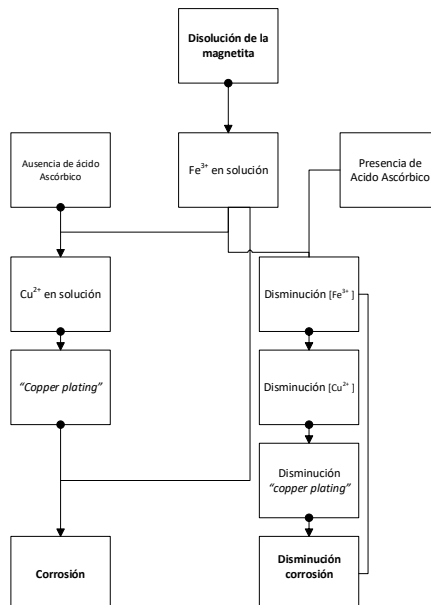


Figura 2-12 Esquema teórico de la influencia del ácido ascórbico en la corrosión.

Los principales factores que contribuyen a este tipo de corrosión son:

- La naturaleza del electrolito (medio reductor u oxidante) y su conductividad.
- La polarización: ciertos productos pueden ralentizar e incluso parar las reacciones de corrosión (ej.: inhibidores de corrosión, productos de corrosión, etc.).
- La superficie relativa del cátodo con respecto al ánodo. Cuanto más importante es esta relación la corrosión galvánica será más importante.

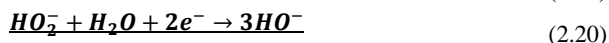
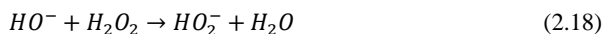
La reacción anódica principal es la siguiente:



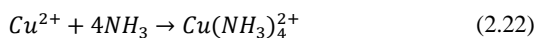
Las reacciones catódicas principales son las referidas anteriormente como (2.10), (2.11), (2.12), (2.13) y (2.14).

2.2.2.4. Reacciones de eliminación del cobre (Descobreado)

El objetivo de la fase de descobreado es disolver el cobre metálico susceptible de ser redepositado durante la fase ácida. Este proceso se da en dos fases. En la primera el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) produce la oxidación del cobre según las siguientes reacciones:



En la segunda fase, los iones Cu^{2+} en solución forman un complejo con el amoníaco según la siguiente reacción:



Este complejo es muy estable, como indica su constante de formación, $k_f=1,1 \cdot 10^{13}$, para un pH mayor de 9,5.

El amoníaco juega un papel de complejante mientras que el ion amonio (procedente del bicarbonato de amonio) actúa más bien como un catalizador de la reacción de formación de complejo.

Existe también la posibilidad de una redeposición del Cu sobre el Fe metal si el pH disminuye, conforme a la reacción:



2.2.3. Cálculos

En este apartado se presentan los cálculos de la corrosión y la eficacia.

2.2.3.1. Cálculo de la corrosión

La corrosión de las probetas utilizadas (ver definición en punto 3.3.1) se calcula a partir de la pérdida de masa de cada una de las probetas conforme a la siguiente fórmula:

$$\Delta e = \frac{(m_0 - m_1)}{\rho_{material} \times S_{probeta}} \times 10^4 \quad (2.24)$$

Donde:

- Δe : Pérdida de espesor en μm
- m_0 : Masa de la probeta antes del ensayo en g
- m_1 : Masa de la probeta después del ensayo en g
- $\rho_{material}$: densidad del material en g/cm^3
- $S_{probeta}$: Superficie expuesta de la probeta en cm^2

Las premisas para realizar este cálculo son:

- Se considera que la corrosión es idéntica en las probetas de acero al carbono y las débilmente aleadas.
- Se considera que la corrosión es idéntica en las probetas soldadas de los diferentes tipos de aceros al carbono y débilmente aleadas.
- Se considera una corrosión idéntica para todos los tipos de probetas acopladas.

Los valores medios de corrosión se calculan utilizando la siguiente fórmula:

$$\overline{\Delta e} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta e_i \quad (2.25)$$

La diferencia (μm) entre la media y los valores mínimos y máximos se calcula como sigue:

$$\Delta_{\min} = \overline{\Delta e} - \Delta e_{\min}; \quad \Delta_{\max} = \Delta e_{\max} - \overline{\Delta e} \quad (2.26)$$

Finalmente, el resultado se presenta de la forma siguiente: $\overline{\Delta e}_{\Delta_{\min}}^{\Delta_{\max}}$ en μm .

Dado que los resultados de los ensayos que tienen duraciones diferentes van a ser comparados, los valores de corrosión serán los relacionados con los de duración más corta.

2.2.3.2. Cálculo de la eficacia

La eficacia de la fase ácida corresponde a la cantidad de magnetita eliminada o disuelta por la acción química. Para su cálculo se utiliza la siguiente fórmula:

$$m_f = \%_{ef} \cdot X \cdot m_i \quad (2.27)$$

Donde:

- m_f es la carga de depósitos eliminados (kg por cada GV)
- $\%_{ef}$ es el porcentaje de eficacia de disolución de magnetita.
- X porcentaje de magnetita contenida en los depósitos
- m_i es la carga de depósitos inicial (kg por cada GV).

El volumen del GV se considera 80 m^3 de media para un lazo en una central de 900 MW. Aunque este volumen es variable y depende del tipo de GV, se pone el volumen mínimo esperado.

El porcentaje de eficacia de la disolución de la magnetita se define por tanto como:

$$\%Eficacia = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (2.28)$$

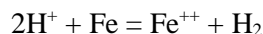
O expresado de otra manera:

$$m_{magnetita} = \frac{M_{magnetita}}{3M_{Fe}} \times \left([Fe_{Total}] \cdot V - \sum_{probetas+placas} (m_{inicial} - m_{final}) \right) \quad (2.29)$$

De modo que la cantidad de depósitos eliminados por GV calculado está subestimada en relación a la cantidad de depósitos eliminados que se esperan realmente. Esta estimación se limita a la cantidad de magnetita eliminada durante la fase ácida, lo que supone la exclusión de la cantidad de cobre y de otros óxidos eliminados durante dicha fase, la cantidad de cobre y magnetita eliminada durante la fase de descubreado y los lodos procedentes del proceso de *lancing* y los recuperados en los filtros.

2.2.4. Mecanismos de los productos de corrosión sobre el secundario.

La siguiente ecuación representa la oxidación del hierro por el ion hidrógeno:



A esta reacción se le opone un potencial irreversible denominado sobrepotencial de hidrógeno, el cual viene muy marcado por la condición de la superficie metálica.

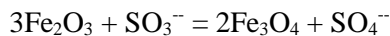
La siguiente tabla muestra varias parejas de ánodo-cátodo que se pueden dar en ambientes acuosos como calderas o sistemas de refrigeración.

Ánodo	Cátodo
Metal tensionado	Metal no tensionado
Concentración baja en oxígeno	Alta concentración en oxígeno
Metal limpio	Metal sucio
Hierro	Cobre

Tabla 2-7 Parejas ánodo-cátodo

La mayoría de la corrosión del hierro es causada por fallos en la limpieza y pasivación de los nuevos equipos y también por permitir que las superficies metálicas lleguen a ensuciarse o a tener incrustaciones calcáreas.

En general el producto de corrosión del acero dulce es óxido férrico, Fe_2O_3 . La magnetita, Fe_3O_4 , es un producto normal que aparece en sistemas que han sido tratados con sulfitos o hidracinas, según la siguiente reacción:



Aunque la magnetita es el componente principal en la mayoría de los depósitos en generadores de vapor. Sin embargo, el mayor problema que se puede presentar está relacionado con el cobre, debido a su alta reactividad con el oxígeno.

El cobre se presenta normalmente en los depósitos de los generadores de vapor con espesores de entre 1-3 μm , próximo al haz tubular, las paredes y las fisuras.

Los productos de oxidación de las dos especies mencionadas son la ferrita (Fe_2O_3) y la cuprita (Cu_2O) y la tenorita (CuO) que se denominan conjuntamente óxidos metálicos reducibles.

En su informe de 2002, EPRI investigó la cinética de la oxidación de las especies que conforman los depósitos, así como su consecuente reducción (EPRI, 2002). Esto es clave para construir un modelo predictivo de la oxidación y reducción de los depósitos teniendo en cuenta diferentes

geometrías y configuraciones; con el objetivo final de minimizar los procesos de corrosión acelerada de los tubos de los GV.

Las principales conclusiones del citado informe de EPRI son:

- Oxidación acuosa de las especies constituyentes de los depósitos. En agua a pH neutro con aire, que es el entorno oxidante más agresivo, la oxidación de los depósitos aparece en principio como resultado de la conversión del cobre en óxido de cobre. El grado de oxidación del cobre es aproximadamente de 1,2 nm/día a 60°C.
- La oxidación acuosa del cobre a pH 9 se puede retardar cuando se disminuye el contenido de oxígeno en agua (< 200 ppb de O₂) a temperaturas bajas, 30°C.
- El uso de carbohidrazida (200 a 400 ppm) reduce significativamente (factor 3-4) la oxidación del Cu a 30°C.
- El aumento del pH (de 7 a 10) con morfolina o etanolamina también es eficaz en el retraso de la oxidación del Cu en un factor 2 a 30°C.

En periodo de parada, el circuito secundario de las centrales nucleares se puede exponer al aire ya sea húmedo o seco. La oxidación del Cu en un ambiente de aire húmedo decrece con el tiempo siguiendo una ley de tipo logarítmico. A 60°C la oxidación del Cu es más lenta. Sin embargo, la oxidación atmosférica de la magnetita prácticamente es indetectable a temperaturas por debajo de 50°C.

En cuanto a la reducción de depósitos, la hidracina es muy eficaz como reductor de las especies menos oxidadas en un rango de temperaturas entre 100°C y 212°C. El cobre tiene una dependencia más compleja con la temperatura debido a reacciones competitivas que incluyen la descomposición de la hidracina y la reducción de los óxidos metálicos. Sin embargo, en el caso de la reducción de la ferrita a magnetita esta dependencia es más lenta que en el cobre.

Otro método para retardar la oxidación y favorecer la reducción de los depósitos es utilizar secuestrantes de oxígeno, como la hidracina o la carbohidrazida. Estos productos provocan una reducción del potencial electroquímico en ambientes acuosos.

2.2.5. Corrosión y tipos de corrosión

La corrosión se podría definir como el deterioro o destrucción de un determinado material a través de su interacción con el entorno.

Hay dos formas básicas de corrosión: húmeda y seca. La corrosión seca está relacionada con la oxidación de los metales a altas temperaturas. La corrosión húmeda ocurre en soluciones acuosas o en presencia de electrolitos, y es un proceso electroquímico. Para que haya corrosión húmeda solo hacen falta trazas del componente acuoso.

La corrosión de los metales implica un rango completo de factores. Estos pueden ser: químicos, electroquímicos, biológicos, metalúrgicos o mecánicos actuando separada o conjuntamente.

Sin embargo, el parámetro principal que gobierna la corrosión de los metales está relacionado con la electroquímica. El Commissariat à l'énergie atomique define ocho formas de corrosión húmeda (CEA, 2010):

- Corrosión galvánica o bimetálica.
- Ataque general o uniforme.
- Corrosión por grietas.
- Corrosión por picaduras (*Pitting*).
- Corrosión intergranular.
- Corrosión por fractura bajo tensión (*Stress Cracking Corrosión*).
- Corrosión por fatiga.
- Corrosión selectiva.

A continuación, se describen los procesos de corrosión que se suelen dar con más frecuencia en los tubos y en los internos de los generadores de vapor.

PWSCC (grietas por corrosión bajo tensión en la cara del primario)

Normalmente el PWSCC (Kim, S et al, 2013) ocurre en las superficies interiores con elevadas tensiones residuales, en la rama caliente, pero, sin embargo, también se ha observado en la rama fría. Los puntos más comunes de aparición de PWSCC son las zonas de expansionado de los tubos en la placa tubular, la zona de transición del expansionado, las zonas curvas y de transición de la U de los tubos. Esta degradación ha ocurrido sobre todo en centrales de diseño Westinghouse en Bélgica, Francia, Japón, la república de Corea, España, Suecia, Suiza.

IGA/IGSCC (agrietamiento por corrosión intergranular bajo tensiones).

Según Drexler las acumulaciones de depósitos en los GV aumentan el riesgo de enriquecimiento local de sales e impurezas bajo los mismos lo que puede llegar a producir variación local del pH hacia entornos ácidos agresivos o alcalinos provocando ataques intergranulares por corrosión intergranular bajo tensiones IGA/IGSCC (Drexler A, 2012).

ODSCC (grietas por corrosión bajo tensión en el diámetro exterior)

Depende fuertemente de la concentración de impurezas corrosivas. Los niveles de impureza en el secundario son altamente variables, y son influenciados probablemente por al menos uno de los factores siguientes: geometría de la grieta, tipo de agua refrigerante (agua dulce, salobre o salada), materiales del secundario (presencia de cobre), historial de fugas del condensador, historial del tratamiento del agua, atención de la planta a la química del secundario, y tipo e historial de las medidas reparadoras (Hansa C, 2013).

Esta degradación ha ocurrido en 79 centrales de diseño Westinghouse con tubos de Inconel 600 MA. Los generadores más afectados por este daño tienen entre un 40 % y un 56% de sus tubos tapados o enmanguitados como resultado de ODSCC.

Las grietas de ODSCC varían considerablemente dependiendo del tipo de grieta. ODSCC axial en las placas de soporte de los tubos pueden generalmente detectarse fácilmente, sin embargo, la detección de ODSCC circular en las placas soporte requiere pruebas especiales.

Consiste en la reducción localizada del diámetro externo de los tubos, originada porque el soporte de éstos se corroe hasta el punto de que los productos de corrosión (*magnetita*) que se originan en la ranura libre entre el tubo y la placa soporte deforman los tubos, estrangulándolos. El estrangulamiento (*denting*) es preocupante porque puede inducir tensiones en la pared del tubo.

Consecuentemente, estos tubos pueden presentar PWSCC o IGSCC en las abolladuras. Estos tubos también son más susceptibles a fallar por fatiga de alto ciclo. De hecho, *Prin* referencia otros problemas que se pueden presentar como los relacionados con las fluctuaciones de nivel o la fatiga inducida por

vibración de los tubos causada por el bloqueo de las placas de soporte (*Prin C, 2012*).

A lo largo de esta tesis se van a estudiar los tres tipos de corrosión que se describen en la figura 2-13:

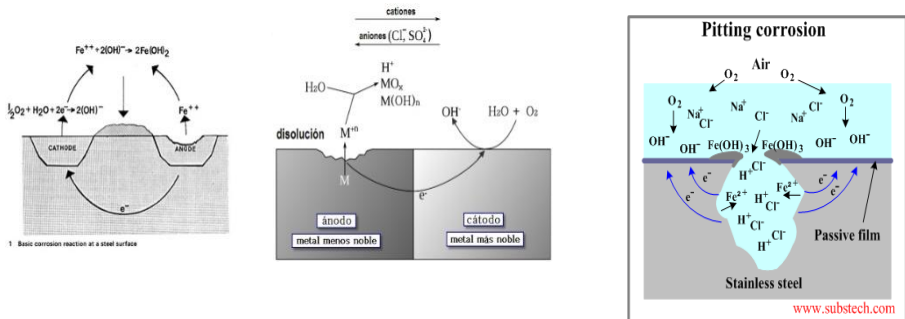


Figura 2-13 Tipos de corrosión

- Corrosión generalizada.
- Corrosión galvánica.
- Corrosión por picaduras “*pitting*”.

La **corrosión generalizada** o uniforme ocurre en mayor o menor medida sobre la superficie entera del metal expuesto al ambiente corrosivo. Es el tipo de corrosión más frecuente que se encuentra en la mayoría de los metales.

Los agentes corrosivos que producen este tipo de corrosión son ciertos ácidos minerales, algunos ácidos orgánicos y la sosa cáustica en grandes concentraciones y temperaturas. Los ácidos utilizados en limpiezas químicas tales como nítrico, fosfórico y cítrico pueden causar una rápida corrosión generalizada del acero inoxidable.

La corrosión **galvánica** ocurre cuando dos aleaciones o metales diferentes están sumergidos en una solución corrosiva o conductora y existe una diferencia de potencial eléctrico entre ellas. Si los dos metales están conectados eléctricamente, entonces, debido a la diferencia de potencial se produce un flujo de corriente. Como el proceso de corrosión es un fenómeno electroquímico y la disolución de un metal implica un flujo de electrones, las tasas de corrosión para los dos metales se ven afectadas. En términos electroquímicos, el metal menos resistente se ha transformado en ánodo y el más resistente en cátodo. La magnitud de los cambios en las tasas de

corrosión depende de los potenciales de electrodo de los dos metales; cuanto más grande sea la diferencia más grande es el aumento o la disminución de las tasas de corrosión. Normalmente el problema de la corrosión galvánica se suele evitar durante la construcción de la planta, y según la mayoría de los autores se dan pocos casos de este tipo de corrosión.

El **pitting** es una forma de corrosión que lleva al desarrollo de picaduras en una superficie metálica. Es una forma extremadamente localizada y de ataque muy intenso. Este tipo de corrosión lleva al fallo del equipo por perforación. Las picaduras pueden ser pequeñas y distribuida esporádicamente sobre las superficies metálicas o extremadamente próximas hasta tal punto que parezca que el metal ha sufrido un ataque generalizado. Muchas teorías se han desarrollado para explicar la causa de la iniciación del *pitting*, y una de las características comunes que se han encontrado es que hay una ruptura de la capa de pasivación; esto produce una migración iónica y el desarrollo de una celda electroquímica.

Se produce un ataque muy localizado del material resultante de condiciones de corrosión local específicas. En el lugar donde se produce el ataque se crea un ánodo y el resto de la superficie actúa como cátodo. La pequeña superficie del ánodo y la gran superficie del cátodo provoca una corriente de fuerte intensidad en el ánodo, así como una velocidad de corrosión elevada.

El nombre picadura hace referencia a que la corrosión se manifiesta en la profundidad del material y que ésta es más grande que su diámetro. Tanto la profundidad como el número de picaduras es muy variable y es lo que hace que esta forma de corrosión sea de las más peligrosas. Sin embargo, la corrosión por picaduras puede ser muy difícil de detectar ya que, a veces, puede enmascarse por los depósitos de corrosión.

2.2.6. Sistema de seguimiento de la corrosión

En este apartado se va a describir el sistema de seguimiento de la corrosión en continuo (CMS) que se ha utilizado y su relación con los valores de corrosión obtenido a partir de la pérdida de masa de las probetas de corrosión. En primer lugar, se presentan los principios teóricos electroquímicos y las técnicas que se han utilizado. En segundo lugar, se describe el sistema de seguimiento en continuo, en particular las sondas y los electrodos.

Finalmente se describe la metodología seguida para determinar el factor de correlación entre las medidas de corrosión obtenidas por el CMS y las

obtenidas por la pérdida de masa a través de las probetas de corrosión. Todo esto con el objetivo de mantener los valores límites de corrosión por debajo de 100 μmm con una eficacia óptima.

La utilización del sistema de seguimiento de la corrosión en continuo (CMS) tiene como objetivos, por una parte, asegurar que la corrosión será conforme a lo esperado en el procedimiento. Para ello, se compara la evolución de la corrosión libre y galvánica (LPR y ZRA) con el perfil de las curvas observadas durante los ensayos en condiciones nominales. Por otra parte, estimar la corrosión esperada sobre las probetas de forma instantánea con el fin de garantizar una corrosión final inferior al límite de 100 micrómetros para el conjunto de los materiales que componen los internos de los GV. Para el caso de inonel y aceros inoxidable este límite se reduce a 1 μm .

El sistema elegido (*EPRI, 1999*) está basado en un seguimiento electroquímico mediante la técnica Resistencia de Polarización Lineal (LPR) y Amperimetría de Resistencia Cero (ZRA).

La LPR permite medir la corrosión libre mientras que la ZRA lo hace con la corrosión galvánica. El objetivo es establecer una relación entre los valores de corrosión medidos con el CMS en continuo y los valores de corrosión de las probetas al final del tratamiento.

De manera que las probetas libres habrán sido sometidas a una corrosión equivalente a la medida de la corrosión por el LPR y las probetas acopladas se medirán con la ZRA.

2.2.6.1. LPR- Resistencia lineal de polarización

Este método permite medir la corrosión libre. Se basa en la curva potencial-densidad de corriente, en los valores β_a y β_c de Tafel, en la ecuación de Stern-Geary y en la ley de Faraday (*Bushman J*).

En la configuración con dos electrodos idénticos, cuando se impone el potencial $\Delta E'$, los dos electrodos, el de trabajo y el contraelectrodo, se polarizan, pero con polaridades opuestas. El circuito eléctrico equivalente se muestra en la figura 2-14.

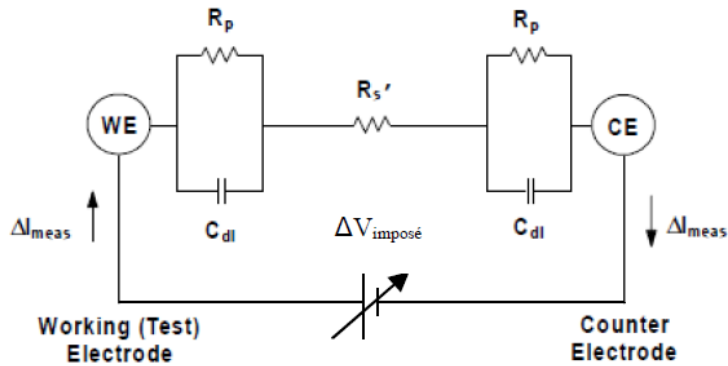


Figura 2-14 Esquema eléctrico de la técnica LPR (Fuente: Manual CMS)

Con este enfoque, el cálculo de la resistencia de polarización, R_p , que se define como la pendiente de la curva potencial-densidad de corriente al potencial de corrosión (figura 2-15), se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$R_p = \frac{\frac{\Delta V_{impuesto}}{\Delta i_{medido}} - R_s'}{2} \quad (2.30)$$

Donde, R_s' corresponde a la resistencia de la solución y $\Delta V_{impuesto}$ es el potencial impuesto. C_{dl} es un condensador de doble capa en paralelo con la resistencia de polarización.

La R_p se puede relacionar con la corriente de corrosión mediante la ecuación de Stern-Geary:

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} \quad (2.31)$$

Donde i_{corr} es la corriente de polarización y B es una constante de proporcionalidad.

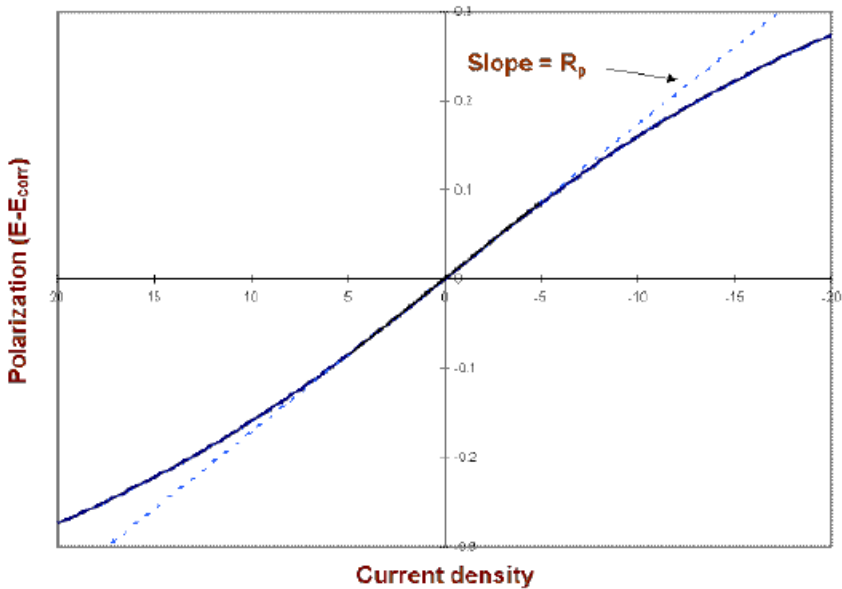


Figura 2-15 Curva de polarización lineal ideal (Fuente: LEPMI)

Se puede establecer una relación entre la corriente de polarización y la tasa de corrosión con ayuda de la Ley de Faraday:

$$\text{Tasa de corrosión} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) = K \cdot i_{\text{corr}} \quad (2.32)$$

Para
$$K \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) = \frac{10,365.24.3600}{1000000} \times \frac{M}{n.F.d}$$

Donde M es la masa molar del metal a ensayar en g/mol, n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday (96500 Coulomb/mol de electrones), d es la densidad del metal (g/cm^3) y i_{corr} es la densidad de corriente ($\mu\text{A/cm}^2$).

La constante B de proporcionalidad se puede determinar de manera experimental a partir de los valores β_a y β_c , que son las pendientes de las curvas anódica y catiónica de Tafel, obtenidas experimentalmente a partir de las curvas de polarización.

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.33)$$

Introduciendo la expresión de B en la ecuación de Stern-Geary y utilizando el enfoque de dos electrodos en la Ley de Faraday, se obtiene:

$$\begin{aligned}
 \text{Tasa de corrosión} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) &= K \cdot \frac{i_{\text{corr}}}{A} = K \cdot \frac{B}{R_p} = K \cdot \frac{B}{\left[\frac{\Delta V_{\text{impuesto}} - R_c}{\frac{\Delta i_{\text{medido}}}{2}} \right]} \\
 &= K \cdot \frac{2 \cdot B \cdot \Delta i_{\text{medido}}}{\Delta V_{\text{impuesto}} - R_c \cdot \Delta i_{\text{medido}}} = \\
 &= K \cdot \frac{2 \cdot B \cdot \frac{\Delta i_{\text{medido}}}{A}}{\Delta V_{\text{impuesto}} - R_c \cdot \frac{\Delta i_{\text{medido}}}{A}} \\
 &= K \cdot \frac{2 \cdot B(\text{mV}) \cdot \Delta i_{\text{medido}} (\mu\text{A})}{A(\text{cm}^2) \cdot \Delta V_{\text{impuesto}} (\text{mV}) - R_c (\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2) \cdot \frac{\Delta i_{\text{medido}} (\mu\text{A})}{1000}}
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

Si despreciamos la resistencia del electrolito (solución), se obtiene la fórmula siguiente:

$$\text{Tasa de corrosión} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) = K \cdot i_{\text{corr}} = K \cdot \frac{2 \cdot B(\text{mV}) \cdot \Delta i_{\text{medido}} (\mu\text{A})}{A(\text{cm}^2) \cdot \Delta V_{\text{impuesto}} (\text{mV})} \tag{2.35}$$

Hay que verificar experimentalmente que

$$A(\text{cm}^2) \Delta V_{\text{impuesto}} \gg R_c (\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2) \cdot \frac{\Delta i_{\text{medido}} (\mu\text{A})}{1000} \tag{2.36}$$

para aplicar la ecuación anterior. En caso contrario, se deberá tener en cuenta la resistencia del electrolito.

2.2.6.2. Amperimetría de resistencia cero -ZRA

La técnica para realizar el seguimiento de la corrosión galvánica en continuo es la de Amperimetría de resistencia cero (ZRA) que está basada en medidas electroquímicas. Este sistema es capaz de medir pequeñas corrientes sin producir una pérdida de potencial durante el proceso de medida. Este sistema permite desacoplar dos circuitos, C1 y C2 (figura 2-16). Bloquea la corriente en C1 y la fuerza a pasar por C2 para medirla. Sin embargo, una parte de la corriente se queda en el electrodo 1 (eC1).

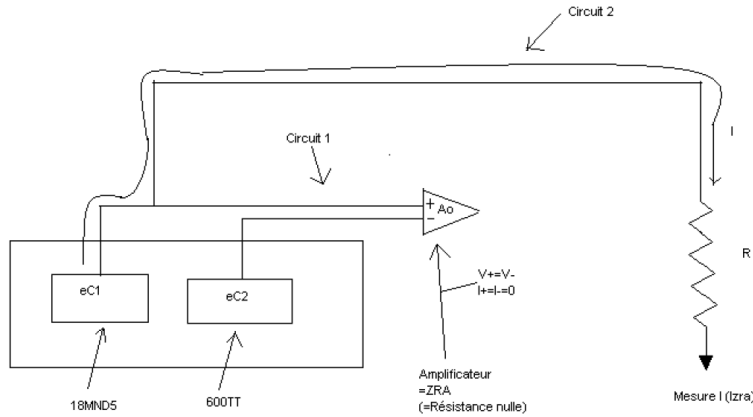


Figura 2-16 Esquema de funcionamiento aplicado del sistema ZRA (Fuente: Manual CMS)

En nuestro caso, se utilizan dos electrodos con materiales diferentes (acero al carbono 18MND5 e inonel 600TT). Las sondas, y por tanto los electrodos, se sumergen en la solución, y una diferencia de potencial aparece entre los dos electrodos. Gracias a la conductividad del electrolito se obtiene un circuito cerrado por donde puede circular la corriente, que es medida por el sistema ZRA (I_{ZRA}).

La corriente generada a partir de esta diferencia de potencial está relacionada con las tasas de corrosión a que está sometido el electrodo de trabajo, es decir, en nuestro caso el de acero al carbono. El contraelectrodo es de Inonel (aleación de Níquel).

De igual modo que en el caso de la LPR, se aplica la Ley de Faraday:

$$\text{Tasa de corrosión} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) = K \cdot \frac{i_{\text{corr}}}{A} \quad (2.37)$$

Donde A es la superficie expuesta del electrodo de trabajo (cm^2) e i_{corr} es la corriente de corrosión en amperios(A).

El potencial de corrosión de una probeta acoplada (acero al carbono acoplado a inonel) se modifica en relación al potencial del material libre (no acoplado) debido al acoplamiento galvánico:

$$I_{\text{corr}} = I_{ZRA} + I_{\text{local}} \quad (2.38)$$

donde: I_{local} es la corriente no medida por ZRA que circula entre las zonas anódicas y las zonas catódicas que permanecen activas sobre la superficie del electrodo de acero al carbono. El valor de I_{corr} es el que determina la corrosión del material.

En ciertos casos, I_{local} no es despreciable. Por consiguiente, I_{corr} no es directamente equivalente a I_{ZRA} , lo que significa que la medida mediante ZRA subestima la corrosión que el material realmente experimenta. Por tanto, hay que aplicar un factor de corrección a I_{ZRA} con el fin de obtener una buena estimación de la corrosión esperada en las probetas de corrosión. Es importante subrayar que la corrosión local no es directamente comparable a la corrosión medida con el método LPR debido al acoplamiento galvánico, ya que se produce una variación en el potencial de corrosión.

2.2.6.3. Esquema general del sistema de seguimiento de la corrosión en continuo.

El sistema está compuesto por una sonda con dos electrodos unidos a un transmisor. Este último envía la señal medida a la unidad receptora atravesando distintas barreras de aislamiento. La unidad receptora, denominada “DCL MOXA Receiver” se conecta a un ordenador mediante una conexión RS485 y luego a un convertidor USB/RS485.

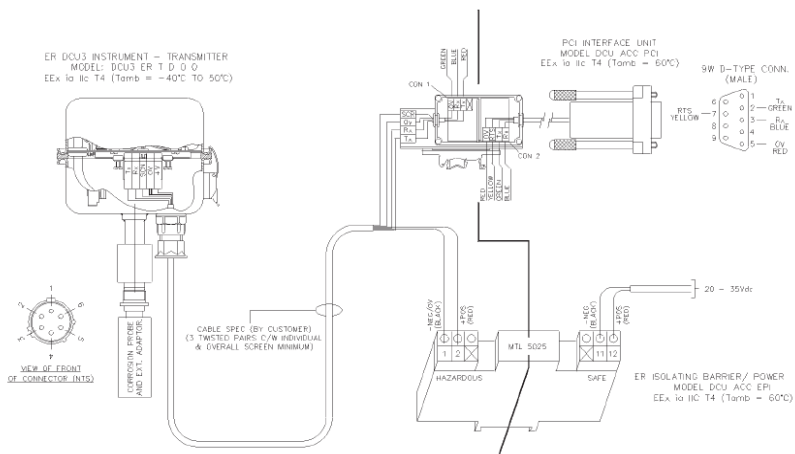


Figura 2-17 Esquema del sistema de seguimiento de la corrosión en continuo (Fuente: Adaptado manual CMS).

Para la adquisición de datos se utiliza el programa ReceiverModbusMaster.exe. El sistema necesita una alimentación de 24 V. Dispone de un convertidor de 240 V-24 V.

Las sondas tienen un cuerpo de acero inoxidable sobre el que se fijan los electrodos. Hay una junta entre el cuerpo de la sonda y los electrodos con el fin de aislarlas eléctricamente la una de la otra. En las figuras 2-18 y 2-19 se muestran los esquemas de las sondas LPR y ZRA respectivamente.

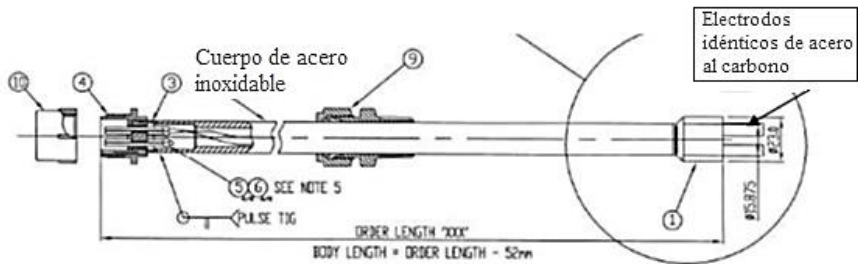


Figura 2-18 Esquema de una sonda LPR (Fuente: Adaptado manual CMS)

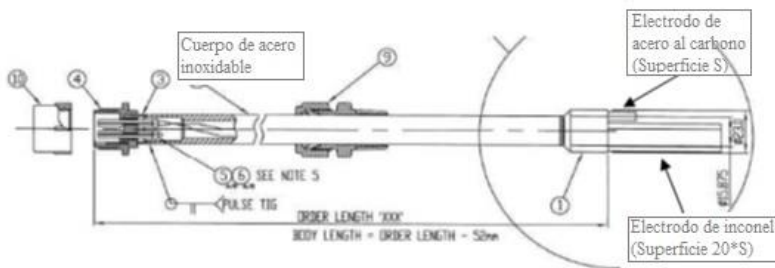


Figura 2-19 Esquema de una sonda ZRA (Fuente: Adaptado manual CMS)

En cuanto a los electrodos, existen dos tipos: de acero al carbono y de inonel.

Para calcular las superficies de los electrodos se utilizan las siguientes fórmulas. En el caso de los electrodos de acero al carbono de tipo 18MND5:

$$Superficie_{expuesta}(mm^2) = 2\pi RH + \pi R^2 \quad (2.39)$$

donde R es el radio del electrodo en mm y H la altura en mm.

Para calcular las superficies expuestas de los electrodos de inconel se utiliza el programa AutoCAD® a partir de su diseño en 3D, teniendo solamente que añadir una pequeña superficie que no está protegida por la junta. En la tabla 2-8 se muestran las dimensiones de los electrodos para el LPR.

Tipo de material	Longitud (mm)	Diámetro (mm)	Superficie de contacto con la solución (cm ²)	Esquema
Acero ligeramente aleado tipo 18MND5	20	6,35	4	<p>The diagram shows a cylindrical electrode with a length of 20.0 mm and a diameter of 6.35 mm. The surface roughness is indicated as Ra1.6 (um) on both the top and side surfaces.</p>

Tabla 2-8 Dimensiones de los electrodos LPR

Para simular la relación de acoplamiento galvánico 1/20, la sonda ZRA lleva un electrodo de trabajo de acero tipo 18MND5 de superficie S y un contraelectrodo de inconel 600TT de superficie 20S.

La tabla 2-9 muestra la configuración de los distintos electrodos ZRA. En la tabla 2-10 se muestran los cálculos de la superficie en contacto con la solución con el programa AutoCAD© a partir del diseño en 3D.

El transmisor LPR se configura para registrar una medida bipolar cada 10 minutos. Las medidas de corrientes anódica y catódica se promedian y la corriente media resultante en μA se transmite a la unidad DCL MOXA que hace el enlace con el ordenador.

La perturbación del potencial LPR impuesto por el sistema se fija a 10 mV. En cuanto al ZRA se transmite una medida de la corriente entre los electrodos cada 10 minutos.

Para la adquisición de datos se utiliza el programa ReceiverModbusMaster.exe. el programa registra los datos en ficheros de texto simultáneamente. En las figuras 2-20 y 2-21 se muestran las capturas de pantalla del tipo de fichero.

Los canales Slave 1 y 2 corresponden a los transmisores y a las sondas ZRA y los canales Slave 3 y 4 a los correspondientes a las sondas LPR. La quinta columna corresponde a las medidas directas de corriente en μA .

29/03/16 16:18:10	Slave 1	CR 7598,0000 mpy	29/03/16 17:10:57	Slave 2	CR 2,0000 mpy
29/03/16 16:25:30	Slave 1	CR 7551.0000 mpy	29/03/16 17:18:37	Slave 2	CR 1.0000 mpy
29/03/16 16:35:31	Slave 1	CR 7551.0000 mpy	29/03/16 17:23:29	Slave 2	CR 2,0000 mpy
29/03/16 16:45:33	Slave 1	CR 7551.0000 mpy	29/03/16 17:28:49	Slave 2	CR 1.0000 mpy
29/03/16 17:19:16	Slave 1	CR 4,0000 mpy	29/03/16 17:33:49	Slave 2	CR 1.0000 mpy
29/03/16 17:48:28	Slave 1	CR 3,0000 mpy	29/03/16 17:47:09	Slave 2	CR 7795,0000 mpy
29/03/16 18:17:28	Slave 1	CR 3,0000 mpy	29/03/16 17:53:49	Slave 2	CR 7606,0000 mpy
29/03/16 18:46:09	Slave 1	CR 2,0000 mpy	29/03/16 17:58:49	Slave 2	CR 7606,0000 mpy
29/03/16 19:15:09	Slave 1	CR 3,0000 mpy	29/03/16 18:08:49	Slave 2	CR 7559,0000 mpy

Figura 2-20 Extracto del fichero texto del programa de adquisición de datos (sondas ZRA).

29/03/16 16:18:12	Slave 3	CR 198,0000 mpy	29/03/16 17:35:51	Slave 4	CR 3,0000 mpy
29/03/16 16:27:32	Slave 3	CR 198,0000 mpy	29/03/16 18:34:12	Slave 4	CR 198,0000 mpy
29/03/16 16:32:33	Slave 3	CR 198,0000 mpy	29/03/16 18:44:11	Slave 4	CR 197,0000 mpy
29/03/16 16:42:35	Slave 3	CR 198,0000 mpy	29/03/16 18:49:11	Slave 4	CR 198,0000 mpy
29/03/16 16:47:35	Slave 3	CR 198,0000 mpy	29/03/16 18:59:32	Slave 4	CR 197,0000 mpy
29/03/16 17:00:07	Slave 3	CR 6,0000 mpy	29/03/16 19:04:11	Slave 4	CR 198,0000 mpy
29/03/16 17:10:58	Slave 3	CR 6,0000 mpy	29/03/16 19:14:32	Slave 4	CR 196,0000 mpy
29/03/16 17:21:50	Slave 3	CR 6,0000 mpy	29/03/16 19:19:31	Slave 4	CR 198,0000 mpy
29/03/16 17:32:50	Slave 3	CR 6,0000 mpy	29/03/16 19:29:23	Slave 4	CR 198,0000 mpy
29/03/16 17:43:50	Slave 3	CR 6,0000 mpy	29/03/16 19:39:23	Slave 4	CR 198,0000 mpy
29/03/16 17:54:50	Slave 3	CR 6,0000 mpy	29/03/16 19:49:24	Slave 4	CR 199,0000 mpy
29/03/16 18:04:50	Slave 3	CR 6,0000 mpy	29/03/16 19:59:24	Slave 4	CR 199,0000 mpy
29/03/16 18:15:50	Slave 3	CR 6,0000 mpy	29/03/16 20:04:24	Slave 4	CR 197,0000 mpy

Figura 2-21 Extracto del fichero texto del programa de adquisición de datos (sondas LPR).

Existe la posibilidad de poner parámetros de conversión para obtener directamente valores en mm/año. Esos parámetros se determinan a partir de los valores obtenidos durante los ensayos de desarrollo, de las curvas

Tafel y de la Rp propias del procedimiento y del material controlado, el 18MND5.

2.2.6.5. Tratamiento de los datos

Los valores obtenidos por el sistema de seguimiento de la corrosión, CMS, en μA , permiten una vez convertidos obtener las velocidades de corrosión y la corrosión acumulada. Las ecuaciones y los factores de conversión se describen a continuación. Los datos directos suministrados por el sistema son: fecha, hora, corriente entre los electrodos en μA .

Sonda LPR

A continuación, se presentan los cálculos que convierten los valores adquiridos por las sondas LPR en velocidad de corrosión instantánea y en corrosión acumulada.

Aplicando la fórmula de la tasa de corrosión (ecuación 2.30), y despreciando a la resistividad del electrolito, la ecuación 2.35 queda:

$$\text{Tasa de corrosión} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) = \frac{M}{F \cdot n \cdot d} \cdot \frac{2 \cdot B \cdot \Delta i_{\text{medido}}}{A \cdot \Delta V_{\text{impuesto}}} \quad (2.39)$$

En el caso que la resistividad del electrolito no sea despreciable se utiliza la ecuación 2.34 que se convierte en:

$$\text{Tasa de corrosión} \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) = \frac{M}{F \cdot n \cdot d} \cdot \frac{2 \cdot B(\text{mV}) \cdot \Delta i_{\text{medido}}}{A \cdot \Delta V_{\text{impuesto}} - R_c \Delta i_{\text{medido}}} \quad (2.40)$$

Si tomamos los siguientes valores en la ecuación anterior

- $M = 55,9 \text{ g/mol e-}$
- $F = 96522 \text{ A./mol}$
- $N (\text{n}^\circ \text{ de electrones}) = 2 \text{ e-}$
- Densidad del Fe (d) = $7,85 \text{ g/cm}^3$
- $A = 4 \text{ cm}^2$
- $\Delta V_{\text{impuesto}} = 10 \text{ mV}$
- $B = 16,3 \text{ mV}$, con $\beta_a = 50 \text{ mV/dm}$ y $\beta_c = 150 \text{ mV/dm}$
- $R_c = 18 \text{ Ohm.cm}^2$.

Se obtienen las siguientes expresiones:

$$Tasa\ de\ corrosi3n\ \left(\frac{mm}{a\~no}\right) = 0,0095 \cdot I_{medida} (\mu A) \quad (2.41)$$

$$Tasa\ de\ corrosi3n\ \left(\frac{mm}{a\~no}\right) = 0,379 \cdot \frac{I_{medida} (\mu A)}{40 - 0,018 \cdot I_{medida} (\mu A)} \quad (2.42)$$

En los ensayos de las soluciones qu3micas del procedimiento se ver3 si la resistividad del electrolito es despreciable o no y se aplicar3 una u otra ecuaci3n para cada caso.

Para obtener la corrosi3n acumulada (μm), a partir de los valores de las tasas de corrosi3n anteriores, se integran dichas tasas de corrosi3n entre dos medidas considerando la tasa de corrosi3n constante entre los dos puntos, de manera que se considera que la tasa de corrosi3n entre los dos puntos es la correspondiente al segundo punto. Esto es, si tenemos dos puntos (t_1 , CR1) y (t_2 , CR2), la integraci3n entre t_1 y t_2 es $(t_2 - t_1) \cdot CR_2$.

Sonda ZRA

En el caso de los c3lculos utilizados para convertir los valores adquiridos por las sondas ZRA en velocidad de corrosi3n instant3nea y en corrosi3n acumulada y conforme a la teor3a explicada anteriormente, la expresi3n que queda es:

$$Tasa\ de\ corrosi3n\ \left(\frac{mm}{a\~no}\right) = 0,0048 \cdot I_{medida} (\mu A) \quad (2.43)$$

En cuanto a la corrosi3n acumulada la metodolog3a utilizada es la misma que para la t3cnica LPR.

2.2.6.6. C3lculo del factor de correlaci3n

A continuaci3n, se determina el factor de correlaci3n (f) entre los valores de corrosi3n medidos por p3rdida de masa (probetas) y los del CMS.

Durante los ensayos en maqueta se han introducido cuatro probetas de tipo 18MND5 (2 libres y 2 acoplados a 1/20) as3 como dos sondas CMS (2 LPR y 2 ZRA o 1 LPR y 1ZRA).

Las relaciones de corrosi3n entre los valores de las probetas (p3rdida de masa) y los valores de corrosi3n medidos con el CMS pueden calcularse y de esta manera permiten validar las hip3tesis m3s adecuadas para el procedimiento, as3 como determinar los factores de correlaci3n (mejor

compromiso entre eficacia e inocuidad) entre los dos modos de medida de la corrosión.

En el caso de la sonda LPR, la corrosión de la probeta libre de tipo 18MND5 más corroído se compara con el valor medido de la sonda LPR para determinar el factor de correlación. Hay dos casos: si en el valor LPR del CMS se desprecia la resistencia del electrolito, se aplica la ecuación 2.40; si consideramos la resistencia del electrolito se aplica la ecuación 2.39.

Para la sonda ZRA si la I_{local} es despreciable, entonces $I_{corr}=I_{ZRA}$. En el caso de que I_{local} no sea despreciable la $I_{corr} = f \times I_{ZRA}$. La corrosión de la probeta acoplada de 18MND5 más corroída se compara con el valor de medida de la sonda ZRA y se determina el factor de correlación (f) para la corrosión galvánica.

En el caso de que I_{local} no sea despreciable, se aplica la hipótesis de que $I_{local} \sim I_{LPR}$. En ese caso la corrosión de la probeta acoplada 18MND5 será igual a la suma de las corrientes medidas por LPR y ZRA.

Finalmente, se muestran unas curvas experimentales (figuras 2-22 y 2-23) después de realizar el estudio electroquímico del comportamiento del acero al carbono de tipo 18MND5 y del inonel 600TT con la solución ácida del procedimiento objeto de este estudio.

En la figura 2-22 se muestra la curva de polarización resultante de 1 cm³ de solución ácida al 4% de ácido cítrico con inhibidor a 40°C. La figura 2-23 muestra la recta que relaciona la resistencia del electrolito en función de la distancia de los dos electrodos. En este caso para una probeta con una aleación de acero 18MND5 e inonel con un ratio de acoplamiento 1/20.

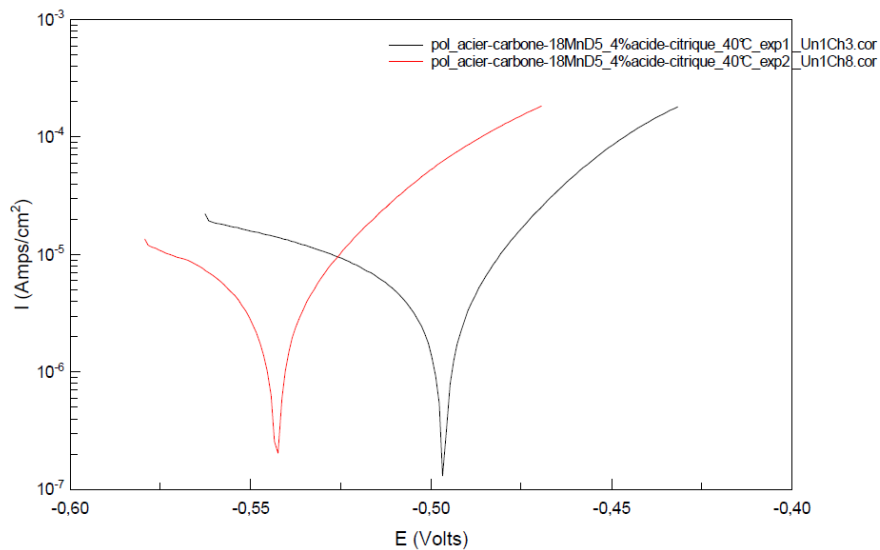


Figura 2-22 Curva de polarización del acero al carbono 18MND5. (LEPMI,2011)

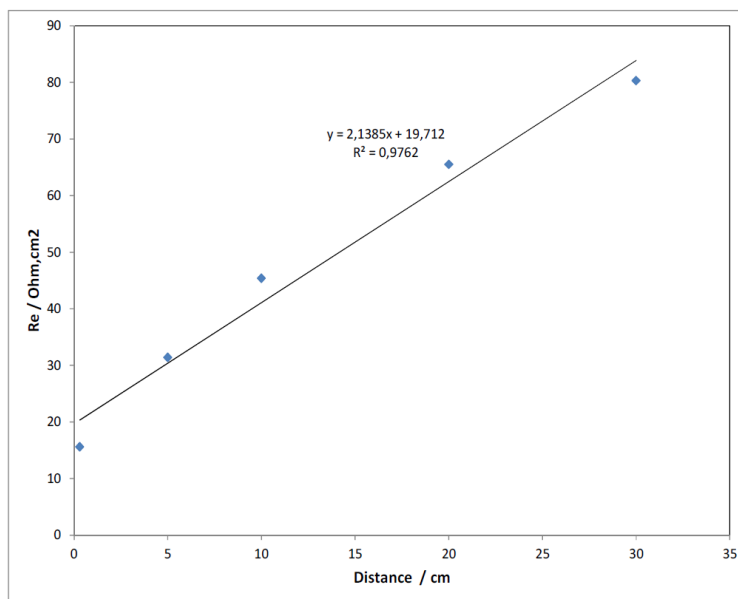


Figura 2-23 Medida de la resistencia del electrolito en función de la distancia de los dos electrodos. (LEPMI,2011)

Capítulo 3:

Materiales y métodos

En este capítulo se van a describir los equipos y dispositivos experimentales que se han utilizado para realizar los ensayos realizados con las formulaciones químicas con objeto de determinar la eficacia y la inocuidad de las mismas.

Además, se van a describir las principales técnicas analíticas que se han utilizado, y en particular para realizar el control fisicoquímico de los procesos de disolución ácida y de eliminación del cobre (descobreado).

En la segunda parte del capítulo se exponen los ensayos más importantes realizados.

3.1. Materiales

3.1.1. Maquetas y dispositivos experimentales

El dispositivo experimental más utilizado en los primeros ensayos ha sido el vaso de precipitados, ya que con un montaje sencillo se podía hacer un seguimiento detallado de los distintos parámetros influyentes de cada una de las fases. Además, se diseñaron unas maquetas para tratar de simular lo mejor posible las condiciones reales en una limpieza química en un generador de vapor.

3.1.1.1. Montaje en vaso de precipitados

Los ensayos realizados en vaso de precipitados se utilizaron con el doble objetivo de, en primer lugar, determinar cuáles eran los parámetros

influyentes para cada fase y en segundo lugar estimar las tendencias en términos de influencia sobre la eficacia y la inocuidad de cada parámetro. Un esquema del dispositivo utilizado se muestra en la figura 3-1.

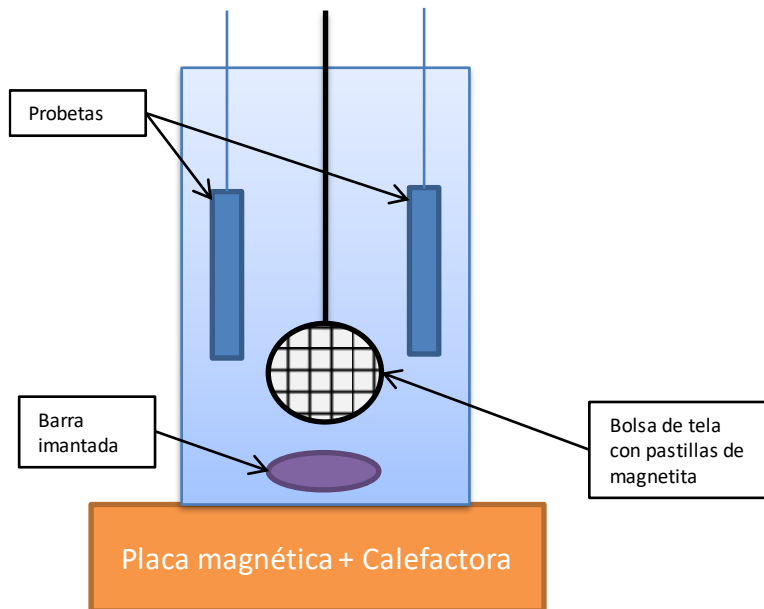


Figura 3-1 Montaje en vaso de precipitados

3.1.1.2. Montaje del descubreado

La mayor parte de los ensayos de la fase de descubreado se realizó en vaso de precipitados o en maqueta de inocuidad. El objetivo de este montaje es la validación de la eficacia de la fase de descubreado. Una vez que se realiza el electrodepositado de cobre (depósitos de 3 y 10 μm) sobre tubos de inconel, estos se introducen en un vaso de precipitados con un burbujeo de aire sobre una capa de 1 cm de espesor de lodos en forma de pastillas finamente trituradas al fondo del vaso (figura 3-2). La composición de las pastillas se describe en la tabla 3.3, más adelante. Estos tubos se someten a un proceso de descubreado inmediatamente. Al terminar, se controla la ausencia de cobre sobre el tubo de forma visual y/o por corrientes inducidas.

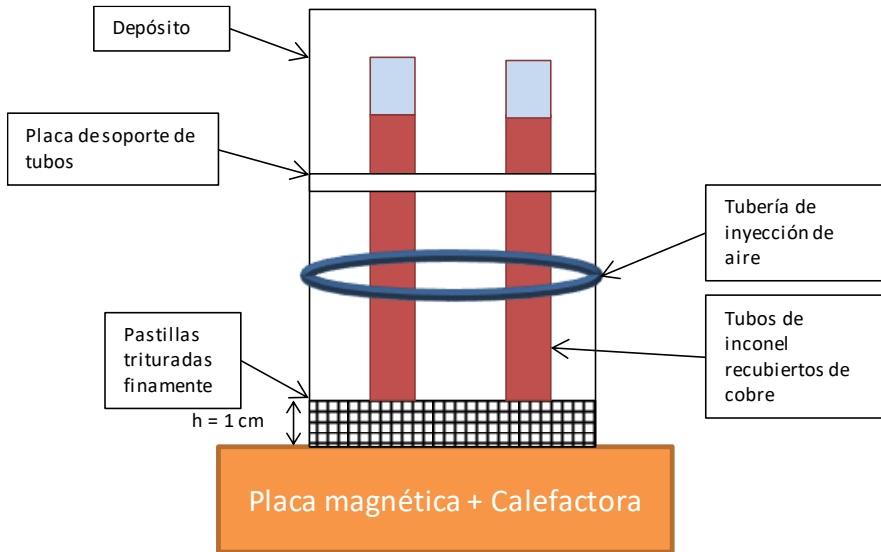


Figura 3-2 Montaje de pie de tubo

3.1.1.3. Maqueta de inocuidad

Este tipo de montaje experimental se diseñó específicamente para el desarrollo de los procesos a estudiar.

El objetivo de este tipo de montaje experimental es:

- Ensayar el procedimiento en las condiciones fisicoquímicas más cercanas posibles a la reales que se van a dar en un GV, integrando criterios geométricos y de relaciones que se van a encontrar.
- Validar la química del procedimiento en modo normal y crítico, sobre todos los materiales presentes en el GV y esto en términos de eficacia e inocuidad.
- Validar los rangos de aplicación de los parámetros influyentes del procedimiento.

La maqueta consiste en un tubo de vidrio con dos tapas (figura 3-3). Las probetas metálicas se disponen sobre dos anillos de soporte o sobre las barras de sujeción y los depósitos posicionados en las cestas. En función de la configuración deseada, se puede hacer variar la posición de las probetas acopladas, los anillos (soportes de las probetas libres) y las cestas con los depósitos a lo largo de las cuatro barras de sujeción.

Las dimensiones del cilindro de la maqueta de inocuidad son:

- Altura: 552mm
- Diámetro interior: 112mm
- Volumen de la maqueta + circuito de circulación: $7,4 \pm 0,1$ l



Figura 3-3 Maqueta de inocuidad

El circuito de circulación está constituido por una bomba, un tanque tampón, una placa calefactora y un caudalímetro (Figura 3-4).

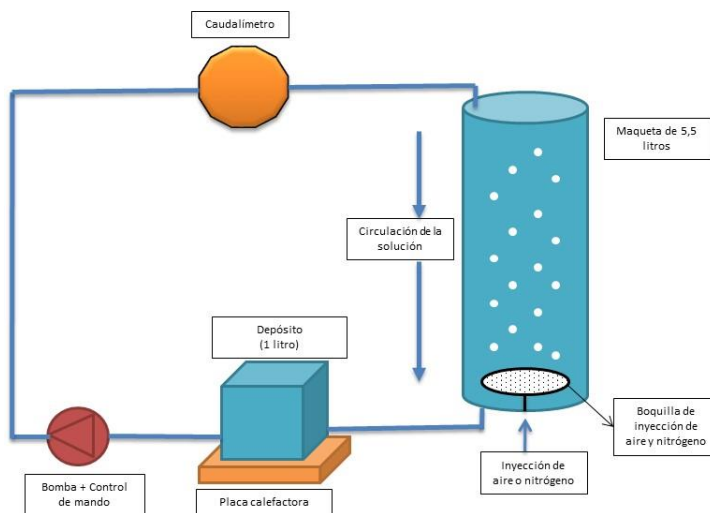


Figura 3-4 Esquema de circulación de la maqueta de inocuidad

- Piso 9 → Rejilla con depósitos.
- Piso 8 → Probetas libres fijadas en un anillo para probetas
- Piso 7 → Rejilla con depósitos.
- Piso 6 → Probetas acopladas (se fijan mediante el tornillo que se utiliza para unir la probeta y la placa de Inconel).
- Piso 5 → Rejilla con depósitos.
- Piso 4 → Probetas libres fijadas en un anillo para probetas
- Piso 3 → Rejilla con depósitos.
- Piso 2 → Probetas acopladas (se fijan mediante el tornillo que se utiliza para unir la probeta y la placa de Inconel), placa de 18MND5 y probeta usada (se fija con un tornillo de acero inoxidable).
- Piso 1 → Rejilla con depósitos.

La figura 3-6 muestra el esquema de los anillos de soporte.

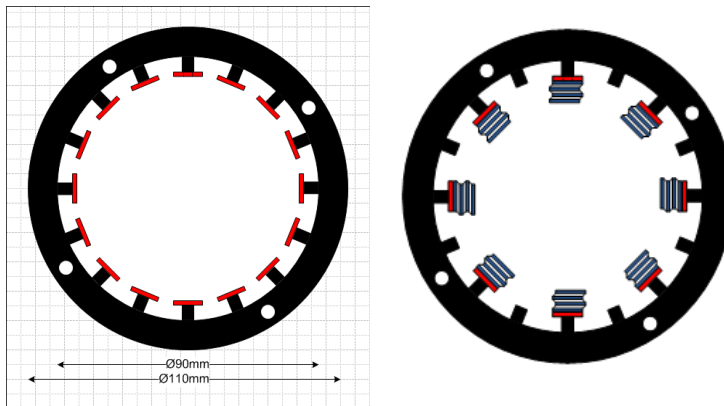


Figura 3-6 Esquema de los anillos de soporte de las probetas.

La maqueta permite posicionar las probetas de corrosión en el seno de circulación del fluido. Para ello, los anillos presentan tirantes de 4 mm de diámetro que permiten fijar 8 probetas libres máximo por nivel. La totalidad de su superficie queda expuesta a la solución de esta manera (igual velocidad de circulación). El anillo taladrado horizontalmente permite posicionar las probetas en el sentido de circulación del fluido.

La maqueta está equipada de picajes (pequeños orificios que se hacen sobre un equipo con objeto de drenar líquidos o aire, o incluso introducir sistemas de muestreo o medición), en la parte alta y baja permitiendo la circulación del fluido, la inserción de sondas de medida y del sistema de inyección de aire.

Los picajes para la circulación del fluido son necesarios, ya que la maqueta presenta el mismo tipo de circulación que el que está previsto en el GV. La solución llega por la parte alta de la maqueta y es aspirada por la parte baja de la misma.

Sobre la placa inferior se sitúan 3 picajes, 2 son para introducir las sondas de seguimiento de la corrosión y 1 para la sonda Redox. El caudalímetro para medir la circulación del fluido está insertado sobre el circuito de circulación.

La inyección de gas se realiza mediante un difusor en forma de T con múltiples orificios colocado en el centro de la tapa inferior de manera que se homogeneice el reparto de las burbujas.

El disolvente con inyección de amoníaco en la fase ácida se introduce por la parte alta de la maqueta simulando cómo será en la realidad de la limpieza del GV, mientras que la inyección del peróxido de hidrógeno de la fase de descobreado se efectúa por la parte baja de la misma, de manera que se haga un lavado a contracorriente.

En la figura 3-7 se muestra una fotografía de la maqueta, donde se señalan los diferentes picajes que se acaban de describir.

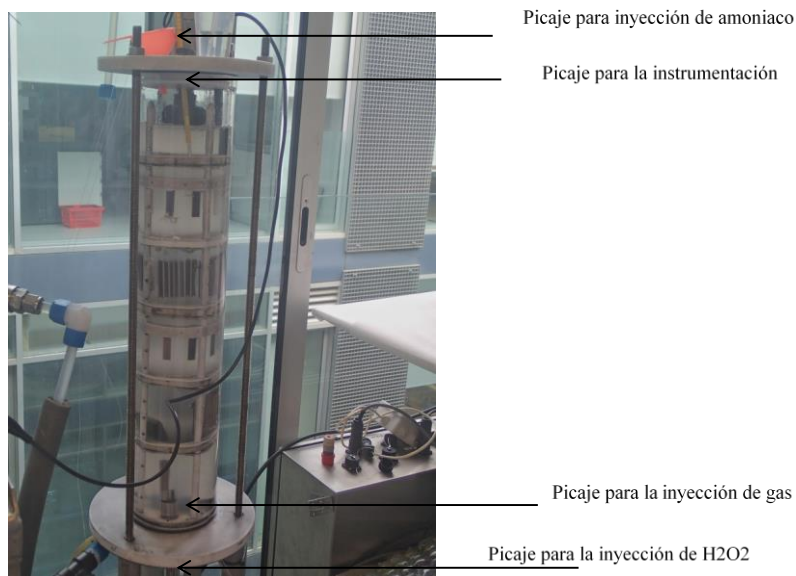


Figura 3-7 Maqueta con todos los picajes

3.1.1.4. Maqueta de burbujeo

La maqueta de burbujeo (figura 3-8) también es un diseño específico clave para este proyecto. Se ha diseñado para optimizar los parámetros de burbujeo y de circulación de cara a la puesta en marcha en el GV. Esta maqueta también sirve para diseñar las cañas de inyección. Su diseño está basado en el del GV tipo 68/19 (dimensión del tubo, distancia entre placas, etc.).

Los principales módulos de la maqueta son los siguientes:

- Envoltura (1)
- 2 placas intermedias (PE) (2).
- 1 placa de reparto de caudal (PRD) (3)
- Tubo de mantenimiento (4-5-6).
- Vasija cilíndrica (7-12-13)
- Sistema de vaciado

Cuatro picajes similares a los agujeros de mano (TP) del GV y posicionados en la parte baja de la maqueta (a 90° los unos sobre los otros) permiten modificar la circulación del agua y la introducción de las cañas de inyección de gas según la configuración deseada.

La placa de reparto o distribución (PRD) y las dos placas intermedias (PE) se sujetan por medio de 4 barras de soporte posicionadas a 45° de las aperturas y a 90° unas de las otras. Excepto de ciertos compuestos complementarios, como los dispositivos de soporte (barras de sujeción), placas, apriete y atornillado, la maqueta se realiza íntegramente con materiales plásticos transparentes.

En la maqueta de burbujeo, la presión al nivel de las cañas de burbujeo es de cerca de 1,2 bar mientras que al nivel del GV estará en torno a los 2 bar. Esta diferencia influirá ligeramente sobre el tamaño de las burbujas, pero de manera general eso no deberá afectar a los fenómenos de convección que serán en líneas generales los mismos en la maqueta de burbujeo y en el GV.

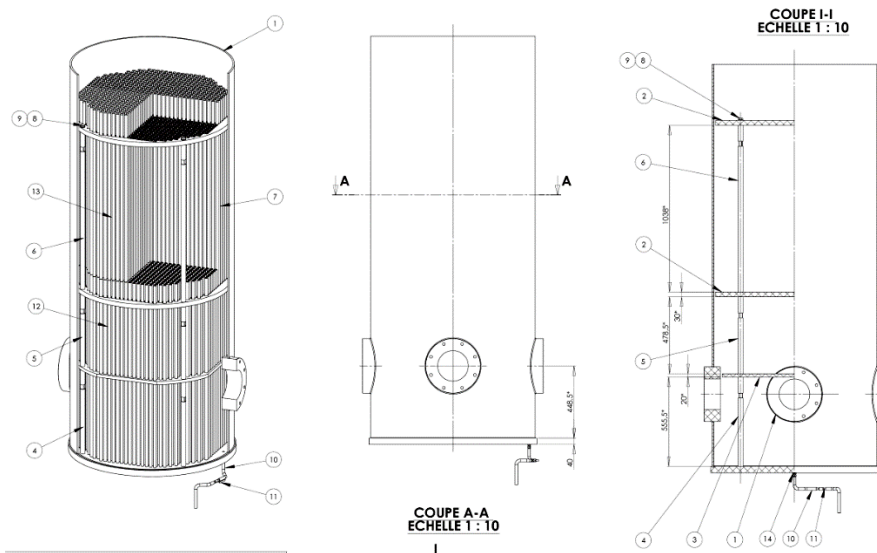


Figura 3-8 Esquema de la maqueta de burbujeo

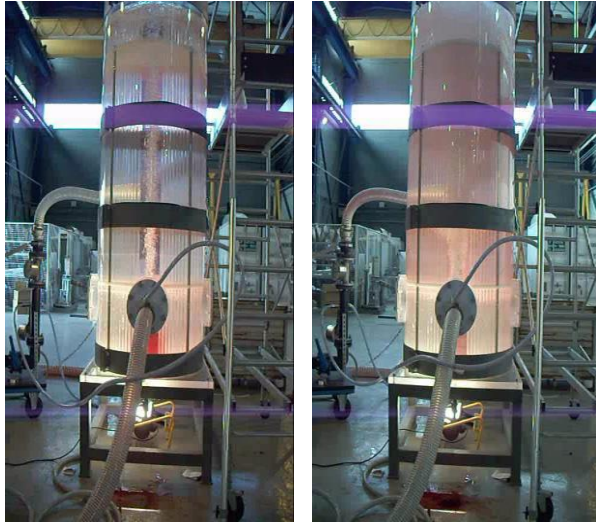


Figura 3-9 Fotografía de las dos maquetas de burbujeo.

3.1.1.5. Maqueta de tubos

Esta maqueta también se ha diseñado específicamente para determinados ensayos. El objetivo de esta maqueta es evaluar el impacto de la erosión/corrosión al nivel del punto de inyección y de aspiración en el GV y la influencia de la velocidad lineal de paso sobre la corrosión. La maqueta utilizada para los ensayos del procedimiento inicial se muestra en la figura 3-10,

Para los ensayos en una fase de desarrollo más avanzado se utilizó una maqueta más simple. Este nuevo diseño permite el paso de fluido a través de un tubo de 18MND5 a una velocidad de 1,1 m/s, que es la velocidad representativa del paso de la solución de limpieza al nivel de las mirillas (mirilla de ojo-TO y mirilla de puño-TP). El esquema de este montaje se observa en las figuras 3-11 y 3-12.

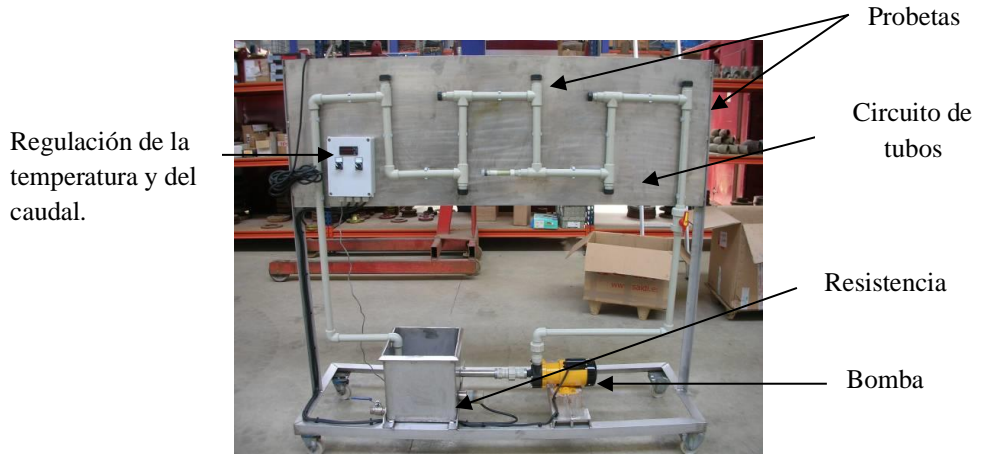


Figura 3-10 Maqueta de tubos



Figura 3-11 Foto de la maqueta de tuberías simplificada.

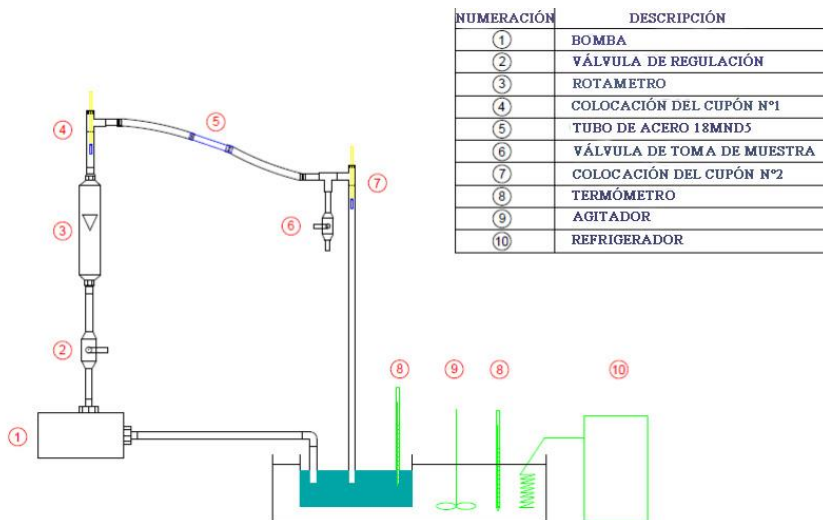


Figura 3-12 Esquema del montaje de la maqueta de tubos.

Finalmente se muestra un resumen de la representatividad de los montajes descritos en relación con los parámetros influyentes para la fase de descubreado (tabla 3-1) y para la fase ácida (tabla 3-2).

Parámetros	Vaso precipitados	Maqueta inocuidad
Temperatura inicial	Sí	Sí
[amoníaco]	Sí	Sí
[bicarbonato de amonio]	Sí	Sí
[peróxido de hidrógeno]	Sí	Sí
Duración de la fase de descubreado	Sí	Sí
Burbujeo con aire	Sí	Sí
Recirculación	No	Sí

Tabla 3-1 Representatividad de los medios de ensayo para la fase de descubreado.

Parámetro	Vaso de precipitados	Maqueta inocuidad	Circuito tubos	Maqueta burbujeo
Temperatura	Sí	Sí	Sí	No
[ácido cítrico]	Sí	Sí	Sí	No
[ácido ascórbico]	Sí	Sí	Sí	No
[inhibidor]	Sí	Sí	Sí	No
Duración de la fase ácida	Sí	Sí	Sí	No
Superficie accesible	Sí	No	No	No
Recirculación	No	Sí	Sí	Sí
Cantidad de depósito	Sí	Sí	Sí	No
Cantidad de cobre	Sí	Sí	Sí	No
Burbujeo (naturaleza del gas y caudal de burbujeo)	No	Sí	No	Sí
pH	Sí	Sí	Sí	No
Relación superficie de acero al carbono/volumen de solución	Sí	Sí	Sí	No
Relación superficie acero al carbono/superficie mediante ratio de acoplamiento 1/20 utilizado para las probetas	Sí	Sí	Sí	No

Tabla 3-2 Representatividad de los medios de ensayo para la fase ácida.

3.1.2. Instrumentación analítica

La figura 3-13 muestra la instalación de los medios más utilizados de instrumentación analítica que consisten en un sistema de titulación semiautomático Mettler Toledo T-90 con el software LabX y diversa instrumentación analítica que se describe a continuación, reunida en una vitrina de gases de flujo laminar.

Los parámetros químicos (Fe total, Fe^{3+} , Cu , pH , E°) se miden con el titulador semiautomático. La técnica analítica en la que se basa este equipo es la titulación o valoración fotométrica.

El Cu se valora con un agente complejante, EDTA y un indicador del punto final que en el caso de esta tesis fue el naranja de xilenol. La solución evoluciona de color violeta oscuro a violeta claro. La sensibilidad del método es de 100 ppm. El método tiene una incertidumbre del 20% para 50 ppm de Cu y del 3% para 1000 ppm de Cu con un intervalo de confianza del 95%.

En el caso de la determinación de Fe, se necesita transformar todo a Fe (III) ya que es el catión que forma complejo con el EDTA. Para ello hay que añadir un oxidante fuerte como el permanganato potásico. Como el permanganato está en exceso, y tiene un coloración muy intensa hay que añadirle peróxido de hidrógeno para que se reduzca todo y pueda realizarse la valoración fotométrica. El indicador de punto final es el ácido sulfosalicílico que forma un complejo de color violeta oscuro. La sensibilidad del método es de 100 ppm para Fe total en solución diluida y de 500 ppm para valoración conjunta de Fe y Fe (II). El grado de incertidumbre está en el rango del 18% para 500 ppm de Fe y del 3% para 15000 ppm de Fe, con un intervalo de confianza del 95%.

La valoración fotométrica del Fe (III) utiliza el mismo principio que en el caso del Fe total como se ha indicado en el párrafo anterior. En este caso solo cambian los valores de incertidumbre que corresponden a un 25% para 100 ppm y 3% para 5000 ppm con un 95% de grado de confianza.

Para la medida del pH se utiliza un electrodo de vidrio y se mide el potencial que se desarrolla a través de una membrana que separa dos soluciones con diferente concentración de hidrógeno. El sistema consiste en dos electrodos, uno de referencia de Ag/AgCl y el otro de vidrio que se sumerge en la solución a medir. El rango de la medida es de 0,00 a 14,00 unidades de pH con una precisión de 0,01 unidades. El criterio de aceptación es el punto cero es $7 \pm 0,25$ unidades de pH o bien 0 ± 30 mV.



Figura 3-13 Sistema de valoración semiautomática (izquierda) y vitrina de flujo laminar (derecha)

El colorímetro HACH modelo DR890 es un equipo de análisis multiparamétrico que permite medir el hierro total en solución y el cobre en los rangos de concentración requeridos. Se puede utilizar tanto en campo como en laboratorio. La técnica utilizada es la colorimetría que se basa en la medida de la absorción de radiación en el rango visible por sustancias coloreadas. La medida del cobre se basa en la reacción de Cu con el ácido bicinconinato que produce un complejo de cloro violeta. Este método permite determinar Cu libre.

Otro equipo muy utilizado fue el medidor de pH y potencial redox Mettler Toledo FG2/EL2 (figura 3-14) muy robusto, especialmente indicado para su uso en laboratorio y en mediciones en campo. El rango de medición del pH de 0,00 a 14,00, con una resolución de 0,01 unidades de pH y una incertidumbre de $\pm 0,01$ pH. El rango para el potencial redox es de -1999 mV a 1999 mV, con una resolución de 1 mV y una incertidumbre de $\pm 0,01$ mV. El rango de temperatura es de 0°C a 100°C con una resolución de 0,1°C y una incertidumbre de $\pm 0,5$ °C.

El conductímetro CRISON CM35 (figura 3-15) se utilizó para medir la conductividad de las soluciones líquidas. El rango de medición es de 0,1 μ S/cm a 500 mS/cm con una incertidumbre en la medida $< 0,5\%$ y trabajando en un rango de temperatura de -20°C a 150°C con un error menor de 0,2°C.



Figura 3-14 pH metro portátil para la medida de ajustes con amoníaco



Figura 3-15 Conductímetro para la medida de soluciones de aclarado

3.1.3. Ensayos de gases

En este apartado se presentan los métodos de laboratorio utilizados para realizar las tomas de muestras gaseosas sobre las maquetas y su caracterización química.

3.1.3.1. Muestreo de gases

En primer lugar, se verifica la estanqueidad del circuito de muestreo y de la maqueta. Se toman muestras cada hora durante la duración total del ensayo que son 8 horas. Las muestras se toman mediante una bomba de aspiración a través de un sistema de dos frascos de burbujeo en serie (figura 3-16) en una solución de ácido sulfúrico 1 M.



Figura 3-16. Sistema de muestreo de efluentes gaseosos.

3.1.3.2. Caracterización química

La técnica analítica utilizada es la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas y un detector de conductividad térmica. La identificación de los gases se hace mediante cromatografía y la cuantificación de los gases mediante el espectrómetro de masas.

A partir de las cantidades obtenidas de las tomas de muestras se estima la cantidad vertida durante el ensayo. Mas tarde se extrapolan y modelizan los resultados obtenidos en los ensayos en maqueta para estimar la cantidad de efluentes que se vertería en la aplicación industrial del procedimiento.

3.1.4. Fabricación de pastillas.

En este apartado se describe el procedimiento de preparación y compactación de depósitos (sintéticos y reales) en forma de pastillas. Las pastillas se compactan con el fin de poder simular los depósitos que se pueden encontrar en los generadores de vapor.

3.1.4.1. Materiales y reactivos

Los materiales que se emplean en la fabricación de las pastillas son:

- Prensa Manual Hidráulica Specac Ref. 15011. N/S K22987
- Molde para Preparación de Pastillas al Vacío Specac Ø13mm Ref. 03000.
- Molde para Preparación de Pastillas al Vacío Specac Ø10mm Ref. 03100.
- Balanza, espátula, recipientes de plástico y/o vidrio y cuchara.

Los reactivos empleados son: estearato de magnesio, cemento PROMPT, mezcla de depósitos (magnetita, cobre y óxido de cinc).

3.1.4.2. Preparación de las pastillas

Las pastillas se preparan para cada una de las pruebas a realizar, mezclando distintas proporciones de magnetita, cobre y óxido de cinc. En la tabla 3-3 se muestran las composiciones más comunes.

NOMENCLATURA	% en Magnetita	% en Cobre	% en Óxido de Cinc
0,5% Cu	99%	0,5%	0,5%
2% Cu	97,5%	2%	0,5%
4% Cu	95,5%	4%	0,5%
8% Cu	91,5%	8%	0,5%
10% Cu	89,5%	10%	0,5%

Tabla 3-3 Composiciones de los diferentes tipos de pastillas posibles

Los componentes se mezclan previamente a la elaboración de la pastilla. En algunos casos, no se realiza ninguna mezcla, ya que los depósitos son reales, obtenidos de las limpiezas con agua a presión (*sludge lancing*).

En primer lugar, se pesa una cantidad determinada en función del tipo de pastilla, que puede variar entre $2\pm 0,3$ g para las pastillas tipo “ensuciamiento” y $0,5\pm 0,1$ g para las de tipo “colmatación”.

A continuación, se introduce de forma uniforme una pequeña cantidad de estearato de magnesio en el cilindro con el hueco pasante, después se introduce el cilindro en la cubierta negra y se coloca uno de los cilindros pequeños en el interior del hueco, procurando que las caras brillantes estén dirigidas hacia la pastilla (figura 3-17).

Seguidamente se introduce la cantidad de mezcla pesada en el interior del molde y se introduce el segundo cilindro pequeño. Se introduce el cilindro alargado (figura 3-18) y se coloca el molde en la prensa, centrado con las marcas circulares de la base (figura 3-19).



Figura 3-17 Cilindro con hueco pasante (izquierda), cubierta negra (centro) cilindros pequeños (derecha)



Figura 3-18 Cilindro alargado



Figura 3-19 Base de la prensa

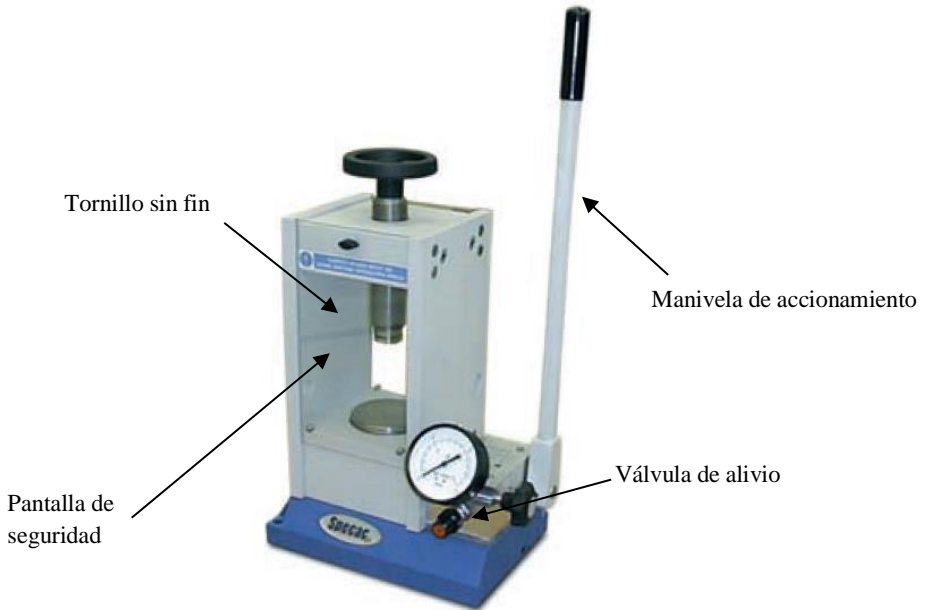


Figura 3-20 Prensa hidráulica.

La prensa utilizada se muestra en la figura 3-20. Se hace descender el tornillo sin fin accionando el volante superior, se baja la pantalla de seguridad, se cierra la válvula de alivio y se mantiene la prensa con la manivela de accionamiento hasta 8-9 toneladas máximo. A continuación, se abre la válvula de alivio y se retira el molde de la prensa. La pastilla se recupera de forma manual con ayuda una placa de caucho.

3.2. Métodos

En esta segunda parte del capítulo se va a describir la metodología empleada en los ensayos más representativos que se han realizado con el objetivo de determinar la formulación química adecuada tanto en la fase ácida como en la fase de eliminación de cobre del procedimiento que se pretende validar para su uso en la limpieza química de generadores de vapor de centrales nucleares francesas.

Se ha añadido un agente antiespumante al 0,01 % de manera sistemática durante todos los ensayos para evitar la formación previsible de espuma que puede tener lugar en el generador de vapor.

3.2.1. Fase ácida

La fase ácida del procedimiento propuesto en esta tesis consiste en una mezcla de ácido cítrico y ascórbico, ajustando el pH hasta 3,5 con amoníaco y a baja temperatura (<60°C).

Primeramente, se estudian los parámetros fisicoquímicos intrínsecos al procedimiento que pueden tener una influencia en el control de la eficacia del procedimiento y en su inocuidad para los materiales sobre los que se va a trabajar.

En segundo lugar, se estudia la influencia de los parámetros intrínsecos al GV sobre el rango de parámetros fisicoquímicos elegidos del procedimiento químico.

Los ensayos se han realizado en tres medios: vaso de precipitados, maqueta de inocuidad y circuito de tubos. También se realizan comparaciones entre los distintos medios con objeto de evaluar el paso de escala de vaso de precipitados a maqueta, teniendo en cuenta las condiciones diferentes de burbujeo y agitación de la solución química.

Las principales diferencias entre los ensayos realizados en vaso de precipitados y en maqueta de inocuidad se muestran en la tabla 3-4.

Vaso de precipitados	Maqueta
Sin burbujeo	Burbujeo
Agitador magnético o mecánico	Agitación debida por la recirculación y el burbujeo.
Pastillas de magnetita en bolsas de tela	Pastillas de magnetita en cestas
4 probetas máximo por ensayo	22 probetas máximo por ensayo

Tabla 3-4 Diferencias principales entre ensayos en vaso y en maqueta

Se han ensayado tres composiciones diferentes de lodos sintéticos de magnetita, con los dos aditivos principales que se pueden encontrar en los lodos reales de un GV, Cu y ZnO.

- Lodo tipo 1: 90 % magnetita, 5% cobre, 5% óxido de cinc (ZnO).
- Lodo tipo 2: fuertemente cargado en cobre, 89,5 % magnetita, 10% cobre, 0,5 % ZnO.
- Lodo tipo 3: débilmente cargado en cobre, 99 % magnetita, 0,5 % cobre, 0,5 % ZnO.

A partir de concentraciones iniciales de lodos de 35g/l y 50 g/l se han realizado los ensayos en un rango de temperatura entre 30 y 35°C.

Los parámetros intrínsecos al procedimiento que se han estudiado para la fase ácida son los siguientes:

- Temperatura
- Concentración ácido cítrico
- Concentración ácido ascórbico
- Concentración del inhibidor de corrosión.
- pH
- Tipo de burbujeo: aire o nitrógeno.
- Duración.
- Caudal de recirculación

Los parámetros que no dependen directamente del proceso, sino que son intrínsecos al GV, y que por tanto no son directamente controlables son:

- Cantidad de depósitos.
- Composición de los depósitos: cantidad de cobre y cantidad de óxido de cinc.
- Ratio superficie acero al carbono/volumen de la solución.
- Ratio superficie acero al carbono/superficie de inconel/inoxidable y ratio de acoplamiento galvánico.
- Ratio superficie inconel/volumen de la solución.

3.2.1.1. Temperatura

Los ensayos se han realizado a una temperatura entre 20°C y 80°C durante 8 h en presencia de ácido fórmico y de una concentración de inhibidor del 0,2 %. El ácido fórmico se utilizó en un principio, ya que se tenía experiencia en la industria convencional. En estos ensayos solo se estudió la corrosión libre.

Los ensayos mostrados en la tabla 3-5 se hicieron en vaso de precipitados y su objetivo era estudiar el efecto de la temperatura sobre la eficacia y la corrosión libre de las probetas.

ENSAYO N°	T (°C)	pH	Composición química	Características de los depósitos
46	20	1,5	Ac. Cítrico: 3,5 % Ac. Ascórbico: 0,6 % Ac. Fórmico: 1 % Inhibidor 0,2 %	Lodos sintéticos en forma de pastillas: 90% magnetita 5 % Cu 5% ZnO 35g/l
47	65	1,5		
48	80	1,5		
49	20	3,5		
50	65	3,5		
51	80	3,5		

Tabla 3-5 Ensayos para estudiar la influencia de la temperatura en vaso de precipitados

A lo largo de los ensayos que se hicieron se observó que el ácido fórmico no contribuía a la eficacia y por tanto se eliminó de la formulación.

La siguiente batería de ensayos se realizó en el rango de temperatura entre 30°C y 50°C con ajuste de pH, durante 8 h, aumentando la concentración de inhibidor de corrosión.

La tabla 3-6 muestra la descripción de dichos ensayos, que esta vez se hicieron en maqueta.

ENSAYO N°	T (°C)	pH	Composición química	Características de los depósitos
182	40	3,5	Ac. Cítrico: 3,0% Ac. Ascórbico: 1,0 % Inhibidor 0,2 %	Lodos sintéticos en forma de pastillas: 89,5% magnetita 10 %Cu 0,5% ZnO 35g/l
185	30	3,5		
186	50	3,5		

Tabla 3-6 Ensayos para estudiar la influencia de la temperatura en maqueta con 10%Cu

Se ha estudiado también la influencia de la temperatura entre 40°C y 50°C con una composición de lodos que contenían una pequeña cantidad de Cu (Tabla 3-7).

ENSAYO N°	T (°C)	pH	t (h)	Composición química	Características de los depósitos
198	40	3,5	8	Ac. Cítrico: 3% Ac. Ascórb: 1 % Inhibidor 1 %	Lodos sintéticos (pastillas): 99,5% magnetita 0,5 %Cu 0,55% ZnO 35g/l
194	50	3,5	8		

Tabla 3-7 Ensayos para estudiar la influencia de la temperatura en maqueta con 0,5% Cu

3.2.1.2. Concentración de ácido cítrico

Se ha ensayado la influencia de la concentración de ácido cítrico en el rango entre el 2% y el 6%. Los ensayos que se describen a continuación se han realizado en maqueta. Se han ensayado con dos tipos de muestras correspondientes a una carga de 35 g/l de lodos con un 10% de Cu (lodos de tipo 2) y a 50 g/l de lodos con un 0,5 % de Cu (lodos de tipo 3).

Los ensayos correspondientes a la carga de 35 g/l de lodos con el 10% de Cu se describen en la tabla 3-8.

Estos ensayos se han realizado a temperaturas de 35°C y 40°C, se ha variado la concentración de ácido ascórbico entre el 2% y el 6 %, manteniendo el pH a 3,5. La duración de los ensayos ha sido entre 8 h y hasta 25 h en algunos casos, lo que permite obtener datos más parecidos a la realidad de la aplicación industrial.

ENSAYO Nº	T (°C)	pH	Tiempo (h)	Composición química (%)			Composición de los lodos
				Ac. Cítrico	Ac. Asc.	Inh.	
256	35	3,5	12	2,0	2,0	0,8	Sintéticos en forma de pastillas: Magnetita:89,5 % ZnO: 0,5 % Cu:10 %
257	35	3,5	12	2,0	6,0	0,8	
258	35	3,5	12	2,0	3,0	0,8	
172	40	3,5	8	3,0	0,6	1,0	
182	40	3,5	8	3,0	1,0	1,0	
240	35	3,5	25	3,0	3,0	0,8	
262	35	3,5	12	3,0	6,0	0,8	
232	35	3,5	25	4,0	0,0	0,8	
236	35	3,5	25	4,0	2,0	0,8	
237	35	3,5	25	4,0	4,0	0,8	
259	35	3,5	12	4,0	3,0	0,8	

Tabla 3-8 Influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 2

Los ensayos con los lodos de tipo 3 se muestran en la tabla 3-9.

ENSAYO Nº	T (°C)	pH	Tiempo (h)	Composición química (%)			Composición de los lodos
				Ac. Cítrico	Ac. Asc.	Inh.	
217	35	3,5	12	3,0	1,0	0,8	Sintéticos en forma de pastillas: Magnetita:99 % ZnO: 0,5 % Cu:0,5 %
218	35	3,5	8	3,0	1,0	0,8	
219	35	3,5	8	3,0	1,0	0,8	
268	35	3,5	12	3,0	3,0	0,8	
222	35	3,5	6	4,0	1,5	0,8	
228	35	3,5	8	4,0	2,0	0,8	
230	35	3,5	25	4,0	2,0	0,8	
231	35	3,5	25	4,0	4,0	0,8	
225	35	3,5	8	6,0	2,0	0,8	
227	35	3,5	10	6,0	2,0	0,8	

Tabla 3-9 Influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 3.

En los ensayos con el 3% de ácido cítrico, el ácido ascórbico no ha variado. Solamente se ha variado el ascórbico en el ensayo 268 donde se ha puesto el 3 %. En cuanto a la duración, esta ha variado entre las 8 h de los ensayos 218, 219 y 220 y las 12 h de los ensayos 217 y 268. De esta manera se pueden observar como la duración y la cantidad de ascórbico influyen en el comportamiento del cítrico sobre la eficacia.

3.2.1.3. Concentración de ácido ascórbico

Se han realizado ensayos en maqueta con concentraciones de ácido ascórbico entre 0 a 6 % con el fin de evaluar su influencia sobre la corrosión y la eficacia del procedimiento. Se ha estudiado también su influencia al combinarlo con el ácido cítrico entre el 2 y el 4 %.

3.2.1.4. Concentración de inhibidor de corrosión

Las características fisicoquímicas del inhibidor utilizado Lithsolvent 803 suministrado por la casa KEBO, son las siguientes:

- Naturaleza química: Solución glicólica de tensioactivos no iónicos y compuestos de base azufre.
- Tipo de inhibidor: Inhibidor mixto de tendencia catiónica.
- Densidad: alrededor de 1, a 25°C.
- Solubilidad en agua: 10 g/l a 25°C.
- Temperatura máxima de utilización: 80°C.
- Riesgo de precipitación a pH > 5.

Según la información del fabricante del inhibidor, la monocapa formada por el inhibidor en la superficie puede ser perturbada a partir de una velocidad de recirculación de 1 m/s.

Todos los ensayos para estudiar la solubilidad del inhibidor se han realizado en vaso de precipitados con agitación magnética. Las condiciones de dichos ensayos han sido las siguientes:

- Ácido cítrico 3%
- Ácido ascórbico 3%
- Antiespumante 0,01%
- Sin depósitos y sin probeta
- Duración 10-15 minutos (Se considera esta duración suficiente para observar una posible formación de cristales).

Se han realizado también ensayos a diferentes pH. Se ha tomado una concentración inicial de inhibidor de 0,8 % y se ha ensayado a una temperatura inicial de 30°C a diferentes pH (2;3,5;5;7,5 y 9,5) ajustados con amoníaco.

A continuación, se estudia la influencia de la temperatura en el inhibidor. Se realizan nuevos ensayos a 25, 30 y 35°C con el pH ajustado a 3,5 con el fin de estudiar las condiciones de aparición de los cristales brillantes.

También se ha estudiado la velocidad máxima a la cual el inhibidor de corrosión es eficaz, según los datos del suministrador del producto. Para ello, se ha realizado un ensayo (MO-6) del procedimiento de disolución ácida a 2,3 m/s sin depósitos. Las condiciones de ensayo se presentan en la tabla 3-10.

Ensayo	Condiciones ensayo
MO-6	35° / 8h / 70l/min / 4% cítrico / 1% ascórbico / 1% inhibidor / sin depósitos

Tabla 3-10 Ensayo MO-6

Se han realizado estudios sobre el comportamiento del inhibidor para confirmar o no los datos del proveedor en las condiciones de solución ácida del procedimiento objeto de esta tesis.

En primer lugar, se quiso comprobar el comportamiento de la solución ácida sin inhibidor de corrosión. Para ello se realizaron algunos ensayos del que el más representativo es el número 64.

Este ensayo consistió en una mezcla del 4% de ácido cítrico, 0,6 % de ácido ascórbico, llevados a un pH de 3,4 con amoníaco. El ensayo se hizo a 65°C y su duración fue de 8 horas. Dado que se producía un aumento de la corrosión de las probetas libres, se decidió utilizar un inhibidor de corrosión en los siguientes ensayos.

Se han realizado varios ensayos (79, 89, 90, 91 y 92) con concentraciones de inhibidor entre 0,2 y 1% con el fin de disminuir los valores de corrosión. Estos ensayos se realizaron a 40°C y con una duración de 8 h.

El siguiente paso fue estudiar el efecto del inhibidor entre 0,5 y 1 % en la maqueta de inocuidad. Para ello se realizaron los ensayos 209, 214, 218 y 219, que consistieron en una mezcla del 3% de ácido cítrico, 1% de ácido ascórbico a una temperatura de entre 35°C y 40 °C y durante un tiempo de 8 h. Estos ensayos se hicieron sobre muestras de lodos con una

concentración de 50 g/l y con un 0,5% de Cu y probeta de acero al carbono y acero 18MND5 con una relación de acoplamiento galvánico de 1/20.

Para comparar la influencia de la concentración de inhibidor sobre la medida de corriente de acoplamiento galvánico entre el acero 18MND5 y el iniconel 600 en presencia de 2000 ppm de Fe, se preparó una solución de sulfato de hierro III, con el 4% de ácido cítrico, el 1% de ácido ascórbico y concentraciones de inhibidor de corrosión entre de 0 %, 0,5%, 0,8%, y 1%. El ensayo se hizo a 40°C.

Finalmente se hizo un ensayo para estudiar la influencia del inhibidor durante un tiempo de 12 horas, variando la concentración del mismo entre 0 y 0,8 % (271). Este ensayo se hizo a una temperatura 30°C y se introdujo nitrógeno como gas de burbujeo.

En la figura 3-21 se observa la configuración de la maqueta para este ensayo y la disposición de las distintas probetas.

En los ensayos preliminares se trabajó con un rango de pH entre 1,8 (sin ajuste) y 4,5 (ajuste con amoníaco). Esos ensayos se realizaron a temperatura ambiente (20-25 °C) y mostraron que el ajuste de pH a 3,5 producía un aumento de la eficacia y la corrosión. En particular se observó que en el ensayo nº 46, sin ajuste de pH se obtuvieron 5 µm y para el ensayo nº 49 con ajuste de pH a T ambiente 23 µm. Los valores de corrosión corresponden a las probetas libres.

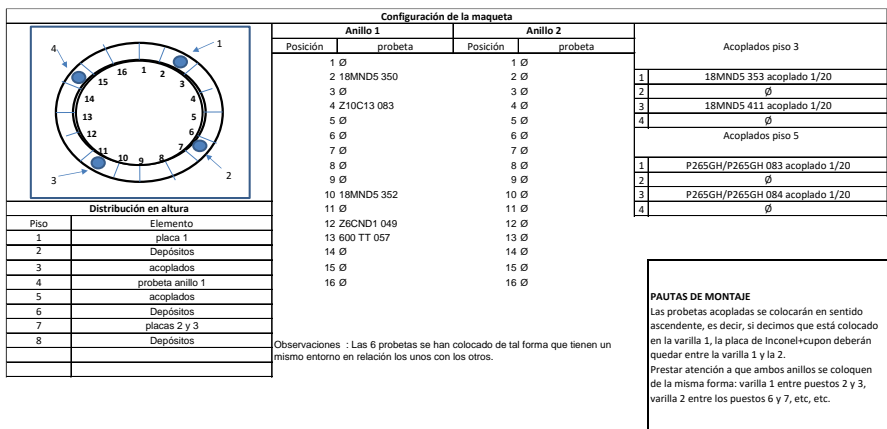


Figura 3-21 Configuración maqueta ensayo 217.

3.2.1.5. Influencia del pH

Debido a lo descrito en el punto anterior, se decidió hacer una serie de ensayos en vaso de precipitados a 40°C para estudiar la influencia del pH sobre la corrosión y la eficacia.

Las condiciones de los ensayos realizados son:

- Ensayos 91-92-112-113: 3,6% ácido cítrico, 0,6% ácido ascórbico, 1% inhibidor, 35 g/l lodos, 5% cobre.
- Ensayos 164-168: 4% ácido cítrico, 1% ácido ascórbico, 1% inhibidor, 35 g/l lodos TRI (composición similar a los de la central nuclear de Tricastin), 10% cobre.

3.2.1.6. Gas de burbujeo

Se han ensayado dos gases de burbujeo para la fase ácida:

- Nitrógeno: Produce una atmósfera inerte, sin embargo, su utilización tiene riesgos de anoxia.
- Aire: Presenta la ventaja de no tener ningún impacto sobre el personal ni sobre el medio ambiente. Sin embargo, el aire produce un medio oxidante debido al oxígeno que podría tener un impacto sobre la corrosión.

Se han llevado a cabo ensayos en la maqueta de inocuidad con el fin de determinar la influencia que tiene el tipo de gas de burbujeo sobre la eficacia y la corrosión del procedimiento.

Además, se ha estudiado el efecto mecánico del burbujeo con nitrógeno sin recirculación y con recirculación (4 l/min) a 35°C y a 40°C.

3.2.1.7. Duración

Para establecer la influencia del tiempo de tratamiento en el procedimiento, primeramente, se hicieron una serie de ensayos en vaso de precipitados sobre un rango entre 2 h y 24 h a una temperatura de 40°C. Los ensayos realizados corresponden a los números: 91-96-105-106-107-108-109. Las condiciones de ensayo se presentan en la tabla 3-11.

Ensayo n°	t (h)	Ac. cit. (%)	Ac. asc. (%)	Inh. (%)	Depósitos
105	1	3,6	0,6	1	35 g/l Magnetita: 90% ZnO: 5 % Cu: 5 %
106	2	3,6	0,6	1	
107	4	3,6	0,6	1	
108	6	3,6	0,6	1	
91	8	3,6	0,6	1	
96	12	3,6	0,6	1	
109	24	3,6	0,6	1	

Tabla 3-11 Influencia del tiempo de tratamiento (vaso de precipitados)

A continuación, se realizaron unos ensayos en maqueta a una temperatura de 35°C con probetas acopladas y con duraciones más largas, entre 25 y 30 h, con objeto de estudiar la influencia de una duración en el proceso más larga de lo habitual, por ejemplo, en caso de parada por emergencia.

Un ejemplo de este tipo de ensayos es el 231. Las condiciones de ensayo fueron:

- Temperatura: 35 °C
- Caudal: 4 l/min.
- Composición química reactivos: Ac. ascórbico (4%), Ac. cítrico (4%), inhibidor (0,8 %).
- Composición de los depósitos: pastillas con una carga de 50g/l con un 99% en magnetita y un 0,5% de ZnO y 0,5% de Cu.

Ensayos en vaso de precipitados (242-244-249)

Se hicieron otro tipo de ensayos en vaso de precipitados para estudiar el perfil de la corrosión en ensayos de larga duración (30 h) y variando la cantidad de Cu. En este caso las probetas se extrajeron a mitad del ensayo y no al final como en casos anteriores. La tabla 3-12 muestra las condiciones de dichos ensayos.

Nº Ensayo	Temperatura (°C)	Concentración de reactivos (%)	Composición de los depósitos	Cantidad de Cu (%)	Duración (h)
244	35	Ac. Cítrico: 4 Ac. Ascórbico: 2 Inhibidor corrosión: 0,8	Pastillas: 35g/l Magnetita: 91,5 % ZnO: 0,5 %	0,5	13
					30
249	35			4,0	14
					31
242	35			8,0	15
					30

Tabla 3-12 Influencia de la duración de la fase ácida sobre la corrosión

Ensayos variando la concentración de reactivos y la composición de lodos (230-231-232-233-236-237).

En estos ensayos se estudia la influencia de la duración en ensayos de hasta 30 h, variando la composición de lodos y la concentración de ácido ascórbico, manteniendo constante la concentración de ácido cítrico y de inhibidor. Los ensayos se realizan en maqueta y los depósitos son sintéticos.

En la tabla 3-13 se describen las condiciones de ensayo.

Ensayo	T (°C)	Reactivos (%)	Ac. Asc. (%)	Comp. depósitos	Duración (h)
230	35	Ac. Cítrico: 4 Inhibidor corrosión: 0,8	2	Pastillas: 50g/l Magnetita: 99 % Cu: 0,5 ZnO: 0,5 %	25
231	35	Ac. Cítrico: 4 Inhibidor corrosión: 0,8	4		25
232	35	Ac. Cítrico: 4 Inhibidor corrosión: 0,8	0		25
233	35	Ac. Cítrico: 4 Inhibidor corrosión: 0,8	6		25
236	35	Ac. Cítrico: 4 Inhibidor corrosión: 0,8	2		25
237	35	Ac. Cítrico: 4 Inhibidor corrosión: 0,8	4		30

Tabla 3-13 Ensayos de larga duración

3.2.1.8. Velocidad de recirculación

Para caudales de recirculación inferiores a $250\text{m}^3/\text{h}$ las velocidades lineales medias obtenidas en los GV son inferiores a $0,01\text{m/s}$. Sin embargo, al nivel de la aspiración y de la inyección en el GV se obtienen velocidades comprendidas entre $0,5$ y $2,3\text{m/s}$ (EdF,2010).

Teniendo en cuenta lo anterior, los ensayos se realizaron en un rango de velocidades entre $0,5$ y $2,3\text{ m/s}$.

Se hizo una primera serie de ensayos con probetas colocadas en la maqueta de circuito de tubos. Las condiciones de ensayo se muestran en la tabla 3-14.

Ensayo	T (°C)	t(h)	Caudal (l/min)	Velocidad(m/s)	Reactivos	Composición lodos
MO-1	40	8	17	0,6	Ac.cit:4% Ac. Asc:1% Inh.:1 %	Pastillas 35 g/l Magnetita:99% Cu: 0,5% ZnO: 0,5%
MO-3	40	8	70	2,3		
MO-4	35	8	70	2,3		
MO-5	35	8	30	1		

Tabla 3-14 Velocidad recirculación

La segunda serie de los ensayos se ha realizado con probetas y tubos de 18MND5. El tubo 18MND5 no está acoplado ya que al nivel del GV solo se alcanzan las velocidades locales máximas (entre $0,5$ y $2,3\text{ m/s}$) en zonas que son de acero al carbono sin ningún tipo de acoplamiento.

En primer lugar, se realizaron los ensayos hasta 12 horas de duración variando la velocidad de recirculación entre desde $0,7\text{ m/s}$ hasta $1,1\text{ m/s}$ (247-253-269).

Para ver el comportamiento de la velocidad de recirculación en las condiciones más restrictivas del procedimiento en cuanto a corrosión: 3% cítrico, 2% ascórbico, 0,7% inhibidor, 50g/l, 8%Cu, 40°C , criterio de vaciado $t = 4000\text{ppm}$ de Fe total + 4h, se realizaron unos ensayos a velocidades comprendidas entre $0,8$ y $1,1\text{ m/s}$ (313,316 y 317).

La tabla 3-15 muestra las condiciones de los ensayos con 18MND5.

Ensayo	T (°C)	t(h)	Caudal (l/min)	Velocidad(m/s)	Reactivos	Composición lodos
247	35	12	23	1,1	Ac.cit:4% Ac. Asc:2% Inh.:0,8 %	Pastillas 50 g/l Magnetita:99% Cu: 0,5% ZnO: 0,5%
253	35	12	16	0,7		
269	35	12	16	0,7		
313	40	8	16	0,7	Ac.cit:3% Ac. Asc:2% Inh.:0,7 %	Pastillas 50 g/l Magnetita:91,5% Cu: 8% ZnO: 0,5%
316/317	40	8	23	1,1		
315	35	14	23	1,1	Ac.cit:3% Ac. Asc:2% Inh.:0,7 %	Pastillas 25 g/l Magnetita:95,5% Cu: 4% ZnO: 0,5%

Tabla 3-15 Condiciones de los ensayos en circuito de tubos sobre tubos y probetas 18MND5

Ensayos de comparación entre maqueta de inocuidad y circuito de tubos

Con el fin de realizar la comparación del sistema utilizando la maqueta de inocuidad y la de circuito de tubos se realizaron los ensayos descritos en las tablas 3-16 y 3-17.

Ensayo en condiciones VmaxB (condiciones de corrosión máxima)

Circuito de tubos (v=1,1 m/s)	Maqueta de inocuidad (v=0,01m/s)	
316-317	286	Ensayo QP2
VmaxB		
40°C, 3% Cítrico, 2% Ascórbico, 0,7% Inh, 50 g/l 8% Cu, 8h		
30 cm ² /l		30 cm ² /l
tubo 18MND5	--	--
Probeta 18MND5	Probeta 18MND5	Probeta 18MND5

Tabla 3-16 Ensayos en condiciones VmaxB

Ensayos en condiciones EffminB (condiciones de eficacia mínima)

Circuito de tubos (v=1,1 m/s)	Maqueta de inocuidad (v=0,01m/s)		
315	291	256	
EffminB 30°C (35-36°C), 2% C, 2% A, 0,8% I, 25 g/l 0,5% Cu, 14h	30°C, 2% C, 2% A, 0,8% I, 25 g/l 0,5% Cu, 14h	35°C, 2% C, 2% A, 0,8% I, 35 g/l 10% Cu, 12h	Extrapolación a 14h (estimación lineal)
30 cm ² /l	30 cm ² /l		
tubo 18MND5	--	--	--
Probeta 18MND5	Probeta 18MND5	Probeta 18MND5	Probeta 18MND5

Tabla 3-17 Ensayos en condiciones EffminB

Ensayos sin recirculación en maqueta.

Finalmente se hicieron dos ensayos sin recirculación para ver como influían sobre la eficacia en la disolución de la magnetita y la corrosión. Los dos ensayos sin recirculación difieren solamente en la duración del proceso para ver su comportamiento a 12 h y a 24 h.

- Ensayo 255: en maqueta
 - t=12 h
 - T=35°C
 - Composición de los reactivos: 4% Ac. cítrico, 2% Ac. ascórbico, 0,8% de inhibidor de corrosión-
 - Composición de los depósitos: lodos en forma de pastillas sintéticas (35 g/l; Magnetita: 89,5 %, Cu:10%, ZnO:0,5%).
- Ensayo 246: En maqueta, con burbujeo, pero sin recirculación.
 - t=24 h
 - T=35°C
 - Composición de los reactivos: 4% Ac. cítrico, 2% Ac. ascórbico, 0,8% de inhibidor de corrosión-
 - Composición de los depósitos: lodos en forma de pastillas sintéticas (35 g/l; Magnetita: 89,5 %, Cu:10%, ZnO:0,5%).

A continuación, se analiza la influencia de los parámetros fisicoquímicos que no tienen que ver con el procedimiento y que son más difíciles de controlar.

3.2.1.9. Cantidad de depósitos

El objetivo del procedimiento de limpieza química objeto de esta tesis ha sido poder eliminar entre 200 y 1000 kg por GV y en particular eliminar 500 kg/GV para una cantidad inicial de depósitos de 500 a 4000 kg/GV (EdF, 2010).

En este caso se han estudiado los 4 aspectos que se consideran más importantes:

- Impacto de la cantidad de depósitos.
- Impacto de la cantidad de cobre en los depósitos.
- Impacto de la superficie accesible por la solución (polvo/pastillas/escamas).

- Comparación entre lodo sintético y lodo extraído en el proceso de “lancing”.

Los principales lodos sintéticos utilizados en los diferentes ensayos que se van a describir en este capítulo se representan en la tabla 3-18.

TIPO DE LODO SINTÉTICO	% Fe ₃ O ₄	% Cu	% ZnO
Nominal	90	5	5
Lodos fuertemente cargados de Cu	89,5	10	0,5
Lodos fuertemente débilmente cargados de Cu.	99	0,5	0,5
Composiciones intermedias	97,5	2	0,5
	95,5	4	0,5
	91,5	8	0,5

Tabla 3-18 Descripción de los tipos de lodos sintéticos

La simulación de los lodos se ha realizado a partir de pastillas compuestas por magnetita sintética, cobre y óxido de cinc (figura 3-22). Las proporciones de cada uno de los elementos anteriores se han calculado a partir de las composiciones de lodos suministradas por EdF (EdF,2011).



Figura 3-22 Magnetita en polvo (izda);pastillas antes y después de triturar (dcha).

Ensayos con lodos procedentes del *sludge lancing*.

Se han realizado ensayos con lodos procedentes del *lancing* con un rango de composición en cobre entre 0,5 y 10 %.

Las concentraciones de depósitos ensayados han estado en el rango de entre 0 y 50g/l (aproximadamente 4000 kg/GV).

Un resumen de los ensayos se presenta en la Tabla 3-19.

Ensayo	T(°C)	t(h)	Composición solución	Concentración lodos (g/l)	% Cu
252	35	12	Ac. Citr:4% Ac. Ascórb.: 2% Inh.:0,8%	6	10
254	35	12		6	0,5
229	35	12		50	10
228	35	12		50	0,5

Tabla 3-19 Ensayos con lodos del *lancing*

Se han realizado unos ensayos con lodos en los que la concentración de Cu es constante. El resumen de dichos ensayos realizados en vaso de precipitados se muestra en la tabla 3-20.

Ensayo	T(°C)	t(h)	Composición solución	Concentración lodos (g/l)	% Cu
203	40	8	Ac. Citr:3% Ac. Ascórb.: 1% Inh.:1%	6	0,5
204				20	
205				35	

Tabla 3-20 Ensayos con lodos con la concentración de Cu constante.

Ensayos en ausencia de depósitos

Se realizaron 3 ensayos (129, 130 y 131) en ausencia de depósitos con objeto de ver el efecto de la solución química sobre la corrosión. Estos ensayos se realizaron en vaso de precipitados y solamente difieren en la concentración de inhibidor de corrosión como muestra la tabla 3-21.

Ensayo	T(°C)	t(h)	Composición solución	Concentración inhibidor (%)
129	40	8	Ac. Citr:4%	0,5
130	40	8	Ac. Ascórb.: 2%	0,8
131	40	8		1,0

Tabla 3-21 Ensayos en ausencia de depósitos

3.2.1.10. Composición de los depósitos

En este apartado se analiza la influencia de las cantidades de cobre y óxido de cinc sobre la corrosión y la eficacia.

Óxido de cinc

En los GV de todo tipo de centrales nucleares parece que persiste una cierta cantidad de óxido de cinc en los lodos y dicha cantidad varía entre <1% y 10% tanto a bajo como alto pH.

Parece que el óxido de cinc tiene un efecto protector en relación con la corrosión incluso en pequeñas cantidades.

Los ensayos se realizaron sobre un rango entre 0,5% y 10 % de óxido de cinc (Tabla 3-22)

Ensayo	T(°C)	t(h)	Composición solución	Concentración Lodos (g/l)	Concentración ZnO (%)
142	40	8	Ac. Citr:3,6%	50	0,5
143			Ac. Ascórb.: 0,6%	50	1
110			INh: 1%	50	5
124				35	10

Tabla 3-22 Ensayos variando el ZnO

Cobre y aparición de cobreado

La influencia de la cantidad de cobre se ha estudiado realizando ensayos en maqueta de inocuidad, variando las concentraciones de reactivos, la concentración de lodos, el tipo de lodos y la concentración de cobre de los mismos. Para ello se han utilizado tanto lodos procedentes del *sludge lancing* como lodos sintéticos fabricados ad-hoc.

La tabla 3-23 resume los principales ensayos que se han realizado tanto con probetas libres como acopladas, utilizando la maqueta de inocuidad.

en todos los ensayos excepto en el 239 que se realiza en vaso de precipitados. Todos los ensayos utilizan la misma concentración de ácido cítrico, 4%, y de inhibidor, el 0,8 %.

Ensayo	T(°C)	t(h)	%Ac. Asc.	Concentración Lodos (g/l)	Concentración Cu (%)
224	35	8	1,5	50	0,5
234	35	8	2,0	35	0,5
222	35	8	1,5	50	0,5
259	35	12	3,0	35	10
239	35	8	2,0	35	10
226	35	8	1,5	50	10
260	35	12	2	35	4

Tabla 3-23 Ensayos variando la cantidad de Cu

3.2.1.11. Impacto de la superficie accesible

Se parte de la hipótesis de que, si la superficie específica aumenta, la eficacia aumenta. Se han comparado dos formas de depósitos: polvo y pastillas. La superficie específica se puede clasificar de mayor a menor en: polvo > pastillas.

Para estudiar la influencia de la superficie accesible se realizó una primera serie de ensayos en las que se tuvieron en consideración los siguientes aspectos:

- Ensayo con magnetita en polvo: agitador mecánico (hélice), polvo colocado en el fondo del vaso de precipitados, pero sin estar en suspensión.
- Ensayos con pastillas de magnetita: agitador magnético y las pastillas colocadas en cestas.

El resumen de los ensayos realizados con lodos de concentración constante 35 g/l se muestra en la tabla 3-24.

Ensayo	T(°C)	t(h)	Tipo deposito	Composición química	Concentración Cu (%)
243	35	30	Polvo	4% ac. citr., 2%	8
245	35	30	Polvo	ac. asc., 0,8%	0,5
248	35	30	Pastilla	inh.	4

Tabla 3-24 Estudio impacto superficie accesible a 30 h

Se hizo también una segunda batería de ensayos mediante el montaje de la figura 3-23, siendo las condiciones de ensayo las siguientes:

- Polvo: se coloca en el vaso de precipitados en suspensión vía agitación mecánica. La superficie accesible por tanto es mucho mayor que las de las pastillas y las de los depósitos reales que existen en los GVs.
- Pastillas: se han colocado en una cesta. Se ha aplicado la misma agitación mecánica que para el caso de la magnetita en polvo.

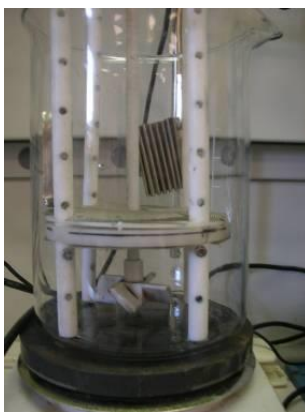


Figura 3-23 Montaje para determinar la influencia de las superficies de los depósitos accesibles.

Las condiciones de estos ensayos se presentan en la tabla 3-25.

Ensayo	T(°C)	t(h)	Tipo deposito	Composición química	% Cu	Lodos (g/l)
300	35	8	Polvo	5% citr./ 2,5%	4	25
299	35	8	Pastilla	asc./1% inh.	4	25
304	40	8	Polvo	3% citr./ 2%	8	50
303	40	8	Pastilla	asc./0,7% inh.	8	50

Tabla 3-25 Condiciones estudio superficie accesible a 8 h

3.2.1.12. Ratio superficie acero al carbono/volumen de solución(cm²/l)

La ratio superficie acero carbono/ volumen de solución de un GV es como mínimo de **30 cm²/l**.

Para ver el efecto en la corrosión de esta ratio, se hicieron los siguientes ensayos en maqueta con probetas libres y acopladas (Tabla 3-26).

Ensayo	T(°C)	t(h)	Composición química	% Cu	Lodos (g/l)	Sup.AC/V.sol (cm ² /l)
120	40	8	3,6% citr./ 0,6% asc./1% inh.	5	35	30
135	40	8		5	35	45
152	40	8		5	35	45

Tabla 3-26 Ensayos ratio superficie ac. carbono/volumen solución (maqueta)

El ensayo 135 se realiza en modo nominal con todos los tipos de materiales y con burbujeo de nitrógeno, mientras que el 152 utiliza el burbujeo con aire.

También se hicieron ensayos en vaso de precipitados con el mismo fin. Las condiciones de ensayo se presentan en la tabla 3.27.

Ensayo	T(°C)	t(h)	Composición química	% Cu	Lodos (g/l)	Sup.AC/V.sol (cm ² /l)
97	40	12	3,6% citr./ 0,6% asc./1% inh.	5	35	45
119	40	12		5	35	30

Tabla 3-27 Ensayos ratio superficie ac. carbono/volumen solución (vaso precipitados)

3.2.1.13. Ratio de acoplamiento Acero al carbono/Inconel-Inox

En primer lugar, se ha ensayado la ratio de acoplamiento entre los aceros al carbono y el inconel sobre un rango de acoplamiento de **1/5 a 1/20** en vaso de precipitados (Tabla 3-28).

Ensayo	T(°C)	t(h)	Composición química	% Cu	Lodos (g/l)	Ratio acoplamiento
125	40	8	3,6% citr./ 0,6% asc./1% inh.	5	35	1/5, 1/8, 1/20
128	40	8		5	35	1/5, 1/8, 1/20

Tabla 3-28 Ratio Acero Carbono/Inconel-Inox (vaso precipitados)

Los dos ensayos anteriores se diferencian en que el 125 se ha hecho sobre probetas que representan todos los materiales del GV, mientras que el 128 solamente sobre probetas de acero al carbono.

La segunda batería de ensayos se hizo en maqueta, utilizando probetas libres y con acoplamientos de 1/8 y de 1/20. Las condiciones de ensayo se presentan en la tabla 3-29.

Ensayo	T(°C)	t(h)	Composición química	% Cu	Lodos (g/l)	Ratio acoplamiento
195	50	8	3,6% citr./ 1% asc./1% inh.	5	50	Libre, 1/8, 1/20
196	50	8		0,5	50	Libre, 1/8, 1/20
199	40	8		5	35	Libre, 1/8, 1/20
200	50	8	2% citr./ 1% asc./1% inh.	0,5	50	Libre, 1/8, 1/20

Tabla 3-29 Ratio Acero Carbono/Inconel-Inox (maqueta)

3.2.2. Fase de eliminación del cobre/descobreado

Por razones de tipo práctico las concentraciones de amoníaco y de bicarbonato amónico vienen expresadas en g/l en vez de % como en el caso de los ácidos.

Esta fase tiene como objetivos:

- Garantizar una eficacia máxima con un mínimo de impacto en la corrosión.
- Verificar que dicha fase no es corrosiva.
- Identificar los parámetros influyentes y el impacto de su variabilidad en términos de eficacia e inocuidad.
- Definir los criterios que garanticen la eficacia del proceso.

La solución de descobreado inicialmente propuesta consistía en dos etapas, fijando la temperatura de trabajo en 45°C.

Primera etapa

El objetivo de esta etapa es la disolución de los depósitos de óxidos formados durante el aclarado mediante la reacción de complejación del citrato de amonio.

- 0,2 % ácido cítrico.
- Adición de amoníaco hasta pH=3,7
- Duración: 1 hora.

Segunda etapa

- Adición de amoníaco hasta pH=10.
- Adición de peróxido de hidrógeno (aproximadamente un 0,5 % para una cantidad de cobre del 0,8%).
- Duración mínima: estimada en 4 h.

El peróxido de hidrogeno provoca la oxidación del cobre, en forma de iones Cu^{2+} , siendo estos eliminados en la reacción de complejación con el amoníaco.

La primera etapa se utiliza para ayudar en la pasivación de los elementos que eran sometidos a una limpieza química. El objetivo principal de la fase de descubreado es la eliminación del cobre que se deposita sobre las superficies de los GV, además, la primera etapa podría producir corrosión adicional. Por otra parte, esta etapa disuelve un poco los depósitos y puede generar iones Fe^{3+} y otros metales catalizadores de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno, por lo que podría disminuir la eficacia de la fase de descubreado. Por estos motivos se decidió eliminar la primera fase con el ácido cítrico.

En primer lugar, se va a tratar la no corrosividad de esta fase y a continuación se estudia la influencia de los parámetros intrínsecos y extrínsecos al generador de vapor y al procedimiento.

3.2.2.1. Estudio de corrosividad de la fase de descubreado

En todos los ensayos se han utilizado probetas de inconel 600TT antes y después de la fase de descubreado.

Se ha estudiado la influencia de la fase de descubreado sobre la corrosión de las probetas de acero al carbono libres y soldados acoplados 1/20 con una serie de ensayos en maqueta en las siguientes condiciones (tabla 3-30):

Ensayo	T(°C)	t(h)	Composición química solución	Lodos (g/l)
D37	50	24	15 g/l NH_3 / 2 g/l bicarbonato amónico/ 1% H_2O_2 /	50
D39	50	17		6
D40	40	17		50

Tabla 3-30 Influencia fase descubreado (maqueta)

Se ha realizado también un ensayo (D56) en condiciones más restrictivas que los de la tabla 3-30. Dicho ensayo se realizó en maqueta con burbujeo de aire y recirculación con tubos de inconel con presencia de cobre de 3 y 10 μm de espesor, durante 48 h con 15 g/l de amoníaco, 5 g/l de bicarbonato y 2 % de peróxido de hidrógeno.

Para verificar la no corrosividad sobre el conjunto de los tipos de materiales de los GVs se realizó el ensayo D65. Las condiciones del ensayo fueron:

- Maqueta con burbujeo de aire y recirculación sobre tubos de inconel con presencia de una capa de cobre (3 y 10 μm de espesor).
- t: 48 h
- 15 g/l de amoníaco, 5 g/l de bicarbonato y 2 % de peróxido de hidrógeno.

Se han realizado también una serie de ensayos de validación de la no corrosividad de la fase de descubreado. Se han expuesto una serie de probetas al proceso completo (ensayos 250-272-278), es decir, una fase ácida seguida de una fase de descubreado, con el fin de ver la compatibilidad de ambas fases.

Las condiciones de estos ensayos son (tabla 3-31):

Ensayo	T(°C)	t(h)	Fase Ácida	Fase descubreado
250	35	24	4% Ac.cítr. 4% Ac. Asc. 0,8 % Inh	6 g/l NH ₃ / 3g/l bicarbonato amónico 1% H ₂ O ₂ /
272	35	48	3% Ac.cítr. 3% Ac. Asc. 0,8 % Inh	
278	40	48	4% Ac.cítr. 2,5% Ac. Asc. 0,5 % Inh	

Tabla 3-31 Ensayos validación no corrosividad fase descubreado

3.2.2.2. Cantidad de depósitos

Se han realizado ensayos en vaso de precipitados a temperatura ambiente (20-25°C), con objeto de evaluar la eficacia de la fase de descubreado sobre una serie de concentraciones de depósitos que se considera son representativos de lo que hay en un GV.

Las condiciones de ensayo fueron: 5 g/l amoníaco, 2g/l bicarbonato, 1% H₂O₂, 20°C, T ambiente, vaso de precipitados.

Se realizaron tres tipos de ensayo con distintas cantidades de depósitos:

- Ensayo D41: 6g/l de depósitos, sin cobre, con 100 % de magnetita artificial.
- Ensayo D38: 35 g/l de depósitos con 10% de Cu, 89,5% magnetita y 0,5% de ZnO.
- Ensayo D42: 50 g/l de depósitos con 10% de Cu, 89,5% magnetita y 0,5% de ZnO.

3.2.2.3. Burbujeo de aire

El burbujeo con aire tiene dos objetivos. En primer lugar, produce una acción mecánica que permite optimizar la homogeneización de la solución tanto en lo referente a la concentración de reactivos como en lo relativo a la temperatura, siendo un complemento de la recirculación. En segundo lugar, se produce una acción química oxidante que ayuda al peróxido de hidrógeno.

Inicialmente, se realizaron ensayos en vaso de precipitados sin burbujeo y solamente con agitación mecánica. Es decir que dichos ensayos encaminados a demostrar la eficacia de la solución de descobreado se hicieron en condiciones extremas, sin recirculación y sin burbujeo.

Después se ensayaron ciertas formulaciones en maqueta con recirculación y burbujeo de aire con el fin de validar la eficacia de la fase de descobreado y hacer el seguimiento de los parámetros fisicoquímicos. Los ensayos más relevantes fueron el 182 y 186. En la tabla 3-32 se muestran las condiciones de los ensayos 146 y D29.

Ensayo	T(°C)	t(h)	Fase Ácida	Burbujeo	Depósitos
146	40	8	3,6% Ac.cítr.	Si	35 g/l
D29	40	24	0,6% Ac. Asc. 1 % Inh	No	35 g/l

Tabla 3-32 Influencia del burbujeo de aire

3.2.2.4. Concentraciones iniciales de amoníaco y bicarbonato de amonio-pH.

La cantidad aproximada de cobre que puede estar presente en los depósitos de los GVs considerando una carga inicial de 4000 Kg/GV con un 10 % de Cu es de unos 400 Kg de cobre. Por tanto, había que estimar

cual sería la cantidad teórica de amoníaco necesaria para complejar dicha cantidad de cobre y así poder hacer los ensayos correspondientes. Para ello se hicieron una serie de ensayos preliminares que mostraron que para disolver una capa de 3 μm de cobre, la concentración en amoníaco puro debía ser de unos 25 g/l de amoníaco.

A continuación, se realizaron ensayos complementarios en presencia de depósitos (en vaso de precipitados y en maqueta) con el fin de verificar la eficacia de la fase y disminuir la concentración de amoníaco. El objetivo de dicha disminución es minimizar el impacto ambiental de esta fase en términos de efluentes gaseosos. De esta manera se realizaron ensayos de eficacia (D27, D28 y D29). Las condiciones de los ensayos realizados en vaso de precipitados se presentan en la tabla 3-33.

Ensayo	T(°C)	t(h)	NH ₃ (g/l)	H ₂ O ₂ (%)	Depósitos
D27	25	24	10	1	35g/l; 10%Cu
D28			15		
D29			20		

Tabla 3-33 Ensayos de eficacia variando la concentración de NH₃.

Según (EPRI, 2001) la adición de bicarbonato de amonio potencia el descobreado y evita la redeposición del Cu, de manera más importante que con el amoníaco solo. Para ello, se realizaron ensayos añadiendo bicarbonato de amonio con un 1% de H₂O₂ a temperatura ambiente (25°C) sobre una cantidad de depósitos de 35g/l con un contenido de un 10% en Cu. Estos ensayos (D33, D34, D35, D36 y D38) se realizaron en vaso de precipitados. En la tabla 3-34 se muestran las condiciones de ensayo sobre una concentración de depósitos de 35 g/l:

Ensayo	T(°C)	t(h)	NH ₃ (g/l)	Bicarbonato amónico (g/l)	H ₂ O ₂ (%)
D33	25	24	10	0,75	1
D34			10	0,25	
D35			10	2	
D36			5	4	
D38			5	2	
D28			15	0	

Tabla 3-34 concentración inicial de bicarbonato amónico

Para estudiar la influencia del bicarbonato de amonio sobre el pH, se realizaron los ensayos siguientes en vaso de precipitados sobre depósitos de 35 g/l y un 10 % de Cu, 10 g/l de amoníaco (Tabla 3-35):

Ensayo	T(°C)	t(h)	Bicarbonato amónico (g/l)	H ₂ O ₂ (%)
D33	25	24	0,75	1
D34			0,25	
D35			2	
D27			0	

Tabla 3-35 Condiciones de ensayo para el seguimiento del pH

Para estudiar la influencia de la cantidad de amoníaco y bicarbonato de amonio sobre la estabilidad del descobreado se ha realizado el ensayo D55. Este ha consistido en 6g/l de amoníaco, añadiendo 3 g/l de bicarbonato amónico a temperatura ambiente y con una duración de 48 h.

Se ha observado una redeposición de cobre por lo que, para evitarla, se han realizado una serie de ensayos para estudiar las opciones siguientes:

1) Ensayo D56: Una fase de descobreado con concentraciones iniciales de reactivos más elevadas: 15 g/l de amoníaco, 5 g/l de bicarbonato de amonio, 2% H₂O₂.

2) Ensayos D57, D59, D60, D62, D63: Una cantidad adicional de amoníaco solo o bicarbonato de amonio solo, o una combinación de ambos cuando se detecta una disminución en la concentración de cobre, conservando la composición inicial de 6 g/l de amoníaco, 3 g/l de bicarbonato de amonio y 1% H₂O₂.

En el segundo caso las condiciones de ensayo son:

- 35 g/l de depósitos fuertemente cargados en cobre (10%).
- [H₂O₂] inicial al 1%
- T inicial = T ambiente (20-25°C)
- Concentraciones iniciales antes de añadir una pequeña cantidad de amoníaco o bicarbonato de amonio:
 - o 6 g/l de amoníaco
 - o 3 g/l de bicarbonato de amonio

- Probetas 600 TT o tubos de inconel recubiertos de un depósito electrolítico de cobre de espesor entre 3 y 10 micrómetros.

El ensayo D57 se hizo en maqueta y con tubos con capas de cobre de 3 y 10 μm , comparándolos con los ensayos D59 y D60 realizados en vaso de precipitados en las mismas condiciones.

3.2.2.5. Concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

Se hicieron una serie de ensayos (D43 y D46) para estudiar la influencia del peróxido de hidrógeno sobre la fase de descubreado. Inicialmente se varió la concentración de H_2O_2 entre 0 y el 2%, con unas condiciones de ensayo en las que se adicionaban 5 g/l de amoníaco y 2 g/l de bicarbonato de amonio a temperatura ambiente.

Los ensayos se hicieron en vaso de precipitados sobre depósitos de lodos con una concentración de 35 g/l y un 10 % de Cu.

Para estudiar si un aumento de temperatura en el momento de la adición de peróxido de hidrógeno podía tener influencia en el proceso se realizaron los ensayos D38, D43, D46 y D47.

Las condiciones de estos ensayos realizados en vaso de precipitados son mostradas a continuación (Tabla 3-36):

Ensayo	T(°C)	t(h)	H ₂ O ₂ (%)	Reactivos	Otras condiciones ensayo
D38	25	6	1,0	Amoníaco 5g/l Bicarbonato amónico 2g/l	35 g/l depósitos 10%Cu (probetas con 3 μm de espesor de capa de cobre).
D43	20		0,0		
D46	24		0,5		
D47	33		2,0		

Tabla 3-36 Ensayos variando la concentración inicial de H_2O_2 .

Con el fin de limitar un posible aumento de temperatura en el GV cuando se utilice el procedimiento estudiado, se realizaron ensayos complementarios en maqueta con el fin de minimizar la cantidad de peróxido de hidrógeno necesario para obtener un descubreado completo de los depósitos de cobre hasta 10 μm de espesor.

Las condiciones de ensayo de las pruebas D53, D54, D66, D67 y D69 son idénticas excepto en el porcentaje de H_2O_2 y en la cantidad de cobre. En efecto, la concentración de cobre en los lodos el ensayo D69 era de 50 g/l con un 10% de Cu mientras que en los ensayos D53, D54, D66 y D67 era de 35g/l con un 10% de Cu.

El ensayo D69 se realizó en maqueta de tubos con depósito de cobre y lodos en el pie del tubo al igual que en el ensayo D53. En cuanto al ensayo D54 se ha realizado en maqueta de tubos, pero sin depósitos de cobre en el pie de tubo. Los ensayos D66 y D67 se realizaron en vaso de precipitados y con probeta, el D66 sin burbujeo de aire y el D67 con burbujeo de aire.

Ensayos D72, D75 y D76

Para estudiar cómo influye la concentración inicial de peróxido de hidrógeno a más alta temperatura, se realizaron ensayos a 40 °C.

Esos ensayos se realizaron primeramente en vaso de precipitados con una formulación de 6g/l de amoníaco y 3 g/l de bicarbonato de amonio.

Ensayos D78-D80-D82

En los ensayos D78 y D82 aumentamos la concentración inicial de amoníaco de 6 a 10g/l en ensayos en maqueta y con una solución de 0,1 % de peróxido de hidrógeno con 35 g/l de depósitos con un contenido en cobre del 4 %.

En el ensayo D80 se aumenta la carga de cobre (de 1,4 g/l de cobre en el ensayo D78 a 3,6 g/l para el ensayo D80), sobre depósitos de 45 g/l con el 8% de cobre, en presencia del 0,1% de H_2O_2 .

3.2.2.6. Temperatura inicial del peróxido de hidrógeno

Llamamos temperatura inicial a la que se registra antes de la inyección de peróxido de hidrógeno. Para estudiar el efecto de la temperatura inicial se han realizado ensayos a temperatura ambiente (20-25°C), a 30 °C y a 40°C.

Ensayos D38, D44 y D45

Primeramente, se han realizado los ensayos en vaso de precipitados con la siguiente solución: 5g/l de amoníaco y 2 g/l de bicarbonato de amonio, 1% de peróxido de hidrógeno sobre 35 g/l depósitos conteniendo un 10% Cu, probetas con una capa de 3µm de cobre. Estos ensayos (Tabla 3-37) se han realizado en vaso de precipitados solamente ya que la cinética de disolución es más lenta que en la maqueta.

Ensayo	T(°C)
D38	25
D44	30
D45	40

Tabla 3-37 Variación de temperatura

Ensayos D64 y D74

A continuación, se realizaron ensayos a 25°C y a 40°C en maqueta aumentando la cantidad de amoníaco de 5 g/l a 6 g/l y la cantidad de bicarbonato de amonio de 2 a 3 g/l.

Ensayos D74, D78, D79, D80 y D81.

Se realizaron ensayos complementarios a 40°C con el fin de determinar las condiciones químicas óptimas que permitieran un descobreado completo y estable. La tabla 3-38 muestra las condiciones de estos ensayos.

Ensayos	Amoníaco inicial (g/l)	Cantidad de cobre presente en los depósitos	Duración del ensayo (h)
D74	6	35 g/l, 10%	48
D78	10	35 g/l, 4%	48
D79	9	50g/l,4%	48
D80	10	45g/l, 8%	19
D81	10	40g/l, 8%	21

Tabla 3-38 Ensayos a 40°C

3.2.2.7. Duraciones mínima y máxima del descubreado

Con objeto de establecer las duraciones mínima y máxima necesarias para producir un descubreado completo se tomaron muestras de tubos libres y sobre pies de tubos cuando se produce un “sludge lancing” intermedio y cuando no se produce.

En el caso particular de los tubos de inconel que están insertados en los orificios *cuadrifoliales* se han realizado una serie de ensayos en las condiciones siguientes:

Ensayo D51

Sobre tubos de inconel recubiertos con 3 y 10 μm de cobre

- 6 g/l de amoníaco
- 3 g/l de bicarbonato de amonio
- Entre 0,5 y 1 % de peróxido de hidrógeno
- T ambiente (20-25°C) y burbujeo con aire

Ensayo D52

A continuación, se analiza el caso particular de los pies de tubo en caso de que haya habido una fase de *sludge-lancing* previo. Se utilizan tubos de inconel recubiertos con 3 y 10 μm de cobre.

La composición de la solución es la siguiente:

- 6 g/l de amoníaco
- 3 g/l de bicarbonato de amonio
- Entre 0,5 y 1 % de peróxido de hidrógeno
- T ambiente (20-25°C) y burbujeo de aire

Primeramente, se realizan ensayos con tubos de inconel que estén en contacto con placas de acero al carbono, con objeto de simular un posible acoplamiento galvánico entre los tubos y las placas de los generadores de vapor.

Ensayo D53

Similar al D52, pero con una mayor cantidad de Cu (10 μm). Además, hay presencia de Cu en el pie de tubo al inicio del ensayo. Sin embargo, dada la recirculación en la maqueta, los depósitos que había inicialmente en los pies de tubo se han ido distribuyendo a lo largo de la misma. Por tanto, la configuración es similar a la del Ensayo D52.

En el caso de que no haya habido un *sludge lancing* previo y para simular los depósitos a pie de tubo, se han realizado varios ensayos utilizando el mismo montaje que para los ensayos anteriores, pero poniendo una capa de 1 cm de depósitos al pie del tubo.

Ensayo D68

Se ha realizado una primera batería de ensayos con una solución de 6g/l de amoníaco.

En estos ensayos se ha introducido en un vaso de precipitados un conjunto de tubos con recubrimientos de cobre de 3 y 10 μm en medio de una capa de 1 cm de espesor de depósitos en polvo al fondo del vaso y en presencia de burbujeo de aire.

Las condiciones del ensayo son las siguientes:

- 6 g/l de amoníaco
- 3 g/l de bicarbonato de amonio
- 0,5% de peróxido de hidrógeno.
- T ambiente (20-25°C) y burbujeo de aire
- Tubos inconel recubiertos con 3 y 10 μm de cobre.
- 1 cm de depósitos con un 4% de Cu (equivalente a 96 g/l de depósitos, o sea 3,8 g/l de Cu).

Ensayo D70

Para evitar el problema con los depósitos en forma de polvo, y por tanto ser más representativo en relación a las condiciones reales del GV, se realizaron a continuación ensayos con una capa de 1 cm de depósitos en forma de pastillas finamente molidas (figura 3-24) y colocando el burbujeo más próximo de los depósitos.



Figura 3-24 Depósitos en forma de pastillas molidas.

Con esta configuración se ha realizado el ensayo D70 y con unas condiciones de ensayo idénticas al del D68, pero con 24 g/l de depósitos en forma de pastillas finamente molidas conteniendo un 4% de Cu.

Ensayos D82 y D83

La segunda serie de ensayos se realiza con la formulación final de la fase de descubreado: 10 g/l amoníaco, 3g/l bicarbonato y 0,1% de peróxido de hidrógeno.

Estos ensayos se realizan a un rango de temperatura de 20-25 °C para el ensayo D82 y a 40°C en el ensayo D83. Se utiliza un montaje idéntico al utilizado para el ensayo D70, es decir pastillas molidas finamente sobre 1 cm de altura al pie de tubo.

La cantidad de pastillas utilizadas fueron del mismo orden de magnitud que las utilizadas para el ensayo D70 para conseguir una capa de depósitos de 1 cm de altura. Cantidad de depósitos de 212 g/l con un 4 % de Cu hacen 8,5 g/l de Cu, al que hay que añadir el cobre depositado sobre los tubos (comprendido entre 1,3 g/l, ensayo D82 y 2,2 g/l ensayo D83), es decir, una cantidad total de cobre inicial comprendida entre 9,8 y 10,7 g/l

Ensayos D84-D85

Con el fin de determinar la duración mínima de la fase de descubreado, representativa del GV, necesaria para eliminar hasta 10 µm de cobre en presencia de depósitos a pie de tubo (en caso de *sludge lancing* intermedio), se han realizado una serie de ensayos (D84-D85) con una cantidad de cobre introducida en el rango de 0 y 4 g/l.

Dado que el objetivo de estos ensayos era determinar la duración mínima del descobreado en ausencia de *sludge lancing* intermedio, el proceso se ha parado cuando se ha visto que el descobreado de los tubos de 10 μ m de espesor de cobre depositado se ha completado.

Dichos ensayos se han realizado siguiendo el mismo modelo que el ensayo precedente D83, pero con 20 g/l de lodos con un 0,5 % de Cu (2,4 g/l para el ensayo D84 y 3 g/l para el D85).

Con el fin de verificar el descobreado completo de los tubos que se están ensayando, estos se sacan con cuidado de la solución por encima de los depósitos y se realiza una inspección visual cada 2 horas.

3.2.2.8. Duración máxima de la estabilidad de la fase de descobreado **Ensayo D64. Descobreado en modo fraccionado.**

Se ha estudiado la eficacia del descobreado en modo fraccionado con el procedimiento optimizado para la puesta en marcha del descobreado en el sitio.

El descobreado en modo fraccionado consiste en la inyección en dos veces de la fase de descobreado y el peróxido de hidrógeno. La duración entre las dos etapas es de 2 horas.

Las condiciones de ensayo son:

- 6 g/l amoníaco,
- 3 g/l de bicarbonato de amonio,
- 1% H₂O₂,
- en maqueta con burbujeo de aire.
- Concentración de depósitos de 35 g/l de lodos con un 10% de cobre)

Una de las ventajas del descobreado fraccionado es que se controla mucho mejor la temperatura.

3.3. Ensayos metalográficos

En este apartado se describe el procedimiento seguido para la realización de los exámenes metalográficos de las probetas sometidas al procedimiento químico objeto de esta tesis.

El principal objetivo de estos exámenes es evidenciar la presencia o ausencia de corrosión y en particular de picaduras sobre las probetas ensayadas.

Con objeto de observar los efectos debidos a la corrosión libre, se aísla eléctricamente una parte de las probetas de las otras. Otra parte de las probetas se une eléctricamente para verificar los efectos de la corrosión total: libre+galvánica. Se ensayan diferentes ratios de acoplamiento galvánico.

3.3.1. Dimensiones de las probetas

Las dimensiones medias de las probetas son (figura3-25):

- Longitud: 50 mm
- Anchura: 10 mm
- Espesor: 1,5 mm
- Diámetro del agujero: 3,5 mm
- Superficie: 11,77 cm²

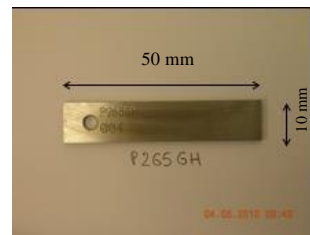


Figura 3-25 Dimensiones medias de las probetas

Los tipos de materiales de las probetas utilizados se muestran en la tabla 3-39.

Tipo de material	Probeta
Acero al carbono	P265GH
Acero débilmente aleado	18MND5
Acero inoxidable	Z10C13
Inconel	600TT
Acero inoxidable	Z6CND16.04.01
Inconel	690TT
Inconel cromado	600 cromado
Acero al carbón /Acero al carbono	Probeta soldada P265GH/P265GH
Acero al carbono /Acero débilmente aleado	Probeta soldada P265GH /18MND5
Acero débilmente aleado / Acero débilmente aleado	Probeta soldada 18MND5/ 18MND5

Tabla 3-39 Tipos de materiales de las probetas

Las probetas de soldadura y las que pueden tener un ataque preferente se tratan de manera prioritaria al resto de probetas.

3.3.2. Tipos de probetas

Los distintos tipos de materiales utilizados en las probetas con las que se han realizado los ensayos se pueden ver en la tabla 3-3 del apartado 3.1.3.

Las probetas soldadas y las que presentan un ataque preferencial se tratan con especial prioridad.

3.3.3. Composición química de las probetas

La composición química de cada uno de los tipos de probetas se presenta en la tabla 3-40.

% masa	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Fe
P265GH	<0,14	<0,02	0,01	1,12	-	0,26	Resto
18MND5	<0,19	0,17	0,66	1,5	0,48	0,23	Resto
Z10C13	<0,09	12,93	-	0,77	0,48	0,42	Resto
Z6CND16.04.01	<0,3	16	4	-	1	-	Resto
600TT	0,03	14-17	72	1	-	0,5	6-10
690TT	-	30	60	0,2	0,4	0,3	9
600 cromé	0,03	14-17	72	1	-	0,5	6-10

Tabla 3-40 Composición química de las probetas

3.3.4. Tipos de soldadura

La tabla 3-41 muestra el tipo de soldadura utilizado para cada uno de los tipos de probetas soldadas.

P265GH/P265GH	P265GH/18MND5	18MND5/18MND5
MIG/MAG semi automática de hilo masivo	Electrodo revestido (manual)	Hilo/Flujo automático

Tabla 3-41 Tipos de soldaduras

3.3.5. Preparación de las probetas y ensayos a realizar

El examen metalográfico consistirá en las siguientes fases:

1. Una fotografía de la cara superior y de la inferior de cada muestra antes del corte (figura 3-26).

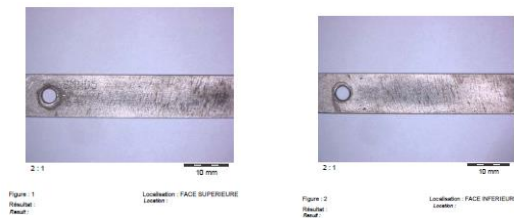


Figura 3-26 Ejemplo de fotos de probetas antes del corte.
Cara superior (izda.) y cara inferior (dcha.).

2. Corte de las probetas:
 - Probetas del metal base: este tipo de corte se hará a lo ancho de la probeta tal como muestra la figura 3-27.

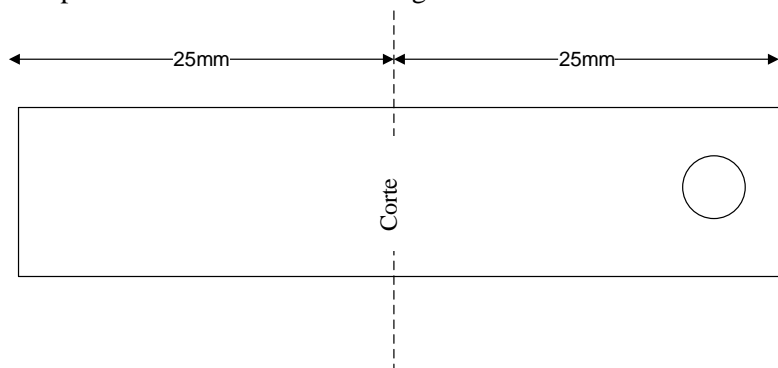


Figura 3-27 Corte del metal base

3. Probetas soldadas: en primer lugar, se hace un corte en los dos extremos de la probeta debido a la limitación de la longitud del revestimiento; a continuación, se hace un segundo corte longitudinal para estudiar el metal fundido, la *zona afectada térmicamente* (ZAT) y el metal de base, como muestra la figura 3-28.

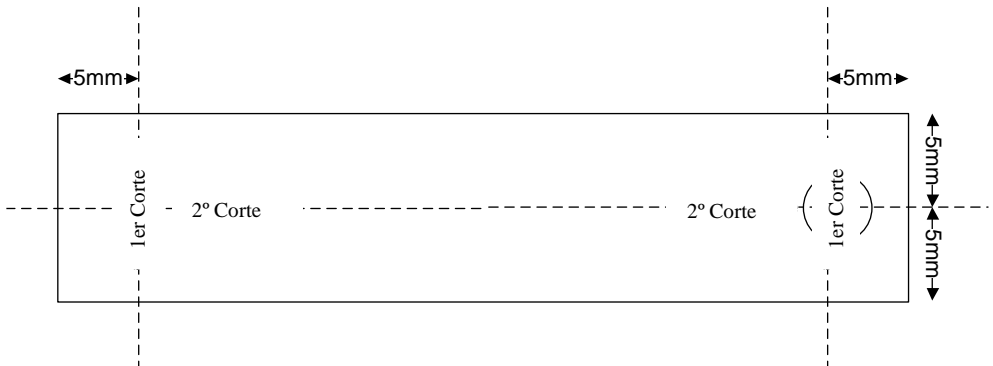


Figura 3-28 Corte de probetas soldadas

- Embutido en una matriz de resina (p. ej: nital para el acero al carbono): se realiza un pulido espejo y si es necesario un ataque químico.
4. Se hace una fotografía del corte transversal:
 - Presentación de los resultados: la resina se pone en la parte superior y el metal en la parte inferior. En las fotografía se verá girada de manera que la parte inferior estará normalmente de color oscuro a la izquierda y la parte superior, de color blanco, con la resina a la derecha.
 - Fotos del conjunto de probetas con diferentes aumentos.

Los exámenes metalográficos se realizarán a lo largo de las superficies de corte transversales para mostrar la presencia o ausencia de picaduras. Se determinará la profundidad máxima de la corrosión para cada corte en relación al punto de altura máxima que se observa sobre el mismo. En caso de picaduras, se reportará la densidad de picaduras (número de picaduras por centímetro de longitud del corte). Los resultados de estos exámenes permitirán concluir sobre el tipo de corrosión observado y en función de la densidad de picaduras, si estas son representativas o son singularidades.

3.3.6. Medidas de profundidades máximas y medias

Como se ha dicho en la introducción teórica se distinguen dos tipos de corrosión: generalizada y por picaduras. La corrosión generalizada es aquella que se reparte uniformemente sobre la superficie de la probeta. La corrosión por picadura se entiende como una heterogeneidad de poca profundidad producida por una pérdida local de espesor. Las corrosiones por picaduras corresponden a un ataque por el cual la relación entre la profundidad y la anchura es elevada; esto explica el peligro que tienen ya que esas picaduras pueden avanzar hacia abajo y provocar corrosiones más acentuadas en el material

Según el informe del Institut de Soudure Industrie (*ISI, 2014*), las pérdidas de material que se observan normalmente en las micrografías en probetas de acero al carbono acoplados en una relación 1/20, no corresponden a picaduras, sino solamente puntos de corrosión relacionados con el óxido.

La profundidad media se define en función del tipo de corrosión:

- sí es una corrosión generalizada, es la media de las profundidades en relación al punto de referencia, es decir, el borde del agujero supuesto que no es afectado por la corrosión.
- Si es una corrosión tipo picadura, es la profundidad media de las corrosiones en relación al punto máximo visto sobre el corte.
- Si se dan los dos tipos de corrosión, se toma la profundidad más elevada que se registre.

La profundidad máxima se define igualmente en función del tipo de corrosión:

- Si se trata de una corrosión generalizada, es la diferencia máxima entre el punto de referencia A (borde del agujero supuesto que no se ve afectado por la corrosión) y el punto más profundo sobre la superficie de la probeta (figura 3-29)
- Si se trata de una corrosión tipo picadura se toma la profundidad máxima de este tipo de corrosión sobre todo el corte (figura 3-30).
- Si existen los dos tipos de corrosión, se toma la de mayor profundidad que se observe.

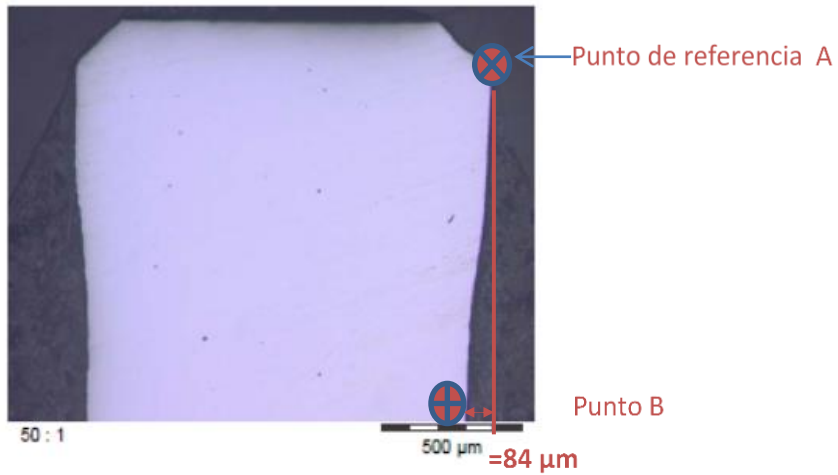


Figura 3-29 Medida de la profundidad máxima en caso de corrosión generalizada

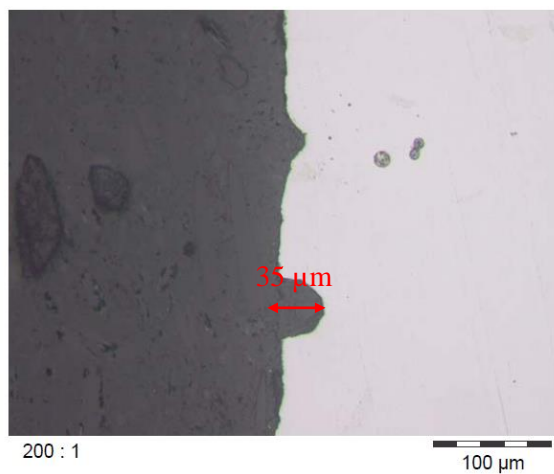


Figura 3-30 Medida de la profundidad en caso de corrosión por picaduras.

La densidad de picaduras es el número de picaduras por centímetro de longitud del corte.

Capítulo 4: Resultados del procedimiento estándar

En este epígrafe se presenta un resumen de los resultados más importantes y su interpretación. Se ha comprobado que el antiespumante no tiene ningún efecto ni sobre la eficacia ni sobre la corrosión. Además, se describen las distintas opciones de aplicación del procedimiento que se ha ido definiendo en los capítulos anteriores, de cara a su aplicación a escala real en un generador de vapor.

En primer lugar, se muestran los resultados de los ensayos con parámetros influyentes que dependen del procedimiento, para a continuación proceder con los que dependen del generador de vapor.

4.1. Resultados de la fase ácida

La figura 4-1 compara los resultados de eficacia de la fase ácida de algunos ensayos en vaso de precipitados y en maqueta. Las columnas están ordenadas con los tipos de lodos sintéticos a temperaturas de 30°C, 40°C, clasificados como nominal (Nom: 90% magnetita, 5% Cu, 5% ZnO), lodos sintéticos con composición parecida a los de la central nuclear de Tricastin (TRI: 89,5% magnetita, 10% Cu, 0,5% ZnO) y de Flamanville (FLA: 99% magnetita, 0,5% Cu, 0,5% ZnO). Las concentraciones de lodos ensayadas fueron 35 g/l y 50 g/l.

Con objeto de hacer un mejor seguimiento de la figuras 4-1 y 4-2 se indica la descripción de los parámetros más importantes de cada uno de los ensayos a continuación:

- **166:** nominal, vaso, 35 g/l lodos, 40°C.
- **167:** nominal, maqueta, 35g/l lodos, 40°C.
- **187:** TRI, vaso, 35 g/l lodos, 30°C.
- **185:** TRI, maqueta, 35g/l lodos, 30°C.
- **189:** TRI, vaso, 35 g/l lodos, 40°C.
- **182:** TRI, maqueta, 35g/l lodos, 40°C.
- **205:** FLA, vaso, 35 g/l lodos, 40°C.
- **198:** FLA, maqueta, 35g/l lodos, 40°C.
- **188:** TRI, vaso, 35 g/l lodos, 50°C.
- **186:** TRI, maqueta, 35g/l lodos, 50°C.
- **191:** TRI, vaso, 50g/l lodos; 50°C
- **197:** TRI, maqueta, 50g/l lodos, 50°C.

Se comparan los ensayos de manera que el color más claro es el del ensayo en vaso (v) y el más oscuro en maqueta (m).

Se observa que la eficacia es ligeramente menor en maqueta dependiendo de la naturaleza de los lodos.

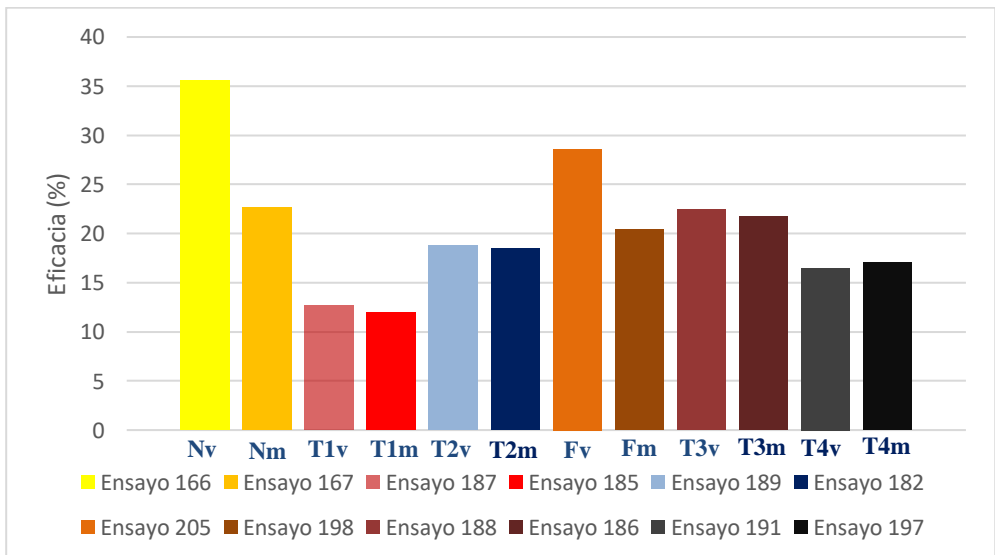


Figura 4-1 Comparación de la eficacia en vaso de precipitados y en maqueta.

La figura 4-2 compara la pérdida de espesor en algunos ensayos realizados con maqueta respecto a los realizados en vaso de precipitados.

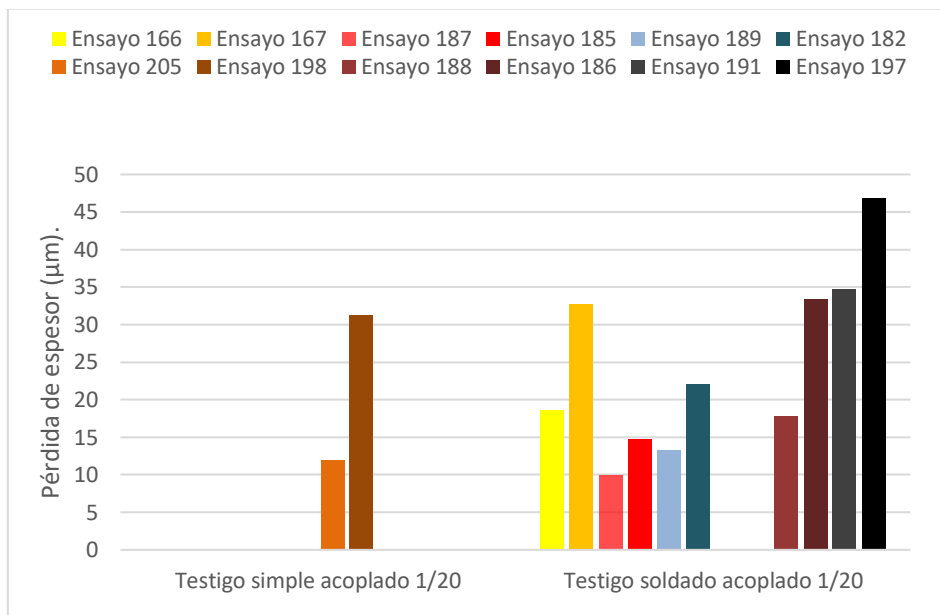


Figura 4-2 Estudio de la pérdida de espesor. -comparación vaso de precipitados/maqueta.

El paso de vaso de precipitados a maqueta se traduce en un aumento de la corrosión, de manera que en las probetas acopladas (1/20) aumenta la corrosión del 35 % al 50 %.

La corrosión de probetas acopladas es siempre superior a la corrosión de probetas libres. El valor de corrosión máximo se determina a partir de las probetas acopladas.

4.1.1. Influencia de la temperatura

Los resultados de los ensayos sobre la influencia de la temperatura (véase punto 3.2.1.1) sobre la eficacia y la corrosión se muestran en las tablas 4-1 y 4-2.

Ensayo	T (°C)	Valores finales parámetros				Eficacia %	Masa equivalente disuelta por GV (kg)
		pH	Acidez	Ac. Asc %	Fe total (ppm)		
46	20	2,73	3,89			11,5	289
47	65	3,74	3,94			55,5	1398
48	80	3,85	4,13			56,4	1422
49	20	3,63	2,04			16,9	426
50	65	4,10	0,80	0,16	10271	33,8	852
51	80	4,44	0,40			44,6	1124
182	40	4,11	0,89	0,51	5332	18,5	464
185	30	3,85	1,27	0,55	3407	12,0	301
186	50	4,18	0,74	0,35	6377	21,8	546
194	50	3,94	0,57	0,29	6775	21,2	588
198	40	3,77	0,83	0,30	6474	20,4	565

Tabla 4-1 Influencia de la temperatura en la eficacia

Ensayo	T (°C)	Acero al carbono	18MND5 libre	18MND5 acoplado 1/20	18MND5/18MND5 soldado	Z10C13 libre
46	20	5,0	5,0			
47	65	85,7	85,7			
48	80	117,3	117,3			
49	20	23,2	23,2			
50	65	65,1	65,1			
51	80	77,7	77,7			
182	40	22,3	17,8	28,1	22,1	
185	30	11,7	8,2	15,1	14,7	0,6
186	50	30,6	24,6	38,5	33,4	0,5
194	50	44,7	30,9	55,3	56,8	0,6
198	40	31,3	23,8	31,3	36,8	

Tabla 4-2 Influencia de la temperatura en la corrosión (µm).

Los ensayos 46, 47, 48, 49, 50 y 51 muestran un aumento de la eficacia y la corrosión con el aumento de temperatura. Parece que la temperatura tiene un efecto más acentuado sobre la corrosión galvánica que sobre la eficacia como muestran los ensayos 194 y 198.

La figura 4-3, muestra también un aumento de la eficacia y la corrosión.

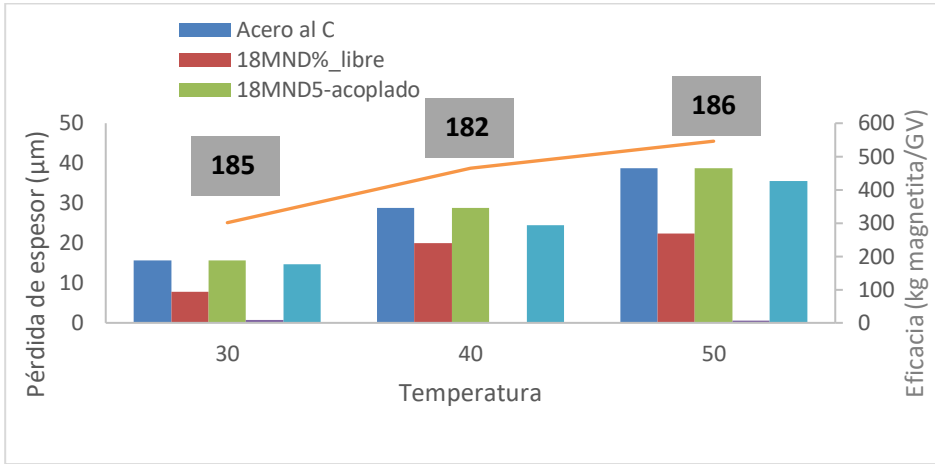


Figura 4-3 Influencia de la temperatura en la pérdida de espesor (barras verticales) y en la eficacia (línea naranja)

Además, el conjunto de ensayos realizados muestra que el aumento de la eficacia es más importante entre 30°C y 40°C que entre 40°C y 50°C como se observa en la figura 4-4.

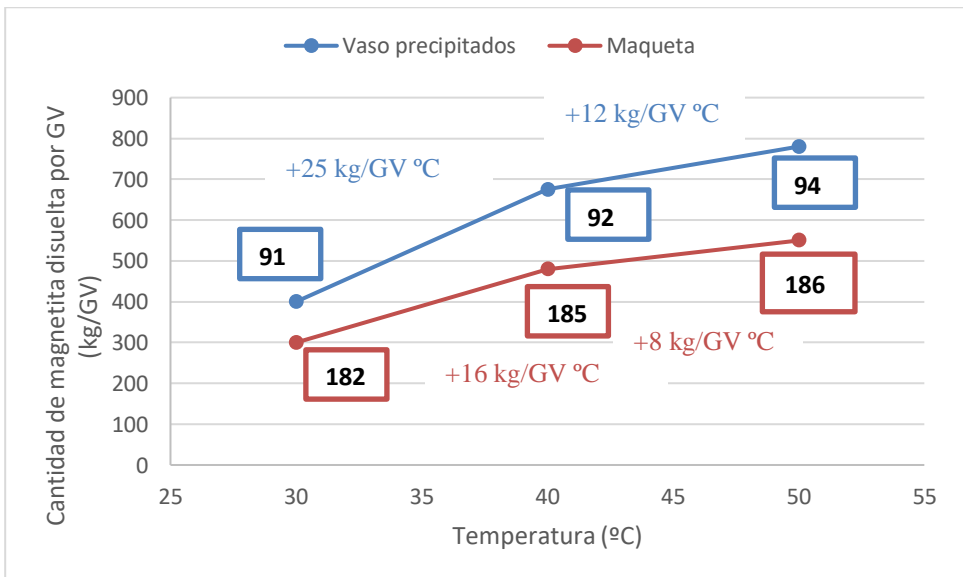


Figura 4-4 Influencia de la temperatura en la cantidad de magnetita disuelta por GV

4.1.2. Influencia de la concentración de ácido cítrico

Los resultados de los ensayos para ver la influencia de la concentración de ácido cítrico (véase punto 3.2.1.2) sobre la eficacia, medida en términos de la cantidad de magnetita disuelta en cada generador de vapor (GV) y la corrosión medida en pérdida de espesor de las probetas de acero al carbono y de acero 18MND5 libre y acoplado se muestran en la tabla 4-3.

ENSAYO N°	Eficacia (Kg/GV)	Corrosión Acero al C (μm)	Corrosión 18MND5libre (μm)	Corrosión 18MND5 acoplado (μm)
256	318,0	16,8	9,3	24,6
258	148,0	14,8	7,5	21,1
257	419,0	14,2	8,7	20,8
172	514,0	14,0	15,7	14,0
182	464,0	22,3	17,8	28,1
240	744,0	55,6	5,8	101,3
262	281,0	15,9	9,3	26,3
232	674,0	76,6	85,7	61,6
236	637,0	109,9	68,8	151,2
259	862,0	25,8	9,9	42,0
237	769,0	100,8	45,4	139,2

Tabla 4-3 Influencia ácido cítrico en la corrosión y la eficacia

En general, a medida que la **concentración de ácido cítrico aumenta, la disolución de magnetita aumenta**. La figura 4-5 muestra también este efecto.

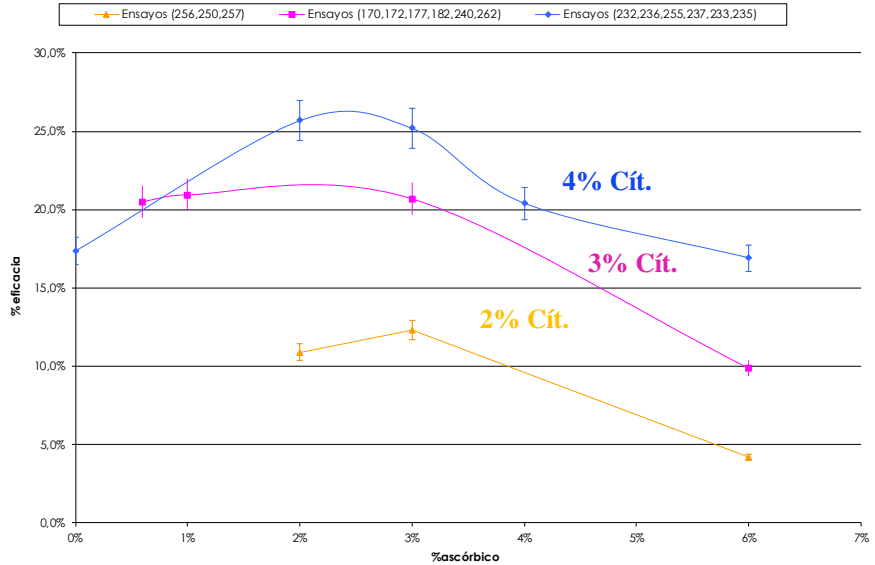


Figura 4-5 Influencia de la concentración de ácido cítrico sobre la eficacia.

Resultando que entre el 2% y el 6% de ácido cítrico la eficacia mejora independientemente de la carga de depósitos inicial, de la cantidad de cobre y de la concentración de ácido ascórbico.

En cuanto a la corrosión, el aumento de la concentración de ácido cítrico entre el 2% y el 6% se traduce en un aumento de la corrosión, tanto libre como galvánica (figura 4-6).

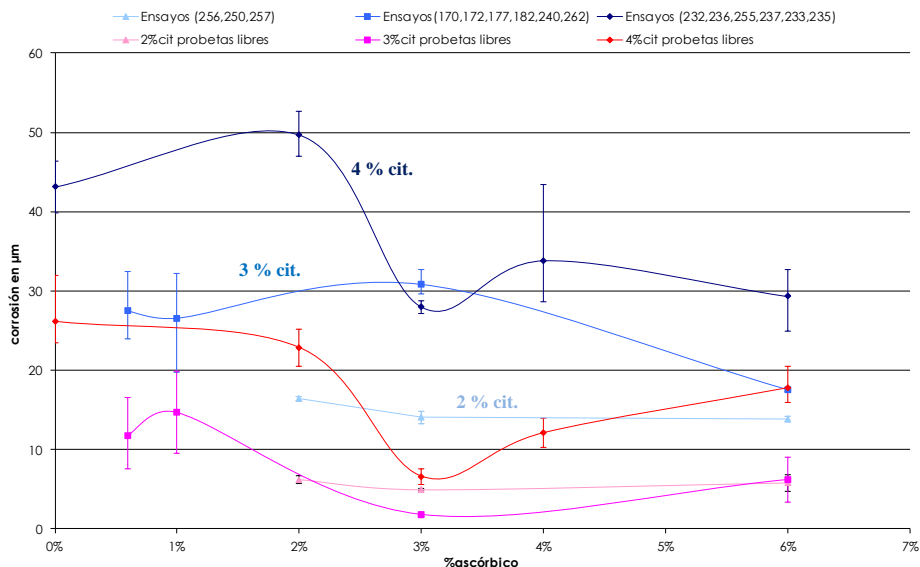


Figura 4-6 Influencia de la concentración de ácido cítrico sobre la corrosión

Se llega a las mismas conclusiones para los ensayos realizados a 50°C, 50g/l de lodos con gran concentración de Cu utilizando ácido cítrico entre el 2 y el 3 % como muestra la tabla 4-4.

Ensayo	Probetas libres (µm)	Probetas acopladas (µm)	Eficacia (kg/GV)
193	21	31,4	494
197	25,5	44,5	609

Tabla 4-4 Ensayos con lodos a gran concentración de Cu a 50 °C

4.1.3. Concentración de ácido ascórbico

Se ha observado en los ensayos que la adición de entre 0,6 y el 2% de ácido ascórbico reduce significativamente la corrosión. La figura 4-7 muestra las curvas de polarización catódica sobre los aceros al carbono con y sin ácido ascórbico.

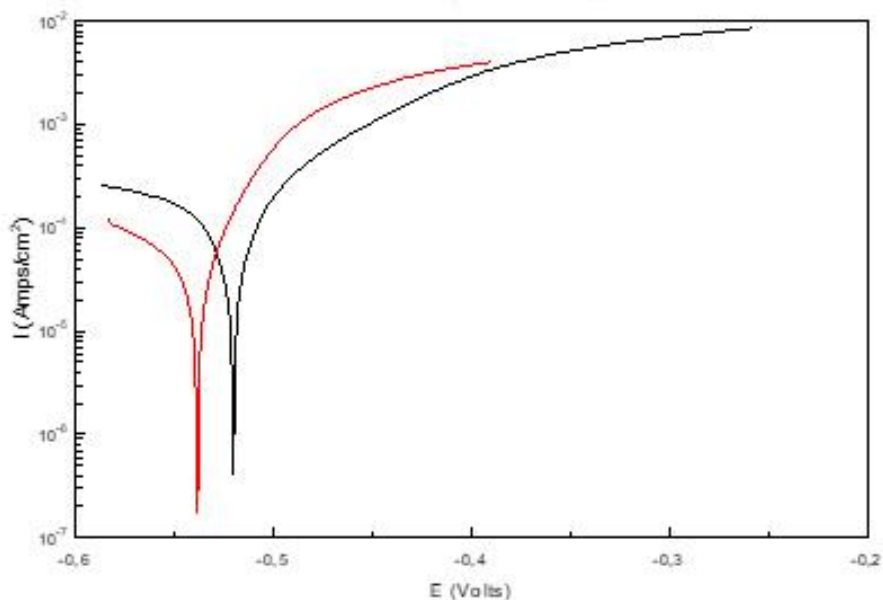


Figura 4-7 Curvas de polarización catódica con ácido ascórbico (curva roja) y sin ácido ascórbico (curva negra). (Curva realizada en el laboratorio de LEPMI).

Se observa que la acción reductora del ácido ascórbico permite disminuir la corriente de corrosión del acero al carbono limitando la parte de corrosión debida a los iones Fe^{3+} .

El efecto beneficioso de la adición del ácido ascórbico ha sido evidenciado por las medidas de resistencia de polarización (Tabla 4-5), que muestran que la presencia de ácido ascórbico permite disminuir la corrosión de los aceros al carbono.

Concentración de ácido ascórbico (%)	Rp Acero ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	Rp Inconel ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)
0	48	97000
2	9622	58000
4	1188	1.10^5
6	1470	$1,5.10^5$

Tabla 4-5 Evolución de la resistencia de polarización del acero 18MND5 y del inconel 600.

Para analizar el resultado de la influencia del ácido ascórbico, utilizamos de nuevo la figura 4-5 y la renumeramos 4-8 para no perder la trazabilidad. La figura 4-8 muestra que la eficacia mejora cuando se utiliza entre el 0 y el 3 % de ácido ascórbico. Más allá de esa concentración el efecto se invierte y la eficacia disminuye. La eficacia óptima está en un 3% de ácido ascórbico y entre el 3 y 4 % de ácido cítrico. Entre el 2 y el 3 % de ácido cítrico la eficacia permanece estable cuando se utiliza ácido ascórbico entre el 0,6 y el 3 % y disminuye cuando se llega al 6 % de ácido ascórbico.

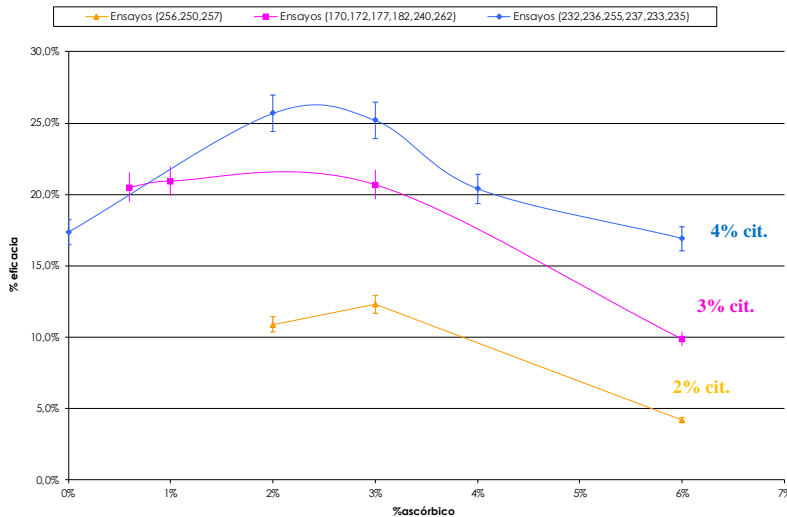


Figura 4-8 Influencia de la concentración de ácido ascórbico sobre la eficacia.

En presencia de cobre hasta una concentración del 3%, la adición del ácido ascórbico reduce la corrosión libre y galvánica.

Entre 4 y 6 % de Cu ésta aumenta ligeramente (figura 4-9). Se observa que para un 2 % de ácido cítrico y un 2 a 6% de ácido ascórbico la corrosión de los probetas libres y acopladas permanece constante.

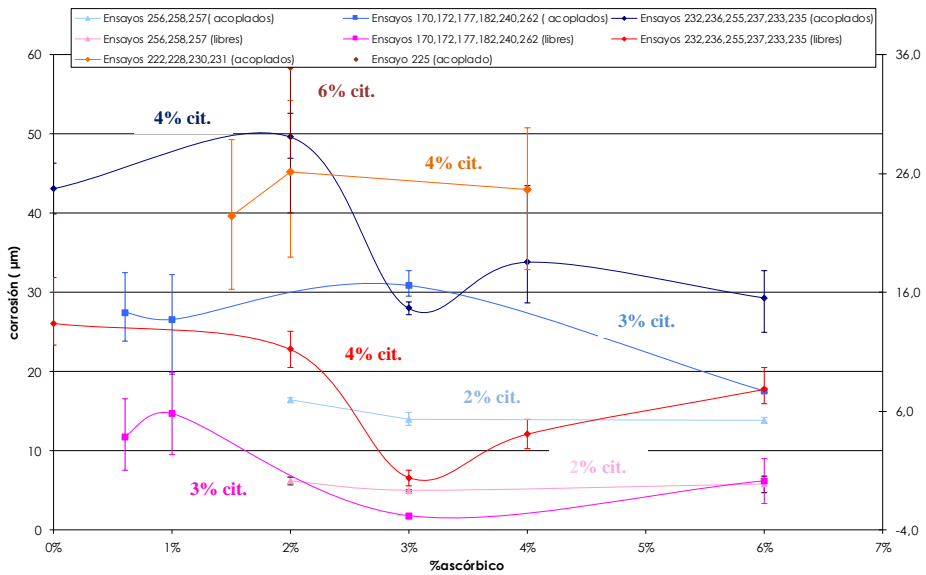


Figura 4-9 Influencia de la concentración de ácido ascórbico sobre la corrosión galvánica.

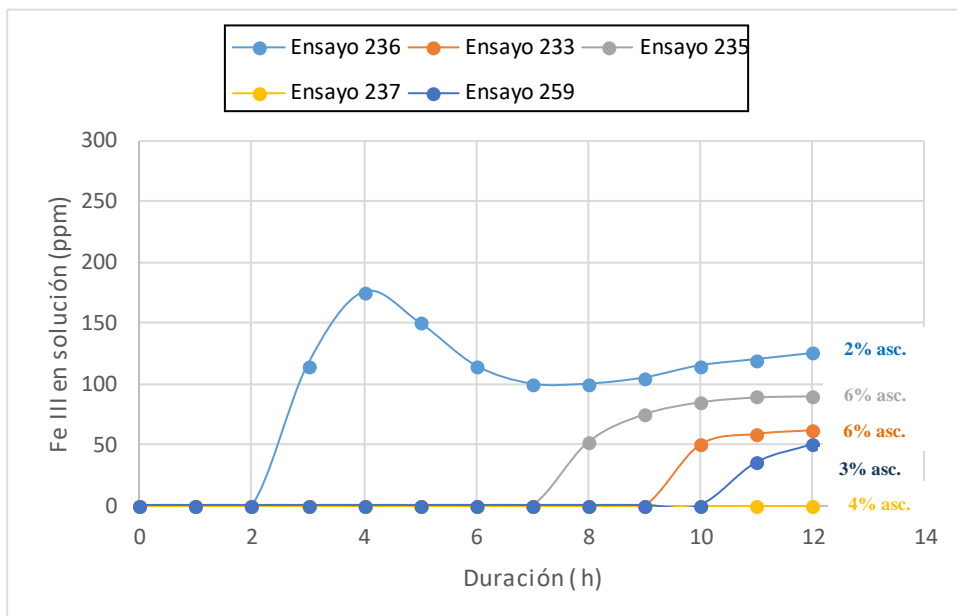


Figura 4-10 Influencia de la concentración de ácido ascórbico sobre la concentración de Fe (III) en solución

En la figura 4-10, hasta el 4 % de cítrico, la adición de ácido ascórbico retarda la aparición de iones Fe^{3+} en solución. A partir de ahí se observa el efecto inverso, lo que podría explicar un ligero aumento de la corrosión. Este efecto se constata también en lodos que tienen una carga menor de cobre (ver figura 4-11). Todos los ensayos se han realizado con ácido cítrico al 4%.

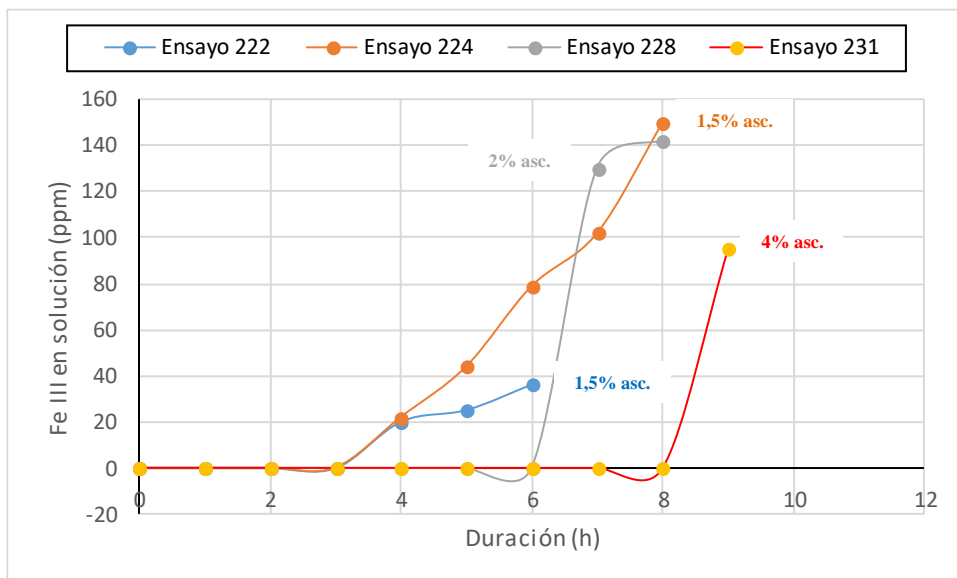


Figura 4-11 Influencia de la concentración de ácido ascórbico sobre la aparición de Fe III en solución.

El rango óptimo desde el punto de vista de la corrosión se sitúa entre el 3 y el 4 % de ácido ascórbico para una concentración de ácido cítrico entre el 3 y el 4 %. Para concentraciones de ácido cítrico inferiores, sería bueno disminuir el ácido ascórbico (2-3 %) para mejorar la eficacia y minimizar los reactivos utilizados debido a razones medioambientales (efluentes menos cargados en materia orgánica).

De modo que para una concentración de ácido cítrico entre 3 y 4 % y una de ácido ascórbico entre 0 y 3 %, a medida que esta aumenta la eficacia aumenta y la corrosión disminuye. Igualmente, para una concentración de ácido cítrico comprendida entre 2 y 3 % y entre 0,6 y 3 % de ácido ascórbico, a medida que aumenta esta, la corrosión disminuye y la eficacia aumenta.

Inversamente, entre el 3 y el 6 % de ácido cítrico a medida que la concentración de ácido ascórbico aumenta, la eficacia disminuye y no se observa ninguna influencia sobre la corrosión galvánica.

Es la combinación de ambos ácidos la que es realmente eficaz y depende de las concentraciones de cada uno de ellos como se ha indicado anteriormente. No cabe duda de que la formación de complejos del ácido cítrico está muy relacionada con la eficacia y el ácido ascórbico está más

indicado para la reducción de la corrosión, aunque sabiendo que también puede coadyuvar a la eficacia.

4.1.4. Concentración de inhibidor

En los resultados de los ensayos de solubilidad del inhibidor no se ha observado ninguna precipitación ni formación de cristales por lo que contrariamente a las indicaciones del suministrador del inhibidor de corrosión no hay precipitación con pH superior a 5 para las condiciones de los ensayos descrito en el punto 3.2.1.4.

En el rango de pH de 2 a 9,5 el comportamiento del inhibidor de corrosión es estable y por tanto no hay riesgo de formación de cristales o precipitación del inhibidor de corrosión sobre esos rangos de pH, que son los de trabajo de la fase ácida del procedimiento estudiado.

Cuando se enfrían las soluciones de los ensayos de los párrafos anteriores hasta temperatura ambiente (20-25°C) se observa la aparición de cristales brillantes. Los resultados se muestran en la tabla 4-6.

Temperatura (°C)	Concentración de inhibidor (%)				
	< 0,7	0,7	0,8	0,9	1
25	No hay cristales	No hay cristales	<i>Cristales en la solución</i>	<i>Cristales en la solución</i>	<i>Cristales en la solución</i>
30	No hay cristales	No hay cristales	No hay cristales	<i>Cristales en la solución</i>	<i>Cristales en la solución</i>
35	No hay cristales	No hay cristales	No hay cristales	No hay cristales	<i>Cristales en la solución</i>

Tabla 4-6 Influencia de la temperatura en el inhibidor de corrosión

De la tabla se desprende que la aparición de cristales está condicionada por la concentración de inhibidor (límite solubilidad del inhibidor) y la temperatura. A 25°C la formación de cristales comienza a partir de la adición de 0,8% de inhibidor mientras que a 30°C aparecen a partir de 0,9 % de inhibidor y a 35°C a partir de 1 % de inhibidor.

Así pues, el límite de solubilidad del inhibidor aumenta en función de la temperatura. La formación de esos cristales no afecta a la eficacia del inhibidor ya que el conjunto de ensayos que se han realizado ha probado la eficacia del inhibidor entre 0,2 y 1 % (entre 25 y 65°C). Además, se

han realizado ensayos de redisolución de esos cristales aumentando la temperatura y el resultado es que se produce una redisolución total de los cristales a partir de 45°C.

Por tanto, como conclusión podemos establecer que los límites del inhibidor con el procedimiento son los siguientes:

- Solubilidad en la fase ácida sin depósitos y sin probeta:
 - o 0,8% a 25°C
 - o 0,9% a 30°C
 - o 1% a 35°C
- Redisolución de los cristales a partir de 45°C

Es importante señalar que, conforme al modo de acción del inhibidor, formación de una monocapa sobre los materiales, una parte del mismo se adsorbe ya sea sobre la probeta ya sea sobre los depósitos.

Con el fin de evitar ese fenómeno de formación de cristales durante la aplicación industrial, se adaptará el modo de inyección del inhibidor en términos de concentración máxima de inhibidor y de temperatura en el circuito de recirculación.

Por otra parte, el resultado obtenido del ensayo MO-6, muestra que el inhibidor es eficaz a velocidades superiores a 1m/s, en particular en este ensayo se ve que a velocidad de 2,3 m/s la corrosión máxima es de solo 6,9 μm .

Los ensayos realizados sin inhibidor han mostrado que se producía un aumento de la corrosión de los probetas libres de 10 μm a 30 μm en comparación con los que se hacían en presencia de inhibidor en concentraciones de 0,1 a 0,2 % y a 65 °C.

La figura 4-12 muestra los resultados de los ensayos realizados con concentraciones de inhibidor entre 0,2% y 1 %. Lo ensayos han sido realizados con concentraciones del 4% de ácido cítrico y 0,6% de ácido ascórbico a 40°C.

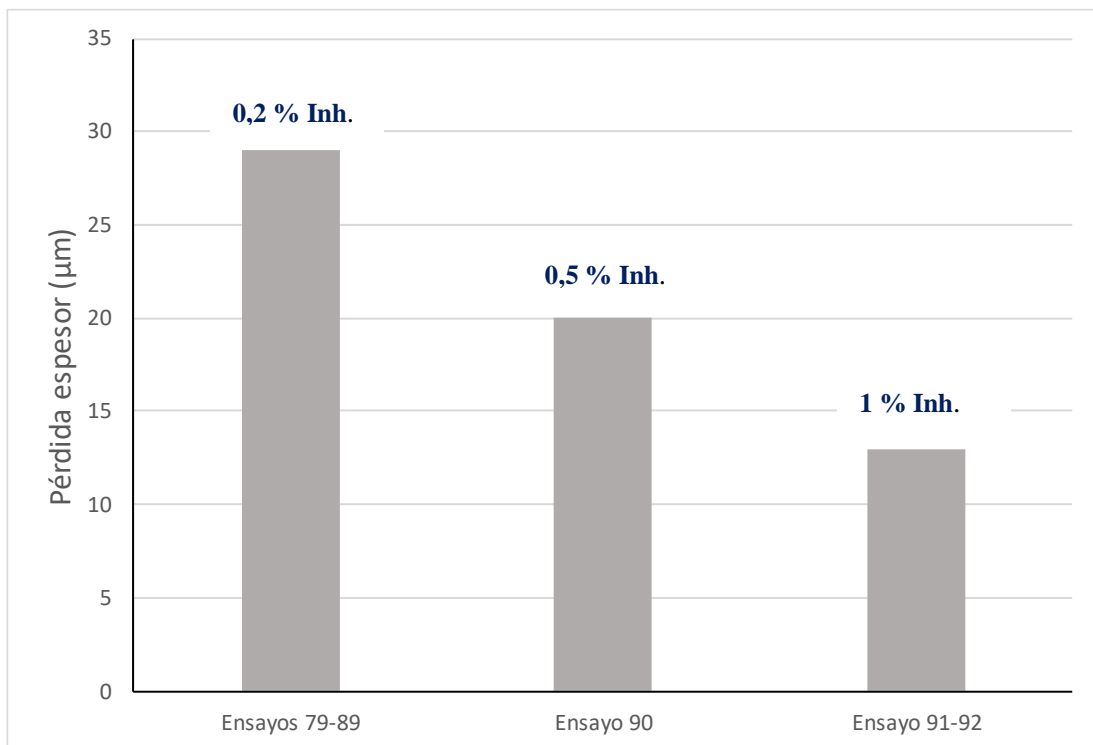


Figura 4-12 Influencia de la concentración de inhibidor a 40°C

A medida que la concentración de inhibidor aumenta la corrosión de las probetas libres disminuye. De manera que pasa de 28 µm (ensayos 79-89) a 14 µm (ensayos 91-92 con 1% inhibidor).

La figura 4-13 muestra los ensayos realizados en maqueta de inocuidad. La corrosión galvánica parece estable en el rango de 0,5% a 1 % de inhibidor. Sin embargo, se nota una ligera influencia sobre la corrosión galvánica con una concentración de inhibidor en el rango de 0,8 a 1 %.

Las curvas de corriente de acoplamiento en función de la cantidad de inhibidor corroboran dichos resultados (ver figura 4-14). La presencia del inhibidor disminuye significativamente la corriente de acoplamiento. Sin embargo, en el rango de inhibidor de 0,5 a 1 % existen pocas diferencias.

Los resultados del ensayo 271 muestran que la concentración del inhibidor permanece estable en el rango de 0,2 a 0,3 % durante toda la fase ácida y hasta 12 h.

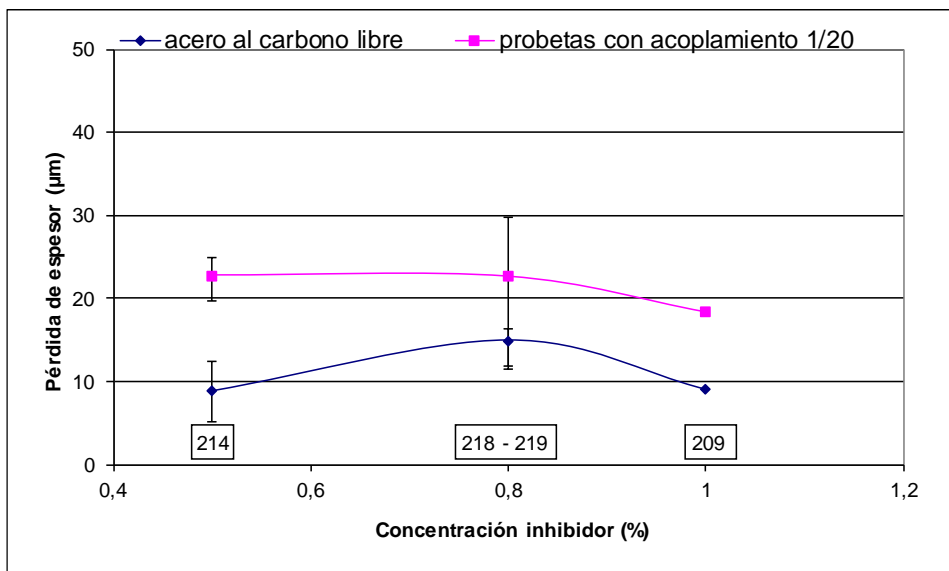


Figura 4-13 Evolución de la corrosión en función de la concentración de inhibidor

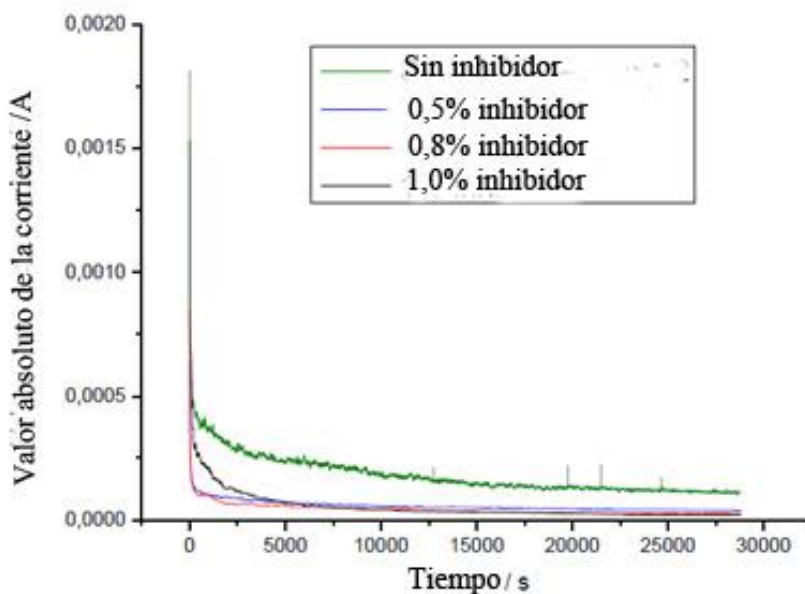


Figura 4-14 Comparación de la influencia de la concentración de inhibidor sobre la medida de corriente de acoplamiento galvánico entre el acero 18MND5 y el iniconel 600 en presencia de 2000 ppm de Fe. Fuente: Adaptado de Estudio LEPMI

4.1.5. pH

Los resultados de los ensayos para ver la influencia del pH se muestran en la figura 4-15.

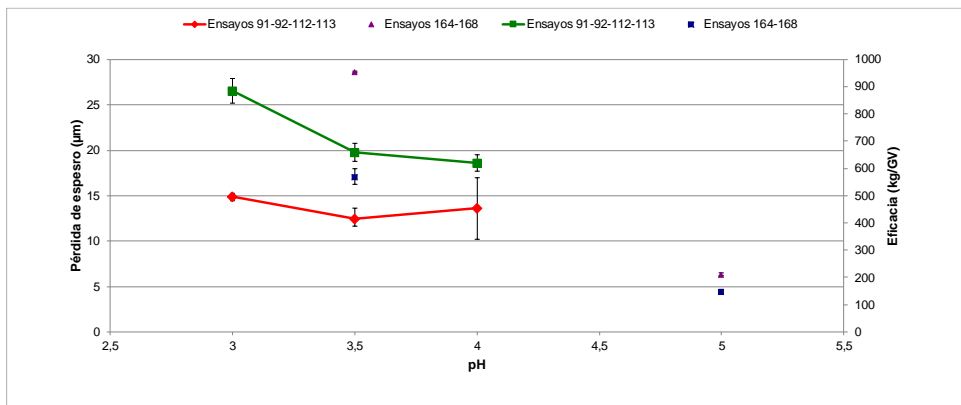


Figura 4-15 Evolución de la pérdida de espesor y de la eficacia en función del pH entre 3 y 5.

Mientras el pH aumenta de 3 a 4 la corrosión libre permanece estable (12-15 µm, cf. curva roja de la figura 4-15) mientras que la eficacia parece disminuir entre pH 3 y 3,5 (estabilización hasta pH 4). Se observa también una disminución neta de la corrosión galvánica entre pH 3,5 y 5 (ensayos n° 164 y 168).

Estas observaciones corroboran lo que se enunció en 2.2.2.1, la forma predominante del ácido cítrico entre pH 3 y 4 es AH_2^- (reactivo principal de la disolución de la magnetita). Más allá de pH 4 la proporción de AH_2^- disminuye en beneficio de la forma AH^{2-} cuyo poder disolvente y complejante es menor. Este efecto produce una importante disminución de la disolución de la magnetita y por consiguiente de la corrosión.

4.1.6. Gas de burbujeo

Los resultados de estos ensayos se presentan en la figura 4-16 y en la tabla 4-7. Para todos los tipos de materiales se produce un aumento de la corrosión entre el burbujeo con nitrógeno y con aire de 3 y 6 µm. El oxígeno del aire provoca una corrosión adicional de los probetas.

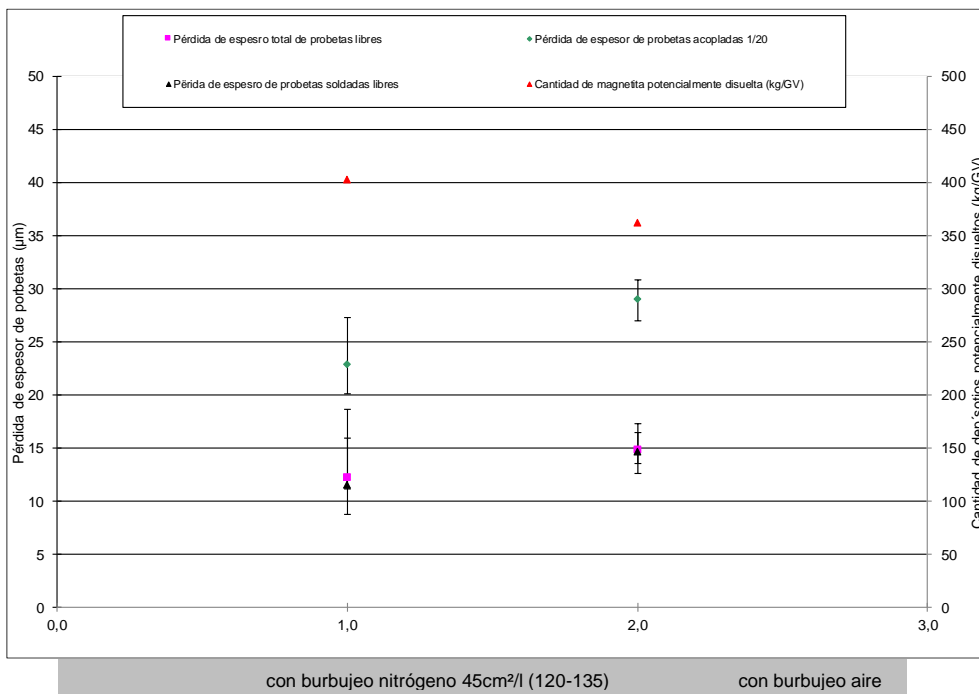


Figura 4-16 Influencia del tipo de gas de burbujeo

	Burbujeo con nitrógeno (ensayos 120-135)	Burbujeo con aire (ensayo126)
Pérdida de espesor probeta libre	12 µm	+3µm
Pérdida de espesor probetas acopladas 1/20	23 µm	+6µm
Pérdida de espesor probetas soldadas libres	12 µm	+3µm
Cantidad de magnetita disuelta por GV (kg/GV)	403	-40

Tabla 4-7 Influencia del tipo de gas de burbujeo

A partir de estas observaciones se ha utilizado un burbujeo con nitrógeno en todos los ensayos realizados en maqueta. El caudal de burbujeo se ha determinado empíricamente, entre 0,1 y 0,2 l/min, con el fin de crear un atmósfera inerte durante los ensayos en maqueta de inocuidad.

La figura 4-17 muestra los resultados obtenidos en cuanto a corrosión y eficacia de los ensayos realizados para estudiar el efecto mecánico del burbujeo con nitrógeno con y sin recirculación.

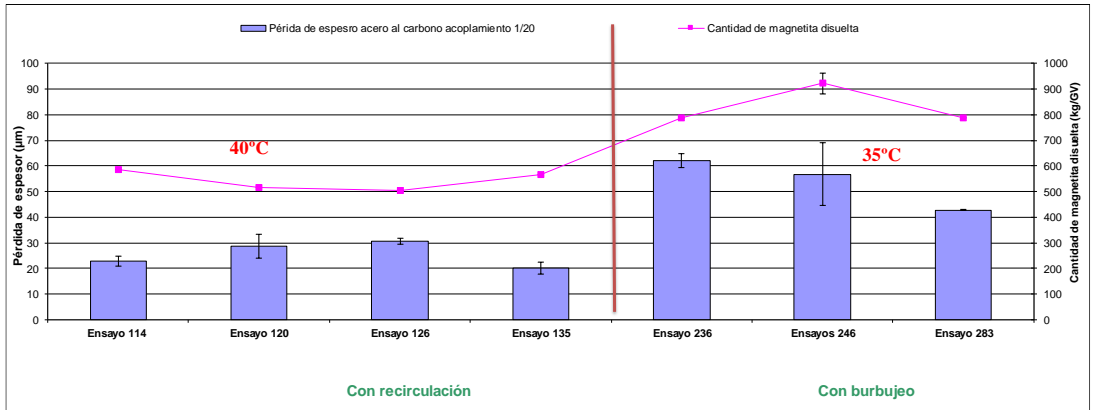


Figura 4-17 Efecto del burbujeo y de la recirculación sobre la corrosión y la eficacia.

En los ensayos realizados a 40°C (recirculación+burbujeo) el burbujeo en presencia de recirculación tiene poco efecto sobre la corrosión y la eficacia. Independientemente de que haya o no burbujeo, la corrosión de las probetas acopladas 1/20 de acero al carbono está comprendida entre 20 y 30 µm y la eficacia entre 500 y 600 kg/GV.

Los resultados de los ensayos realizados a 35°C (ensayos 236-246-255), en presencia de burbujeo sin recirculación presentan una diferencia en la corrosión de 10 µm y una diferencia en la eficacia de cerca de 100 kg/GV con o sin recirculación.

Por el contrario, los resultados obtenidos en ausencia de burbujeo y recirculación ponen en evidencia que la corrosión disminuye de forma significativa. Además, se observa una ligera disminución de la eficacia. Por tanto, parece que el burbujeo y la recirculación ayudan al procedimiento de disolución ácida.

4.1.7. Duración

Resultados de los ensayos en vaso de precipitados (n°s 91-96-105-106-107-108-109)

Como muestra la figura 4-18 en estos ensayos preliminares se observó un aumento de la corrosión libre y de la eficacia hasta 12 h. A partir de las 12 h la eficacia se mantenía constante mientras que la corrosión continuaba aumentando.

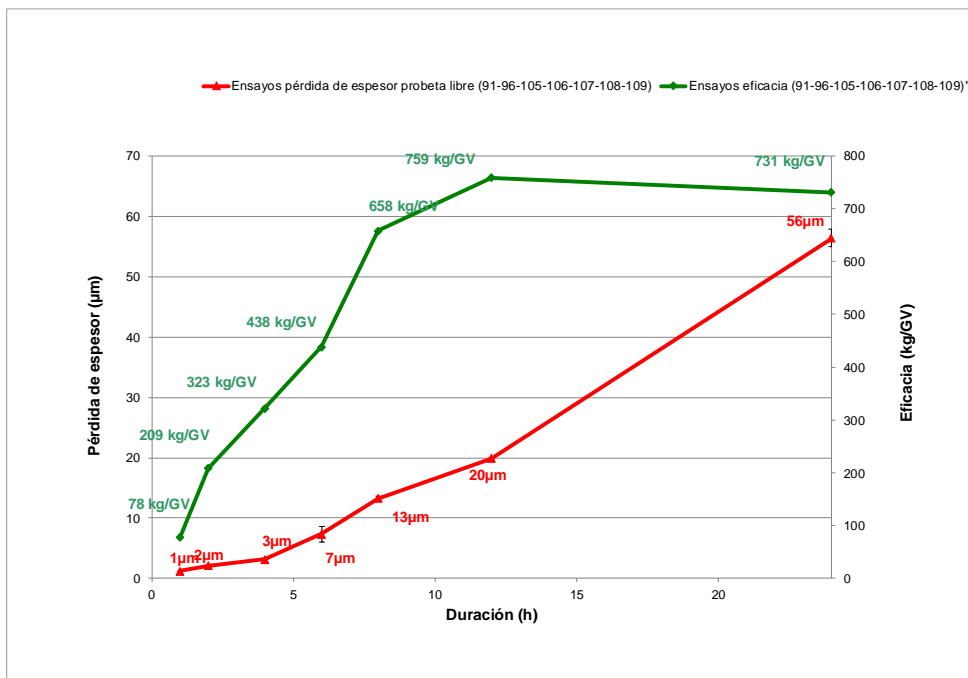


Figura 4-18 Evolución de la pérdida de espesor y de la eficacia en función de la duración.

Resultado de ensayo en maqueta (231)

Se trazaron las curvas de concentración de hierro procedente de la disolución de la magnetita y de la corrosión. Un ejemplo de estas curvas es la figura 4-19, donde se refleja el ensayo 231.

Se observa que entre 8 y 12 h la concentración de Fe debida a la disolución de la magnetita aumenta de manera significativa, y a partir de las 12 h se produce una ralentización de la disolución de la magnetita. En cuanto a la corrosión vemos que aumenta casi de forma lineal a lo largo de todo el ensayo

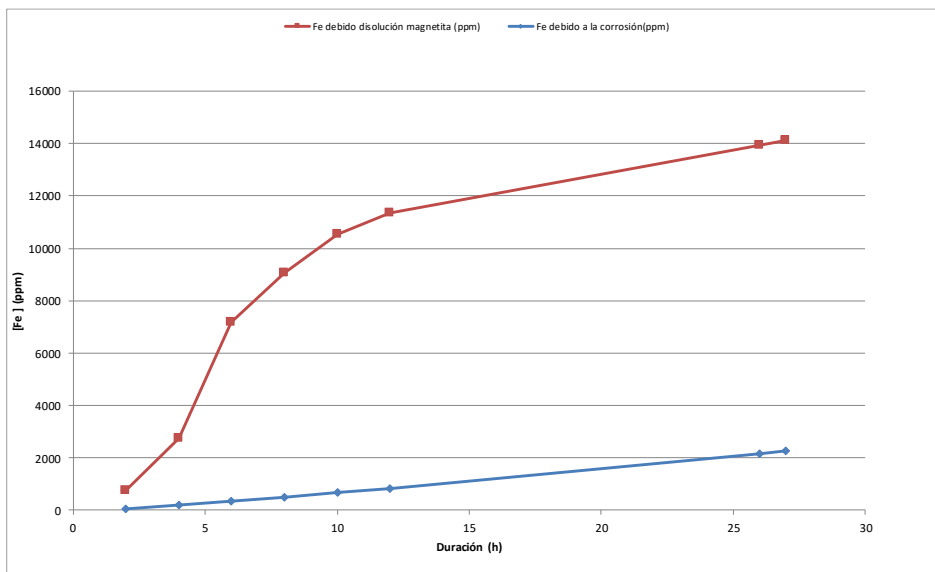


Figura 4-19 Evolución de la concentración de Fe procedente de la disolución de la magnetita y de la concentración de Fe debida a la corrosión.

Resultados de ensayos en vaso de precipitados (242-244-249)

Los resultados de estos ensayos se presentan en la Tabla 4-8

Nº Ensayo	t (h)	Corrosión media en μm	% corrosión probeta intermedia/corrosión probeta al final del ensayo	% hora extracción/duración ensayo
244	13	35,3	35%	43%
	30	100,5		
249	14	36,8	44%	45%
	31	84,3		
242	15	60,2	61%	50%
	30	98,4		

Tabla 4-8 Resultados de la influencia de la duración de la fase ácida sobre la corrosión de los probetas acoplados 1/20

Si observamos los resultados en las probetas extraídas en la mitad del proceso vemos que la proporción de corrosión aumenta claramente con la concentración de Cu. Se observa que, sin variar la concentración de los reactivos, a medida que aumenta la concentración de Cu en los depósitos, aumenta la corrosión media de las probetas, aunque al final del proceso la corrosión es similar.

Resultados de los ensayos variando la concentración de reactivos y la composición de lodos (230, 231, 232, 233, 236 y 237).

A continuación, se presentan los resultados de la evolución temporal de la concentración de hierro total procedente de la corrosión (figura 4-20) de la procedente de la disolución de la magnetita (figura 4-21).

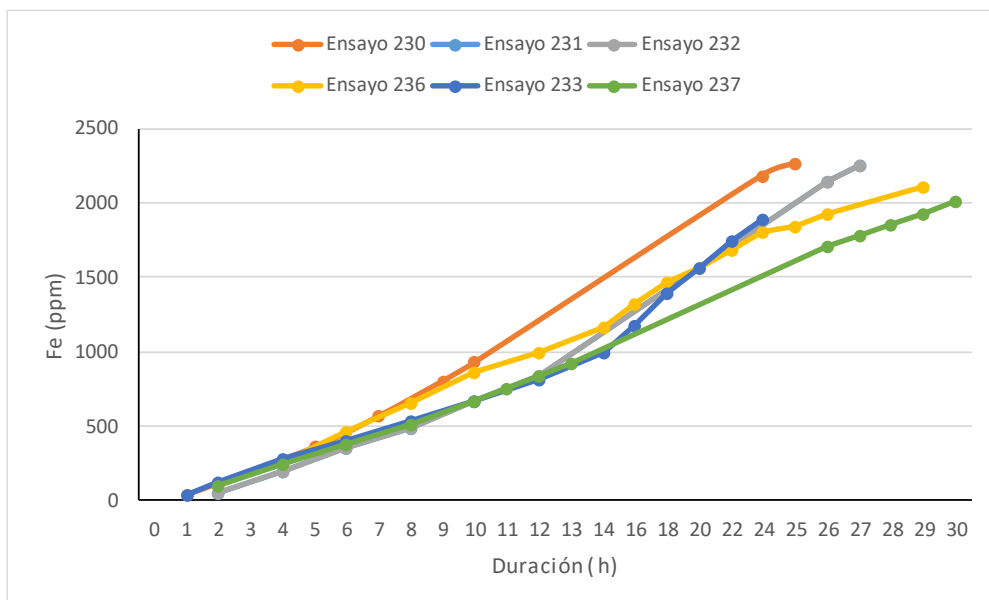


Figura 4-20 Evolución de [Fe total] procedente de la corrosión

Se comprueba que la corrosión y la eficacia aumenta de forma conjunta hasta las 12 h de tratamiento aproximadamente. A partir de ese momento la disolución de la magnetita se ralentiza y la corrosión aumenta de forma cuasi-lineal independientemente de la composición y cantidad de lodos.

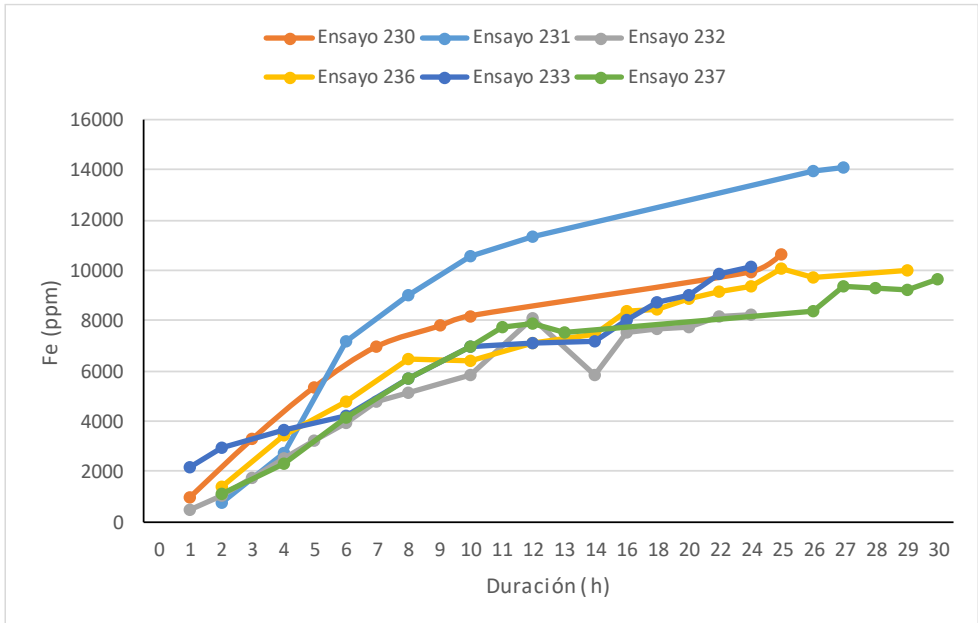


Figura 4-21 Evolución de [Fe total] procedente de la disolución de la magnetita

4.1.8. Velocidad de recirculación

Resultados ensayos en maqueta de circuito de tubos (MO-1/MO-3/MO4/MO-5)

Los resultados se presentan en la figura 4-22.

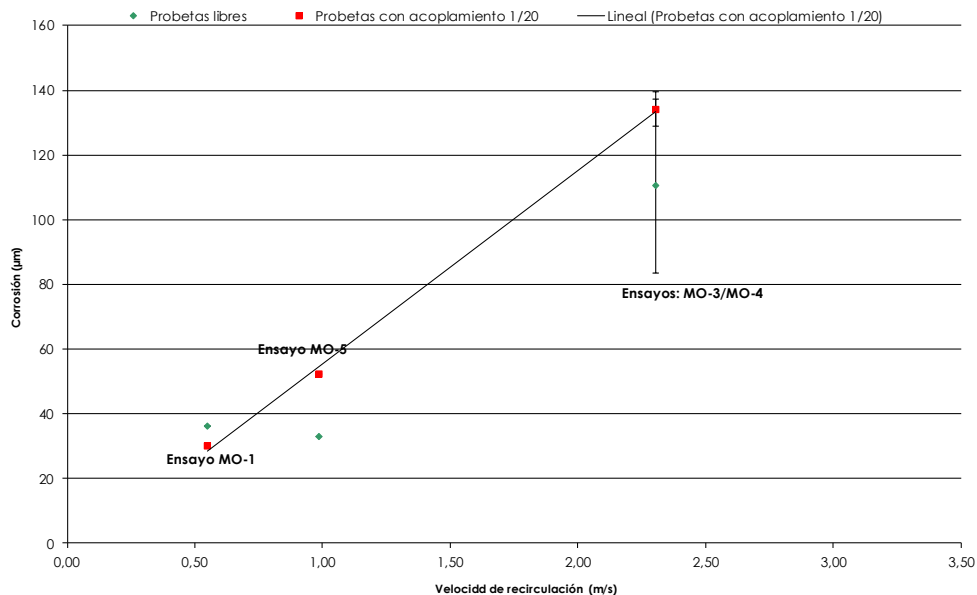


Figura 4-22 Influencia de la velocidad de recirculación

Se observa un aumento proporcional de la corrosión en función de la velocidad de recirculación.

Resultados ensayos en maqueta con tubos y probetas 18MND5

La figura 4-23 muestra los resultados de los ensayos con 18MND5. Se observa que los ensayos realizados hasta 12 horas de duración (247, 253, 269) presentan un aumento de la corrosión en función de la velocidad de recirculación para velocidades entre 0,8 y 1,1 m/s, lo que corrobora los ensayos de la serie MO.

Es conveniente destacar que la corrosión del tubo de tipo 18MND5 libre es superior a la de las probetas libres. Dicho aumento se debe probablemente a una mejor accesibilidad de las superficies metálicas y por tanto a una mejor representatividad de la velocidad cuando se ensaya con tubos que cuando se utilizan probetas. En cuanto a los ensayos realizados en condiciones más restrictivas (313, 315, 316, 317) sus resultados no fueron los que se esperaban. De hecho, la corrosión observada para 0,8 m/s (ensayo 313) es superior a la observada a 1,1 m/s (ensayos 316 y 317). Esta disminución de la corrosión (15 µm,) podría explicarse parcialmente por el aumento de la ratio acero al

carbono/volumen de la solución. Se pasa de 12 cm²/l en el ensayo 313 a 30 cm²/l para los ensayos 316/317.

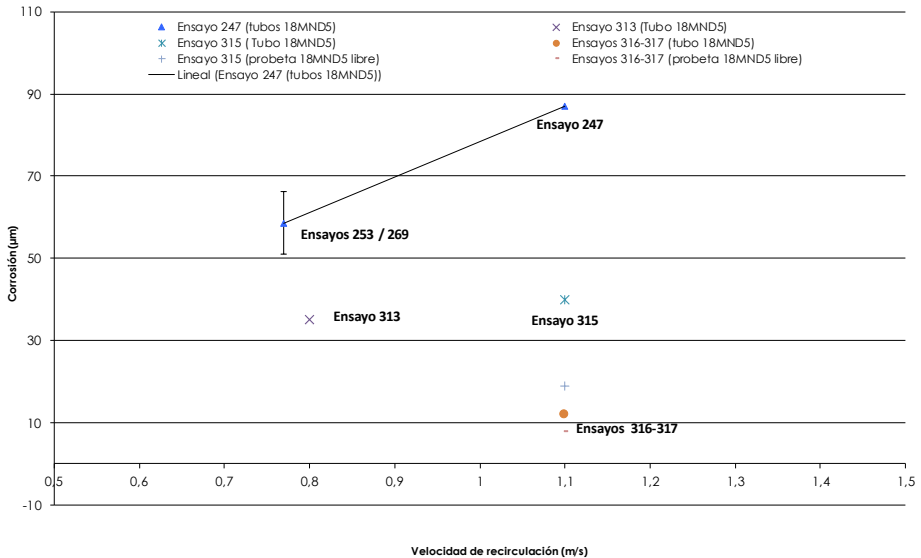


Figura 4-23 Influencia de la velocidad de recirculación con probetas y tubos de tipo 18MNDS5

Otra explicación puede ser su relación con la presencia (316/317) o la ausencia (313) de recubrimiento de cobre. Sabemos que el cobre se disuelve durante la fase ácida y se redeposita en forma de cobre metal generando corrosión. Sin embargo, una vez que la capa se forma y si ésta es homogénea, puede jugar el papel de “*revestimiento anti-erosión-corrosión*”, protegiendo de esta manera los materiales de la corrosión.

Este efecto de cobreado se ha observado también en los ensayos en maqueta de inocuidad VmaxA y VmaxB. La corrosión máxima obtenida fue casi idéntica en ambos, 56 µm y 55 µm. La capa de cobre observada en la superficie de las probetas ha servido como capa protectora anticorrosión.

También se ha observado el cobreado durante los ensayos en modo nominal, **NomA (Ensayo QP1)** y **NomB (Ensayo 287)**, realizados en maqueta de inocuidad. Se ha observado también que con una cantidad más importante de Cu (NomB – 1,4 g/l Cu), la corrosión máxima obtenida es inferior a la del ensayo con una cantidad menor de cobre (NomA – 0,8 g/l Cu): 20 µm contra 49 µm. Esto podría explicarse

también por la acción de la capa homogénea de cobre formado en el proceso de cobreado.

Más adelante se ve que cuando la cantidad de cobre aumenta, la corrosión también lo hace. Sin embargo, en determinadas condiciones, a partir de unas condiciones de velocidad y de una cierta cantidad de cobre, el depósito de cobre se favorece y la capa de cobre resultante protegería las superficies metálicas más rápidamente.

Esto se comprueba en los ensayos MO-5, MO-3 y MO-4. Las probetas libres 18MND5 de los ensayos MO-5 y MO-4 realizados a 1,1 m/s y 2,3 m/s respectivamente y para los cuales se ha observado un proceso de cobreado, presentan una corrosión más débil que las mismas probetas del ensayo MO-3 donde hay ausencia de cobreado.

Sin embargo, parece que el fenómeno de cobreado es multivariable o poco determinado. En los ensayos realizados en maqueta de inocuidad se ha observado que el fenómeno de cobreado aparece solamente en el caso donde se utiliza 4% de ácido cítrico para cualquier concentración de ascórbico y cuando se utiliza la combinación de 3% de ácido cítrico / 3% de ácido ascórbico.

En los ensayos MO-3 y MO-4 en condiciones idénticas excepto por una pequeña diferencia de temperatura de 5 grados centígrados, el cobreado aparece en el ensayo MO-4 y no aparece en el ensayo MO-3.

Con el fin de estimar la corrosión a que se hubieron visto sometidos el tubo 18MND5 y las probetas libres en los ensayos 316-317 en ausencia de cobreado (simulación de un ensayo 50g/l y <0,5% de Cu), se calcula la relación de la corrosión libre entre el ensayo MO-3 (ausencia de cobreado) y el del ensayo MO-4 (presencia de cobreado). Esta relación es de 137 μm /62 μm , o sea 2.

Si aplicamos este factor de penalización a los ensayos 316-317 con la hipótesis de que la evolución de la corrosión es proporcional a la velocidad se estima que la corrosión libre máxima del tubo en ausencia de cobreado es de 20-24 μm , de 16 μm para las probetas libres y una corrosión galvánica máxima de 60 μm .

El ensayo 315 muestra que tanto la corrosión libre (40 μm) como la galvánica a 1,1 m/s es muy inferior al criterio límite de 100 μm .

Comparación de ensayos en maqueta de inocuidad y circuito de tubos

Por otra parte, la comparación entre ensayos en maqueta de inocuidad ($v=0,01$ m/s) y los ensayos en circuito de tubos ($v=1,1$ m/s) muestra una diferencia en la corrosión libre de 1 a 3 veces superior según las condiciones (ensayo 315 vs ensayos 291-256 y ensayos 316-317 vs ensayo 286-QP2). Las tablas 4-9 y 4-10 muestran los resultados de corrosión de estos ensayos.

Objeto de ensayo	Circuito de tubos ($v=1,1$ m/s)	Maqueta de inocuidad ($v=0,01$ m/s)	
	316-317	286	EnsayoQP2
tubo 18MND5 (μm)	10/12	--	--
Probeta 18MND5(μm)	6,7/8,7/5,7/8	17,4/15,	24,3/13,5

Tabla 4-9 Comparación ensayos circuito de tubos y ensayos de maqueta de inocuidad (VmaxB)

Objeto de ensayo	Circuito de tubos ($v=1,1$ m/s)	Maqueta de inocuidad ($v=0,01$ m/s)		
	315	291	256	
tubo 18MND5 (μm)	40	--	--	--
Probeta 18MND5(μm)	18,9/18,9	23,8/12,6	8,6/10	11

Tabla 4-10 Comparación ensayos de circuitos de tubos y ensayos de maqueta de inocuidad (Equivalente EffminB)

En las condiciones más restrictivas de corrosión el factor de corrosión de pasar de una velocidad de 0,01 a 1,1 m/s varía entre 1 y 1,5:

- Ensayo VmaxB (286-QP2): corrosión máxima =24,5 μm
- Ensayos 316/317: corrosión máxima =12 μm .

En las condiciones del ensayo Effmin B, la corrosión es 3 veces superior:

- Ensayos 291 y 256: corrosión media =16 μm .
- Ensayo 315: 40 μm .

Dados los resultados anteriores se puede estimar que la parte de erosión/corrosión para los ensayos de larga duración (Effmin, mayor de 14 h) es mayor que la parte de erosión/corrosión para los ensayos de duración inferior (tipo de ensayo Nom o Vmax donde el criterio de fin de fase es el criterio químico).

Por tanto, parece que la duración del proceso es el factor más influyente sobre la erosión/corrosión.

Como conclusión, se puede decir que en las condiciones más restrictivas en términos de corrosión/erosión (condiciones Vmax B), duración 14 h y velocidad 1,1 m/s la corrosión no supera las 40 μm (ensayo 315) ni la corrosión galvánica las 60 μm (extrapolación realizada a partir de los valores de las probetas acopladas en los ensayos (316-317). En ambos casos los valores son bastante inferiores al valor objetivo de 100 μm .

Los caudales de recirculación aplicados en la maqueta de inocuidad corresponden a velocidades lineales inferiores a 0,01 m/s.

Comparación con ensayos sin recirculación (Modo estático con burbujeo)

En la figura 4-24 se comparan los ensayos 246 y 255 en modo estático con el 236 en modo dinámico.

Se observa que la ausencia de recirculación en la maqueta no tiene ninguna influencia sobre la eficacia ni sobre la inocuidad: 68,8 μm con recirculación (236) y 62,3 μm sin recirculación (246). Este último ensayo tiene más de 10000 ppm a las 24 h de tratamiento (no se ve en la figura 4-24 porque lo tapa la leyenda).

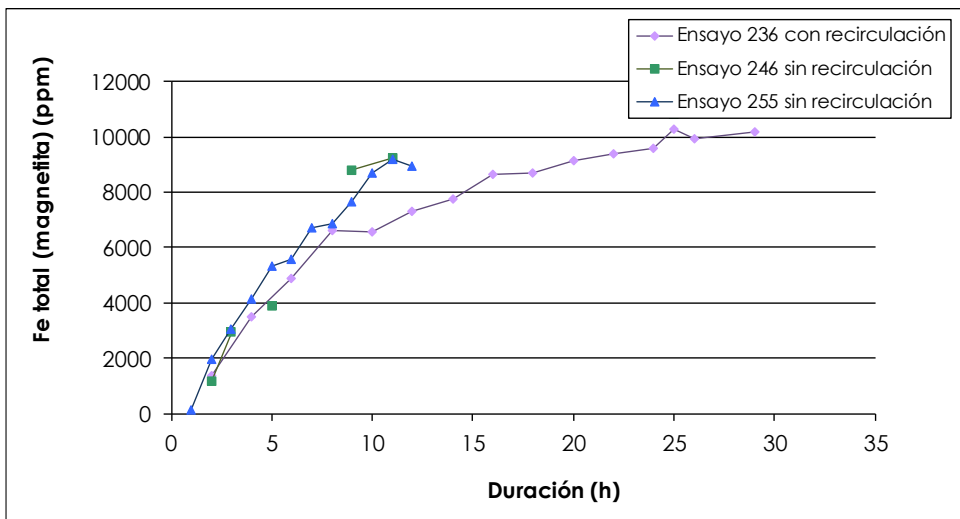


Figura 4-24 Influencia de la recirculación en maqueta de inocuidad

4.1.9. Cantidad de depósitos

Los ensayos preliminares realizados con ácido fórmico e inhibidor de corrosión al 0,2 %, mostraron que la corrosión y la eficacia aumentan en función del crecimiento de la cantidad de depósitos.

Resultados de ensayos en ausencia de depósitos (Ensayos 129-130-131)

Cuando hay ausencia de depósitos, la corrosión es muy débil: corrosión libre $< 3 \mu\text{m}$.

Resultados de ensayos con lodos procedentes del *sludge lancing*.

En los ensayos posteriores se ha observado la misma tendencia. Independientemente de la cantidad de cobre a medida que la cantidad de lodo aumenta la eficacia de la fase ácida aumenta, como se puede ver en la figura 4-25.

También se obtiene de estos ensayos la conclusión de la ausencia de impacto sobre la inocuidad del procedimiento con cargas de depósitos inferiores a 6 g/l.

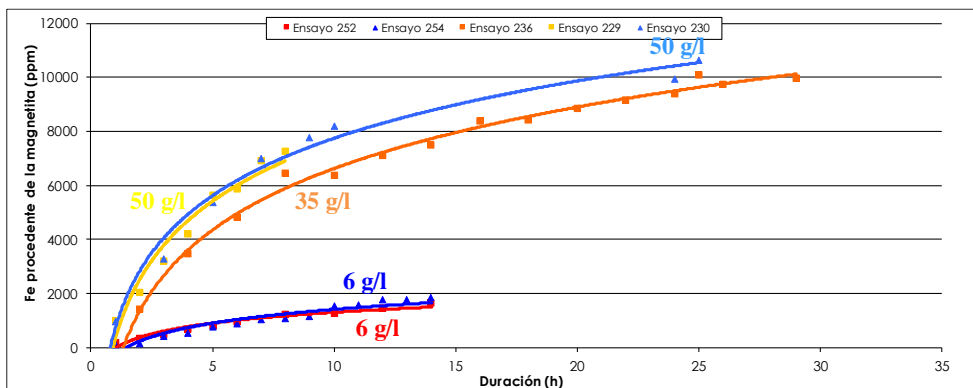


Figura 4-25 influencia de la cantidad de lodos sobre la eficacia (ensayos en maqueta)

De igual forma cuanto más aumenta la cantidad de depósitos más aumenta la corrosión (figura 4-26). Los productos de la disolución de la magnetita pueden corroer los aceros al carbono como se ha visto anteriormente.

El aumento de su concentración se traduce de este modo en un aumento de la corrosión.

Se han observado las mismas tendencias cuando la concentración de Cu no varía sobre distintas concentraciones de lodos (figura 4-27).

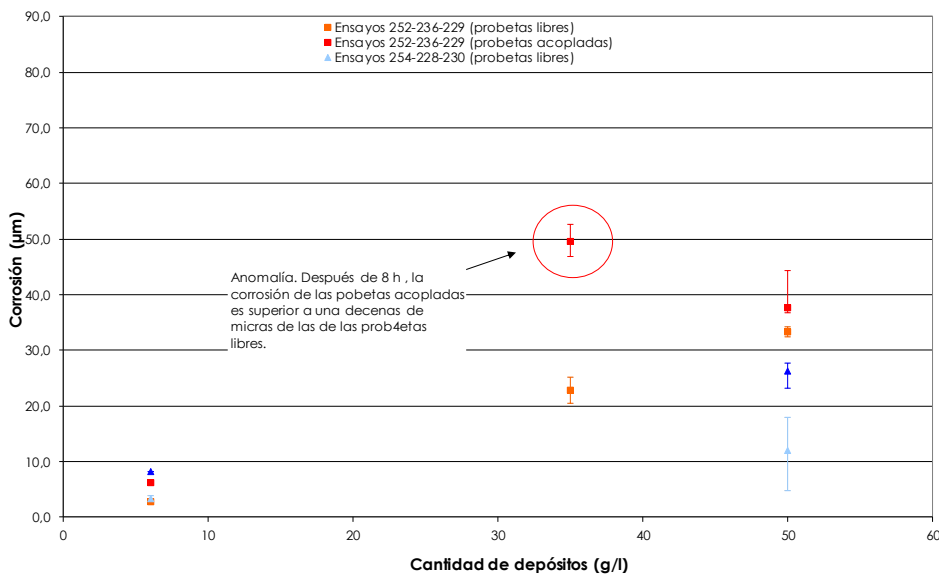


Figura 4-26 Influencia de la cantidad de depósitos sobre la corrosión (maqueta inocuidad)

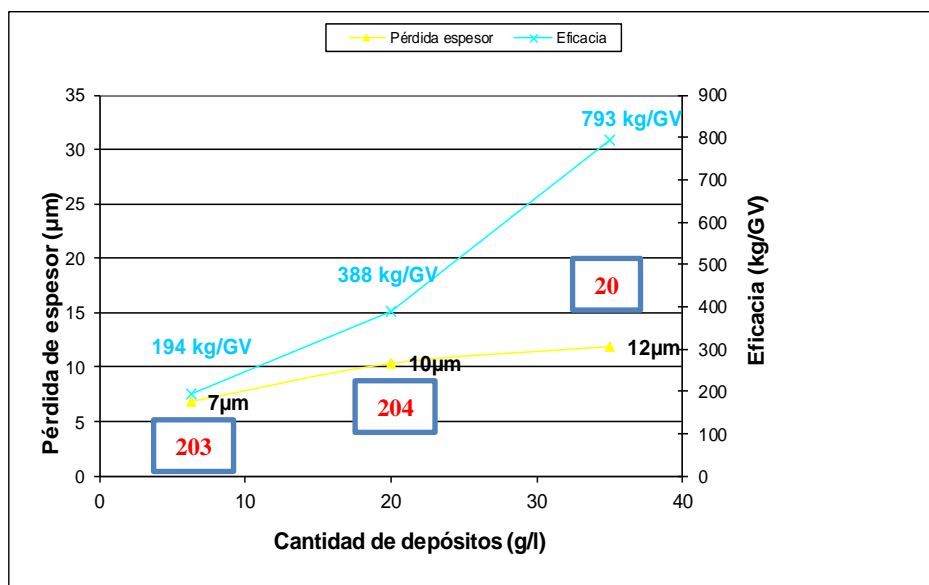


Figura 4-27. Influencia de la cantidad de depósito a 40°C entre 6 y 35g/l

Las curvas CMS de los ensayos realizados con 35 g/l (n°186) y 50 g/l (n° 197) de lodos en maqueta de inocuidad inciden en este mismo sentido (figura 4-28).

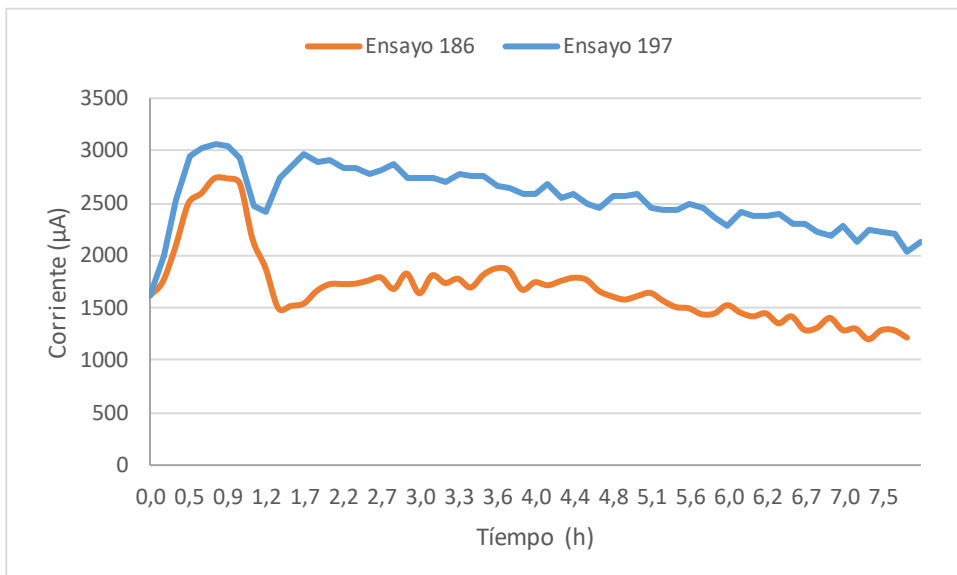


Figura 4-28 Curva ZRA, influencia de la cantidad de depósito sobre la corrosión

4.1.10. Composición de los depósitos

Resultados variando porcentaje de ZnO

La figura 4-29 muestra la influencia del óxido de cinc sobre la corrosión.

Entre 0,5 y 1 % el aumento de concentración de óxido de cinc induce una disminución de la corrosión. A partir de esos valores la corrosión se estabiliza.

No se ha observado ninguna influencia sobre la eficacia.

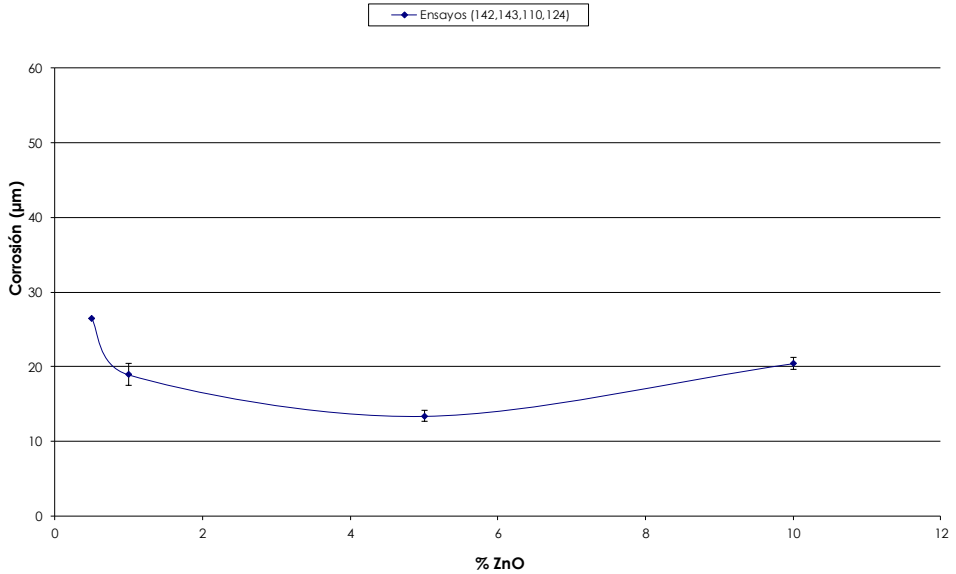


Figura 4-29 Influencia del ZnO sobre la corrosión

Resultados de los ensayos con lodos con presencia de cobre

La figura 4-30 muestra los resultados de los ensayos realizados con distintos lodos con concentraciones diferentes de Cu.

Las concentraciones de cobre para cada serie de ensayos se indican a continuación:

- 224-234-228-230-222: 0,5 % Cu, probetas libres
- 252-259-239-229-226: 10% Cu, probetas libres.
- 252-259-239-229-226: 10% Cu, probetas acopladas.
- 224-234-228-230-222: 0,5 % Cu, probetas acopladas.
- 260: 4% probeta libre.
- 260: probeta acoplada.

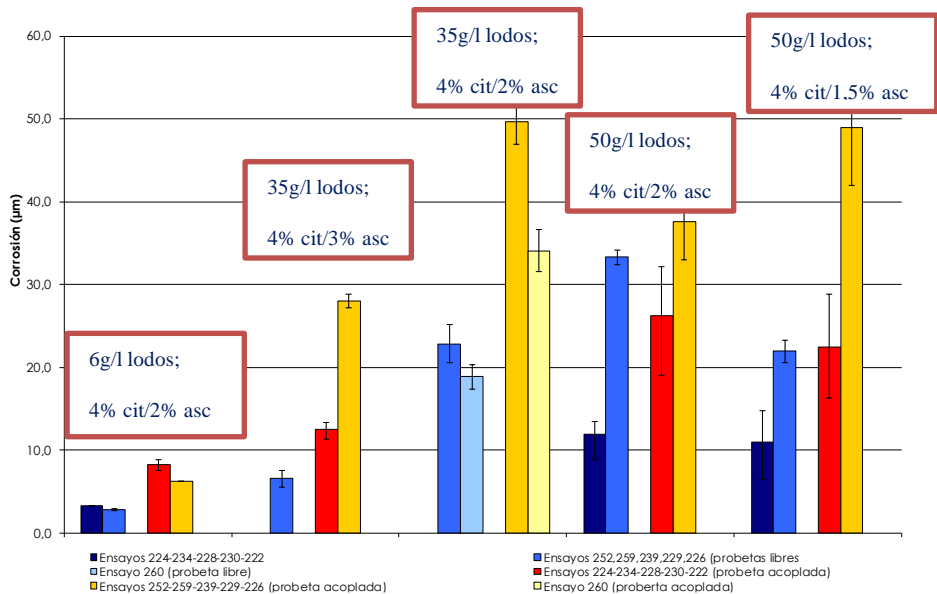
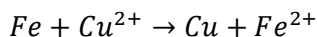


Figura 4-30 Influencia de la cantidad de cobre sobre la corrosión.

Se observa que con un 4% de ácido cítrico y con una concentración de depósitos entre 35g/l y 50g/l la corrosión libre y galvánica son significativamente más importantes cuando existe un 10 % de Cu que cuando se presentan cantidades inferiores de Cu.

En concentraciones más débiles de depósitos (6 g/l) este fenómeno no se observa y la corrosión es similar. Esto puede ser debido a las pequeñas cantidades de magnetita y de Cu disponibles.

Durante la fase ácida, la presencia de Cu^{2+} se detecta en lodos que tienen fuertes concentraciones de cobre. Cualquiera que sea la concentración de cobre disuelto alcanzado, esta tiende a cero durante los ensayos. Esta disminución se explica por la redeposición de cobre sobre los aceros y el inonel. De modo que esto produce corrosión según la siguiente reacción:



La influencia de la cantidad de cobre sobre la disolución de magnetita es despreciable (ver figura 4-31).

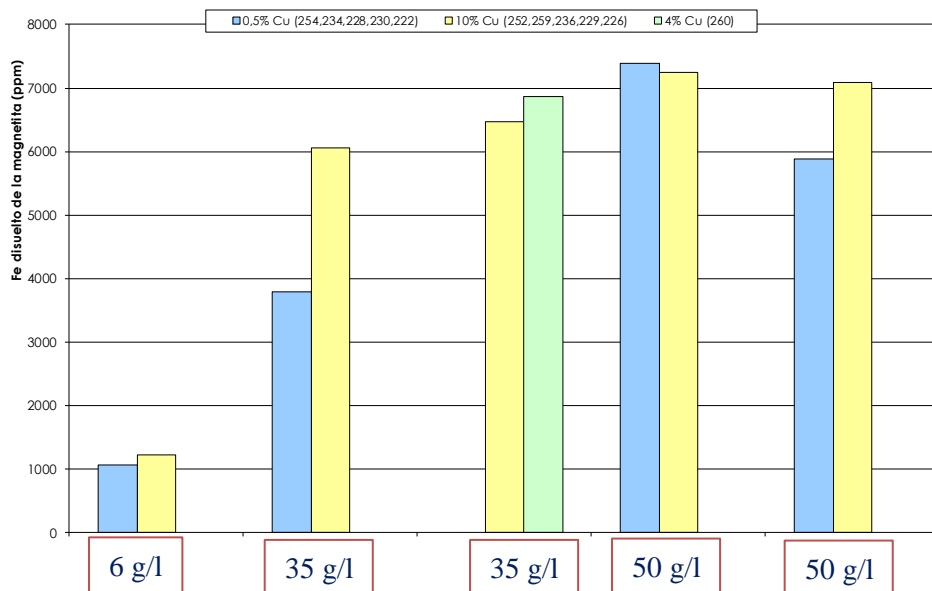


Figura 4-31 Influencia de la cantidad de cobre y de lodos sobre la eficacia.

Los fenómenos de cobreado se han observado solamente en los siguientes casos:

- 4% de ácido cítrico independientemente de la concentración de ácido ascórbico.
- 3% de ácido cítrico y 3% de ácido ascórbico.

Para el resto de las combinaciones de concentración, la cantidad de cobre en los lodos no parece tener impacto sobre la inocuidad de la fase ácida.

4.1.11. Impacto en la superficie accesible

En la figura 4-32 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de comparación de lodos sintéticos en polvo y en pastillas.

Cuando se utilizan concentraciones de lodo constante, 35 g/l, no se observan diferencias significativas entre el polvo y las pastillas en términos de eficacia. Se obtiene un comportamiento similar para la corrosión en las probetas acopladas. La figura 4-33 muestra que, para agitaciones idénticas, la eficacia es superior en un 20-30 % con la magnetita en polvo sobre la magnetita en forma de pastillas.

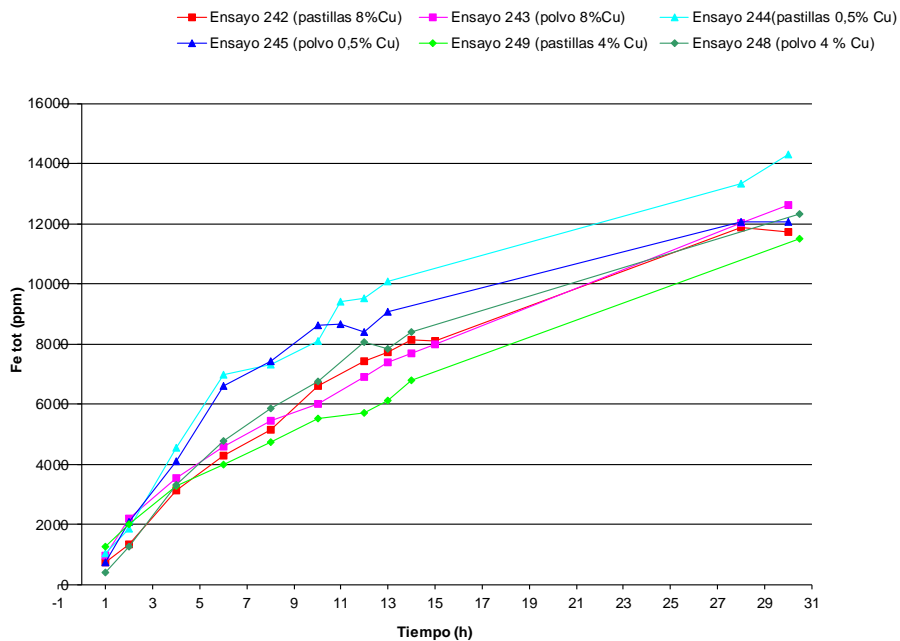


Figura 4-32 Evolución del [Fe] procedente de la disolución de la magnetita en función del tiempo.

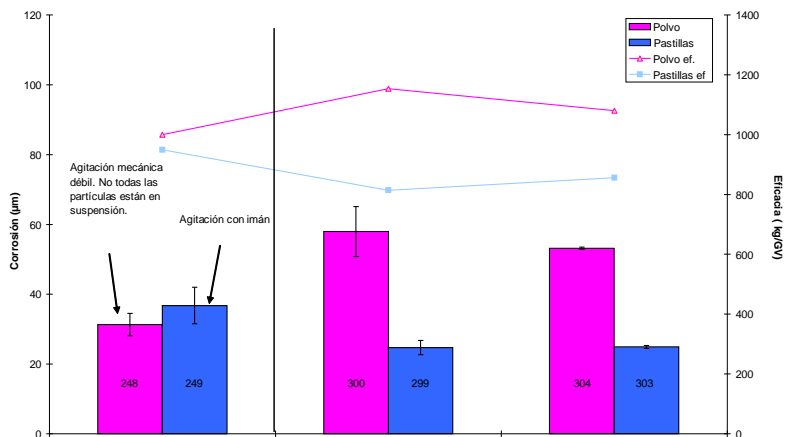


Figura 4-33 Influencia de la superficie accesible sobre la eficacia y la corrosión de la fase ácida.

Como se ha visto anteriormente, si la cantidad de hierro disuelto aumenta, la corrosión también lo hace.

Los ensayos 248 y 249 muestran que con una agitación mecánica constante no se observa ninguna diferencia ni de corrosión ni de eficacia entre la magnetita en polvo y en pastillas.

Aunque estos ensayos se han realizado en vaso de precipitados, los resultados obtenidos muestran las tendencias, sin reflejar necesariamente los valores de corrosión y de eficacia que se podrían esperar en la maqueta de inocuidad y en el generador de vapor. En efecto, las velocidades de agitación necesarias para poner en suspensión el polvo de magnetita es unas 100 veces superior a las velocidades aplicadas en la maqueta y en el GV.

Por tanto, en el GV, se espera un ligero aumento de la corrosión y la eficacia en función de la superficie de los depósitos accesibles. Se estima, según dichos ensayos, un aumento de la corrosión de 1 a 1,5 en relación a los ensayos en maqueta.

4.1.12. Resultados de la ratio superficie acero al carbono/volumen de solución

La figura 4-34 muestra que cuando la ratio de superficie de acero al carbono respecto al volumen de solución disminuye de $45 \text{ cm}^2/\text{l}$ a $30 \text{ cm}^2/\text{l}$ la corrosión aumenta ligeramente. Esta diferencia es poco significativa debido a las incertidumbres.

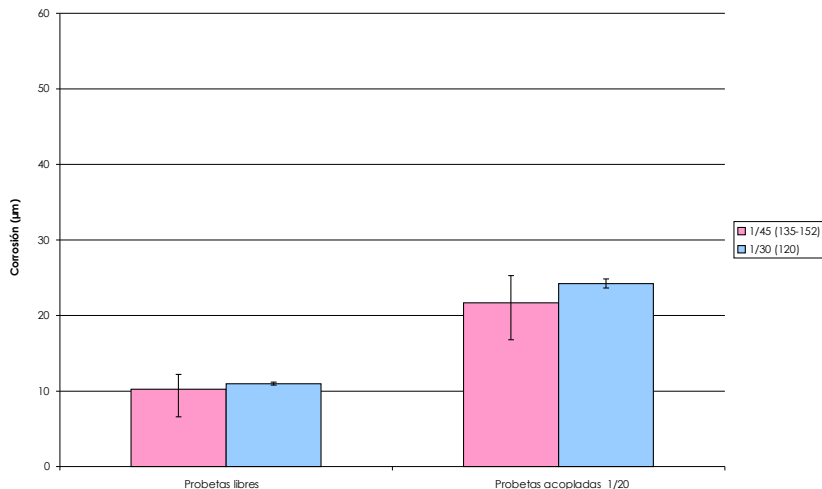


Figura 4-34 Influencia de la ratio superficie de acero al carbono/volumen de solución

Algunos ensayos en vaso de precipitados (91,92,97,119) han mostrado las mismas tendencias. La ratio de superficie acero al carbono/volumen de solución parece pues tener un impacto mínimo en la corrosión. Para ser conservadores se decidió realizar la mayor parte de los ensayos a una ratio de 30 cm²/l.

4.1.13. Ratio de acoplamiento Acero al carbono/Inconel-Inox.

La figura 4-35 muestra que cuanto menor es la ratio de superficie entre el acero al carbono y el inconel o el acero inoxidable más aumenta la corrosión. Estos resultados se han confirmado en los ensayos en maqueta realizados en diferentes condiciones (figura 4-36). Por tanto, la ratio 1/20 parece que es la más penalizadora en términos de corrosión.

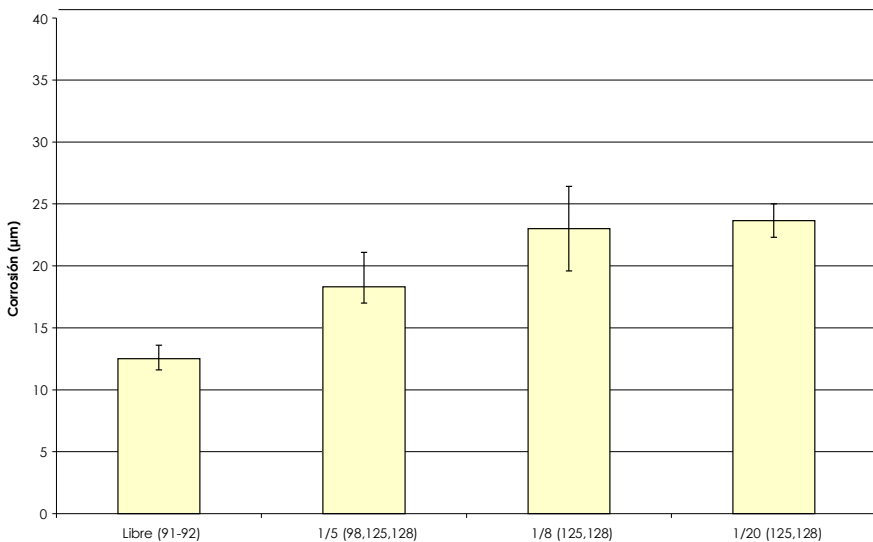


Figura 4-35 Influencia del acoplamiento en vaso de precipitados

Estudios realizados en paralelo (*LEPMI, 2011*) muestran que la evolución de la corriente de corrosión con el tiempo es monótona e independiente de la posición de los electrodos (figura 4-37). Esta independencia es característica de los electrolitos muy conductores.

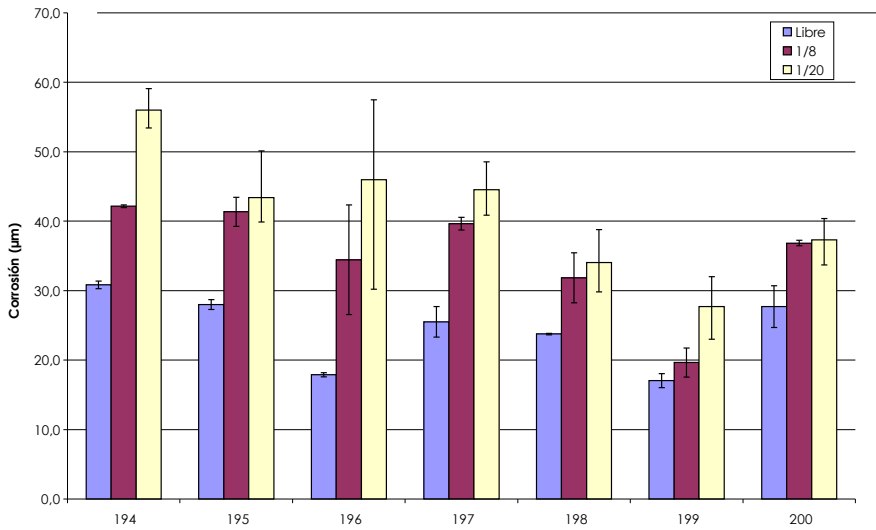


Figura 4-36 Influencia de la ratio de acoplamiento sobre la corrosión en maqueta.

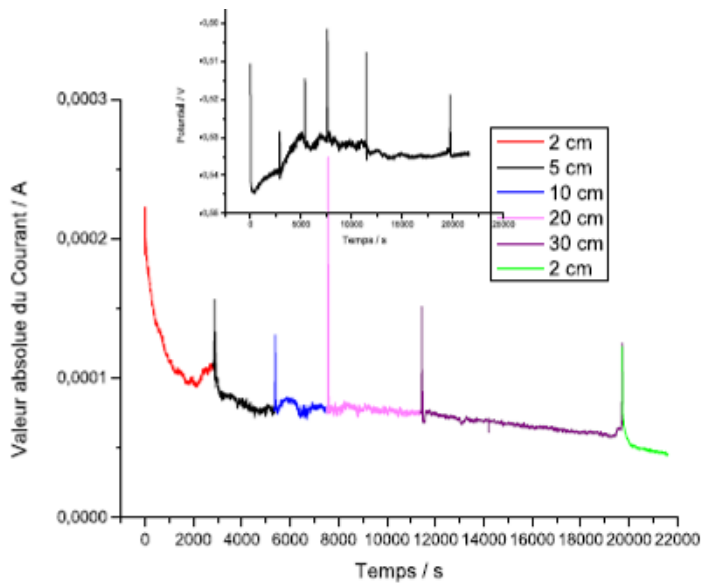


Figura 4-37 Efecto de la distancia entre el acero 18MND5 y el inonel 600. Fuente: LEPMI.

Se observa la evolución del valor absoluto de la corriente de corrosión en función del tiempo y de la distancia entre los dos electrodos, y la evolución del potencial en función del tiempo. Los picos de ruido sobre la medida corresponden al cambio de posición de los electrodos durante

la adquisición. En la figura anterior se presentan los resultados cuando los dos electrodos que al principio están muy próximos (2 cm) se alejan a 5, 10, 20 y 30 cm y luego se vuelven a aproximar a 2 cm. Cada color corresponde a una distancia y el valor absoluto de la corriente de acoplamiento galvánico se representa en función del tiempo. La disminución de la corriente galvánica observada no está unida a la distancia a priori, ya que cuando se aproximan los dos electrodos de nuevo a 2 cm de distancia no se observa ningún aumento de corriente.

Así pues, se ha elegido utilizar la ratio de superficie acero al carbono/inconel-inox, 1/20 para la mayoría de los ensayos, ya que es la que mayor corrosión produce.

4.2. Resultados de la fase de descubreado

4.2.1. Resultados del estudio de corrosividad de la fase de descubreado

En los resultados de los ensayos realizados para el estudio de la corrosividad de la fase eliminación de cobre no se aprecia ninguna pérdida de masa ni por tanto de espesor en ningún ensayo de duración hasta 24 h.

Después de 17 h, la pérdida de espesor obtenida sobre el conjunto de probetas era inferior a 0,1 μm (ensayos D37-D39-D40).

En el ensayo D65 tampoco se ha observado ninguna pérdida de espesor ni sobre los aceros al carbono y soldaduras (acopladas 1/20) ni sobre los aceros inoxidables ni sobre el inconel.

En la figura 4-38 se presentan las curvas CMS del ensayo 250 y en la figura 4-39 la corrosión acumulada.

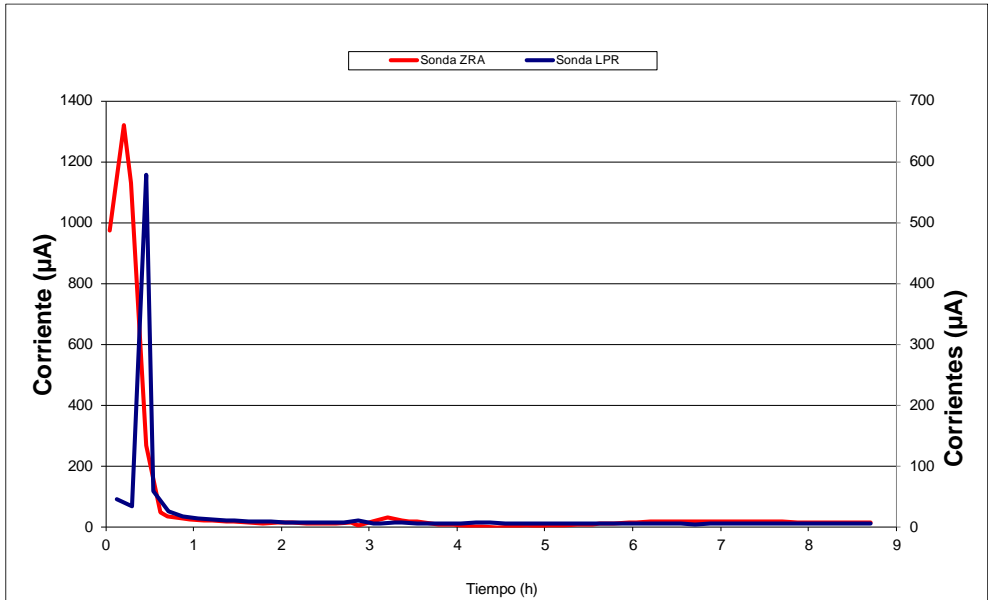


Figura 4-38 Evolución de las corrientes de corrosión para la fase de descubreado (Ensayo 250)

Como conclusión se muestra que la fase de descubreado no evidencia ninguna corrosión sobre el conjunto de materiales de los GV y sus circuitos adyacentes.

Así pues, en el resto de los ensayos solo se ha evaluado la influencia de cada uno de los parámetros influyentes sobre la eficacia y la cantidad de efluentes gaseosos que son susceptibles de generarse en el proceso.

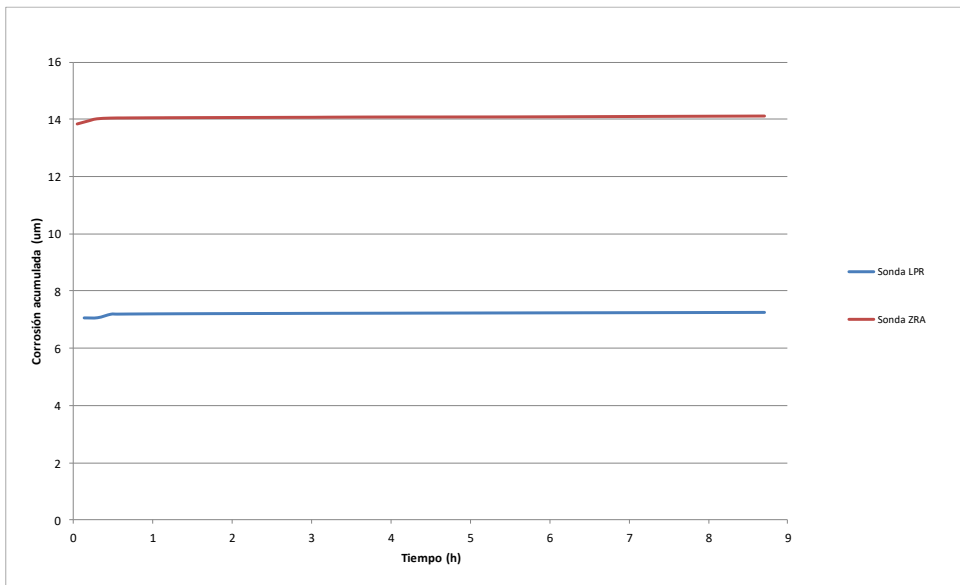


Figura 4-39 Evolución de la corrosión acumulada para la fase de descubreado (Ensayo 250).

4.2.2. Cantidad de depósitos

Los resultados de los ensayos D41 (6 g/l), D38 (35 g/l) y D42 (50 g/l) se presentan en la figura 4-40.

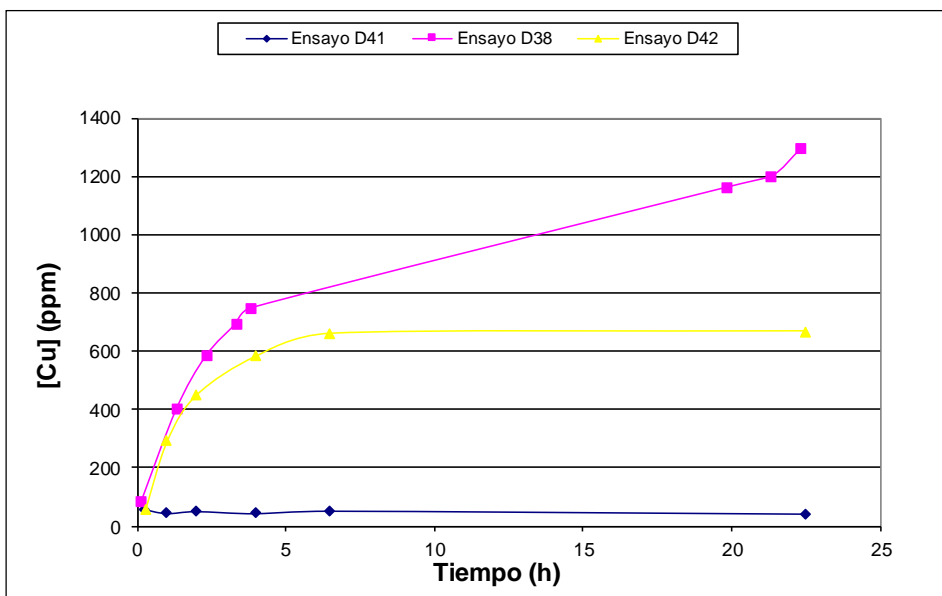


Figura 4-40 Disolución de cobre en función del tiempo y de la cantidad de depósitos

Durante los ensayos se ha evidenciado visualmente que el descubreado de las probetas con una capa de cobre de 3 μm se completa pasada una hora solamente, independientemente de la cantidad y la composición de los depósitos. Para concentraciones de depósitos de 6 a 50g/l (esto es 500 a 4000 kg/GV) con concentraciones de cobre inferiores a 0,5 y entre 8 y 10 %, no se ha observado ninguna redeposición de cobre durante ensayos hasta 23 h.

4.2.3. Cantidad de cobre inicial

Se han realizado ensayos con cantidades de cobre variables a temperatura ambiente (20-25°C). Independientemente de la cantidad inicial de cobre presente en los depósitos se ha podido constatar mediante observación visual que el descubreado de las probetas con una capa de 3 μm de cobre se completa en una hora y permanece estable durante 23 h (ensayos en vaso de precipitados).

Por tanto, la conclusión es que la cantidad de cobre inicial no influye en la eficacia y estabilidad de la fase descubreado.

4.2.4. Ratio de superficie de aceros al carbono /volumen de solución y ratio de superficie inconel-Inox. /superficie acero al carbono.

Como se ha visto anteriormente, la fase de descubreado no es corrosiva. Por consiguiente, los parámetros ratio de acero al carbono/volumen de solución y ratio superficie inconel/superficie acero al carbono no tienen influencia ni sobre la corrosión ni sobre la eficacia de la fase de descubreado.

4.2.5. Burbujeo de aire

La figura 4-41 muestra los valores de los ensayos 182 (sintético 35g/l), 186 (sintético 35 g/l), 146 (lancing 35g/l) y D29 (lancing 35g/l).

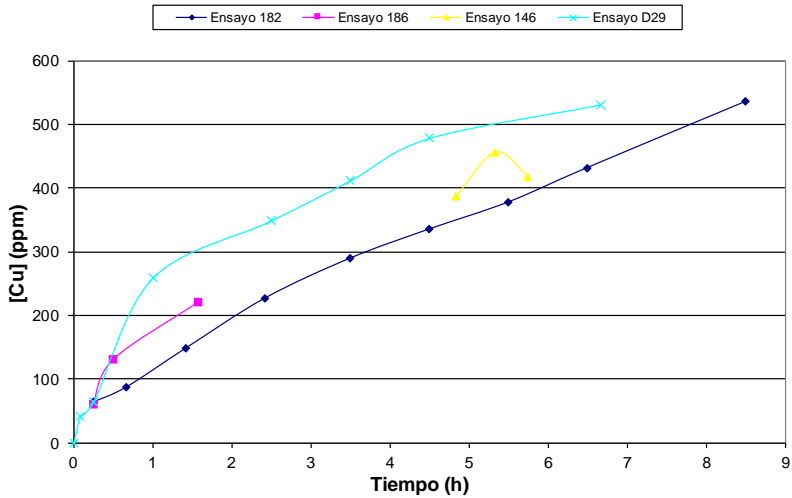


Figura 4-41 Comparación de la disolución de cobre para distintas duraciones de burbujeo y tipos de lodos.

Se observa que el efecto del burbujeo no es especialmente despreciable. La composición de la fase de descubreado se había optimizado sin burbujeo, cuando se añade un burbujeo de aire, debido a sus acciones mecánica y oxidante permiten aumentar la eficacia durante los ensayos en maqueta de inocuidad y durante la fase de puesta en marcha en obra.

4.2.6. Concentraciones iniciales de amoníaco y bicarbonato de amonio-pH.

Los resultados de los ensayos D27, D28 y D29 se resumen a continuación en la figura 4-42.

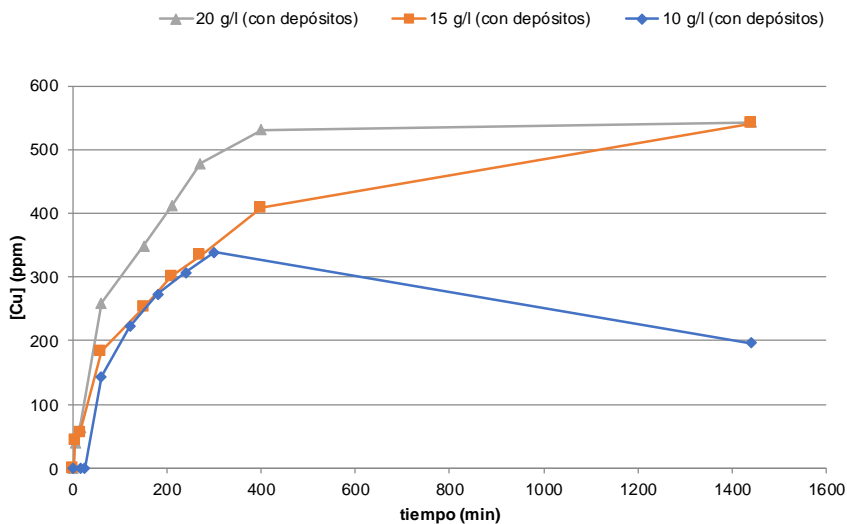


Figura 4-42 Evolución de la concentración de Cu para diferentes concentraciones de NH_3 puro.

En dicha figura se observa que cuando aumenta la concentración de amoníaco aumenta la disolución de cobre y la estabilidad del descubreado aumenta también. Más allá de una concentración de 15 g/l de amoníaco se observa que el descubreado es eficaz y completo sin riesgo de que se redeposite el Cu en 24 h.

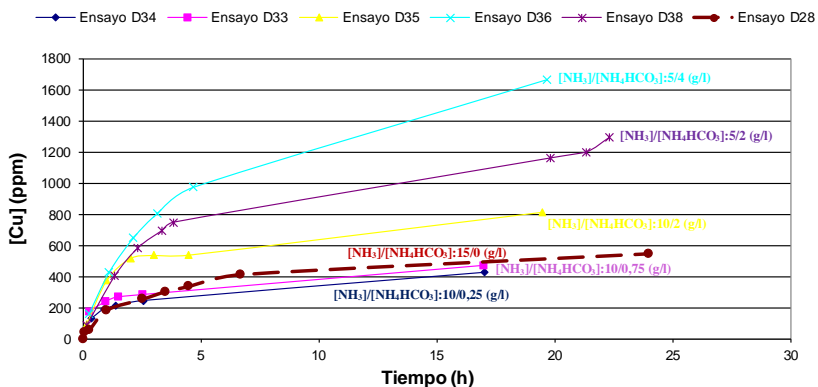


Figura 4-43 Curva de disolución del cobre en función del tiempo para diferentes cantidades de amoníaco y de bicarbonato amónico.

En la figura 4-43 se presentan las principales curvas de disolución del cobre para diferentes cantidades de amoníaco y de bicarbonato amónico correspondientes a los ensayos D33 (: D34, D35, D36, D38 comparando con la del ensayo D28 que es sin adición de bicarbonato amónico.

Las curvas de disolución de cobre muestran que la adición de bicarbonato disminuye la concentración de amoníaco, aumentando la eficacia del descobreado (para probetas con capa de cobre de 3 μm). Este efecto se produce incluso con concentraciones de amoníaco inferiores a 15 g/l.

Se ha observado que el descobreado era total después de solamente una hora cuando se usa bicarbonato, mientras que la duración aumentaba a 4 h con el amoníaco solo. Además, este proceso permanece estable durante 24 h. independientemente de la concentración inicial de bicarbonato de amonio.

Lo anterior se puede explicar en parte debido a que el bicarbonato de amonio tiene un acción directa sobre el pH (figura 4-44). La adición de bicarbonato de amonio permite tamponar la solución por una parte (pH más estable que sin bicarbonato) y disminuir el pH (hasta pH 10-10,5). Con las cantidades de bicarbonato utilizadas, el pH mínimo de estabilidad del complejo Cu-amoníaco de 9,5 se mantiene favoreciendo de esta manera la reacción de oxidación de cobre por el H_2O_2 que consume H^+ y que por tanto está favorecida por una bajada del pH:

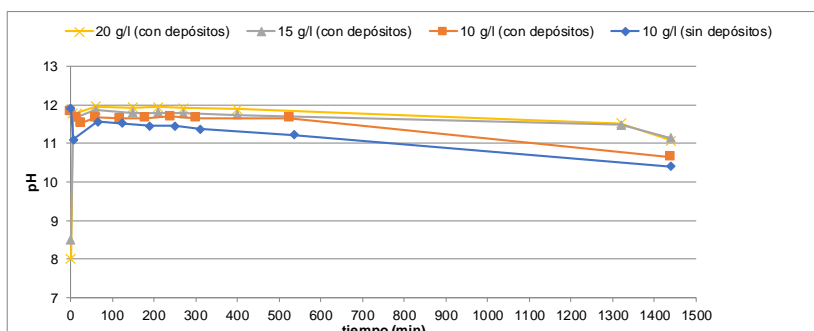
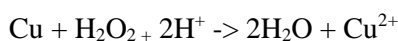


Figura 4-44 Curva de seguimiento del pH

La figura 4-45 muestra los resultados de los ensayos D55, D56, D57, D59, y D60. Estos ensayos realizados tanto en vaso de precipitados o en

maqueta son comparables ya que las cinéticas de disolución son idénticas.

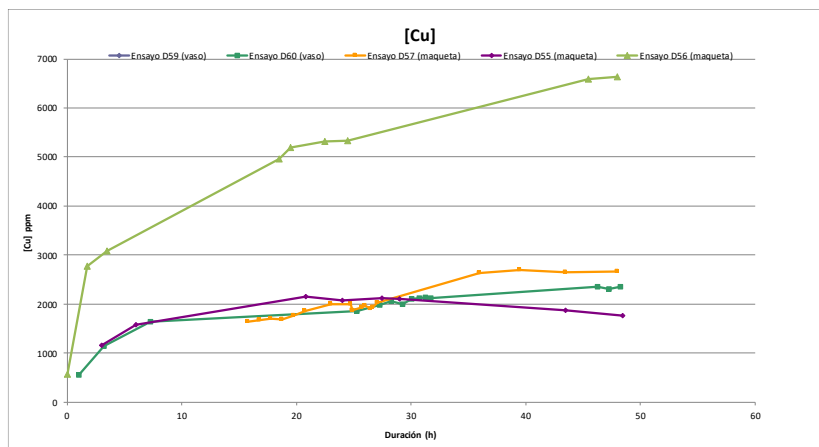


Figura 4-45 Evolución de la concentración de cobre para distintas cantidades de amoníaco y/o bicarbonato introducido

Se observa en todos los casos que hay una estabilidad en el descobreado durante un periodo de 48 h.

Se observa que las dos opciones presentan buenos resultados. Sin embargo, con objeto de minimizar la cantidad de efluentes gaseosos, es preferible la opción de ir añadiendo reactivo a medida que la concentración de cobre disminuye.

Comparando los resultados de los ensayos D59-D63, una cantidad adicional de amoníaco en los ensayos D60 y D62, adición de bicarbonato solo o adición de los dos en el ensayo D57, se observa que cuando se adiciona una cantidad de amoníaco de 2 g/l (ensayos D59-D63) es suficiente para obtener una solución de descobreado completo y estable durante 48 h.

Se realizó también un ensayo para validar el proceso en maqueta con tubos con capas de cobre entre 6 y 15 μm , idéntico al D63 en vaso de precipitados con probetas recubiertos con capas de cobre entre 4 y 18 μm . Los resultados son idénticos, la fase de descobreado es estable y completa durante 48 h con capas de cobre entre 6 y 15 μm .

En conclusión, se puede decir que a temperatura ambiente una solución que contenga 6g/l de amoníaco y 3 g/l de bicarbonato de amonio es suficiente para un descubreado completo hasta eliminar capas de espesor 10 μm de cobre y estable durante 48 h, añadiendo una concentración de 2g/l de amoníaco a medida que la concentración de cobre disminuye o antes de las 20 h de tratamiento.

4.2.7. Concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

Las curvas de seguimiento de la concentración de cobre en solución obtenidas con los ensayos (D43 y D46) se representan en la figura 4-46

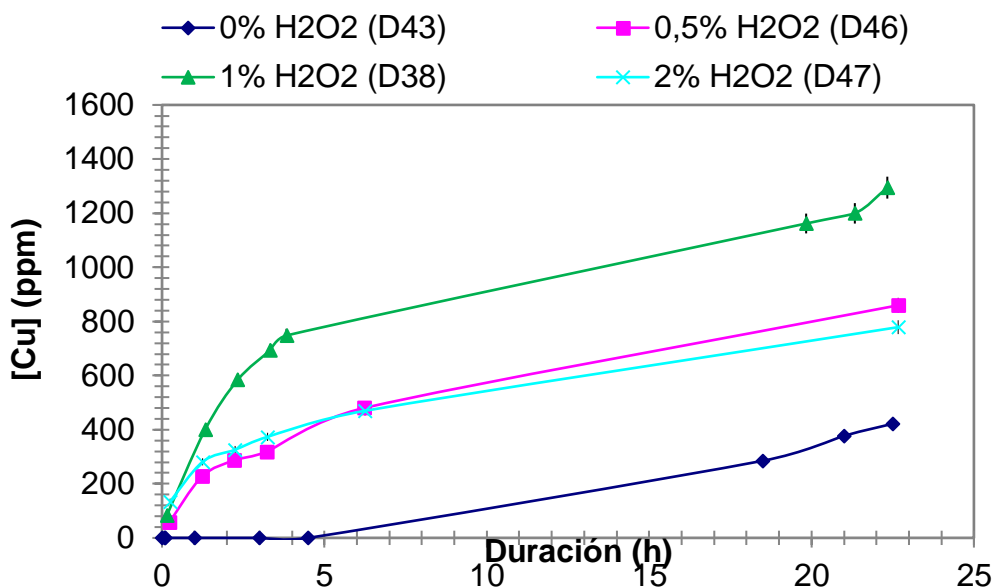


Figura 4-46 Influencia de la concentración inicial de H₂O₂ sobre la disolución de cobre.

A temperatura ambiente la combinación de 5 g/l de amoníaco y 2 g/l de bicarbonato de amonio permite un descubreado estable durante 24 h sin adicionar ninguna cantidad extra y hasta 48 h con cierta adición extra.

Se observa también, que en presencia de H₂O₂, al cabo de una hora la concentración en Cu de la solución aumenta rápidamente, de manera que las probetas con una capa de cobre de 3 μm quedan totalmente descubreadas. Este efecto se produce independientemente de la concentración inicial de H₂O₂. También se observa que no se produce redeposición de cobre durante 24 h.

Por otra parte, en la figura 4-46, se observa el aumento rápido de la concentración de cobre durante las dos primeras horas (excepto cuando no hay H_2O_2) y que la continuación de este proceso es más lenta. Esto se puede explicar por el hecho de que al principio la solución disuelve el cobre más accesible, tanto el cobre depositado sobre los probetas como el cobre presente en las pastillas.

En ausencia de H_2O_2 , el cobre se disuelve, pero se ha observado un descubreado incompleto en probetas con capas de cobre de $3\ \mu\text{m}$ al cabo de 24 h. Por ejemplo, al final del ensayo D43 se observa una capa fina residual de cobre sobre los probetas.

En presencia de H_2O_2 , la concentración de cobre disuelto varía entre 800 y 1300 ppm contra solamente 400 ppm en ausencia de H_2O_2 para condiciones de ensayo idénticas. La disolución de cobre y sobre todo la eficacia del descubreado de las probetas son por tanto más importantes en presencia de H_2O_2 .

No obstante, la concentración de cobre disuelto no es proporcional a la cantidad de H_2O_2 introducido. Alrededor de 800 ppm de cobre disuelto ya sea con 2% o 0,5% de H_2O_2 contra 1300 ppm con 1% H_2O_2 .

La influencia del aumento de la temperatura que aparece en el momento de la inyección de H_2O_2 se muestra en la figura 4-47.

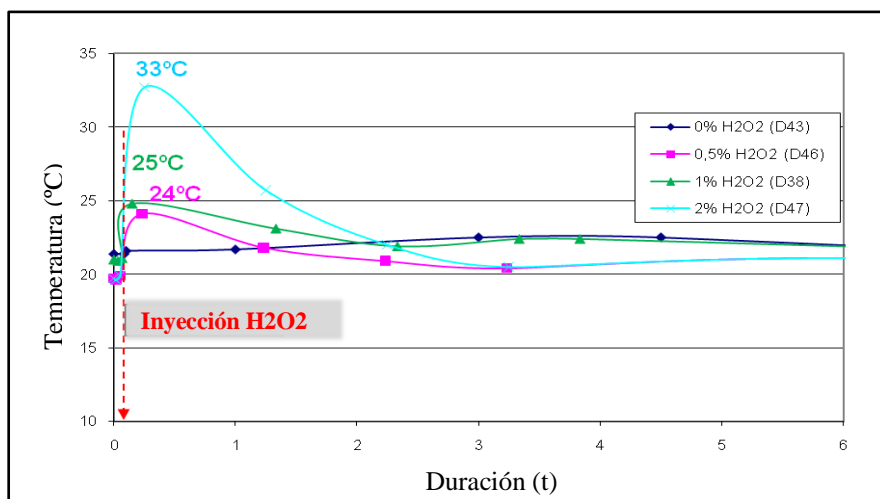


Figura 4-47 Evolución de la temperatura en función de la concentración inicial de H_2O_2

Se observa que cuanto mayor sea la concentración inicial de H_2O_2 el aumento de temperatura que le sigue es más importante.

Como se muestra más adelante, un aumento de la temperatura entre 20 y 40°C disminuye la cinética de la disolución de cobre depositado y presente en los depósitos y por tanto la eficacia del descobreado, en particular a 40°C. Sin embargo, esas diferencias no impactan el estudio de la influencia del porcentaje de H_2O_2 sobre la eficacia y la estabilidad de la fase de descobreado.

Los resultados de los ensayos D53 (1% H_2O_2), D54 (0% H_2O_2), D66 (0,2% H_2O_2), D67 (0% H_2O_2) y D69 (0,1% H_2O_2) para ver la influencia de la adición de peróxido de hidrogeno se muestran en la figura 4-48.

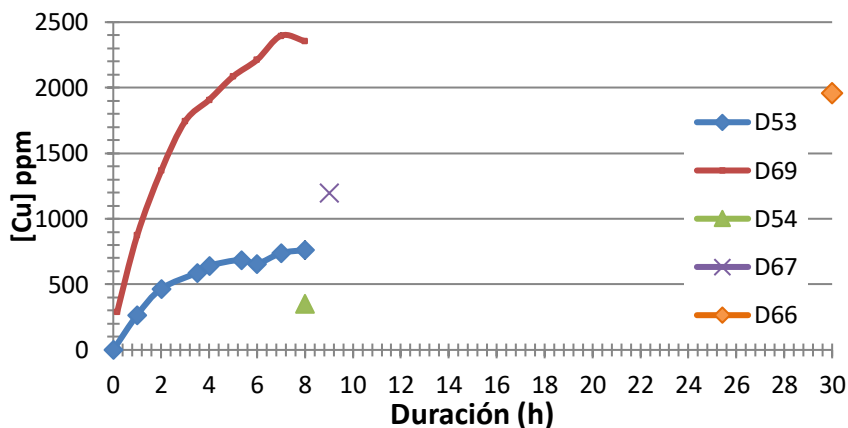


Figura 4-48 Evolución de la concentración de Cu para diferentes concentraciones de H_2O_2

En ausencia de peróxido de hidrógeno y para una temperatura de 20-25°C, se ha observado en el vaso de precipitados un descobreado parcial de las probetas con una capa de 10 μm al cabo de 8 h de tratamiento. Aún quedaba cerca de un 10 % del cobre inicial depositado (ensayo D67). Cuando el ensayo se realiza en maqueta, en ausencia de peróxido de hidrógeno, se observa un descobreado incompleto de los tubos con depósitos de cobre de 10 μm al cabo de 8 h (Ensayo D54).

En presencia de peróxido de hidrógeno (1%) se produce el descobreado completo de los tubos al cabo de 8 h (Ensayo D53).

Con el 0,2% de peróxido de hidrógeno, se observa un descubreado completo de las probetas con una capa de cobre de 10µm al cabo de 30 h (Ensayo D66). Si se disminuye la concentración de peróxido de hidrógeno hasta el 0,1 % se observa, al cabo de 8 h, el descubreado completo de los tubos con una capa de cobre de 10 µm (ensayo D69).

Así pues, a temperatura ambiente se necesita una concentración mínima del 0,1 % de peróxido de hidrógeno para obtener un descubreado completo de los tubos con una capa de Cu de hasta 10 µm en 8h.

Resultados ensayos D72, D75 y D76

El descubreado de las probetas con 10 µm de cobre es completo al cabo de 48 h, independientemente de que la concentración de peróxido de hidrógeno sea del 0,5 % (Ensayos D75-D76) o del 0,1 % (Ensayo D72).

Resultados ensayos D78-D80-D82

El descubreado de los tubos con 10 µm de cobre se completa al cabo de 8 h (D78 y D82). Aumentando la carga de cobre (Ensayo D80) el descubreado también se completa hasta 10 µm después de 8 h.

Como conclusión se tiene que entre el rango de temperatura de 20°C y 40°C, basta una concentración del 0,1 % de peróxido de hidrógeno para eliminar completamente los depósitos de cobre de 10µm en 8 h. Por encima de esa cantidad y hasta 0,2 %, la concentración de peróxido de hidrógeno no tiene influencia sobre la eficacia.

4.2.8. Temperatura inicial del peróxido de hidrógeno

Resultados Ensayos D38, D44 y D45

Los resultados de la disolución de cobre se presentan en la figura 4-49. Los resultados de esos ensayos muestran que el descubreado de las probetas (recubiertos electrolíticamente con una capa de 3 µm de cobre) es total en 2 h a 30 °C, mientras que se produce a 1 h cuando se hace el ensayo a temperatura ambiente. Sin embargo, a 40 °C, el descubreado de las probetas es incompleto y presentan zonas recubiertas de cobre después de 19 h.

Para una cantidad de amoníaco de 5g/l y de bicarbonato de amonio de 2g/l, el descubreado de las probetas con 3 µm de espesor de cobre es más

eficaz a temperaturas de 20 °C a 30°C que a una temperatura elevada de 40°C.

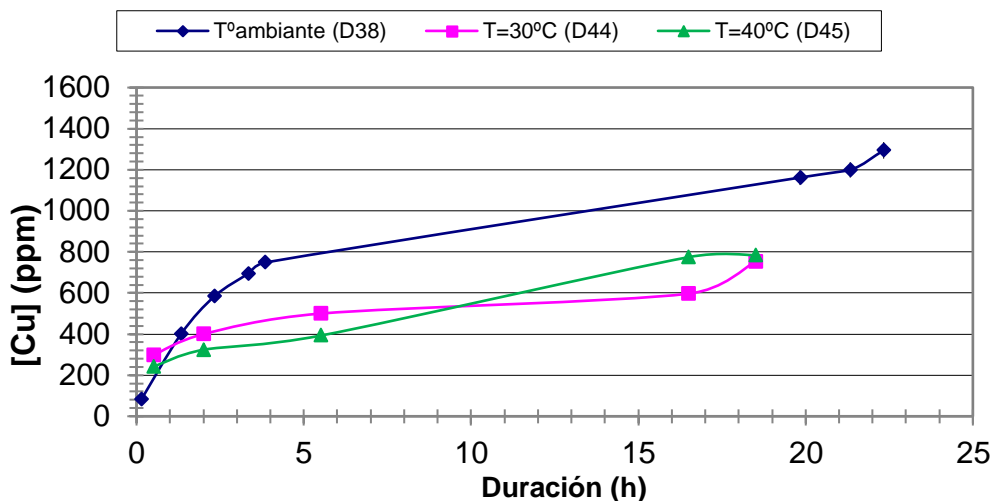


Figura 4-49 Influencia de la temperatura inicial sobre la disolución de cobre.

Resultados Ensayos D64 y D74

Se han observado tendencias similares a las de los ensayos en vaso de precipitados. Se produce el descobreado completo de los tubos con capas de cobre electrodepositado de 3 y 10µm, sin redeposición de cobre durante 48 h a una temperatura de 25 °C (con una cantidad adicional de 2g/l de amoníaco a las 30 h, ensayo D64). A 40 ° C el descobreado es incompleto con formación de una capa de óxido, incluso con una adición extra de amoníaco de 2 g/l a las 21-22 h (Ensayo D74).

La concentración de peróxido de hidrógeno para el ensayo D64 es diez veces más grande que para el ensayo D74, sin embargo, la variación de la concentración de peróxido en el rango de 0,1 % a 1 % no tiene impacto ni sobre la eficacia ni sobre la estabilidad del descobreado

A partir de esos resultados en maqueta, para una cantidad de amoníaco de 6 g/l y de 3 g/l de bicarbonato de amonio, el descobreado de tubos es completo a temperatura ambiente habiendo añadido una cantidad de 2g/l hacia las 21-22 h. Sin embargo, el descobreado es incompleto y no es estable con la duración del tratamiento para iguales condiciones, pero a temperatura de 40 °C.

Resultados ensayos D74, D78, D79, D80 y D81.

Los resultados de estos ensayos se muestran en la figura 4-50

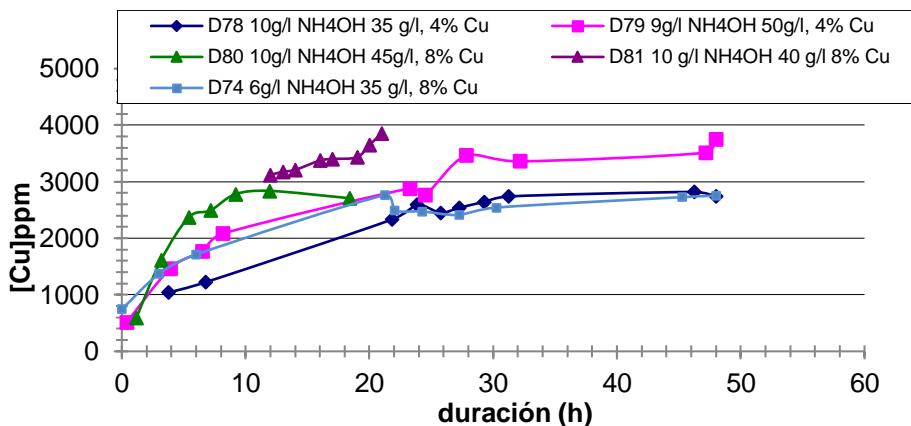


Figura 4-50 Curva de disolución del cobre para distintas cantidades iniciales de amoníaco a 40 °C

Aumentando la cantidad de amoníaco de 6 a 9g/l (la cantidad de bicarbonato de amonio queda en 3g/l y con un 0,1% de peróxido de hidrógeno), se observa que el descubreado de los tubos de 10 μm se completa cuando se adiciona una cantidad extra de 2 g/l de amoníaco a las 24 h (Ensayo D79).

Ensayos	Observaciones	Disminución de [Cu] observada
D74	Descubreado incompleto con capa de depósitos de óxido negros.	Sí
D78	Descubreado completo sin cantidad adicional de amoníaco observado a 8 h.	No
D79	Descubreado incompleto a 24 h con una capa de óxidos negros. Después de una adición de amoníaco se produce el descubreado completo.	No (adición extra realizada antes de la disminución de Cu)
D80	Descubreado completo al cabo de 8 h. Formación de una capa negra de óxido entre 18 h y 19 h.	Sí
D81	Descubreado completo desde el inicio y hasta 12 h. No se forma óxido	No

Tabla 4-11 Influencia de la cantidad de cobre inicial en los depósitos sobre la eficacia y estabilidad del descobreado a 40°C.

Aumentando la cantidad de amoníaco de 9 a 10 g/l (con una cantidad de bicarbonato de amonio y de peróxido de hidrógeno de 3g/l y 0,1% respectivamente) el descobreado de los tubos de 10 µm de cobre es completo al cabo de 8 h (Ensayos D78-D80), sin adición extra y además es estable hasta 48 h. En este caso se observa la formación de óxidos negros a partir de una duración de 18 h para una concentración de cobre presente en los depósitos comprendida entre 1,4 g/l (Ensayo D78) y 3,6 g/l (Ensayo D80).

Algunos ensayos realizados a 40 °C (D74, D79, D80) muestran que a partir de 18 h de tratamiento hay un riesgo de formación de óxidos de coloración negra sobre los tubos y en solución (Tabla 4-11).

Aunque pudiera parecer que la aparición de esos óxidos está relacionada con la temperatura de 40°C, los ensayos D78, D79, D80 y D81 muestran que esta aparición no es sistemática. Las condiciones necesarias para la aparición de los óxidos no se ponen de manifiesto claramente lo que da una cierta aleatoriedad al fenómeno. De modo que, con el fin de minimizar o evitar el riesgo de aparición de dichos óxidos se deberá limitar la duración del descobreado a 18 h cuando se trabaja a 40°C (ver ensayo D80).

Estos óxidos negros, por su importancia, son materia de discusión en el capítulo 8.

Así pues, se puede concluir que para una concentración de amoníaco de 6 g/l y 3 g/l de bicarbonato de amonio, el descobreado de tubos con capas de entre 3 y 10 µm es completo y estable durante 48 h (con una adición extra de 2 g/l hacia las 21-22 h).

Sin embargo, cuando se trabaja a 40°C se necesita una concentración mínima de 10g/l de NH₄OH, 3g/l de NH₄HCO₃ y de 0,1% de H₂O₂ para garantizar el descobreado total de las probetas recubierto con 10µm de cobre (Ensayos D77-D78) durante 8 h mínimo y estable hasta 18 h máximo.

4.2.9. Duraciones mínima y máxima del descobreado

Resultados Ensayo D51

En la figura 4-51 se muestran unas fotos en las que se observa que después de 6 horas, la solución no ha disuelto del todo el cobre depositado en los tubos con una capa de cobre de 10 μm . Solo aquellos que tenían una capa de cobre de 3 μm han sido descobreados completamente.



Figura 4-51 Tubos de inconel del ensayo D51 insertados (izda); (dcha) tubo inconel del mismo ensayo al final del descobreado (6h).

Este ensayo viene a confirmar que se necesita una duración superior a 6 h para eliminar el cobre completamente de los tubos recubiertos con 10 μm de espesor.

Por tanto, se concluye que, en las condiciones de ensayo:

- rango de temperatura: 25°C-40°C
- concentración mínima de amoníaco 10 g/l y de bicarbonato amónico 3 g/l
- concentración mínima de peróxido de hidrógeno: 0,1%

la duración mínima para obtener un descobreado completo de los tubos con 10 μm de espesor de cobre, es de 8 horas.

Resultados Ensayos D52 yD53

En la figura 4-52 se muestran los tubos con una capa de cobre de 10 μm que después de 6 h de tratamiento no se han descobreado totalmente (Ensayo D52). En la misma figura en la parte derecha observa un descobreado completo de los tubos con 10 μm de recubrimiento de cobre

al cabo de 8 h (Ensayo D53), a pesar de tener mayor cantidad de cobre que en el ensayo D52



Figura 4-52 Tubos de inonel del ensayo D52 en contacto con placas de acero al carbono(izda); tubos de inonel ensayo D53 después de 8 h de descubreado(dcha).

Los resultados de estos ensayos muestran que el descubreado de los pies de tubo con 10g/l de amoníaco, en caso de que haya habido un *sludge lancing* previo, se produce al cabo de 8 h.

Resultados Ensayo D68

Al cabo de 48 horas de ensayo todavía se podía observar cobre en los tubos recubiertos de 3 y 10 μm de cobre sobre la parte menos accesible para el polvo. Esto puede explicarse por el hecho de que el depósito en forma de polvo forma una capa muy adherente e impermeable a la solución de descubreado.

También quedaba cobre por encima de los depósitos en los tubos con un recubrimiento de 10 μm (figura 4-53). Este efecto se podría explicar debido a que el burbujeo de aire estaba colocado en medio del vaso de ensayo y no había una circulación eficaz al fondo del vaso.

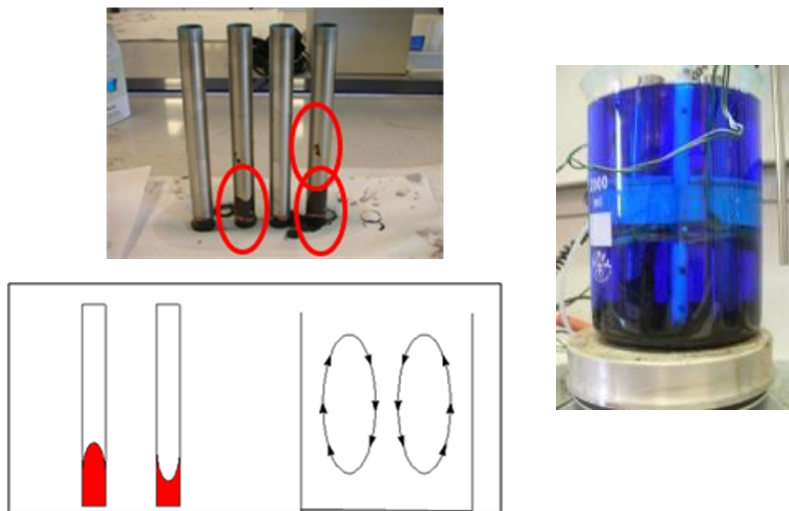


Figura 4-53 Tubos al final del ensayo (48 horas) / Esquema de la recirculación creada por el burbujeo de aire / Foto de los tubos de inonel en el vaso de ensayo, burbujeo con aire y depósitos en el fondo del mismo.

Resultados Ensayo D70

Este ensayo permite obtener un descubreado completo de los tubos recubiertos con $3\ \mu\text{m}$ de cobre, así como para la parte libre de los tubos recubiertos, al cabo de 26 horas (figura 4-54). En cuanto a la zona cubierta por los depósitos se observa una disolución parcial de cobre, quedando cerca de $2\ \mu\text{m}$ de cobre residual sobre los tubos que estaban inicialmente recubiertos con $10\ \mu\text{m}$ de cobre.



Figura 4-54 Resultado del ensayo D70

Este descubreado incompleto se puede explicar por una parte porque se ha introducido una cantidad total de cobre muy importante durante este ensayo 11,4 g/l mientras que lo normal es utilizar 4 g/l máximo, y por la otra, porque se ha utilizado una cantidad de amoníaco insuficiente, 6 g/l frente a 10 g/l que es lo que parece va a ser lo más eficaz, como se ve en la siguiente serie de ensayos.

Tengamos en cuenta que 1 cm de depósitos con un 4% de cobre corresponden a 243 g/l de depósitos, es decir 9,7 g/l de Cu para los depósitos al que se le añade el cobre depositado sobre los tubos en una cantidad nada despreciable de 1,7 g/l, o sea un total de 11,4 g/l de Cu.

Resultados Ensayos D82 y D83

Los resultados del ensayo a temperatura ambiente (D82) muestran que el descubreado a pie de tubo se completa con tubos de 10 μm de recubrimiento de Cu en presencia de 1 cm de depósitos, al cabo de 8 h, lo que es coherente con el ensayo D70.

El descubreado completo de los tubos con recubrimiento de 10 μm de cobre se alcanza más rápidamente cuanto más alta es la concentración de amoníaco y bicarbonato amónico. En el caso ensayado el descubreado se completa al cabo de 20 h con el procedimiento optimizado a 10 g/l de amoníaco y 3 g/l de bicarbonato de amonio (Ensayo D82) frente a una duración superior a 48 h con una fase de descubreado conteniendo 6 g/l de amoníaco y 3 g/l de bicarbonato (Ensayo D70).

Sin embargo, la duración de 20 h mínimo para obtener un descubreado completo hasta 10 μm de recubrimiento de cobre con 1 cm de espesor al pie de los tubos no es representativo de lo que ocurre a escala real en un GV, ya que la cantidad de cobre simulada durante estos ensayos era de 2 a 3 veces superior al límite superior del rango utilizado para calificar el procedimiento. Es decir, se obtiene de 9 a 11,7 g/l frente a 4 g/l que es lo máximo en un GV.

Sabemos que la concentración inicial de cobre no tiene influencia en la eficacia de la fase de descubreado en el rango de hasta 5 g/l. Sin embargo, a partir de 5 g/l y en particular en las condiciones de realización de este ensayo (pastillas finamente machacadas hasta 1 cm de espesor, con fuerte concentración de cobre y depositadas a pie de tubo), parecería que la

cinética de la disolución de cobre depositado y oculto (enterrado) sobre los depósitos sea más lenta.

Esto no está relacionado directamente con la eficacia de la solución de descubreado sino simplemente con la dificultad de acceder al cobre depositado sobre los tubos. Ya que como se ha visto anteriormente, la solución de descubreado del procedimiento disuelve preferentemente el cobre más accesible, en este caso el cobre presente en los depósitos en contacto directo con la solución.

Por otra parte, es también importante notar que la solución de descubreado no se satura ni siquiera en presencia de hasta 11,5 g/l de cobre metálico.

Para el ensayo D83 el descubreado de las partes recubiertas con 1 cm de depósitos no se ha completado después de 41,5 h.

Resultados Ensayos D84-D85

Los ensayos realizados muestran que a 40°C el descubreado en pie de tubo que está recubierto con 10µm de cobre, con presencia de 1 cm de espesor de depósitos se completa al cabo de 9 h, independientemente de la cantidad de cobre sobre un rango de entre 0 y 4 g/l.

4.2.10. Duración máxima de la estabilidad de la fase de descubreado

Los resultados de los ensayos descritos en el punto 3.2.2.8, en particular el relacionado con la temperatura, muestran que a partir de una duración de 18 h a una temperatura $\geq 40^{\circ}\text{C}$, existe el riesgo de formación de óxidos (ensayos D71, D74, D79, D80) independientemente de la cantidad de cobre inicial (entre 0,5% y 4% Cu), para las partes libres de los tubos y en caso de lancing intermedio.

La duración máxima de la estabilidad de la fase de descubreado en caso de lancing intermedio sin que haya riesgo de formación de óxidos es de 18 h.

En el caso de descubreado a pie de tubo sin lancing intermedio se considera una duración máxima de 18 h igualmente para asegurarse la estabilidad del descubreado sin riesgo de aparición de óxidos.

Resultados Ensayo D64

En la figura 4-55 se puede ver que la temperatura permanece en valores inferiores a 30°C a la escala de maqueta. En la figura 4-56 se observa que al cabo de 25-30 horas se produce una estabilización a la baja de la concentración de cobre. La adición extra de amoníaco (2g/l) permite continuar la disolución del cobre durante 48 horas y obtener un descobreado completo de los tubos, sin depósitos de cobre residual.

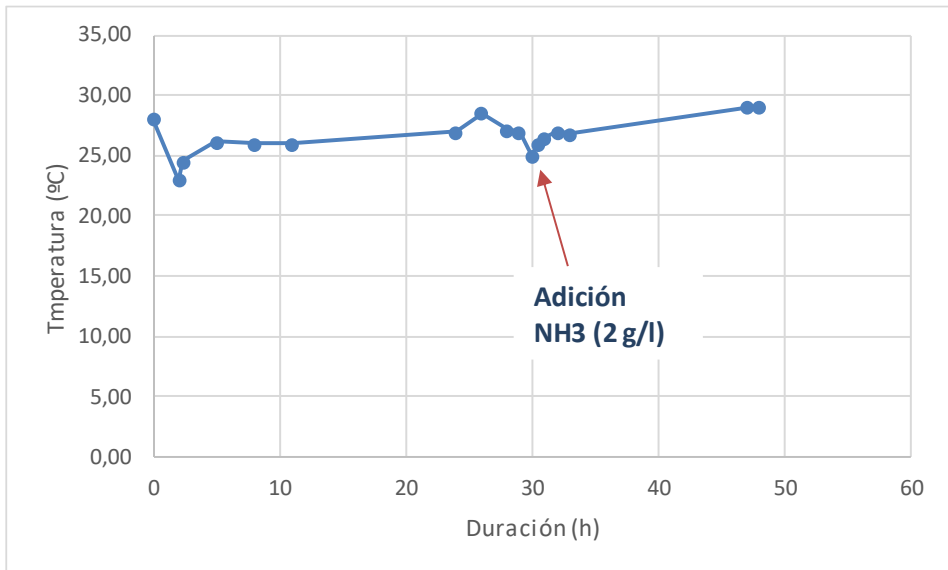


Figura 4-55 Evolución de la temperatura para un descobreado fraccionado

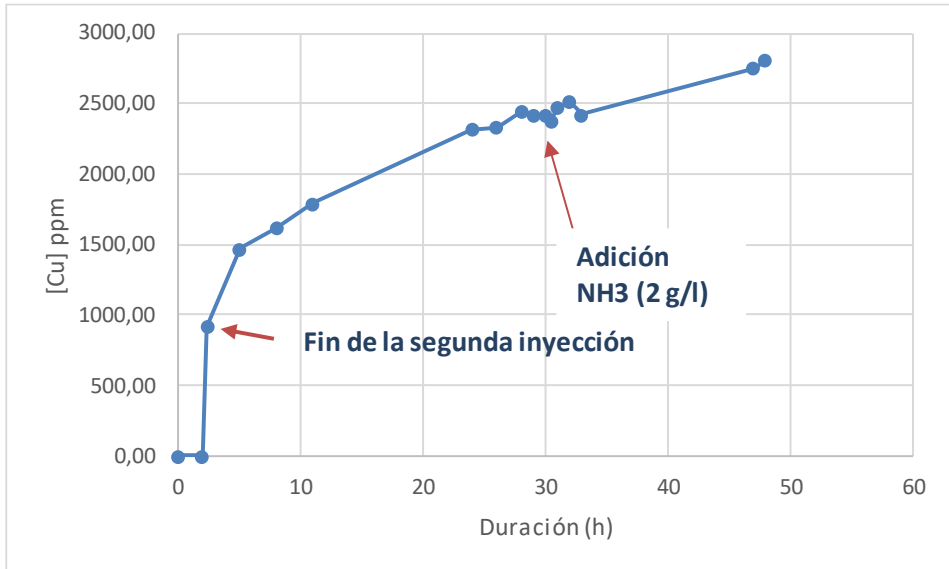


Figura 4-56 Evolución de la [Cu] para un descubreado fraccionado

En la figura 4-57 se muestra una fotografía de los tubos al final de la fase de descubreado fraccionado (Ensayo D64). Es conveniente señalar que a la escala del GV, el tiempo de contacto de la solución química con el cobre depositado en la parte baja del GV será superior al de la parte alta del mismo.



Figura 4-57 Tubos en inconel del ensayo D64 al final de la fase de descubreado fraccionado

Hay que recordar que el estudio de descubreado en fraccionado se había realizado con el fin de simular un llenado lento de la solución de descubreado y de peróxido de hidrógeno en el GV. Sin embargo, los ensayos realizados no corresponden al procedimiento de puesta en marcha que se ha previsto para la aplicación industrial.

En realidad, lo que se va a hacer es un llenado en dos tiempos para simular un llenado en continuo a la escala de maqueta. Durante la puesta en marcha en el sitio, es decir, a escala industrial se realizará un llenado continuo que permite un mejor control de la temperatura en el GV en paralelo a una inyección de peróxido de hidrógeno fraccionado y gestionado en función del aumento de la temperatura en el GV.

4.2.11. Conclusiones de la fase de descubreado

Como conclusión de la fase de descubreado, se puede decir que, para concentraciones en amoníaco y bicarbonato amónico superiores a 10 g/l y 3 g/l respectivamente, una concentración mínima de peróxido de hidrógeno de 0,1 % y un rango de temperatura entre 20°C y 40°C:

- En caso de lancing intermedio, el descubreado de los tubos con una capa de cobre de 10 μm se completa a partir de 8 h de tratamiento y permanece estable hasta 18 h sin riesgo de redeposición de cobre y sin formación de óxidos de cobre (esto último únicamente a 40°C). A partir de esa duración, si la concentración de amoníaco y bicarbonato amónico son de 10 g/l y 3 g/l respectivamente, una adición extra de 2g/l de amoníaco permite alargar la duración de la estabilidad de la fase hasta las 48 h (ensayos D77-D78).
- En ausencia de *sludge lancing* intermedio, el descubreado de los tubos cubiertos con 10 μm de cobre se completa a partir de las 9 h de tratamiento y es estable hasta las 18 h asegurando la no redeposición de cobre sin riesgo de formación de óxidos.

El procedimiento descrito anteriormente permite el descubreado completo de los tubos con espesores de hasta 10 μm cobre en las condiciones y rangos siguientes:

- concentraciones de amoníaco: [10 a 15] g/l

- concentración de bicarbonato de amonio: [3 a 5]g/l
- concentración de peróxido de hidrógeno: [0,1; 0,5]%
- temperatura entre 20-25°C y 40°C
- la duración mínima de contacto necesario para disolver las 10 µm de cobre en presencia de depósitos conteniendo entre un 0,5% y un 4% de cobre, en caso de lancing intermedio es de 8 h y en ausencia del mismo es de 9 h.

Con o sin lancing, la duración máxima para asegurar una fase de descubreado estable sin riesgo de aparición de óxidos es de 18 h. En ambos casos, en caso de que se detecte cobre residual mediante corrientes inducidas, se podrá realizar un descubreado al nivel de la placa tubular únicamente con una solución de descubreado fresca idéntica en composición a la fase de descubreado principal.

La cantidad de peróxido de hidrógeno optimizado es de 0,1%, concentración suficiente para arrancar la reacción de oxidación del cobre.

Con el fin de optimizar la eficacia y la duración de la estabilidad de la fase de descubreado, será necesario minimizar la reacción exotérmica del peróxido de hidrógeno con los metales. Para conseguir esto se prevé un llenado del GV progresivo con inyección de la mezcla amoníaco/bicarbonato de amonio y agua en continuo e inyección lenta o intermitente del peróxido de hidrógeno con control de la temperatura en el GV.

4.3. Resultados ensayos metalográficos

En este apartado se van a exponer los resultados de los ensayos metalográficos realizados sobre algunas probetas de corrosión que han sido sometidos al proceso de limpieza química que se ha ido describiendo a lo largo de esta tesis. Dichos ensayos metalográficos tienen por objeto evaluar el tipo de corrosión de los probetas y verificar la ausencia de picaduras.

La tabla 4-12 presenta un resumen con los tipos de corrosión encontrados, la profundidad máxima medida y los valores de corrosión obtenidos a partir de la pérdida de masa de los probetas durante los ensayos.

Las tablas que se muestran a continuación presentan ejemplos de los tipos de corrosión que las probetas sumergidos en la solución han experimentado en función de las familias a las que pertenecen.

Tipo de probeta	Ensayo	Posición	Configuración	Corrosión (pérdida de masa)	Tipo corrosión	Profundidad máxima
18MND5	#2 - Vmax B	Sumergido	acoplado 1/20	52,6 µm	Generalizada	
P265GH	#2 - Vmax B	Sumergido	acoplado 1/20	51,8 µm	Generalizada	
18MND5/18MND5	#2 - Vmax B	Sumergido	acoplado 1/20	43,2 µm	Generalizada	
18MND5	#2 - Vmax B	Sumergido	libre	24,5 µm	Generalizada	
18MND5/18MND5	#2 - Vmax B	Sumergido	libre	16,1 µm	Generalizada	
P265GH/18MND5	#2 - Vmax B	Sumergido	libre	6,8 µm	Tipo picadura	17 µm
P265GH	#2 - Vmax B	Sumergido	libre	5,0 µm	Tipo picadura	13 µm
Z10C13	#2 - Vmax B	Sumergido	libre	0,1 µm	Ausencia	
600TT	#2 - Vmax B	Sumergido	libre	0,2 µm	Ausencia	
690TT	#2 - Vmax B	Sumergido	libre	0,1 µm	Ausencia	
Z6CND16.04.01	#2 - Vmax B	Sumergido	libre	0,0 µm	Ausencia	
600 cromado	#2 - Vmax B	Sumergido	libre	0,0 µm	Presencia de fisuras en el revestimiento	12 µm
18MND5	#2 - Vmax B	Cielo gaseoso	libre	0,1 µm	Ausencia	
Z10C13	#2 - Vmax B	Cielo gaseoso	libre	0,0 µm	Ausencia	
18MND5/18MND5	#3 - Vmax A	Sumergido	acoplado 1/20	48,5 µm	Generalizada	
18MND5	#3 - Vmax A	Sumergido	acoplado 1/20	47,3 µm	Generalizada	
P265GH	#3 - Vmax A	Sumergido	acoplado 1/20	39,3 µm	Generalizada	
P265GH/18MND5	#3 - Vmax A	Sumergido	libre	9,2 µm	Tipo picadura	28 µm
18MND5	#3 - Vmax A	Sumergido	libre	8,1 µm	generalizada + tipo picadura	27 µm
P265GH	#3 - Vmax A	Sumergido	libre	7,2 µm	generalizada + tipo picadura	20 µm
18MND5/18MND5	#3 - Vmax A	Sumergido	libre	5,5 µm	Tipo picadura	22 µm
600TT	#3 - Vmax A	Sumergido	libre	0,2 µm	Ausencia	
690TT	#3 - Vmax A	Sumergido	libre	0,1 µm	Ausencia	
600 cromado	#3 - Vmax A	Sumergido	libre	0,0 µm	Presencia de fisuras en el revestimiento	8 µm
Z6CND16.04.01	#3 - Vmax A	Sumergido	libre	0,1 µm	Ausencia	
18MND5	#3 - Vmax A	Cielo gaseoso	libre	0,0 µm	Ausencia	
18MND5	#1 - Nom A	Sumergido	acoplado 1/20	45,9 µm	Generalizada	
18MND5/18MND5	#1 - Nom A	Sumergido	acoplado 1/20	43,7 µm	Generalizada	
690TT	#1 - Nom A	Sumergido	libre	0,1 µm	Ausencia	

Tabla 4-12 Resumen de ensayos metalográficos

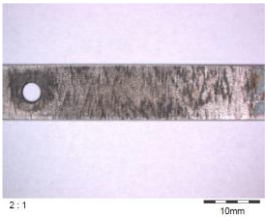
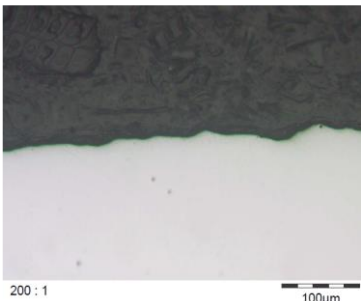

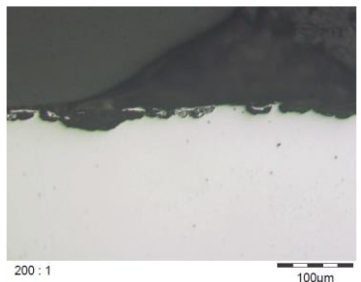
<i>Tipo de material</i>	<i>Corrosión por pérdida de masa</i>	<i>Profundidad máxima medida</i>	<i>Cupón después del descubrizado</i>	<i>Fotografía x200</i>
18MND5 565 (libre - essai 2)	24,5 μm	Corrosion generalizada		
18MND5 571 (libre - ensayo 3)	8,1 μm	27 μm		

Tabla 4-13 Aceros débilmente aleados aislados (libres)


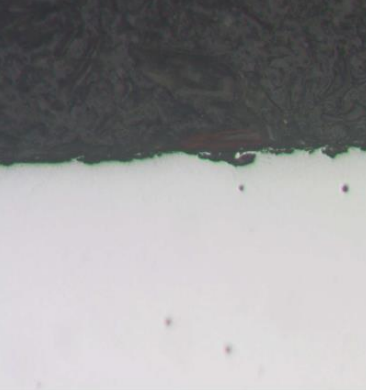
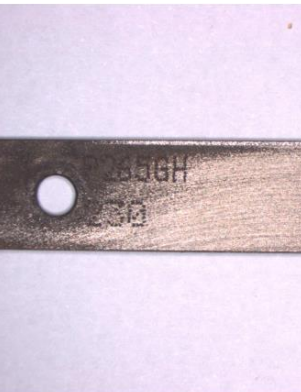
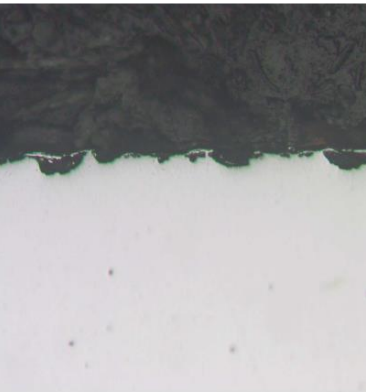
Tipo de material	Corrosión por pérdida de masa	Profundidad máxima medida	Cupón después del descubrizado	Fotografía x200
P265GH 217-Libre Ensayo 2	5 μm	13 μm	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p>
P265GH 230-Libre Ensayo 3	7,2 μm	20 μm	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p>

Tabla 4-14 Aceros débilmente aleados acoplados

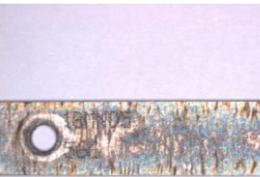
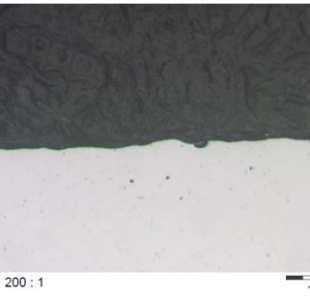

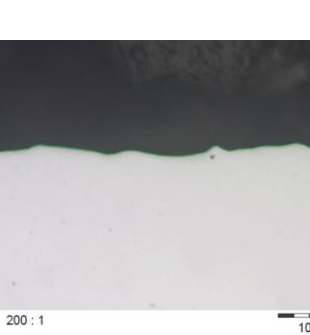

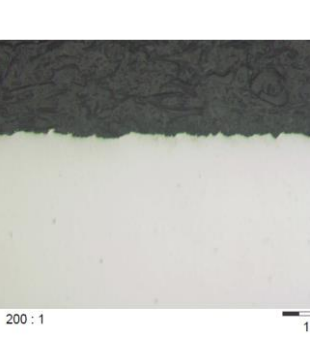
Tipo de material	Corrosión por pérdida de masa	Profundidad máxima medida	Cupón después del descubrido	Fotografía x200
18MND5 566 (acoplado 1/20 - ensayo 2)	52,6 μm	Corrosion generalizada	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p>
18MND5 584 (acoplado 1/20 - ensayo 3)	47,3 μm	Corrosion generalizada	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p>
18MND5 576 (acoplado 1/20 - ensayo 1)	45,9 μm	Corrosion generalizada	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p>

Tabla 4-15 Acero al carbono libre


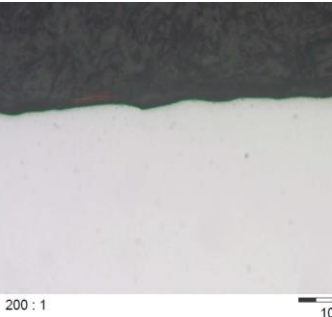

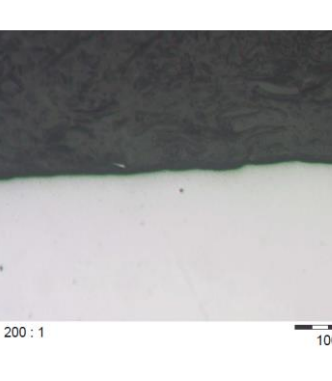

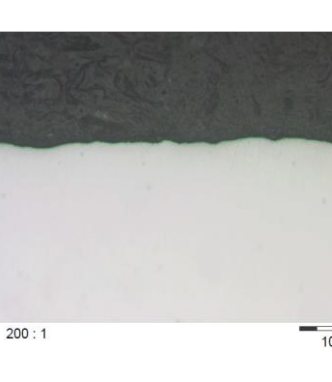
Tipo de material	Corrosión por pérdida de masa	Profundidad máxima medida	Cupón después del descubrizado	Fotografía x200
P265GH 219(Acoplado 1/20 - ensayo 2)	51,8 μm	Corrosión generalizada	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p> <p>100</p>
P265GH 232(Acoplado 1/20 - ensayo 3)	39,3 μm	Corrosión generalizada	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p> <p>100</p>
P265GH 215(Acoplado 1/20 - ensayo 1)	44,9 μm	Corrosión generalizada	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p> <p>100</p>

Tabla 4-16 Acero al carbono acoplado

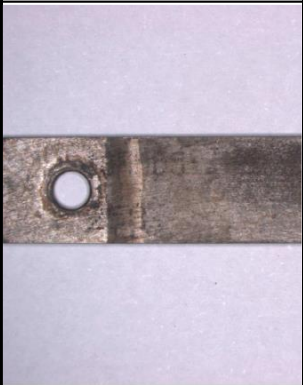
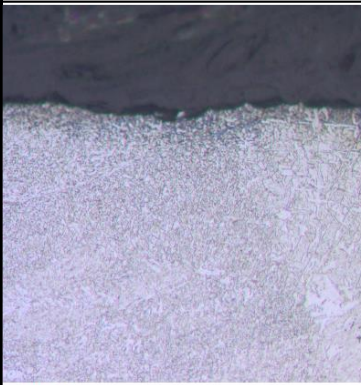
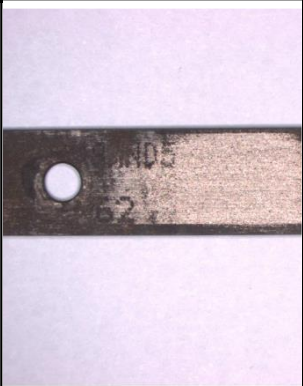
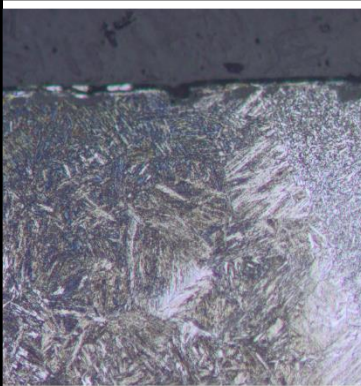
Tipo de material	Corrosión por pérdida de masa	Profundidad máxima medida	Cupón después del descubrizado	Fotografía x200 (zona de unión)
18MIND5/18MIND5258 (libre - ensayo 2)	16,1 μm	Corrosión generalizada	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p>
18MIND5/18MIND5 262 (libre - ensayo 3)	5,5 μm	22,0 μm	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p>

Tabla 4-17 Soldaduras de acero débilmente aleado libres.

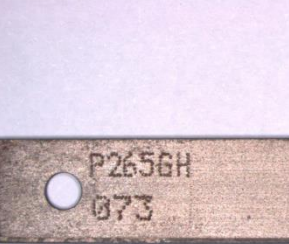
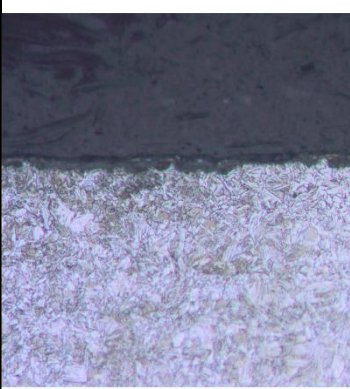
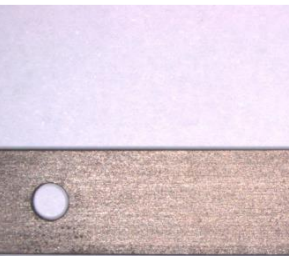
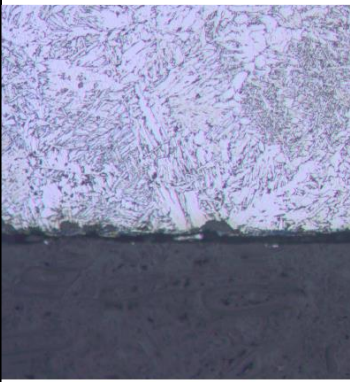
Tipo de material	Corrosión por pérdida de masa	Profundidad máxima medida	Cupón después del descubrizado	Fotografía x200 (zona de unión)
P265GH/18MND5 073 (libre - ensayo 2)	6,8 µm	17 µm	 <p data-bbox="452 700 495 728">2 : 1</p>	 <p data-bbox="748 713 817 740">200 : 1</p>
P265GH/18MND5 022 (libre - ensayo 3)	9,2 µm	28 µm	 <p data-bbox="452 1142 495 1170">2 : 1</p>	 <p data-bbox="748 1148 817 1175">200 : 1</p>

Tabla 4-18 Soldadura mixta (acero al carbono/acero débilmente aleado)

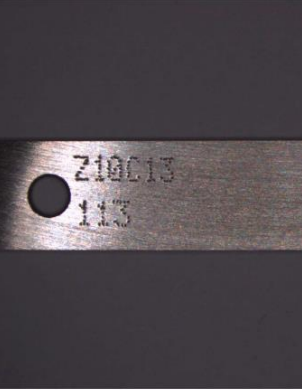
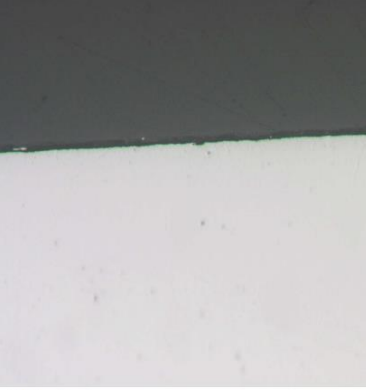

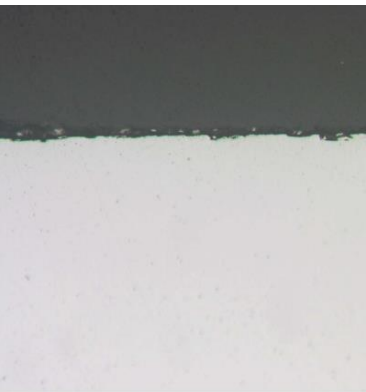
<i>Tipo de material</i>	<i>Corrosión por pérdida de masa</i>	<i>Profundidad máxima medida</i>	<i>Cupón después del descubrizado</i>	<i>Fotografía x200</i>
Z10C13 113(libre - ensayo 2)	0,1 µm	Ausencia de corrosión	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p>
Z6CND1 059(libre - ensayo 3)	0,1 µm	Ausencia de corrosión	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p>

Tabla 4-19 Acero inoxidable

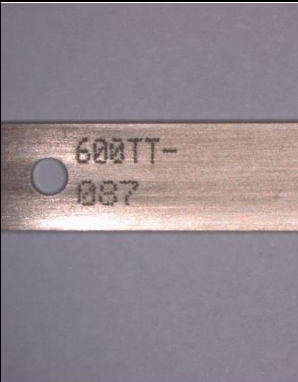
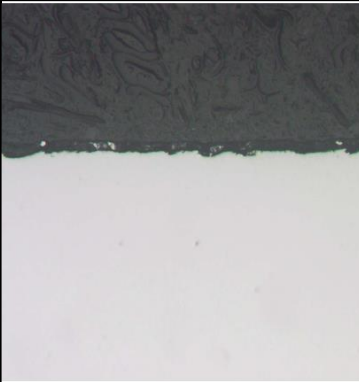


Tipo de material	Corrosión por pérdida de masa	Profundidad máxima medida	Cupón después del descubrizado	Fotografía x200
600TT 087 (libre - ensayo 2)	0,2 µm	Ausencia de corrosión	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p>
600 cromado 017 (libre - ensayo 2)	0,0 µm	Presencia de fisuras en el revestimiento	 <p>2 : 1</p>	 <p>200 : 1</p>

Tabla 4-20 Inconel

A la vista de los resultados anteriores se concluye que:

- El tipo de corrosión que se ha encontrado para los aceros al carbono y los aceros débilmente aleados acoplados es generalizada.
- Los aceros al carbono y los aceros débilmente aleados libres con y sin soldaduras presentan una corrosión generalizada, de tipo picadura con una profundidad máxima de 28 µm.

- Los aceros inoxidable e inconel no presentan corrosión.
- Las probetas de soldadura no muestran ataques preferenciales al nivel de las soldaduras, sino que son iguales que los del metal de base.

4.4. Resultados del seguimiento de la corrosión

En este apartado se va a presentar el análisis de los datos registrados por el sistema de seguimiento de la corrosión descrito en los puntos anteriores.

El método de referencia para determinar la corrosión generada por el procedimiento es la diferencia de pesada de las probetas testigos, el sistema CMS queda como indicador de la evolución de la corrosión sobre los aceros al carbono libres y acoplados.

Primeramente, se desarrollan las hipótesis para realizar la estimación a partir de datos registrados por el sistema CMS, de los valores de las probetas de corrosión obtenidos mediante la medida de la pérdida de masa de los mismos.

En segundo lugar, se presenta un análisis de los datos registrados por el CMS en función de la variación de los parámetros fisicoquímicos inherentes a la fase ácida del procedimiento.

A continuación, se calculan los factores de correlación entre ambos sistemas. Finalmente se muestra un criterio de acción CMS que permita garantizar la inocuidad del procedimiento en situaciones como una permanencia excesiva de la solución en el GV.

4.4.1. Resultados de los ensayos y validación de las hipótesis

Todos los ensayos se han realizado en la maqueta de inocuidad. Dentro de la maqueta se han colocado:

- Dos probetas de acero al carbono libres y 2 probetas acopladas 1/20 con inconel 600TT.
- Dos sondas: sea 1 LPR y 1 ZRA o bien 2 LPR o 2 ZRA según los casos.

Los electrodos de las sondas LPR y ZRA se han reutilizado durante ciertos ensayos. Antes de cada reutilización, se han pulido los electrodos

con papel de vidrio de granulometría 400 con el fin de eliminar cualquier residuo de óxido y dejar la superficie limpia. La variación de la superficie del electrodo en contacto con la solución, después a la exposición a los disolventes del procedimiento y al pulido se ha considerado despreciable

Se realizaron 28 ensayos para validar las hipótesis que más se ajustan a los valores de corrosión de los probetas.

En la tabla 4-21 se presentan los valores máximos de corrosión obtenidos por pérdida de masa de probetas 18MND5 libres y de probetas 18MND5 acoplados con inonel 600TT (ratio de superficie 18MND5/600TT=1/20).

La línea ZRA hace referencia a la corrosión estimada a partir de los valores obtenidos por la sonda ZRA y la utilización de la ecuación

$$\text{Tasa de corrosión} \left(\frac{mm}{año} \right) = K \cdot \frac{I_{corr}}{A} \quad (4.1)$$

Con $I_{corr}=I_{ZRA}$.

La línea LPR-A se refiere a la corrosión estimada a partir de los valores obtenidos con la sonda LPR y la utilización de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \text{Tasa de corrosión} \left(\frac{mm}{año} \right) &= K \cdot \frac{i_{corr}}{A} \\ &= K \cdot \frac{2 \cdot B(mV) \cdot \Delta i_{medido} (\mu A)}{A(cm^2) \cdot \Delta V_{impuesto} (mV) - R_c (Ohm \cdot cm^2) \cdot \frac{\Delta i_{medido} (\mu A)}{1000}} \end{aligned} \quad (4.2)$$

La línea LPR-B hace referencia a la corrosión estimada a partir de los valores obtenidos con la sonda LPR y la utilización de la ecuación

$$\text{Tasa de corrosión} \left(\frac{mm}{año} \right) = K \cdot \frac{i_{corr}}{A} = K \cdot \frac{2 \cdot B(mV) \cdot \Delta i_{medido} (\mu A)}{A(cm^2) \cdot \Delta V_{impuesto} (mV)} \quad (4.3)$$

CORROSIÓN (μm)					
Ensayo n°	Pérdida de masa en probetas		Sondas CMS		
	18MND5 acoplado 1/20	18MND5	ZRA	LPR-A	LPR-B
193	31,2	21,9	14,9	6,2	4,6
194	57,1	31,4	13,0	7,3	5,2
195	39,9	28,7	9,3	6,8	4,9
196	57,5	18,2	13,8	6,2	4,6
197	44,1	27,7	11,1	6,4	4,8
198	32,8	23,8	5,8	4,8	3,8
199	32,0	18,0	5,7	4,6	3,6
200	39,3	30,7	6,1	5,0	3,9
201	20,3	14,0	4,9	4,8	3,8
202	25,6	17,1	5,7	3,8	3,1
207	27,2	21,6	4,8	6,1	4,5
208	6,9	1,8	3,9	1,7	1,5
209	20,3	9,4	4,1	3,5	2,9
210	13,8	6,6	4,6	4,0	3,2
213	28,2	13,1	4,6	4,6	3,7
214	24,9	12,5	2,4	3,8	3,1
215	60,4	42,6	6,6	8,1	6,2
216	42,9	30,3	4,7	5,8	4,4
217	50,0	28,6	5,2	7,3	5,7
218	13,1	15,9	3,4	4,7	3,7
219	27,3	16,3	3,2	4,2	3,4
221	15,8	13,0	3,6	4,1	3,3
222	21,6	9,2	3,5	3,3	2,7
223	20,6	22,8	4,8	8,8	6,7
224	23,0	14,8	4,1	5,0	3,9
225	23,4	14,6	4,3	7,3	5,3
226	40,6	17,5	23,1	2,5	2,1
227	50,4	42,1	3,1	7,0	6,2

Tabla 4-21 Valores de corrosión por pérdida de masa y CMS.

A continuación, se calculan los factores de corrosión entre los valores de corrosión de los probetas libres (pérdida de masa) y los valores de corrosión calculados a partir de los datos procedentes del CMS.

Así pues, se define el factor de correlación R como:

$$R = \frac{\text{Corrosión de la probeta 18MND5 libre más corroido}}{\text{Corrosión estimada a partir de los valores LPR}} \quad (4.4)$$

En la tabla 4-22 se presentan los factores R. A partir de los datos de dicha tabla se observa que la estimación de la corrosión calculada a partir de

los datos del CMS está subestimada en relación al valor de corrosión obtenido a partir de valores de pérdida de masa.

Ensayo	f _{LPR-A}	f _{LPR-B}	F _{ZRA-1}	F _{ZRA-2}
193	3,6	4,8	2,1	1,5
194	4,3	6,0	4,4	2,8
195	4,2	5,8	4,3	2,5
196	2,9	3,9	4,2	2,9
197	4,3	5,8	4,0	2,5
198	4,9	6,2	5,7	3,1
199	3,9	5,0	5,6	3,1
200	6,1	7,8	6,4	3,5
201	2,9	3,7	4,1	2,1
202	4,4	5,5	4,5	2,7
207	3,5	4,8	5,6	2,5
208	1,1	1,2	1,8	1,2
209	2,6	3,3	5,0	2,7
210	1,7	2,1	3,0	1,6
213	2,8	3,6	6,2	3,1
214	3,3	4,0	10,5*	4,0
215	5,3	6,8	9,1	4,1
216	5,2	6,9	9,1	4,1
217	3,9	5,0	9,7	4,0
218	3,4	4,3	3,9	1,6
219	3,9	4,8	8,6	3,7
221	3,2	3,9	4,4	2,1
222	2,8	3,4	6,1	3,2
223	2,6	3,4	4,3	1,5
224	3,0	3,8	5,7	2,5
225	2,0	2,7	5,4	2,0
226	7,1	8,4	1,8	1,6
227	6,0	6,8	16,2*	5,0
Media	3,6	4,8	5,2	2,7
Des típica	1,3	1,7	3,1	1,0

Tabla 4-22. Relaciones de corrosión entre las probetas y el CMS.

*Valores fuera de rango. No han sido tenidos en cuenta en el cálculo.

En particular la subestimación del valor de corrosión obtenido con el sistema ZRA, 5,2, se puede explicar por la no medida de las corrientes de corrosión locales que aparecen al nivel de la superficie del electrodo de acero al carbono.

Así pues, las hipótesis que se consideran para cada tipo de corrosión se presentan a continuación.

Conforme a los resultados de la tabla 4-22 la relación más cercana a 1 y con una desviación típica más baja se obtiene con el sistema LPR-A, por tanto, la resistencia del electrolito no se puede despreciar. En este caso se aplica la ecuación:

$$\begin{aligned} \text{Tasa de corrosión } \left(\frac{\text{mm}}{\text{año}} \right) &= K \cdot \frac{i_{\text{corr}}}{A} \\ &= K \cdot \frac{2 \cdot B(\text{mV}) \cdot \Delta i_{\text{medido}} (\mu\text{A})}{A(\text{cm}^2) \cdot \Delta V_{\text{impuesto}}(\text{mV}) - R_c(\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2) \cdot \frac{\Delta i_{\text{medido}}(\mu\text{A})}{1000}} \end{aligned} \quad (4.5)$$

A la corrosión resultante de esta ecuación se le aplicará un factor de corrección para aproximarse a los valores de corrosión obtenido con las probetas libres.

También a partir de los resultados de la tabla 4-22 la relación que mejor se aproxima con una desviación típica pequeña es la ZRA-2 que permite estimar la corrosión esperada sobre los probetas acopladas a partir de la suma de las señales LPR y ZRA. Sin embargo, la elección de la hipótesis final elegida se ha realizado teniendo en cuenta los riesgos de la puesta en marcha del procedimiento a escala industrial.

La elección de la hipótesis ZRA-1 que no utiliza más que la señal ZRA para hacer la estimación de la corrosión galvánica, conlleva menos riesgos (y menos dificultades para la concepción de los equipos) que la hipótesis ZRA-2. Por otra parte, las estimaciones calculadas con la hipótesis ZRA-1 no presentan grandes variaciones en comparación a las obtenidas con la hipótesis ZRA-2.

A la corrosión resultante de esta estimación se le aplicará un factor de corrección con el fin de estimar lo más cercano posible el valor de corrosión real de los probetas.

4.4.2. Sensibilidad del CMS sobre los parámetros esenciales

En este apartado se van a estudiar, para cada parámetro fisicoquímico de la fase ácida, la influencia de su variación sobre la cinética de corrosión y los valores de corrosión obtenidos vía el CMS durante la fase ácida.

Por otra parte, el análisis de datos del CMS registrados durante la fase de descubreado permitirá confirmar la no corrosividad de esta fase.

Las curvas obtenidas con las sondas CMS se presentarán para evaluar la posible influencia de los parámetros esenciales sobre las corrientes registradas y por tanto sobre la cinética de corrosión. Después se comparan con los valores de corrosión obtenidos por pérdida de masa relacionado con un determinado instante de tiempo, normalmente $t=t_0+10$ h.

Variación de temperatura

Curvas ZRA: 30°C (ensayo 182), 40°C (ensayo 185) y 50 °C (ensayo 186)

Composición de la fase ácida: 3% ácido cítrico, 1 % ácido ascórbico, 1% inhibidor de corrosión. Depósitos: 25 g/l de lodos fuertemente cargados en Cu (10%). En la figura 4-58 se comparan las curvas ZRA en función de la temperatura.

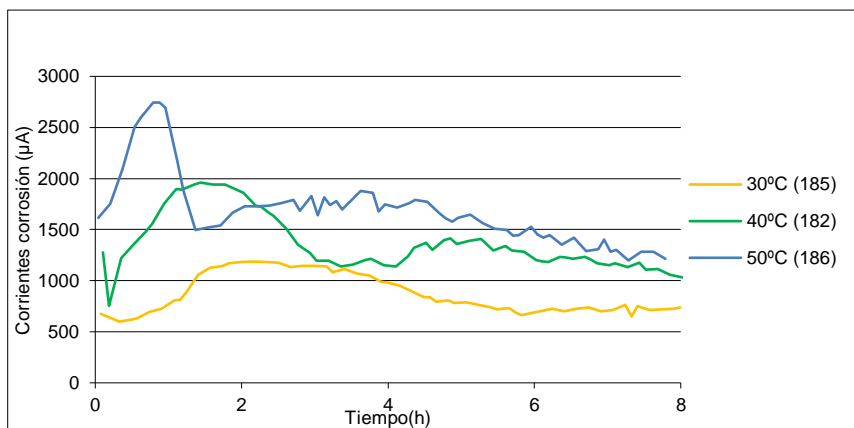


Figura 4-58 Comparación de las curvas ZRA en función de la temperatura.

En el ensayo a 40°C (182) se observa un pico de corriente registrado por la sonda ZRA que alcanza los 2000 μ A a $t=1$ h 30, a continuación, IZRA decrece lentamente entre $t=1$ h30 y 3h para alcanzar enseguida una corriente cuasi-estable oscilante entre 1100 y 1400 μ A.

A 50°C el pico visualizado alcanza un valor de 2750 μA , más alto que a 40°C, sobre una duración más corta, 1h30 con un máximo a 1 h, en vez de a 3 h en el de 40°C.

En el de 30 °C la corriente ZRA al inicio es débil (600 μA). I_{ZRA} aumenta progresivamente hasta $t=2-3$ h para alcanzar una corriente máxima de 1200 μA . La corriente decrece enseguida lentamente y después se estabiliza al cabo de 5 h a un valor de 750 μA .

Por tanto, el valor máximo de pico aumenta con la temperatura; el inicio de éste se retrasa y la duración de pico aumenta con la temperatura. El valor de estabilización de la curva también depende de la temperatura, valores más altos para temperaturas más altas.

La $I_{\text{max}} = 1200$ μA registrada a 30°C a $t=2\text{h}$ contra 2000 μA a 40°C $t=1\text{h}30$ y 2750 μA a 50°C $t=1\text{h}$.

Comparando los perfiles de corrosión registrados por el CMS con las curvas de disolución de la magnetita (Figura 4-59), se observa para temperaturas comprendidas entre 30 y 50°C, que cuanto más aumenta la concentración de Fe total disuelto (durante 8 h) la corriente de corrosión registrada por el CMS aumenta.

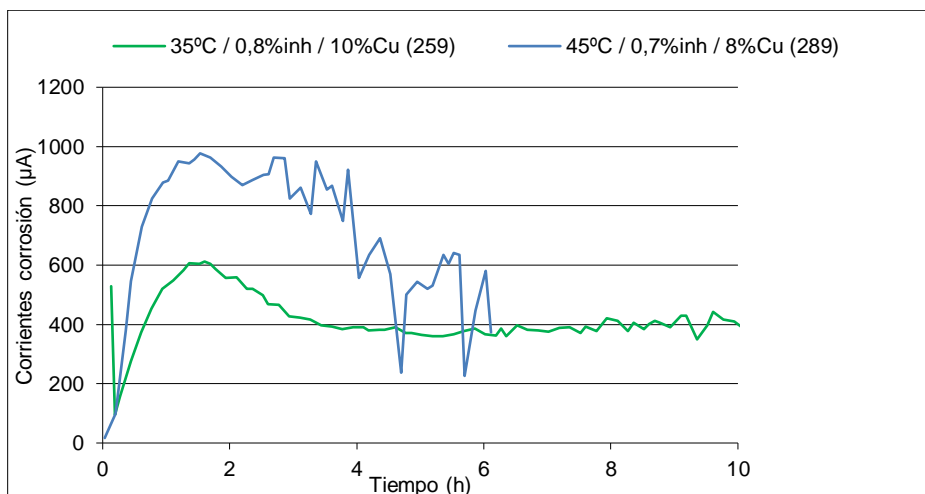


Figura 4-59 Fe total de disolución de la magnetita frente al tiempo.

Por tanto, el sistema de seguimiento de la corrosión es sensible a la variación del parámetro temperatura entre 30 y 50 °C y permite completar

los datos obtenidos mediante el seguimiento de parámetros fisicoquímicos de la fase ácida y en particular del seguimiento de la concentración de Fe total disuelto.

Curvas LPR: 35 °C (ensayo 259) y 45°C (ensayo 289)

Composición de la fase ácida: 4% cítrico, 3% ascórbico, 0,7-0,8% inhibidor. Depósitos: 35 g/l, lodos fuertemente cargados en cobre (8-10%)

Ensayo	T(°C)	Duración (h)	Inhibidor (%)	%Cu	Corrosión Max Libre (µm)	Corrosión Max acoplada (µm)
259	35	12	0,8%	10,0%	11,4	43,2
289	45	6	0,7%	8,0%	5,2	45,7

Tabla 4-23 Ensayos para determinar influencia sobre las curvas LPR

En la figura 4-60 se muestran las corrientes de la sonda LPR para este ensayo. La temperatura es un factor determinante de la cinética de corrosión y de la cinética de disolución de la magnetita.

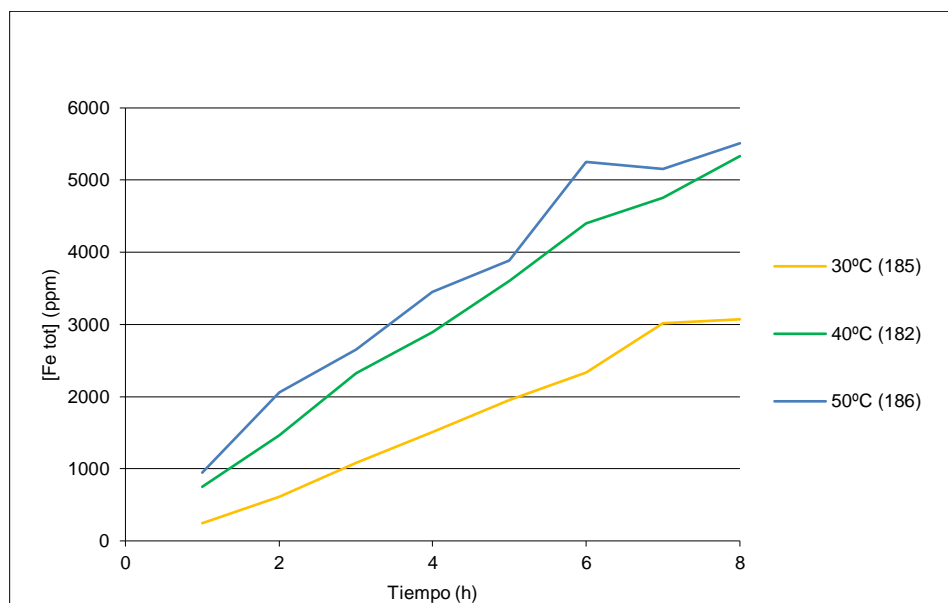


Figura 4-60 Comparación de las curvas LPR de los ensayos 259 y 289

A temperaturas de 40-50°C, las curvas de las corrientes registradas por el sistema CMS con la sonda ZRA presentan un pico al principio bien definido y valores de corrosión máximos alrededor de 2000 μA a 40°C y 5000 μA a 50°C. Mientras que a temperaturas más bajas (30-35°C), la presencia de un pico no es sistemática y los valores de las corrientes son mucho más débiles (máximo a 1200 μA).

Las curvas CMS obtenidas a partir de los datos de la sonda LPR permiten igualmente visualizar el efecto del aumento de la temperatura de 35°C a 45°C.

Variación de la concentración inicial de ácido cítrico

El análisis de la variación de la concentración inicial de ácido cítrico se ha realizado diferenciando los ensayos con diferentes cantidades de depósitos.

Ensayos con baja concentración de depósitos

6g/l / 0,5%Cu / 4%asc / 0,8%inh / 30°C / Maqueta

Ensayo	Duración (h)	Cítrico (%)	máx. libre 10h	máx. acoplado 10h
271	8	2,5%	1,1	3,5
282	16	3,0%	2,4	5,7
295	16	4,0%	2,0	21,6

Tabla 4-24 Ensayos con baja concentración de depósitos

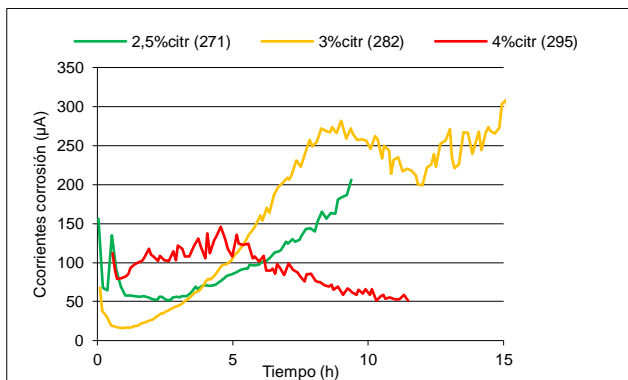


Figura 4-61 Corrientes LPR de los ensayos 271, 282 y 295

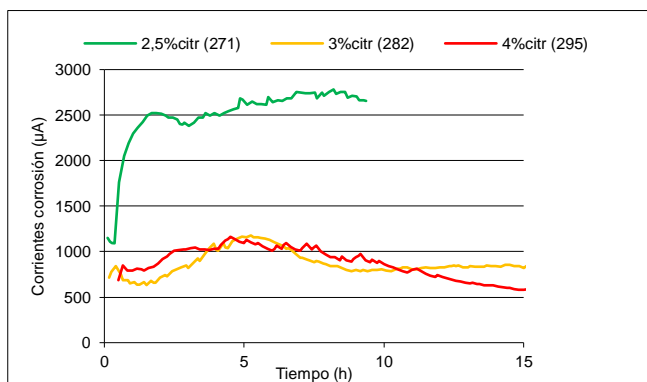


Figura 4-62 Corrientes ZRA de los ensayos 271, 282 y 295

Ensayos con concentración media de depósitos

35g/l / 10%Cu / 2%asc / 0,8%inh / 35°C / Maqueta

Ensayo	Duración (h)	Cítrico (%)	máx. libre 10h (µm)	máx. acoplado 10h (µm)
236	25	4,0%	30,4	63,2
256	12	2,0%	8,3	20,8

Tabla 4-25 Ensayos con baja concentración de depósitos

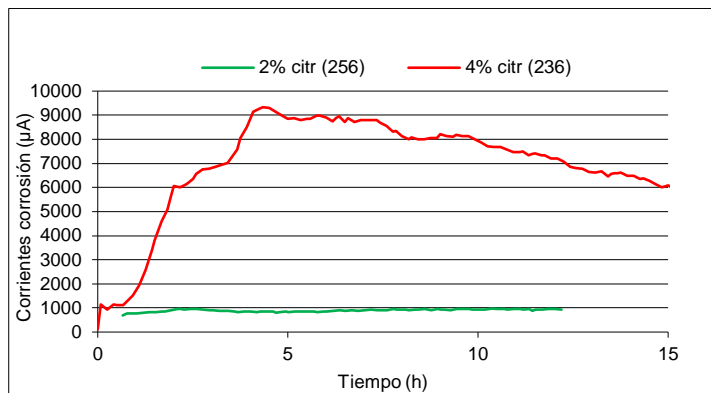


Figura 4-63 Corrientes ZRA de los ensayos 236 y 256

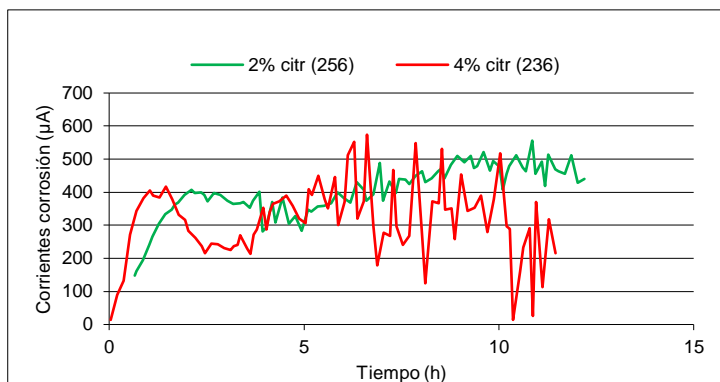


Figura 4-64 Corrientes LPR de los ensayos 236 y 256

Ensayos con alta concentración de depósitos:

50g/l / 0,5%Cu / 2%asc / 0,8%inh / 35°C / Maqueta

Ensayo	Duración (h)	Cítrico (%)	máx. libre 10h (µm)	máx. acoplado 10h (µm)
227	10	6,0%	42,1	50,4
228	8	4,0%	13,9	24,1
230	25	4,0%	18,7	33,8

Tabla 4-26 Ensayos con alta concentración de depósitos

Los ensayos 228 y 230 se han realizado en las mismas condiciones, pero el comportamiento de las curvas es diferente, aunque coherente con los valores de corrosión de los probetas.

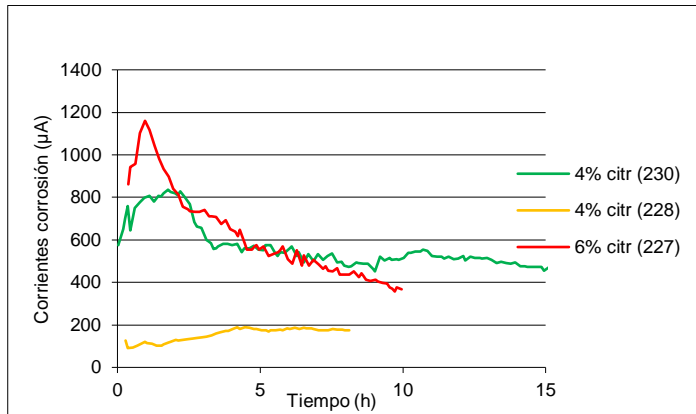


Figura 4-65 Corrientes ZRA de los ensayos 227, 228 y 230

Un aumento de la concentración inicial de ácido cítrico conlleva también un aumento de la corrosión de las probetas. La señal registrada por la sonda ZRA es igualmente sensible al aumento de la concentración de ácido cítrico y permite prever un aumento de la corrosión sobre las probetas acoplados en relación a las de las probetas expuestas a concentraciones en ácido cítrico inferiores.

La excepción son los ensayos realizados con una concentración de depósitos baja, 6 g/l.

Sin embargo, la medida de la corriente registrada por la sonda LPR no permite ver el aumento de corrosión constatada sobre las probetas libres.

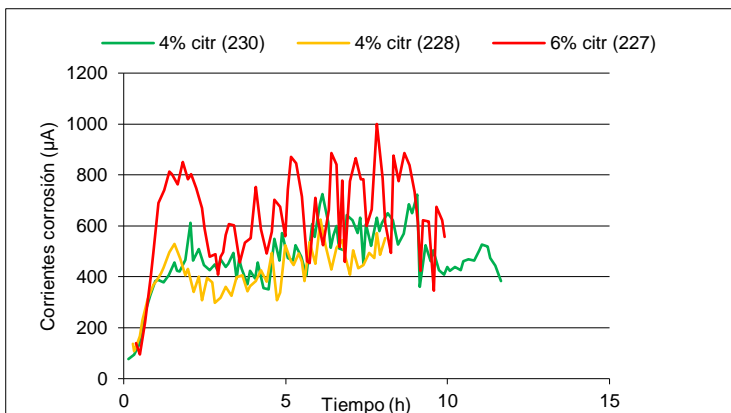


Figura 4-66 Corrientes LPR de los ensayos 227, 228 y 230

Variación de la concentración inicial de ácido ascórbico

El análisis de la variación de la concentración inicial de ácido ascórbico se ha realizado sobre ensayos con condiciones idénticas en los que la concentración inicial de ácido ascórbico varía entre 0% y el 6 %.

35g/l / 10%Cu / 4%citr / 0,8%inh / 35°C / Maqueta

Ensayo	Duración (h)	Ascórbico (%)	máx. libre 10h (μm)	máx. acoplado 10h (μm)
235	25	6,0%	24,6	44,2
236	25	2,0%	30,4	63,2
237	30	4,0%	17,4	54,3
241	28	1,0%	42,1	44,0
251	12	0,0%	30,7	58,0
259	12	3,0%	9,5	36,0

Tabla 4-27 Influencia del ácido ascórbico en las corrientes de corrosión

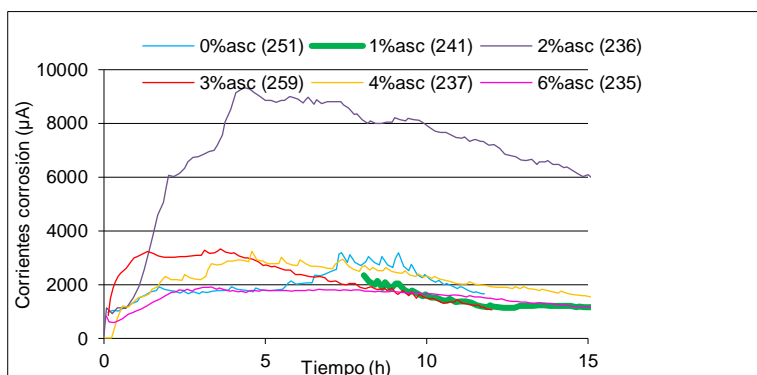


Figura 4-67 Corrientes ZRA de los ensayos 235, 236, 237, 241, 251 y 259

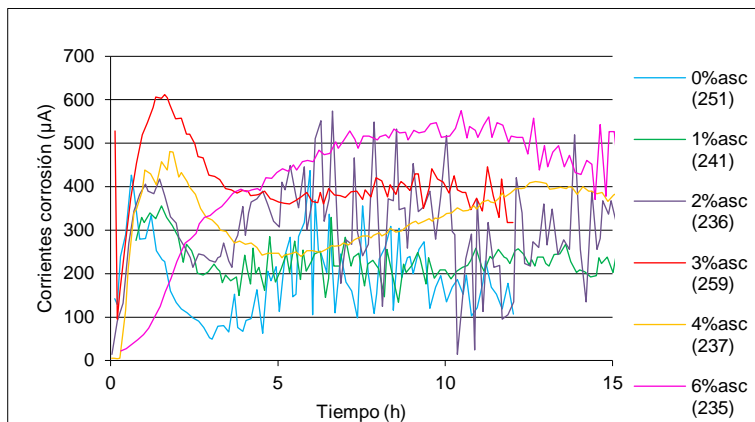


Figura 4-68 Corrientes LPR de los ensayos 235, 236, 237, 241, 251 y 259

Se observa en la gráfica ZRA que se produce una corriente muy importante ($9000 \mu\text{A}$) con el 2% de ácido ascórbico, 4% de ácido cítrico, 10% de Cu y 35 g/l de depósitos en comparación con las otras concentraciones ($2000\text{-}3000 \mu\text{A}$).

En la gráfica LPR los valores de las corrientes son similares. No se observa un pico inicial con el 6 % de ácido ascórbico.

El sistema CMS no detecta la influencia significativa de la variación de la concentración inicial de ácido ascórbico con la sonda ZRA, sin embargo, si detecta una relación entre el ácido ascórbico y la sonda LPR. A mayor valor de ácido ascórbico mayor estabilización de la corrosión. Este hecho es coherente con la corrosión medida en las probetas.

Variación de la concentración de cobre en los depósitos

El análisis de la influencia de la concentración de cobre en los depósitos se ha realizado en función de la su concentración inicial.

Ensayos con baja concentración de depósitos

6g/l, 35°C, 3%cit, 3%asc, 0,8%inh,

Ensayo	Magnetita (%)	Cu (%)	máx. libre 10h (μm)	máx. acoplado 10h (μm)
265	91,5%	8,0%	2,1	5,8
266	99,0%	0,5%	2,9	7,5

Tabla 4-28 Influencia concentración de Cu en los depósitos

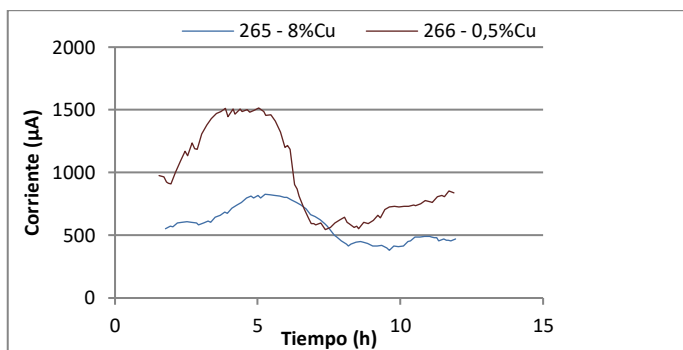


Figura 4-69 Corrientes ZRA de los ensayos 265 y 266.

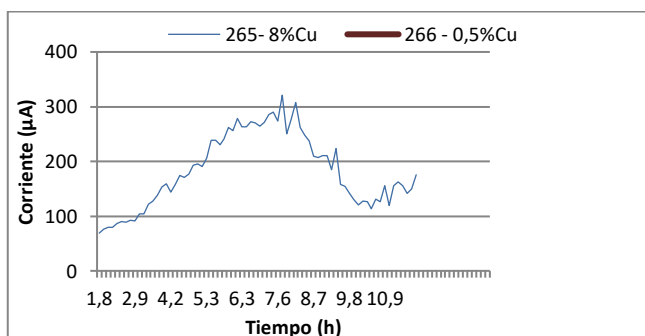


Figura 4-70 Corrientes LPR de los ensayos 265 y 266.

Se observa que no hay señal LPR para el ensayo 266 debido a un fallo en la señal.

A continuación, se muestran los ensayos 252 y 254:

6g/l, 35°C, 4% citr, 2% asc, 0,8% inh,

Ensayo	Magnetita (%)	Cu (%)	máx. libre 10h (µm)	máx. acoplado 10h (µm)
252	89,5%	10,0%	3,6	7,8
254	99,0%	0,5%	4,1	11,1

Tabla 4-29 Influencia concentración de Cu en los depósitos

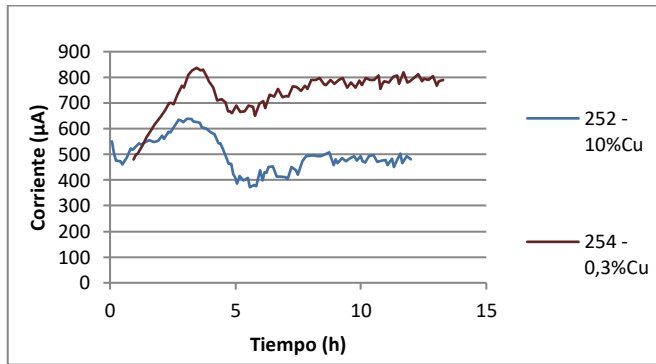


Figura 4-71 Corrientes ZRA de los ensayos 252 y 254.

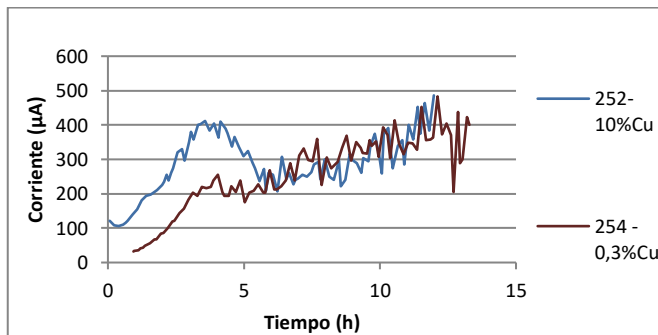


Figura 4-72 Corrientes LPR de los ensayos 252 y 254.

Ensayos con concentración media de depósitos

35g/l, 35°C, 4% citr, 2% asc, 0,8% inh,

Ensayo	Magnetita (%)	Cu (%)	máx. libre 10h (µm)	máx. acoplado 10h (µm)
236	89,5%	10,0%	30,4	63,2
260	95,5%	4,0%	25,4	45,8

Tabla 4-30 Influencia concentración de cobre en los depósitos

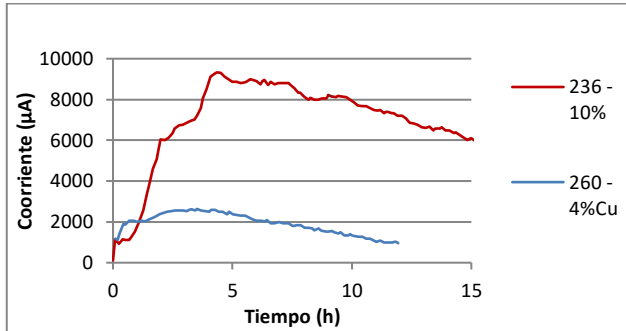


Figura 4-73 Corrientes ZRA de los ensayos 236 y 260.

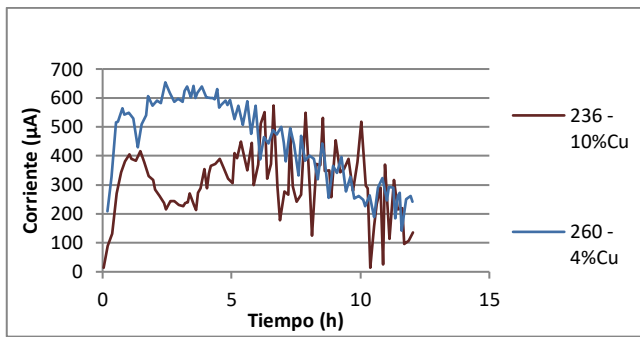


Figura 4-74 Corrientes LPR de los ensayos 236 y 260.

Los ensayos 272 y 273 se han realizado con lodos procedentes del proceso de *sludge lancing*:

35g/l, 35°C, 3% citr, 3% asc, 0,8% inh

Ensayo	Magnetita (%)	Cu (%)	máx. libre 10h (µm)	máx. acoplado 10h (µm)
272	99,0%	0,3%	3,0	17,3
273	91,0%	8,0%	22,3	57,4

Tabla 4-31 Influencia concentración de cobre en los depósitos

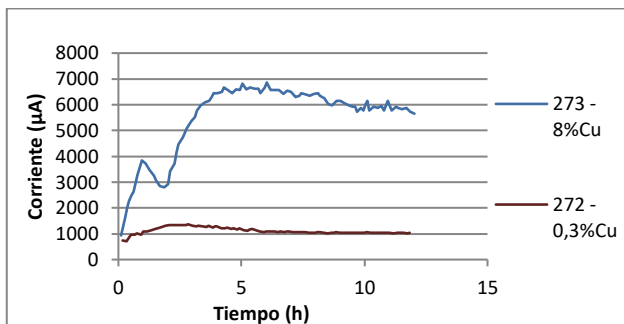


Figura 4-75 Corrientes ZRA de los ensayos 272 y 273.

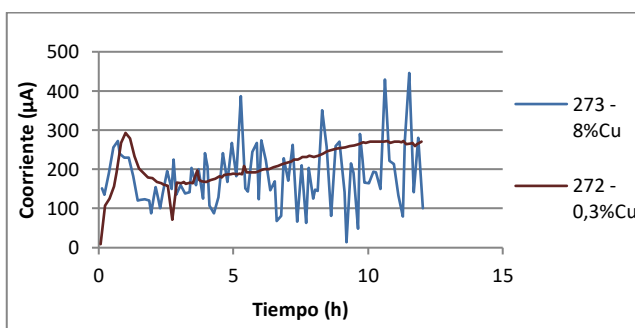


Figura 4-76 Corrientes LPR de los ensayos 272 y 273.

Ensayos con alta concentración de depósitos:

50g/l, 35°C, 3% citr, 3% asc, 0,8% inh,

Ensayo	Magnetita (%)	Cu (%)	máx. libre 10h (µm)	máx. acoplado 10h (µm)
267	91,5%	8,0%	16,1	55,8
268	99,0%	0,5%	24,6	34,4

Tabla 4-32 Influencia concentración de cobre en los depósitos

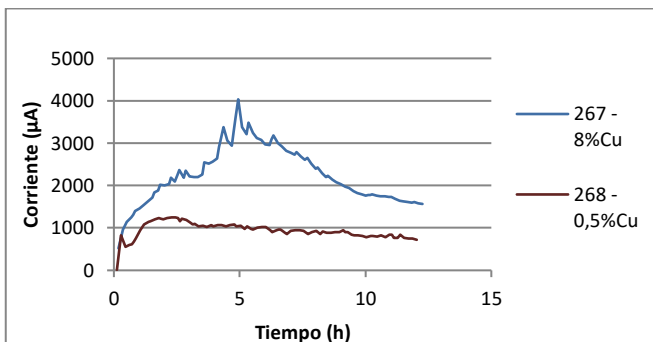


Figura 4-77 Corrientes ZRA de los ensayos 267 y 268.

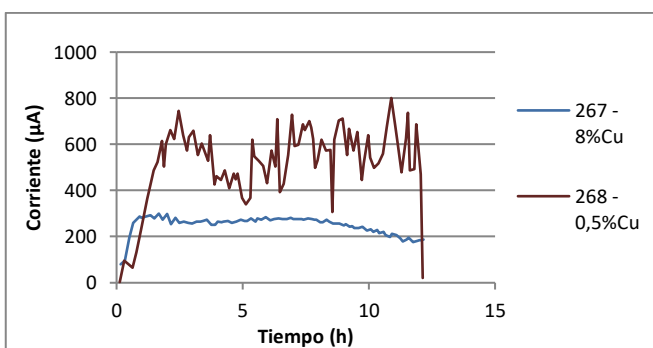


Figura 4-78 Corrientes LPR de los ensayos 267 y 268.

Ensayos 228,229 y 230: 50g/l, 35°C, 4% citr, 2% asc, 0,8% inh,

Ensayo	Magnetita (%)	Cu (%)	máx. libre 10h (µm)	máx. acoplado 10h (µm)
228	99,0%	0,5%	13,9	34,0
229	89,5%	10,0%	42,8	55,4
230	99,0%	0,5%	18,7	39,2

Tabla 4-33 Influencia concentración de cobre en los depósitos

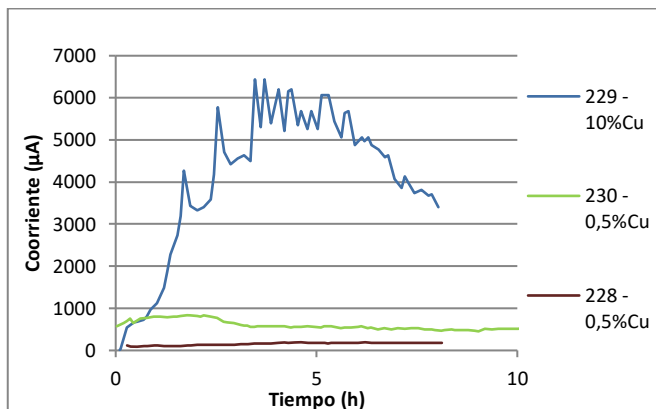


Figura 4-79 Corrientes ZRA de los ensayos 228, 229 y 230.

De manera general se observa que la cantidad de cobre presente inicialmente en los depósitos tiene una influencia sobre el ruido registrado por la sonda LPR, de manera que a medida que aumenta la concentración de Cu, aumenta el ruido.

Un aumento de la concentración de cobre en los depósitos (de 0,5 % a 10 %) de Cu) conlleva un aumento de la corrosión de las probetas acopladas. Las probetas libres muestran un comportamiento variable.

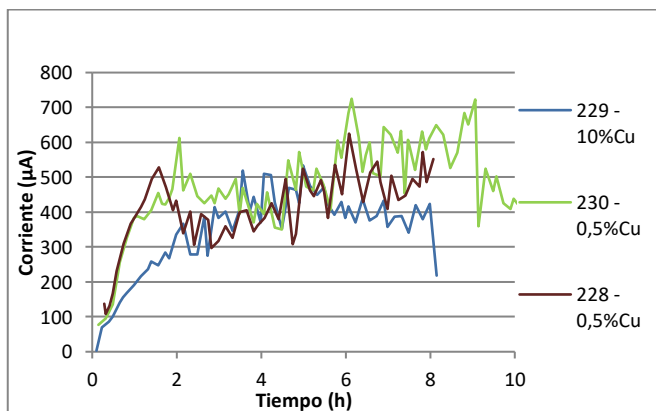


Figura 4-80 Corrientes LPR de los ensayos 228, 229 y 230.

Para los ensayos con 6 g/l un aumento del contenido en cobre está unido a una disminución de la corrosión de las probetas libres. Para los ensayos con 35 g/l, la corrosión aumenta con el contenido en cobre y finalmente, para los ensayos con 50 g/l de depósitos el comportamiento es variable.

La corriente medida por la sonda ZRA es sensible a la concentración de cobre en los depósitos y permite prever el aumento de corrosión observado en las probetas acopladas, excepto en los ensayos con 6g/l de depósitos.

Sin embargo, las corrientes registradas por la sonda LPR no se muestran influenciadas por la variación de cobre de los depósitos.

Variación de la cantidad inicial de depósitos.

Ensayos con baja concentración de Cu

Ensayos 280 y 282

30°C, 3% citr, 4% asc, 0,8% inh, 0,5% Cu

Ensayo	Cantidad de depósitos (g/l)	máx. libre 10h (μm)	máx. acoplado 10h (μm)
280	15,00	3,4	8,0
282	6,00	2,4	7,5

Tabla 4-34 Influencia de la cantidad de depósitos

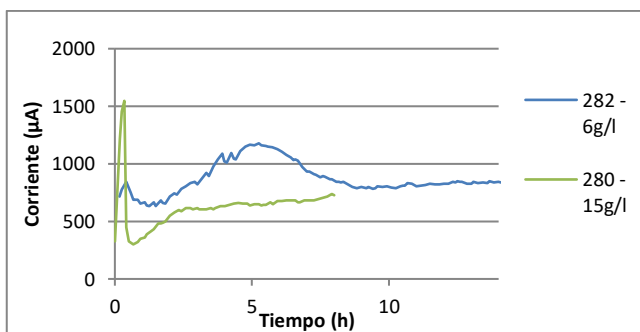


Figura 4-81 Corrientes ZRA de los ensayos 280 y 282.

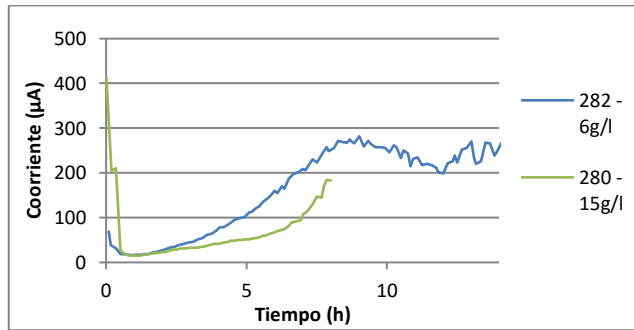


Figura 4-82 Corrientes LPR de los ensayos 280 y 282.

Ensayos 230 y 254

35°C, 4% citr, 2% asc, 0,8% inh, 0,5% Cu

Ensayo	Cantidad de depósitos (g/l)	máx. libre 10h (µm)	máx. acoplado 10h (µm)
230	50,00	18,7	39,2
254	6,00	4,1	11,1

Tabla 4-35 Influencia de la cantidad de depósitos

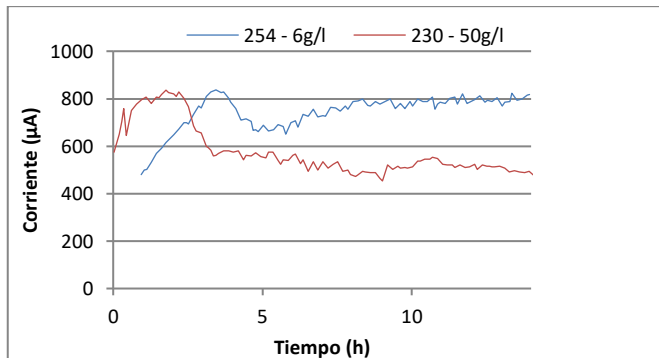


Figura 4-83 Corrientes ZRA de los ensayos 230 y 254.

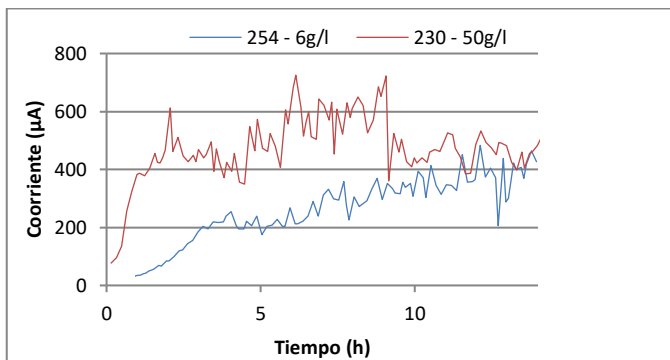


Figura 4-84 Corrientes LPR de los ensayos 230 y 254.

Ensayos 268 y 272

35°C, 3% citr, 3% asc, 0,8% inh, 0,3-0,5% Cu

Ensayo	Tipo de lodo	Cantidad de depósito(g/l)	Magnetita (%)	Cu (%)	ZnO (%)	máx. libre 10h (µm)	máx. acoplado 10h (µm)
268	Sintético	50,00	99,0%	0,5%	0,5%	24,6	34,4
272	Lancing	35,00	99,0%	0,3%	0,1%	3,0	17,3

Tabla 4-36 Influencia de la cantidad de depósitos

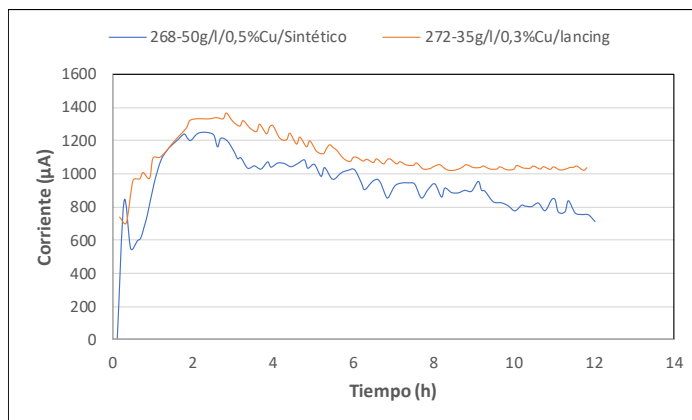


Figura 4-85 Corrientes ZRA de los ensayos 268 y 272.

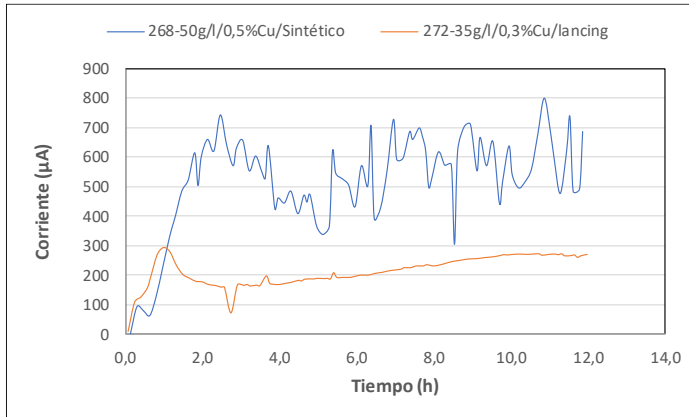


Figura 4-86 Corrientes LPR de los ensayos 268 y 272.

Ensayos con alta concentración de cobre

Ensayos 229,236 y 252

35°C, 4% citr, 2% asc, 0,8% inh, 10% Cu

Ensayo	Cantidad de depósito(g/l)	Tiempo a 4000ppm+4h o 14h	máx. libre 10h (µm)	máx. acoplado 10h (µm)
229	50,00	7,5	42,8	55,4
236	35,00	8	30,4	63,2
252	6,00	14	3,6	7,8

Tabla 4-37 Influencia de la cantidad de depósitos

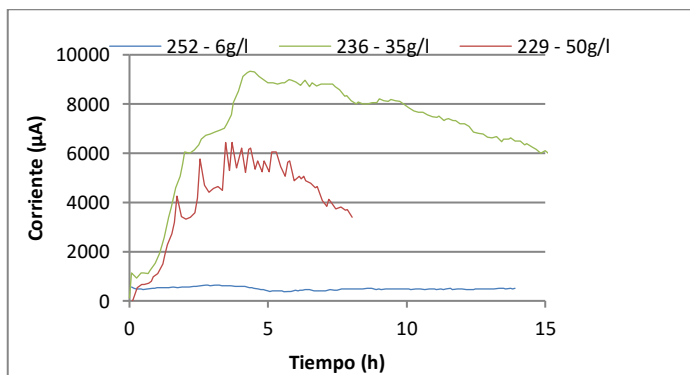


Figura 4-87 Corrientes ZRA de los ensayos 229, 236 y 252.

Los valores de las corrientes registradas durante el ensayo 236 siguen la lógica con los valores de corrosión de las probetas, pero son muy elevados en comparación con los de ensayos realizados en condiciones similares.

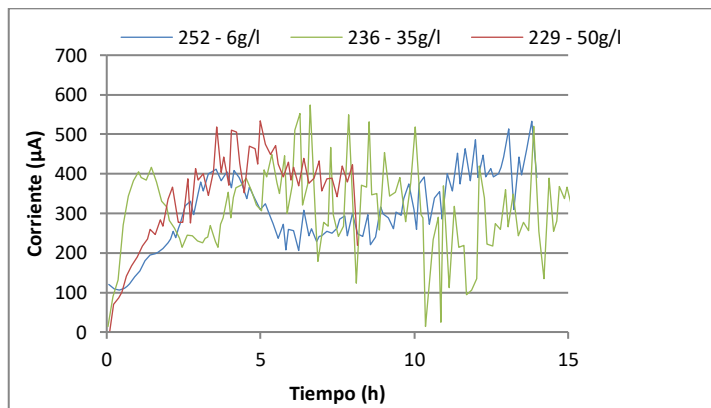


Figura 4-88 Corrientes LPR de los ensayos 229, 236 y 252.

Ensayos 265,267 y 273

35°C, 3% citr, 3% asc, 0,8% inh, 8% Cu

Ensayo	Tipo de lodo	Cantidad de depósito(g/l)	Magnetita (%)	ZnO (%)	máx. libre 10h (µm)	máx. acoplado 10h (µm)
265	Sintético	6,00	91,5%	0,5%	2,1	5,8
267	Sintético	50,00	91,5%	0,5%	16,1	55,8
273	Lancing	35,00	91,0%	0,4%	22,3	57,4

Tabla 4-38 Influencia de la cantidad de depósitos

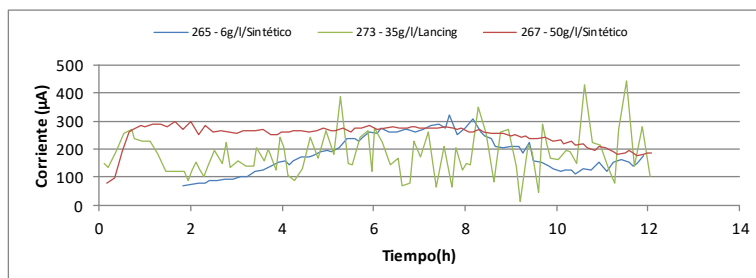


Figura 4-89 Corrientes ZRA de los ensayos 265, 267 y 273.

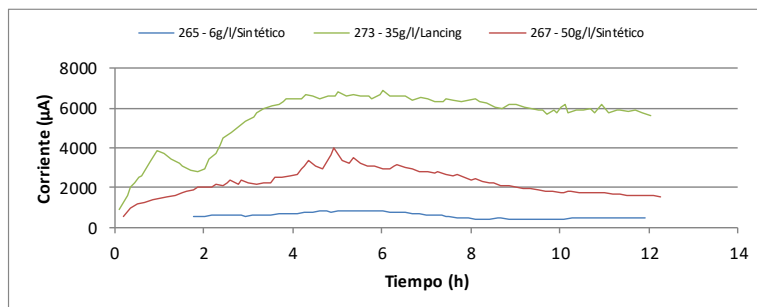


Figura 4-90 Corrientes LPR de los ensayos 265, 267 y 273.

Tal y como se ha visto en los ensayos anteriores, el comportamiento del CMS es variable en relación a la cantidad inicial de depósitos. El CMS no permite prever una variación de las corrientes de corrosión.

Concentración inicial de inhibidor

El análisis de la variación de la concentración inicial de inhibidor se ha realizado apoyándose en ensayos con diferentes concentraciones de inhibidor, variando igualmente otros parámetros por defecto de ensayos en condiciones totalmente idénticas.

Ensayos 201,209,214,218 y 219

8h, 3%citr, 1%asc, lodos con 0,8% Cu,

Ensayo	Temperatura (°C)	Relación superficie Acero Carbono/volumen solución	Inhibidor (%)	máx. libre durante 8h (µm)	máx. acoplado durante 8h (µm)
201	30-40	1/45	1,0%	14,0	20,3
209	30-40	1/45	1,0%	9,4	20,3
214	30-40	1/45	0,5%	12,9	24,9
218	35	1/45	0,8%	15,9	25,5
219	35	1/45	0,8%	16,3	30,3

Tabla 4-39 Influencia de la concentración inicial de inhibidor

El análisis de las curvas anteriores muestra que una variación de la concentración inicial de inhibidor entre 0,5 y 1% no tiene influencia sobre las corrientes registradas por el CMS. Sin embargo, hay de todas maneras muy poca diferencia sobre la corrosión de las probetas.

Las diferencias observadas sobre las señales registradas por la sonda ZRA son debidas a la variación de otros parámetros, principalmente la temperatura.

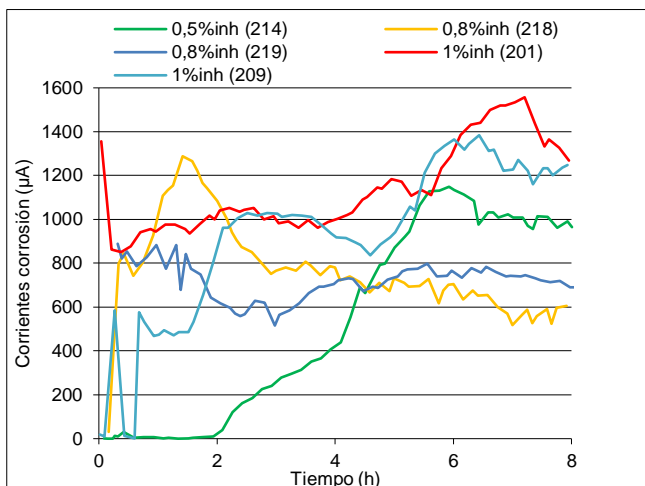


Figura 4-91 Corrientes ZRA de los ensayos 201, 209, 214, 218 y 219.

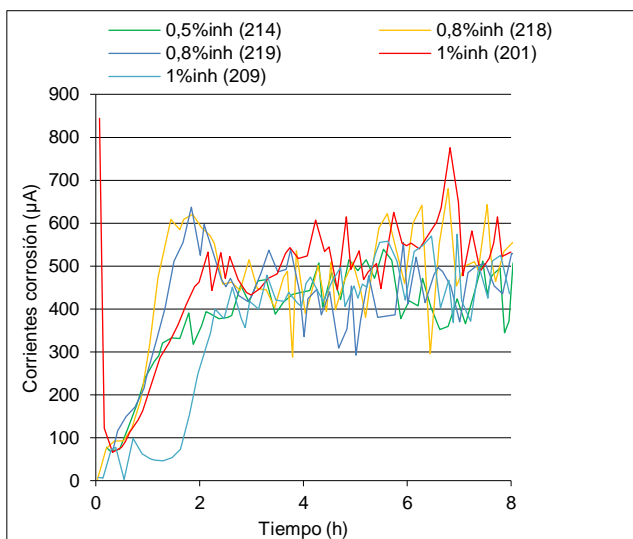


Figura 4-92 Corrientes LPR de los ensayos 201, 209, 214, 218 y 219.

Variación de la duración del ensayo

La realización de ensayos de larga duración (25-30h) ha permitido determinar la cinética de corrosión en el caso en el que la solución química permanece en la maqueta durante un día o más.

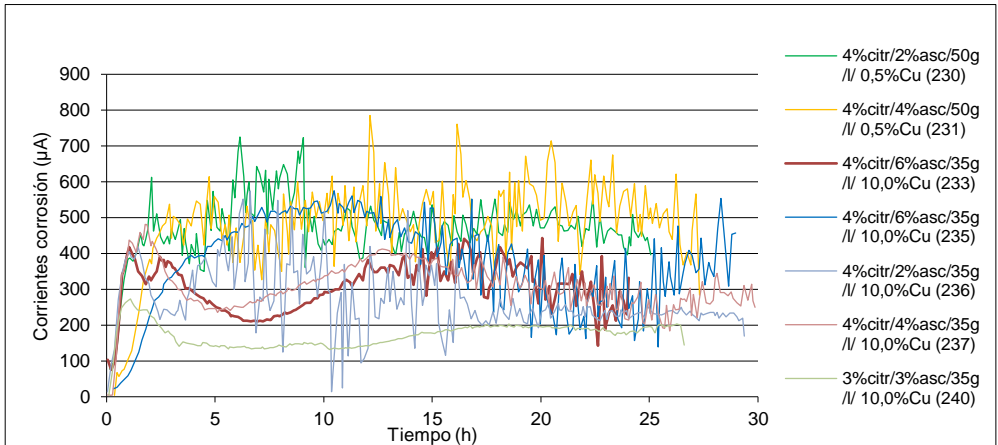


Figura 4-93 Corrientes LPR de los ensayos de larga duración

Las corrientes registradas por la sonda LPR presentan mucho ruido, lo que no permite extraer conclusiones por el hecho de la elevada perturbación.

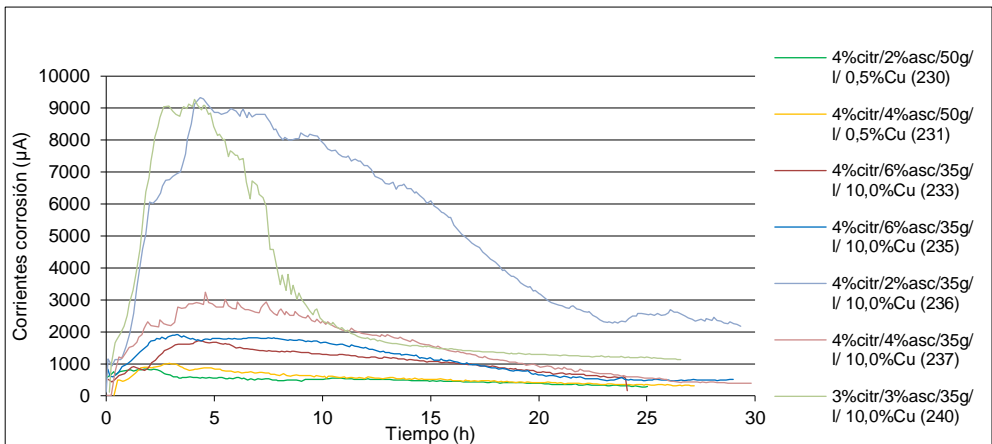


Figura 4-94 Corrientes ZRA de los ensayos de larga duración

Las curvas de las corrientes registradas por la sonda ZRA presentan un pico al principio y enseguida se ralentizan con una vuelta a valores más pequeños, aunque sin llegar a ser nulos. Esto confirma que la fase de disolución de la magnetita (fase ácida) queda más o menos corrosiva a lo

largo del tiempo en función de condiciones fisicoquímicas de la solución (temperatura, pH, % ácido).

Influencia del burbujeo y la recirculación

El análisis sobre la influencia del burbujeo y la recirculación se ha llevado sobre ensayos con condiciones idénticas con presencia o ausencia de burbujeo y/o recirculación.

Ensayos 229, 236, 246, 255, 260 y 283

35°C (problemas con la temperatura en el ensayo 246, esta ha subido hasta 40-45°C), 4% citr, 2% asc, 0,8% inh

Ensayo	Burbujeo	Recirculación	Cantidad depósito (g/l)	Magnética (%)	Cu (%)	ZnO (%)	ta 4000 ppm +4h o 14h (h)	máx. libre durante 10h (µm)	máx. acoplado durante 10h (µm)
229	Sí	Sí	50,00	89,5%	10,0%	0,5%	7,5	42,8	55,4
236	Sí	Sí	35,00	89,5%	10,0%	0,5%	8	30,4	63,2
246	Si	No	35,00	89,5%	10,0%	0,5%	8,5	27,5	62,3
255	Sí	Sí	35,00	89,5%	10,0%	0,5%	7,5	23,4	51,2
260	Sí	Sí	35,00	95,5%	4,0%	0,5%	7,5	25,4	45,8
283	No	No	35,00	90,4%	9,1%	0,5%	8	--	42,9

Tabla 4-40 Influencia del burbujeo y la recirculación

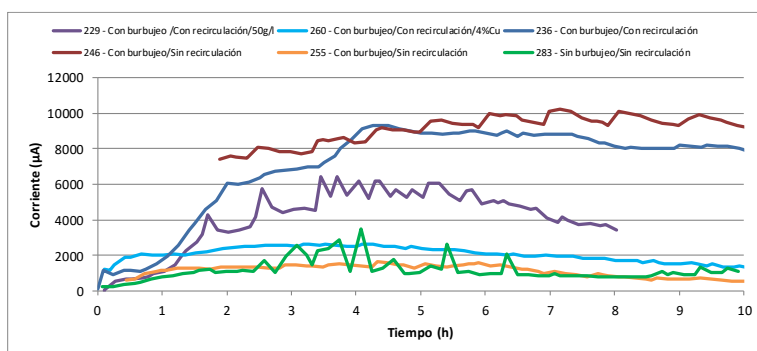


Figura 4-95 Corrientes ZRA de los ensayos 229, 236, 246, 255, 260 y 283.

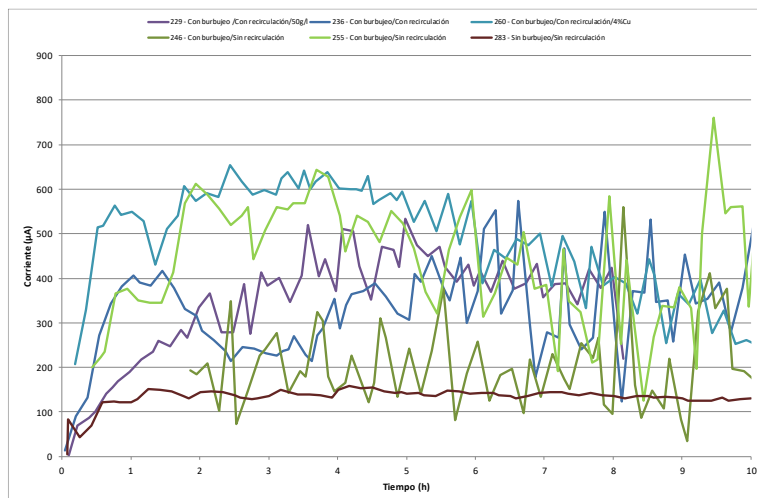


Figura 4-96 Corrientes LPR de los ensayos 229, 236, 246, 255, 260 y 283.

La ausencia de recirculación (y/o burbujeo) hace disminuir ligeramente la corrosión de las probetas, pero esta diferencia puede considerarse despreciable teniendo en cuenta las variaciones sobre otros parámetros durante la comparación de ensayos.

Igualmente, tanto para las corrientes registradas por la sonda ZRA como las de la sonda LPR no permiten ver el efecto del burbujeo y de la recirculación sobre la corrosión.

4.4.3. Comparación de los ensayos Effmin, Vmax y Nominal

Durante la realización de los ensayos Vmax, Nominal y Effmin (ver punto 3.2.18) sobre los dos rangos de aplicación del procedimiento, se han registrado las corrientes que se muestran en las figuras siguientes.

Rango A: de 6 a 35 g/l de lodos

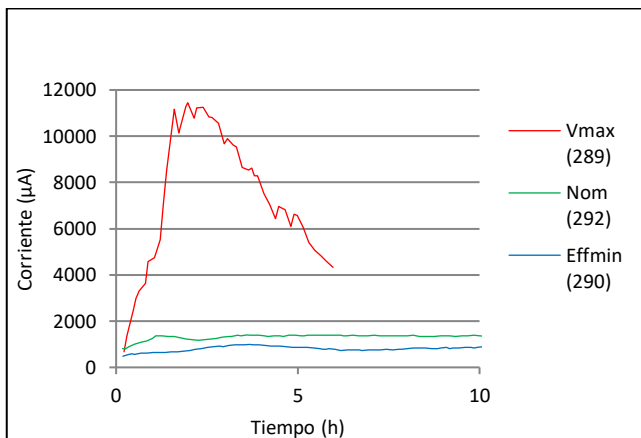


Figura 4-97 Corrientes ZRA de los ensayos Vmax, nominal y Effmin del rango A

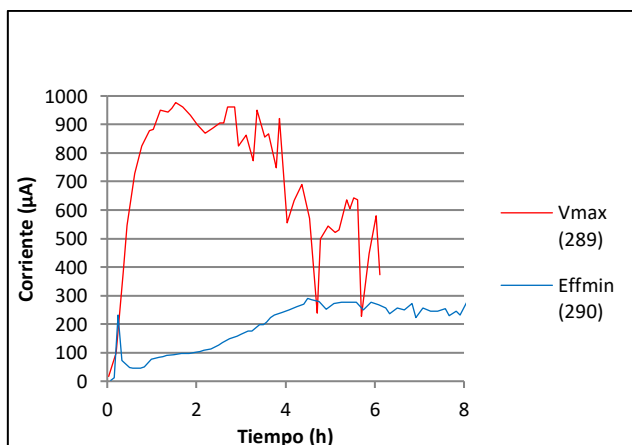


Figura 4-98 Corrientes LPR de los ensayos Vmax, y Effmin del rango A

El ensayo 292 tuvo problemas con la sonda y no se reflejan los datos del tipo Nom.

Rango B: de 25 a 50 g/l de lodos

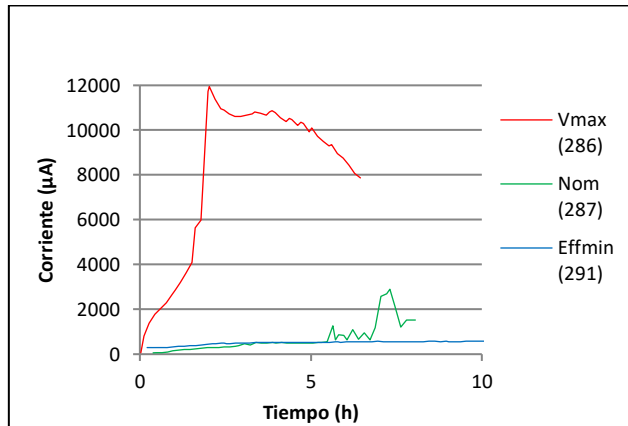


Figura 4-99 Corrientes ZRA de los ensayos Vmax, nominal y Effmin del rango B

El ensayo 287 presenta valores anormalmente bajos con la sonda ZRA.

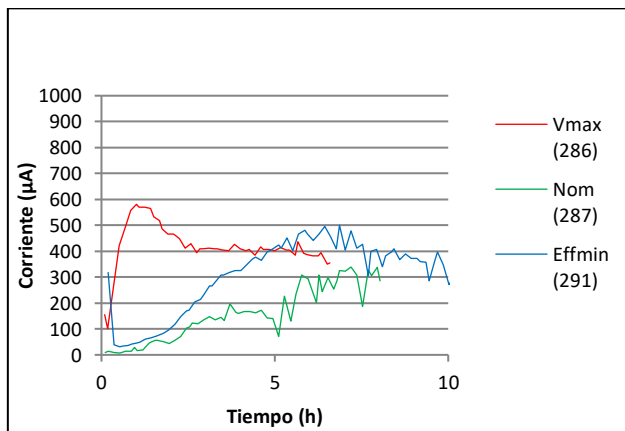


Figura 4-100 Corrientes LPR de los ensayos Vmax, nominal y Effmin del rango B

Sobre los ensayos Vmax, las corrientes registradas por el CMS (ZRA y LPR) aumentan de una manera más importante que sobre los ensayos Nominal y Effmin, los cuales presentan curvas similares entre ellos. Esto confirma que el CMS es capaz de detectar posibles derivas entre el modo nominal y las condiciones más restrictivas en términos de corrosión.

4.4.4. Fase de descubreado

Durante los ensayos del procedimiento se observó la no corrosividad de la fase de descubreado mediante probetas. Las señales registradas por el CMS confirman esta no corrosividad, ya que se obtienen corrientes de corrosión muy débiles, casi nulas.

En la figura 4-101 se presenta un ejemplo de señales obtenidas con el CMS en esta fase durante el ensayo D65.

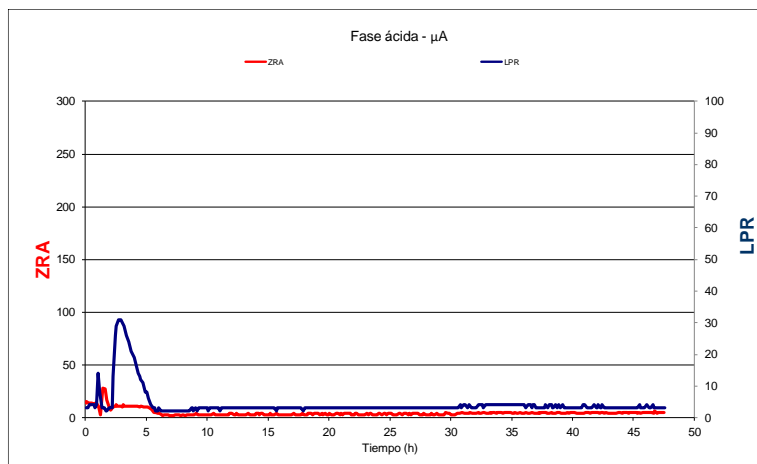


Figura 4-101 Señales CMS durante el ensayo de descubreado D65

Los picos observados son despreciables para el cálculo de la corrosión ya que están entre $30\mu\text{A}$ y $100\mu\text{A}$. Estos picos corresponden a la inyección de peróxido de hidrógeno que se hace en varias veces y por debajo de la maqueta donde se sitúan las sondas CMS.

4.4.5. Cálculo de factores de correlación

Los factores de correlación se calculan comparando la corrosión máxima de las probetas 18MND5 obtenida vía la pérdida de masa, con la corrosión calculada teóricamente obtenida a partir de los valores de corriente registrados por el sistema de seguimiento de la corrosión CMS.

Durante los ensayos donde no se han utilizado probetas de acero 18MND5 se han tenido en cuenta los valores máximos de corrosión de los probetas de acero al carbono o débilmente aleados

El cálculo de los factores de correlación se ha realizado teniendo en cuenta los dos rangos de aplicación en función de la cantidad de depósitos:

- RANGO A: 6-35 g/l
- RANGO B: 25-50 g/l

A continuación, la tabla 4-41 muestra los factores de correlación calculados a partir del conjunto de ensayos realizados excluyendo aquellos con los parámetros fuera de los rangos de aplicación, así como aquellos que presentan ratios de corrosión entre la probeta y el CMS mayores de 10. Estos últimos ensayos corresponden a corrientes que eran anormalmente bajas, debido probablemente al envejecimiento de los electrodos (reutilizados varias veces). El número total de ensayos descartados es de 9 ensayos para el cálculo de la corrosión libre y 4 para el cálculo de la corrosión galvánica sobre un total de 47

	LPR vs PROBETA LIBRE			(ZRA) vs PROBETA ACOPLADO		
	PROBETA/CMS	RANGO A 6-35 g/l	RANGO B 25-50 g/l	PROBETA/CMS	RANGO A 6-35 g/l	RANGO B 25-50 g/l
Máximo	8,3	8,3	8,3	9,2	9,2	9,2
Media	2,6	2,4	3,1	3,5	3,4	3,9
Mínimo	0,8	0,8	0,8	1,2	1,2	1,3
Desviación típica	1,7	1,7	1,8	2,0	1,9	2,2
Nº ensayos válidos	36	29	23	43	33	31
Incertidumbre	0,6	0,6	0,8	0,6	0,7	0,8

Tabla 4-41 Resumen del cálculo de los factores de correlación

La incertidumbre está basada en la desviación típica experimental de un conjunto de mediciones independientes. Suponemos que los datos siguen una distribución normal ya que el número de medidas en casi todos los casos mayor de 30. Se asigna un factor $K=2$ que supone un intervalo con un nivel de confianza del 95%. Se ha calculado con la expresión siguiente:

$$Incertidumbre = 2 \cdot \frac{Desviación_típica}{\sqrt{Número_de_ensayos_válidos}} \quad (4.6)$$

Se han contemplado dos factores de correlación sobre la señal CMS con el fin de determinar cuál es el más adecuado en términos de corrosión y eficacia:

- Factor de correlación medio

- Factor de correlación medio + incertidumbre

Se trata de contar principalmente tanto la sobreestimación como la subestimación sobre todo en los ensayos que son más penalizadoras en términos de corrosión.

En las tablas 4-42 y 4-43 se presentan los factores de correlación calculados de esa manera.

Media	Todos	RANGO A 6-35 g/l	RANGO B 25-50 g/l
PROBETA LIBRE / LPR	2,6	2,4	3,1
PROBETA ACOPLADO / (ZRA+LPR)	3,5	3,4	3,9

Tabla 4-42 Factores de correlación (Media)

Media + Incertidumbre	Todos	RANGO A 6-35 g/l	RANGO B 25-50 g/l
PROBETA LIBRE / LPR	3,2	3,0	3,9
PROBETA ACOPLADO / (ZRA+LPR)	4,1	4,1	4,7

Tabla 4-43 Factores de correlación (Media+incertidumbre)

Con el fin de estimar los factores más adecuados se han realizado gráficos comparativos de la corrosión obtenida vía las probetas y vía el CMS aplicando los dos tipos de factores de correlación enunciados anteriormente.

Dichas comparaciones se han realizado sobre los ensayos Effmin, Nominal y Vmax sobre los rangos A y B. Las figuras 4-102 y 4-103 muestran dichas comparaciones.

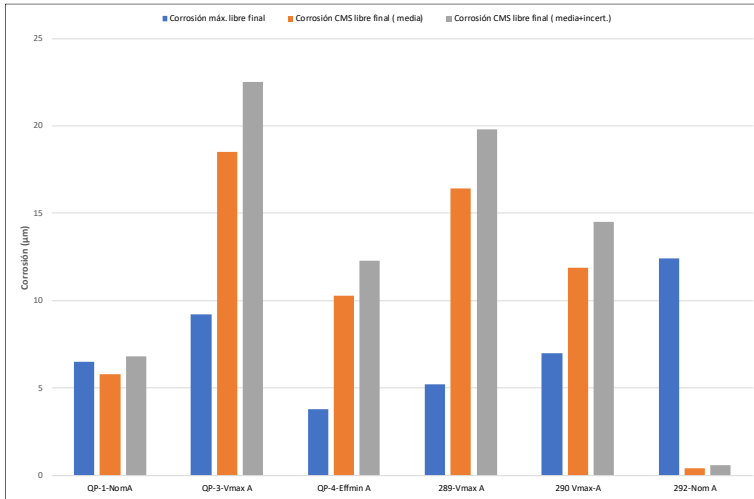


Figura 4-102 Estimación de la corrosión con probetas libres Rango A

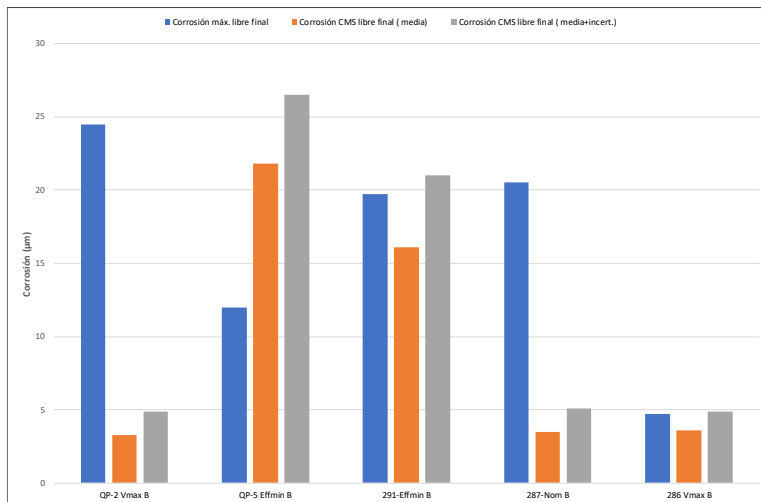


Figura 4-103 Estimación de la corrosión con probetas libres Rango B

Se observa en ambas figuras que ha habido problemas en los ensayos 292, 287 y QP-2, debido a corrientes anormalmente bajas.

En el caso de la corrosión galvánica, se sobreestima en general la corrosión durante los ensayos en los que se espera una corrosión de las probetas importante. Por ejemplo <. QP-1-Nom A, 289-Vmax A, QP-2-Vmax B.

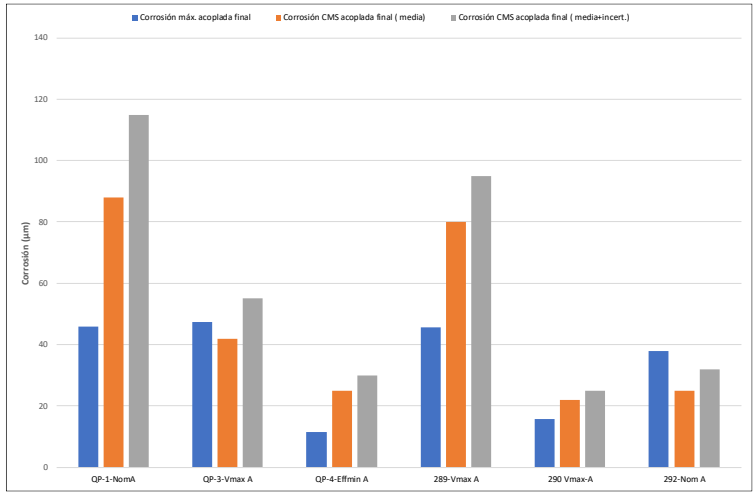


Figura 4-104 Estimación de la corrosión con probetas acoplados Rango A

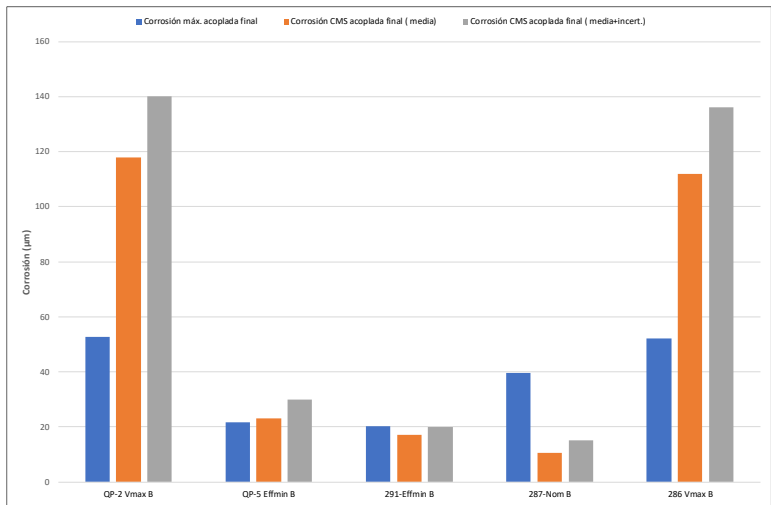


Figura 4-105 Estimación de la corrosión con probetas acoplados Rango B

Ajuste del factor de corrosión LPR

Con la aplicación de los factores calculados anteriormente se observa que o se sobreestima o se subestima la corrosión de los probetas libres (acero al carbono o aceros débilmente aleados) de manera aleatoria. En el caso de media+incertidumbre se sobreestima en casi todas las situaciones; cuando se aplica solamente la media a veces es mayor y otras veces menor del esperado. Esta “aleatoriedad” podría ser debida también a incertidumbres no consideradas en la corrosión medida de referencia o la

calculada por los factores media+incertidumbre. Por lo tanto, la corrección en el factor se podría justificar para considerar estas incertidumbres.

Con el fin de favorecer la eficacia y como la corrosión libre máxima obtenida es de cerca de 25 μm , muy inferior a la definida en las especificaciones para el desarrollo del procedimiento, se han reajustado los factores.

Después de un análisis de los resultados con varios factores, parece que el factor 2,5 es el óptimo. Este factor permite estimar una corrosión de probetas libres sin ser demasiado penalizadora desde un punto de vista de la corrosión (subestimación) ni demasiado conservadora (sobreestimación) que sería negativo entonces para la eficacia, en general.

Con el fin de validar el factor 2,5, se han realizado histogramas comparativos entre los valores reales de corrosión (obtenidos por pérdida de masa) y los estimados a partir de los datos del CMS aplicando dicho factor de correlación. En la figura 4-106 se muestran estos histogramas.

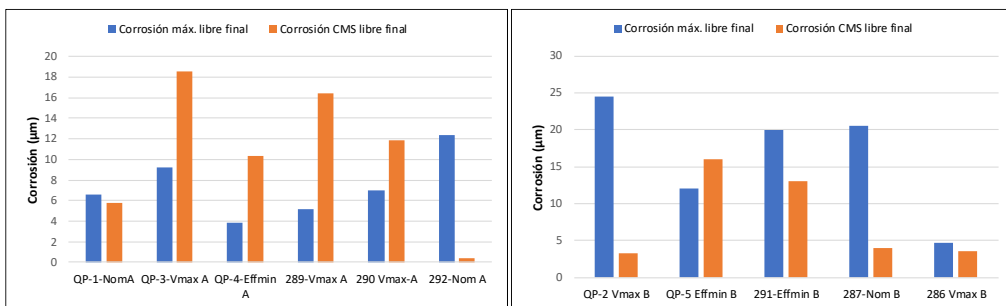


Figura 4-106 Comparación de los valores de corrosión de las probetas libres calculados a partir de la pérdida de masa y los estimados a partir de los valores del CMS

Con un factor fijo de 2,5 para los dos procedimientos, en general, se sobreestima el Rango A y se subestima en el rango B. Sin embargo, las diferencias de dichas estimaciones y los valores de corrosión de las probetas quedan, salvo algunas excepciones, sobre un mismo rango de valores en $\pm 10\mu\text{m}$ e inferiores a 25 μm , o sea muy inferior al valor máximo admisible de corrosión.

Ajuste del factor ZRA

Los últimos análisis de las estimaciones de la corrosión vía el CMS aplicando un factor fijo y único han mostrado tanto una sobreestimación como una subestimación de la corrosión real de las probetas acopladas como muestra la figura 4-107.

Una optimización de este factor de corrosión se ha realizado con el fin de estimar lo más cercano al tiempo real la corrosión realmente soportada por las probetas acopladas y, por tanto, por los internos del GV. Se ha previsto entonces no un factor fijo sino variable en función de $[Fe_{tot}]$ en ppm y el dato bruto de ZRA en μm .

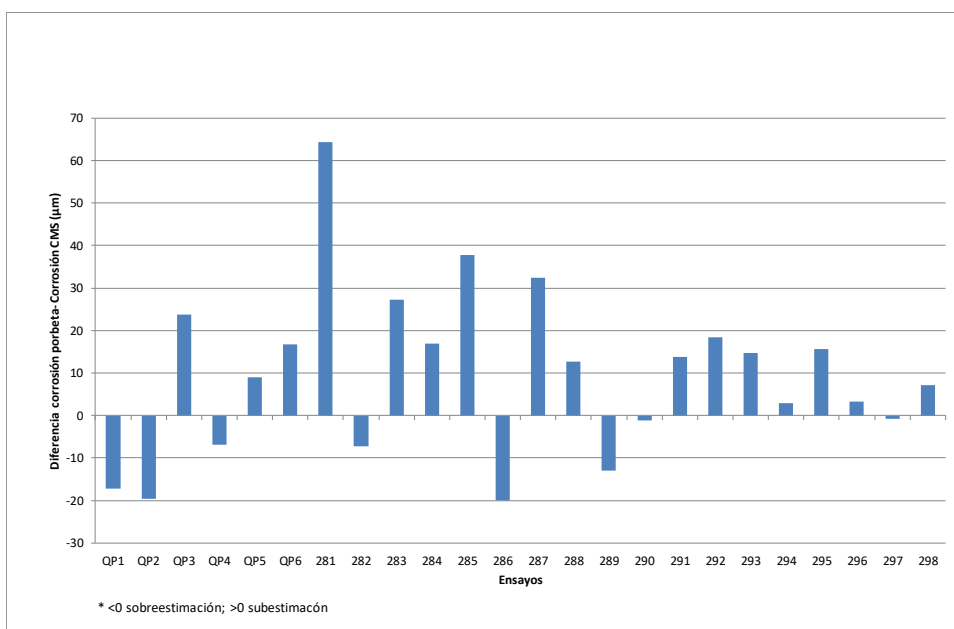


Figura 4-107 Subestimación / sobreestimación con un factor fijo y único $f=2,5$

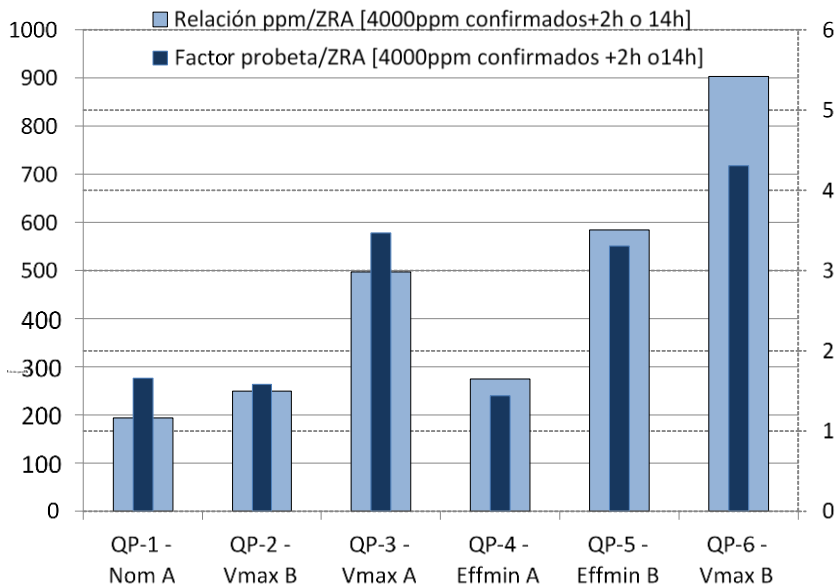


Figura 4-108 Relación entre la estimación de la corrosión y el valor de $[Fe_{tot}]$

En la figura 4-108 se representa en el eje vertical izquierdo la relación entre las ppm de hierro total y el factor ZRA (barras de color azul claro) y en el eje vertical derecho la relación entre la corrosión de las probetas y el factor ZRA (color azul oscuro). Se observa que a medida que la relación «(ppm de $[Fe_{tot}]$) / (μm brutas ZRA)» aumenta, lo hace también el factor de corrosión que habría que aplicar sobre el valor ZRA bruto para estimar correctamente la corrosión de las probetas acopladas.

Factor de corrosión ZRA optimizado

A partir de la figura 4-108 se ha calculado un factor de corrosión en función de $[Fe_{tot}]$ y de ZRA bruto en μm .

Para relaciones intermedias entre 100 y 1000 se establece una regla proporcional. En caso de relaciones más grandes que 1000 también se aplica una regla de proporcionalidad.

Estos valores se han ajustado con el fin de obtener sobreestimaciones de la corrosión para la mayoría de los ensayos, permaneciendo lo más cerca posible del valor de corrosión real obtenido mediante las probetas.

La ecuación que define el factor de corrosión a aplicar en función de la relación « $(\Delta\text{ppm de [Fetot]}) / (\Delta\mu\text{m bruto ZRA})$ » es la siguiente:

$$\text{Si } x \leq 100: y = 1$$

$$\text{Si } x > 100: y = 5/900 x + 4/9$$

Donde $x = \langle (\Delta\text{ppm de [Fetot]}) / (\Delta\mu\text{m bruto ZRA}) \rangle$ he $y = \langle \text{Factor de corrosión a aplicar a los } \Delta\mu\text{m brutos ZRA} \rangle$.

En la figura 4-109 se muestra la curva que representa el factor ZRA optimizado.

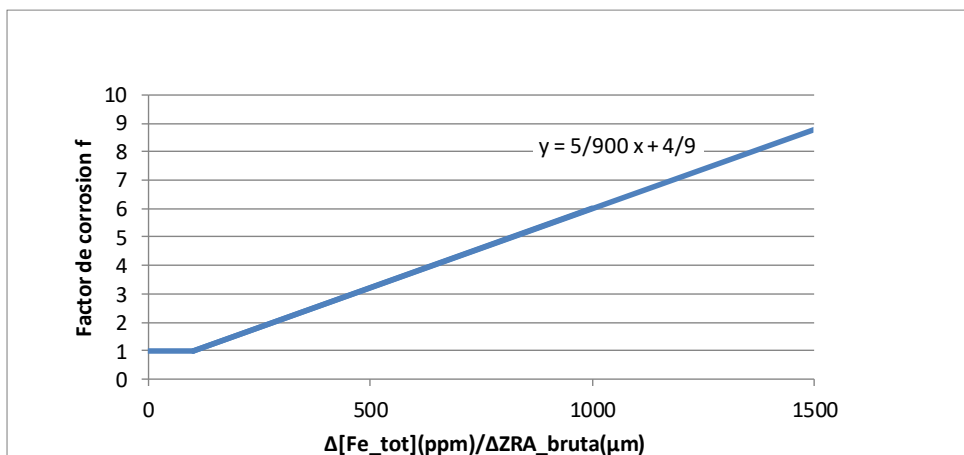


Figura 4-109 Factor de corrosión ZRA a aplicar en función de las variaciones de concentración en hierro disuelto y de la señal ZRA bruta en μm

Método de cálculo

El método de cálculo propuesto tiene en cuenta la cinética de la corrosión ($\Delta\mu\text{m brutos ZRA}$) y la de la disolución (Δppm). El factor se obtiene a partir de la relación « $(\Delta\text{ppm de [Fetot]}) / (\Delta\mu\text{m bruto ZRA})$ », para variaciones entre las dos últimas dosificaciones.

Con los valores presentados anteriormente, se obtiene el factor de corrosión y se aplica al valor « $\Delta\mu\text{m bruto ZRA}$ ». Después el valor en μm se añade al valor de la corrosión precedente.

La tabla 4-44 muestra un ejemplo de este cálculo para ver cómo se podría realizar en el sitio la estimación de la corrosión de los probetas acoplados a partir de las corrientes registradas por la sonda ZRA.

(1) Fecha	(2) t (h)	(3) Fe total (ppm)	(4) Corriente medida (μA)	(5) Valor ZRA bruto acumulado (μm)	(6) Δt (h)	(7) Δppm	(8) $\Delta\text{ppm}/\text{h}$	(9) $\Delta\mu\text{m}$	(10) $\Delta\mu\text{m}/\text{h}$	(11) $\Delta\text{ppm}/\Delta\mu\text{m}$	(12) Factor	(13) Corrosión estimada probeta acoplado CMS
17/01/16 9:35	0,0											
17/01/16 10:32	1,0	535	3852	1,1	1,0	535,0	558	1,1	1,2	471,8	3,1	3,5
17/01/16 11:32	2,0	757	10551	5,9	1,0	222,0	222	4,8	4,8	46,4	1,0	8,3
17/01/16 12:32	3,0	1694	12395	12,7	1,0	937,0	933	6,8	6,8	137,8	1,2	16,5
17/01/16 13:37	4,0	2643	8139	19,1	1,1	949,0	881	6,3	5,9	149,6	1,3	24,6
17/01/16 14:32	5,0	3109	5586	22,1	0,9	466,0	508	3,1	3,3	152,2	1,3	28,5
17/01/16 15:07	5,5	3303	3995	23,6	0,6	194,0	333	1,5	2,5	133,4	1,2	30,2
17/01/16 15:37	6,0	4002	3149	24,5	0,5	699,0	1398	0,9	1,8	764,5	4,7	34,5
17/01/16 16:07	6,5	4164	2805	25,3	0,5	162,0	324	0,8	1,6	204,5	1,6	35,8
17/01/16 17:07	7,5	4544	2321	26,7	1,0	380,0	381	1,4	1,4	275,8	2,0	38,5
17/01/16 17:57	8,4	5388	2095	27,7	0,8	844,0	1011	1,0	1,2	843,5	5,1	43,6

Tabla 4-44 Ejemplo de estimación de la corrosión de las probetas acoplados a partir de datos CMS del ensayo 1 de QP (Nom A)

donde:

(1) y (4): datos directos obtenidos del CMS

(3): obtenido vía las dosificaciones químicas

(5): obtenido a partir de (4) y la ecuación de Faraday

(6): $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$

(7): $\Delta\text{ppm}_n = \text{ppm}_n - \text{ppm}_{n-1}$

(8): $\Delta\text{ppm}/e_n = \Delta\text{ppm}_n / \Delta t_n$

(9): $\Delta\mu\text{m}_n = \text{Valor ZRA bruto acumulado } (t_n) - \text{Valor ZRA bruto acumulado } (t_{n-1})$

(10): $\Delta\mu\text{m}/h_n = \Delta\mu\text{m}_n / \Delta t_n$

(11): $\Delta\text{ppm}/\Delta\mu\text{m}_n = \Delta\text{ppm}/h_n / \Delta\mu\text{m}/h_n$

(12): obtenido a partir de (11) y la ecuación para calcular el factor de corrosión

(13): Corrosión estimada probeta acoplado CMS (t_n) =

Corrosión estimada probeta acoplado CMS (t_{n-1}) + $\Delta\mu_{m_n}$ * Factor (t_n)

Durante el ensayo 1 de la QP (Nom A), la corrosión máxima sobre las probetas acopladas ha sido de 45,9 μm . La corrosión estimada a partir de los datos obtenido por el CMS y con el método de cálculo mostrado anteriormente es de 43,6 μm .

En la figura 4-110 se observan las diferencias entre la corrosión real máxima seguida por las probetas acopladas y la corrosión estimada a partir de los datos CMS y con el método de cálculo que se acaba de presentar.

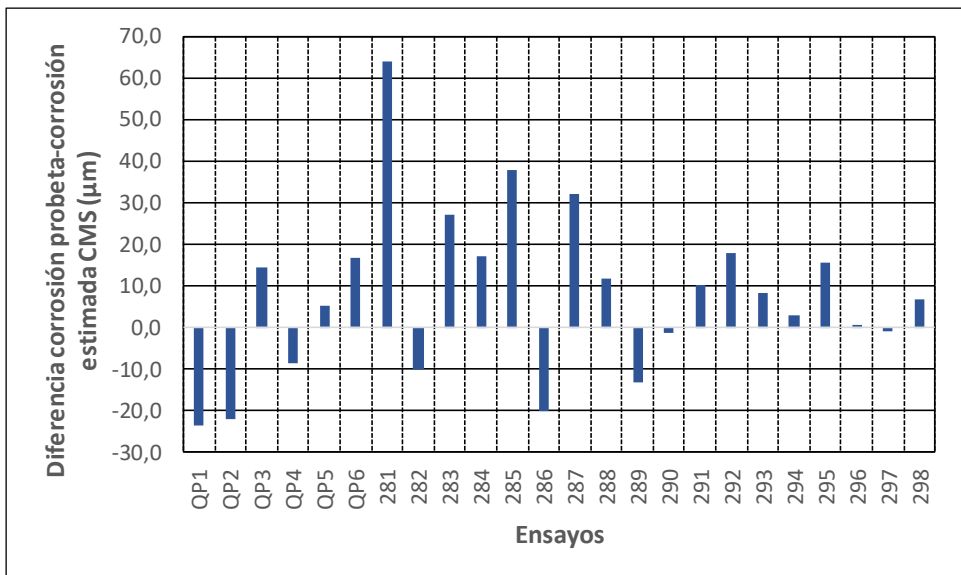


Figura 4-110 Subestimación/sobreestimación con el método de normalización

Se observa sobre los 24 últimos ensayos realizados en maqueta una estimación de cerca de $\pm 10 \mu\text{m}$ de la corrosión real máxima de las probetas acopladas. La excepción a esta observación se produce en 3 ensayos (281 (48,5 μm): ensayo de 18h, 294 (-11,4 μm) y 295 (17,8 μm), debido a que ciertos parámetros están fuera de los rangos de aplicación definidos.

4.4.6. Sensibilidad del CMS a los parámetros esenciales del procedimiento

La tabla 4-45 presenta un resumen de los efectos de diferentes parámetros de la fase ácida sobre las cinéticas de corrosión observables mediante los datos del CMS.

PARAMETRO	EFECTO SOBRE ZRA	EFECTO SOBRE LPR
Temperatura	Un aumento de la temperatura entre 30 y 50 °C conlleva un aumento de la intensidad de los picos de corrosión al principio del ensayo , así como de su velocidad de aparición. Es el parámetro que más influye sobre la cinética de corrosión medida por el ZRA.	Las curvas CMS obtenidas a partir de los datos registrados por la sonda LPR permiten visualizar el efecto de aumento de la temperatura de 35°C a 45°C.
Concentración de ácido cítrico	Para un aumento de la concentración inicial de ácido cítrico , la corrosión de las probetas aumenta igualmente. Con el CMS, la medida con la sonda ZRA permite detectar ese aumento de corrosión sobre las probetas acopladas en función de la concentración de ácido cítrico. Solo hay una excepción con los ensayos en los que hay una concentración de depósitos de 6 g/l.	Para un aumento de la concentración inicial de ácido cítrico , la corrosión de las probetas aumenta igualmente. La medida de la corriente registrada por la sonda LPR no permite ver este aumento de corrosión sobre las probetas libres.
Concentración ácido ascórbico	El aumento de la concentración de ácido ascórbico no conlleva variación de las corrientes registradas por las sondas ZRA.	El aumento de la concentración de ácido ascórbico no conlleva variación de las corrientes registradas por las sondas LPR.
Cantidad de cobre	Con un aumento de la concentración de cobre en los depósitos , la corrosión de las probetas acopladas aumenta. El CMS , mediante la medida de la corriente de la sonda ZRA permite visualizar el aumento de la corrosión seguido por las probetas acopladas, a excepción de los ensayos con 6g/l de depósitos.	De forma general se observa que la cantidad de cobre presente inicialmente en los depósitos tiene una influencia sobre el ruido registrado por la sonda LPR. Cuanto más concentración de Cu mayor el ruido . Un aumento de la concentración de cobre en los depósitos , la corrosión de las probetas libres muestra un <u>comportamiento variable</u> .
Cantidad de depósitos	El comportamiento del CMS es variable en relación a la cantidad inicial de depósitos . Por tanto, el CMS no permite prever las variaciones de las corrientes de corrosión.	El comportamiento del CMS es variable en relación a la cantidad inicial de depósitos . El CMS no permite prever las variaciones de la corriente de corrosión.
Concentración inicial de inhibidor	Una variación entre 0,5 y 1 % en la concentración de inhibidor no tiene una influencia significativa en las señales registradas por la sonda ZRA ni sobre la corrosión de las probetas. Se observa que la variación de la temperatura tiene más influencia sobre las corrientes medidas que la variación de la concentración de inhibidor.	Una variación entre 0,5 y 1 % en la concentración de inhibidor no tiene una influencia significativa en las señales registradas por la sonda LPR ni sobre la corrosión de las probetas.
Duración	Las curvas de las corrientes registradas por la sonda ZRA presentan un pico al principio y enseguida una bajada sin llegar a ser nulas. Eso permite concluir que la solución permanece corrosiva.	Las corrientes registradas por la sonda LPR presentan un ruido , lo que no permite llegar a obtener conclusiones , ya que las curvas están muy perturbadas.

Tabla 4-45 Resumen de los efectos de los diferentes parámetros

Capítulo 5: Definición del Procedimiento

En este capítulo se analiza en primer lugar el control químico del proceso con objeto de optimizar los parámetros del mismo en una posible aplicación industrial. En la segunda parte del capítulo se presenta la definición completa del procedimiento ensayando el mismo en diferentes rangos de composición de lodos que son representativos de las condiciones reales en los Generadores de Vapor.

5.1. Criterios de control químico del proceso

La figura 5-1 muestra un conjunto de resultados obtenidos con las diferentes formulaciones, temperatura y cargas de depósitos. Se han seleccionado los ensayos más penalizadores en términos de corrosión entre los últimos 100 ensayos realizados.

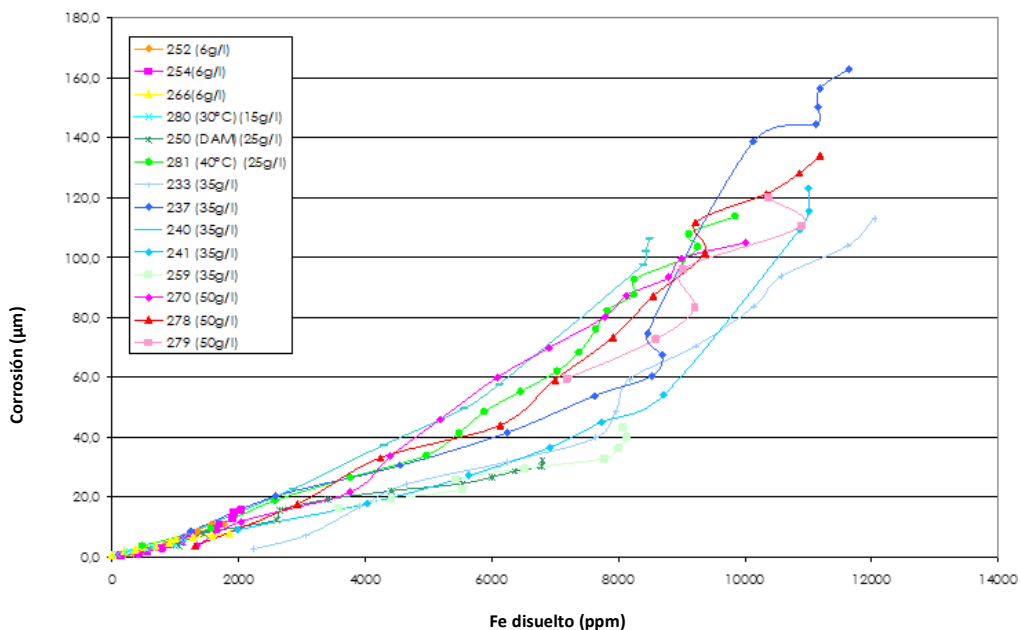


Figura 5-1 Influencia del hierro total sobre la corrosión.

En dicha figura se observa que a medida que aumenta la concentración de hierro disuelto, la corrosión aumenta independientemente de la duración de la fase ácida, Por tanto, los productos obtenidos de la disolución de los depósitos parece que son el principal factor de corrosión. A partir de este hecho se ha analizado como podría ser el control químico de la fase ácida, y en particular el tiempo necesario para garantizar una eficacia mínima y una corrosión controlada.

Tomando como referencia la figura se define que el criterio de finalización de la fase ácida y por tanto del vaciado del circuito es cuando se alcanzan los 4000 ppm de hierro disuelto para garantizar que no se sobrepase el límite de corrosión establecido. De hecho, para concentraciones bajas de depósitos 6g/l-15g/l el valor de 4000 ppm nunca se ha alcanzado después de 14 h de tratamiento, mientras que la corrosión se ha mantenido inferior a las 30µm.

Sin embargo, para cargas de depósitos más concentradas (25g/l-50g/l), el criterio de 4000ppm se alcanza entre las 4 y las 6 h de tratamiento. Dos horas después la eficacia que se obtiene oscila entre 600 y 700kg de magnetita disuelta por GV, mientras que la corrosión no supera las 60µm. Cuatro horas

después alcanzar el criterio de 4000 ppm de hierro disuelto la eficacia está entre 700 y 900kg/GV. La corrosión alcanzada oscila entre un máximo de 60µm para cargas inferiores a 35g/l, y 80µm para 50g/l. (Figura 5-2).

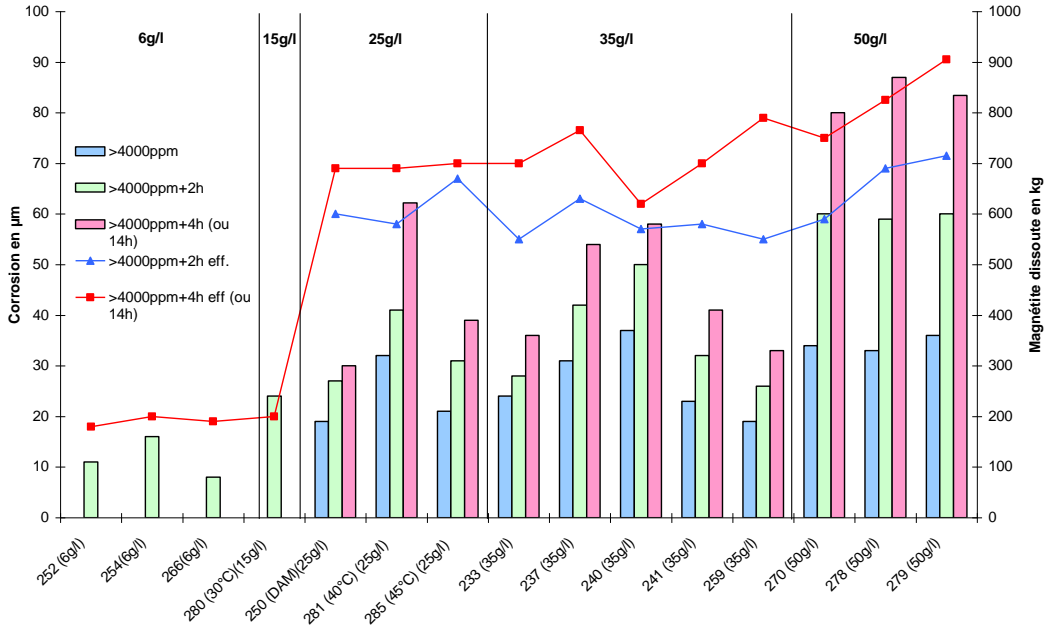


Figura 5-2 Histogramas de corrosión y curvas de eficacia en función del criterio de control químico.

5.2. Definición de procedimientos

Conforme a los resultados que se han visto en el apartado anterior parece que la carga o concentración inicial de depósitos tiene una influencia muy importante sobre la corrosión y la eficacia del procedimiento. Con objeto de optimizar el procedimiento, se han estudiado su aplicación dividiendo el rango de cantidad de depósitos en 2 ó 3 subrangos.

Para cada tipo de subrango se han realizado tres tipos de ensayos diferentes (ver punto 3.2.1.8):

- Effmin: eficacia mínima obtenida como resultado de la acumulación de todas las condiciones límites.
- Nom: corresponde a las condiciones nominales (normales) de utilización.
- Vmax: corrosión máxima obtenida como resultado de la acumulación de todas las condiciones límites.

La tabla 5-1 presenta el procedimiento entre dos rangos de concentración de depósitos:

- Concentración de depósitos $\leq 30\text{g/l}$: Procedimiento A.
- Concentración de depósitos $> 30\text{g/l}$: Procedimiento B

Concentración de depósitos (0,5% a 8% de cobre)	Rangos objetivo	
	Procedimiento A 6 a 35g/l	Procedimiento B 25 a 50g/l
Ácido cítrico (% peso.)	3,5 [3;4]	2,5 [2; 3]
Ácido ascórbico (% peso)	3,5 [3; 4]	2,5 [2; 3]
Inhibidor (% peso)	0,8 [0,7; 1]	
pH	3,5 [3; 4]	
Temperatura (°C)	40 [35; 45]	35 [30; 40]
Duración	[Fe tot]>4000 ppm confirmados*+ vaciado (2h) [[Fe tot]>4000 ppm confirmados+ vaciado (2h);14h o [Fe tot]>4000 ppm confirmado+ 4h]	
Caudal de recirculación (m/s)	0 a 11	
Burbujeo con nitrógeno (Nm ³ /h)	10 a 80	

*4000ppm confirmados = alcance de 4000ppm \pm 100ppm y luego confirmación mediante una nueva muestra 30 minutos más tarde

Tabla 5-1 Procedimiento en dos rangos en función de la concentración inicial de depósitos.

La tabla 5-2 muestra los resultados de los ensayos en las condiciones límites y en los modos nominales. Independientemente de las condiciones fisicoquímicas en los rangos seleccionados, la corrosión máxima es inferior a 60 μm y la eficacia mínima superior a 180kg/GV.

En el marco de una limpieza química de un GV la eficacia se verá aumentada debido a los lodos extraídos en el proceso de *sludge lancing* y las cantidades de cobre disueltas durante las fases ácida y de descubreado. Por tanto, en cualquier caso, parece razonable pensar que la barrera de los 200 Kg/GV debería ser franqueada.

Ensayo	%citríco	%ascórbico	%inhibidor	Concentración depósitos	%Cu	Temperatura	Duración	Corrosión máxima	Cantidad de Fe ₃ O ₄ disuelta por GV	
PROC A	290 (Effmin A)	3%	4%	0.8%	6	0.5%	35°C	14h	15 µm	181kg
	292 (NOM A)	3.5%	3.5%	0.8%	25	4%	40°C	9h	34 µm	470 kg
	289 (Vmax A)	4%	3%	0.7%	35	8%	45°C	6h	46 µm	810 kg
PROC B	291 (Effmin B)	2%	3%	0.8%	25	0.5%	30°C	14h	20 µm	310 kg
	287 (NOM B)	2.5%	2.5%	0.8%	35	4%	35°C	6h	20 µm	560 kg
	286 (Vmax B)	3%	2%	0.7%	50	8%	40°C	6.5h	52 µm	714 kg

Tabla 5-2 Resultados de los ensayos en los límites y modos nominales del procedimiento de dos rangos.

También se ha ensayado un procedimiento con tres rangos de concentración de depósitos:

- Procedimiento 1: Concentración de depósitos $\leq 20\text{g/l}$

- Procedimiento 2: $20\text{g/l} < \text{Concentración de depósitos} \leq 30\text{g/l}$
- Procedimiento 3: $\text{Concentración de depósitos} > 30\text{g/l}$

La tabla 5-3 presenta el procedimiento con 3 rangos y la tabla 5-4 los resultados obtenidos en las condiciones límites y en los modos nominales.

Concentración de depósitos (0,5 a 8% de cobre)	Valores objetivo		
	Procedimiento 1 6 a 25g/l	Procedimiento 2 15 a 35g/l	Procedimiento 3 25 a 50g/l
Ácido cítrico (% peso.)	4,5 [4;5]	3,5 [3;4]	2,5 [2; 3]
Ácido ascórbico (% peso)	3,5 [3; 4]	3,5 [3; 4]	2,5 [2; 3]
Inhibidor (% peso)	0,8 [0,7; 1]		
pH	3,5 [3; 4]		
Temperatura (°C)	35 [30; 40]		
Duración	Ídem Procedimiento 2 y 3 pero 16h máx. contra 14h para los otros 2	[Fe tot]>4000 ppm confirmados + vaciado (2h) [[Fe tot]>4000 ppm confirmados + vaciado (2h); 14h o [Fe tot]>4000 ppm confirmados + 4h]	
Caudal de recirculación (m/s)	0 a 1,1		
Burbujeo con nitrógeno (Nm ³ /h)	10 a 80		

Tabla 5-3 Presentación del procedimiento con 3 rangos

Al igual que ocurría en el procedimiento de dos rangos, independientemente de las condiciones fisicoquímicas utilizadas, la corrosión máxima no supera las 60µm y la eficacia mínima alcanza los 200kg/GV de magnetita disuelta.

Las concentraciones de ácido cítrico sobre el rango [4; 5%] del procedimiento de 3 rangos a penas se ha ensayado en la fase de ensayos y como sabemos que el rango alto de temperatura no tiene impacto sobre la eficacia el descobreado, parece razonable que se haya definido que el procedimiento de 2 rangos (tabla 5-1) sea el más adecuado para la validación del procedimiento de cara a su aplicación real en un generador de vapor.

Procedimiento	Ensayo	Corrosión máxima	Fe ₃ O ₄ disuelta por GV
1	282 (Effmin 1)	15 µm	200kg
	298 (NOM 1)	18 µm	460kg
	281(Vmax 1)	46 µm	730 kg
2	280 (Effmin 2)	14 µm	330 kg
	292 (NOM 2)	17 µm	510kg
	289 (Vmax 2)	36 µm	674 kg
3	291 (Effmin 3)	20 µm	310 kg
	287 (NOM 3)	20 µm	560 kg
	286 (Vmax 3)	52 µm	714 kg

Tabla 5-4 Resultados de los ensayos en condiciones límites y modos nominales del procedimiento de tres rangos.

Capítulo 6:

El problema de los residuos negros. Selección del nuevo inhibidor

En el proceso de limpieza de un generador de vapor aplicando el procedimiento desarrollado en esta tesis y definido en el capítulo anterior, se observó mediante inspección con un robot en el interior de la carcasa del GV, la presencia de unos depósitos viscosos de color negro. La mayor parte de los depósitos están localizados en la parte central de la placa tubular. Dado que la aparición de dichos residuos viscosos de color negro suponía un problema para la aplicación industrial del procedimiento, se decidió investigar sobre las causas que los provocaban. Para ello se hizo un nuevo análisis bibliográfico sobre el particular y se establecieron diversas hipótesis, eligiendo la interacción de un componente del inhibidor como la más plausible.

6.1. Estudio bibliográfico y ensayos.

Las primeras hipótesis centradas en análisis químicos y análisis GC-MS realizados por EdF [EdF, 2012] orientan la investigación a una posible interacción entre la magnetita, el amoníaco y el isocianato de butano, compuesto azufrado contenido dentro del inhibidor de corrosión. Posteriormente, las hipótesis se basan en la formación de nanopartículas de

magnetita en presencia de amoníaco, acompañadas de un fenómeno de estabilización por tensioactivos. Los ensayos realizados no fueron concluyentes ya que no se reprodujo el aspecto viscoso del depósito negro.

Tras las primeras hipótesis y la recepción de un nuevo informe (EdF, 2013), en el cual se detalla la presencia de un elevado contenido de cobre dentro del depósito negro (hasta $\frac{1}{2}$ del porcentaje de Fe y $\frac{1}{2}$ del porcentaje de S), la investigación se redirige valorando nuevas suposiciones. Estas están centradas en la interacción del cobre y la dibutiltiourea, compuesto azufrado presente dentro del inhibidor de corrosión utilizado en el procedimiento (5-7%).

Según el estudio bibliográfico, existe interacción entre el cobre y la tiourea (Tu), específicamente entre la tiourea y el cobre (Cu^{+2}) para formar un complejo cobre I –tiourea (Heintze, 1973).

Las condiciones de formación del complejo son:

- Oxidación del cobre metálico en Cu^{+2} en fase ácida por acción de ácidos.
- Complejación y reducción de Cu^{+2} por la tiourea y formación del complejo Cu I -Tu.

La formación del complejo, según Heintze, se realiza conforme al procedimiento siguiente:

Un mol de tiourea es disuelto a 40°C en un mol de ácido sulfúrico. La solución se mezcla mediante agitación magnética y a continuación se añade lentamente una solución de sulfato de cobre hasta que se obtiene una coloración ligeramente azul. Tras unos minutos, se forma el complejo insoluble cobre-I tiourea.

Por extensión la dibutiltiourea (molécula presente dentro del inhibidor Lithsolvent 803), molécula formada por tiourea y radicales butilo, posee el mismo comportamiento y es susceptible de formar con el cobre complejos de dibutil tiourea (DBTU-Cu I).

6.2. Análisis químicos

Según los análisis realizados (SEM/EDX, FTIR, CG, DSC y ATG) se confirma la interacción cobre-azufre. Esta ratificación se obtiene tras analizar

la matriz orgánica del depósito negro y la fase mineral después del lavado con acetona mediante SEM/EDX. Esta última fase también se analiza con DRX.

Los análisis SEM/EDX muestran que hay una cantidad importante de cobre y azufre en la parte orgánica. La fase mineral está compuesta por partículas de tamaño variable entre 1-50 μm y es rica en hierro con muy poco contenido en cobre (VERRE-IT, 2013), lo que ratifica la presencia de magnetita dentro del depósito negro, verificado también por el análisis DRX. Estos resultados corroboran el estudio bibliográfico según el cual existe interacción cobretiourea, molécula orgánica azufrada presente en el inhibidor de corrosión.

6.3. Estudio de los parámetros influyentes sobre la formación de los depósitos negros.

A partir de los datos obtenidos en el análisis de la bibliografía, se realizan ensayos para reproducir el complejo Cu-DBTU descrito en (Quinet M, 2008). El ensayo es reproducido en laboratorio a partir de 0,1 mol de ácido sulfúrico y 0,1 mol dibutiltiourea. La concentración de Lithsolvent 803 utilizada es aproximadamente 100 veces superior a la utilizada en el procedimiento estándar (98,6% de Lithsolvent 803 para 1,4% de ácido sulfúrico). A esto se añaden 5g/l de Cu a partir de una solución de sulfato de cobre II y se trabaja temperatura 40°C, obteniéndose tras una hora una pasta no viscosa de color amarillo blanquecino (Figura 6-1)



Figura 6-1 Ensayos de reproducción en laboratorio de la formación del complejo Cu-DBTU

El complejo Cu-Tu es insoluble en la mayor parte de los solventes comunes y soluble en ácido nítrico concentrado. Por ello se hace un ensayo de disolución del complejo formado y del depósito negro real, observándose que ambos tienen el mismo comportamiento. De este modo se corrobora que el

complejo formado es un complejo Cu-Tiourea, que constituye probablemente el depósito negro.

Por otro lado, con el fin de observar el comportamiento del complejo en el procedimiento, se somete este a los enjuagues de la fase ácida y al posterior descubreado en las proporciones de amoníaco, bicarbonato de amonio y peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente. Estos ensayos se repiten con y sin peróxido de hidrógeno en la fase de descubreado. Observándose que la presencia combinada de ácido sulfúrico, inhibidor y amoníaco promueven la formación de una pasta viscosa y pegajosa (figura 6-1-derecha), sin influir la presencia de bicarbonato de amonio y peróxido de hidrógeno.

Con estos resultados se concluye que es necesaria la presencia de ácido, alta concentración de Lithsolvent 803 (alto porcentaje comparado con el máximo del procedimiento) y cobre en solución para la formación del complejo Cu-DBTU y que el amoníaco favorece la formación de la pasta viscosa y pegajosa, sin tener influencia la presencia o no de bicarbonato de amonio y peróxido.

Estas observaciones permiten continuar el estudio y redirigir las investigaciones para determinar las condiciones de formación de la pasta viscosa y por extensión el depósito negro, y estudiar los parámetros influyentes.

6.3.1. Influencia de la presencia de Cu y DBTU

Para verificar la influencia de la presencia de cobre, se mantiene la alta concentración de Lithsolvent 803 y se realizan ensayos con la fase ácida del proceso en las proporciones habituales (3% ácido cítrico, 3% ácido ascórbico, a 40°C, con ajuste de pH a 3,5 (por adición de amoníaco)). Estos ensayos se realizan en presencia de Fe (0,5%), este Fe está en solución (solución patrón de Fe) para el primer ensayo o en forma de depósitos reales (99% Fe₃O₄, 0,3% Cu, 0,1% ZnO) para el segundo, ambos sin cobre.

Por otro lado, para verificar la influencia de la tiourea en la formación del depósito negro, se realizan ensayos en las mismas condiciones que los anteriores, pero utilizando el inhibidor Lithsolvent EB. Inhibidor de las mismas características que el Lithsolvent 803 pero sin tiourea.

Ensayo con Lithsolvent EB (5g/l Cu metal/20% LITHSOLVENT EB /3% cítrico/3% ascórbico/40°C/pH 3,5)

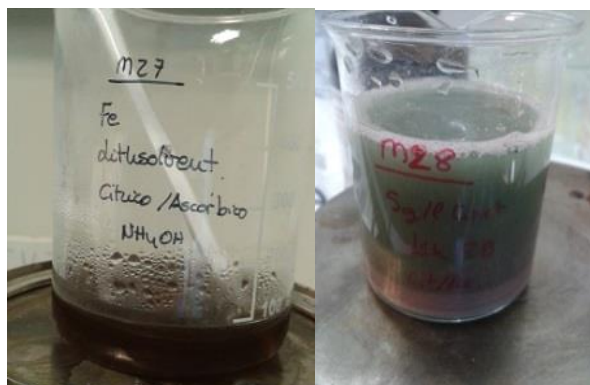


Figura 6-2 Izquierda: Ensayo en presencia de Fe en ausencia de Cobre. Derecha: Ensayo con Lithsolvent EB

En estos se concluye que es necesaria la presencia de cobre (Figura 6-2 Izquierda) y tiourea (Derecha) para la formación del complejo y de la pasta viscosa. Confirmando así que el complejo/depósito se forma entre el Cobre y la DBTU.

6.3.2. Influencia de la concentración de cobre

Para determinar la concentración mínima necesaria de cobre para formar el complejo se realizan ensayos con distintas concentraciones de cobre metálico (0,5; 2; 3 y 5 g/l) manteniendo las mismas condiciones operativas, 25% de Lithsolvent 803, 3% ácido cítrico, 3% ácido ascórbico, a 40°C, con ajuste de pH a 3,5 (por adición de amoníaco). En la tabla 6-1 se muestran los resultados de los ensayos realizados.

Ensayo	1	2	3	4
[Cu] metal (g/l)	0,5	2	3	5
Resultado	Complejo blanco → >20h	Complejo blanco y poca cantidad de depósito negro → >20h	Pasta negra viscosa después de parar agitación durante 2h10	Pasta negra viscosa en 40-45 minutos
Foto				

Tabla 6-1 Ensayos realizados a diferentes concentraciones de cobre.

Con estos resultados se observa que la concentración de cobre es un parámetro influyente. La formación del complejo se produce para una duración superior a 20 h para concentraciones de cobre entre 0,5-2 g/l y la pasta viscosa aparece entre 40 min y 130 min para concentraciones superiores a 2 g/l. Para corroborar estos resultados se realizan ensayos con cobre II en solución (0%, 0,3% a 1%). Los resultados se muestran en la tabla 6-2.

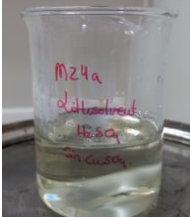


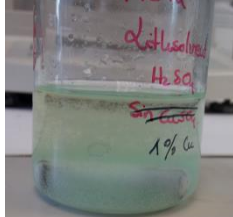
Ensayo	1	2	3	4
% Cu ²⁺	0	0,3	0,5	1
Foto				

Tabla 6-2 Ensayos realizados a diferentes concentraciones de cobre.

Concluyendo que la formación de complejo cobra mayor importancia conforme la concentración de cobre disuelto aumenta.

Hay que resaltar que cuando se para la agitación (Ensayo 3 de la tabla 6-1) se podría promover la formación de la pasta viscosa. Esta observación extrapolada al GV muestra que el riesgo de formación del residuo es más alto en zonas muertas asociadas a alta concentración local de Lithsolvent 803.

6.3.3. Influencia de la forma química del cobre y la temperatura sobre la cinética de formación del complejo/deposito (pasta viscosa).

Se realizan ensayos con cobre metálico o cobre en solución (procedente del sulfato de cobre), a una concentración de 5g/l de cobre y en las mismas condiciones que el proceso estándar: 25% de Lithsolvent 803, 3% ácido cítrico, 3% ácido ascórbico, con ajuste de pH a 3,5 (por adición de amoníaco) a temperatura ambiente y a 40°C. Los resultados se muestran en la tabla 6-3.




Ensayo	1	2	3	4
Cu	Cu²⁺	Cu²⁺	Cu metálico	Cu metálico
T ^a (°C)	40	Ambiente	40	Ambiente
Resultado	Formación de Pasta viscosa instantáneamente, estable con el tiempo	Formación de Pasta viscosa en 3-5 min, estable con el tiempo	Formación de Pasta viscosa en 40 min, pierde viscosidad con el tiempo	No hay formación del complejo ni de la pasta viscosa
Foto				

Tabla 6-3 Ensayos realizados con cobre disuelto (Cu²⁺) y Cobre metálico.

En base a estos resultados, se tiene que la cinética de formación del complejo está favorecida por la presencia de cobre en forma disuelta y aumenta con el aumento de la temperatura en los rangos del procedimiento (entre T^a ambiente y 40°C). También se observa que la pasta viscosa se degrada perdiendo viscosidad para tiempo < 6-8 h.

6.3.4. Influencia de la cantidad de Lithsolvent 803

Se realizan ensayos con distintas concentraciones de inhibidor Lithsolvent 803 1%, 2%, 10%, 20% y 25%, manteniendo las condiciones del proceso: 5 g/l de cobre metálico, 3% ácido cítrico, 3% ácido ascórbico, con ajuste de pH a 3,5 (por adición de amoníaco) a 40°C.


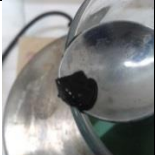
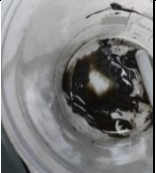

Ensayo	1	2	3	4	5
[Lithsolvent 803] (%)	1	2	10	20	25
Resultado	Poca formación de pasta viscosa	Poca formación de pasta viscosa	Formación de pasta viscosa sobre 35 min. Sobre las 6h pierde la viscosidad	Formación de pasta viscosa sobre 35 min.	Formación de pasta viscosa sobre 40 min. Pérdida progresiva de viscosidad con el tiempo.
Foto					

Tabla 6-4 Ensayos realizados con concentración de 5g/l de cobre metálico

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, la concentración mínima de Lithsolvent 803 para formar la pasta viscosa es de 2%, esta concentración es el doble de la concentración máxima utilizada en el proceso estándar [0,7; 1%]).

Así se confirma que es necesaria la presencia de ácidos junto con una cantidad suficiente de inhibidor (>2%) y una cantidad mínima de cobre (>2g/l) en presencia de amoníaco para que se produzca el fenómeno. Por extrapolación al GV, la formación del complejo Cu-Tu es un fenómeno que se puede producir a nivel local, dentro de las zonas de acumulación del Lithsolvent 803.

6.3.5. Influencia de la presencia de ácidos y el pH sobre la formación del complejo

Según el protocolo descrito en la bibliografía, el complejo cobre-tiourea es sintetizado en presencia de ácido sulfúrico en una cantidad molar equivalente a la de la tiourea, a una temperatura de 40°C.

Se realizan ensayos a partir de Lithsolvent 803 (25%) con los ácidos utilizados en el proceso estándar (cítrico-ascórbico) (E1; E2) sin ajuste de pH y en presencia de cobre en solución (3,5 y 5g/l equivalente a 35g/l a 10% de cobre y 50g/l a 10% Cu respectivamente). En estos ensayos se observa que la formación del complejo se da transcurrida 1h.

Con el objetivo de confirmar la influencia de la presencia de ácidos, se realiza un ensayo en las mismas condiciones que el E2, pero sin ácidos y con cobre disuelto (5g/l), observándose que no hay formación de complejo ni de pasta viscosa.

Estos resultados permiten demostrar que la presencia de ácidos es una condición para la formación del complejo.

6.3.6. Influencia del pH sobre la formación de la pasta viscosa

Se realizan ensayos siguiendo el proceso estándar: cobre metálico (5g/l), con ácido cítrico/ácido ascórbico entre 2-3%, Lithsolvent 803 entre 10-25%, a 40°C, y con ajuste de pH a 3,5 (por adición de amoníaco). En todos estos ensayos se observa la formación de una pasta viscosa.

A pH 3,5 obtenido por adición de amoníaco junto con todas las condiciones necesarias para formar el complejo, la formación de la pasta viscosa está asegurada.

Con el fin de determinar si el ajuste del pH con el amoníaco es el responsable de la transformación a pasta viscosa, se realiza un ensayo comparativo con las condiciones descritas del proceso estándar y con adición de NaOH para ajustar el pH a 3,5. En este se observa que la formación de la pasta viscosa es instantánea.

Determinando así que el pH vía los iones OH⁻ tiene influencia sobre la formación de la pasta viscosa y el amoníaco no interacciona con el complejo. Esto se confirma con la bibliografía (<http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/Famille/Polymere.htm>), los iones OH⁻ permiten iniciar reacciones de polimerización por adición. En el mecanismo de polimerización del complejo Cu-DBTU, es posible que se forme la cadena de polimerización siguiente:

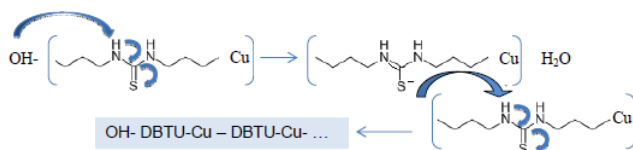


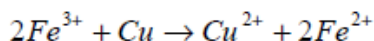
Figura 6-3 Reacción de polimerización a partir del complejo Cu-DBTU en presencia del agente iniciador tipo hidróxido. (Fuente: Académie Montpellier)

Se concluye que, junto con las condiciones del proceso estándar, los iones OH⁻ aportados por el amoníaco son los responsables de cambiar la estructura del complejo Cu-DBTU en pasta viscosa vía una posible reacción de polimerización. Por extrapolación al GV es posible la formación del complejo a nivel local y la formación de la pasta viscosa en estas mismas zonas al añadir amoníaco para ajustar el pH.

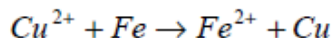
6.3.7. Influencia de la presencia de magnetita

Los ensayos de desarrollo y el estudio del mecanismo químico del proceso estándar evidencian la interacción entre el cobre y el hierro de la magnetita:

- En la reacción de oxidación del Fe⁺³ a partir del cobre metálico:



- En la reacción de la reducción del Cu^{+2} por el fenómeno de *copper plating*:



La presencia de magnetita es susceptible de tener una influencia sobre la formación de los complejos Cu-Tu y la pasta viscosa.

Para estudiar la influencia que puede tener la magnetita presente en la formación de los complejos Cu-Tu se realizaron dos ensayos denominados E1 y E2. Ambos se realizaron en las condiciones siguientes a 40°C y con un concentración de depósitos reales de magnetita procedentes del *sludge lancing* de 45 g/l: 3% ácido cítrico, 3% ácido ascórbico, ajuste de pH a 3,5 por adición de amoníaco y una concentración de inhibidor de corrosión (Lithsolvent 803) del 25%. El ensayo E1 se hizo con 2,5 g/l de Cu en solución, mientras que para el E2 se utilizaron 5 g/l de Cu en solución.

Los resultados de estos ensayos muestran que la presencia de magnetita no tiene influencia en la formación del complejo o pasta viscosa.

6.4. Conclusiones de la formación del depósito negro

Analizando el conjunto de los resultados obtenidos, se puede confirmar que la interacción del cobre con la tiourea permite formar un complejo, susceptible de ser responsable de la formación de los depósitos negros. No obstante, la formación de los depósitos negros es debida a las condiciones siguientes:

- *Presencia combinada de cobre y dibutiltiourea aportada por el Lithsolvent 803, con las condiciones siguientes:*
 - o *Concentración de cobre > 2g/l.*
 - o *Concentración de Lithsolvent 803 superior al 2% (fenómeno producido a nivel local)*
 - o *pH ácido (formación del complejo)*
- *Formación de la pasta viscosa a pH nominal de 3,5*
- *Aceleración de la cinética de formación por la temperatura y por la presencia de cobre disuelto en solución en la forma Cu^{+2} .*

La solución adoptada tras este estudio se centra en reemplazar el inhibidor de corrosión.

6.5. Selección del nuevo inhibidor de corrosión.

Como consecuencia de los resultados obtenidos sobre el problema de los residuos negros, la solución propuesta es reemplazar el inhibidor de corrosión por un nuevo inhibidor sin DBTU.

Los criterios que se han utilizado para la elección del inhibidor que se ensayó para el nuevo procedimiento son:

- Ausencia de tiourea
- Ausencia de halógenos
- Ausencia de interacción con la magnetita, el cobre y otro óxido metálico susceptible de estar presentes en los depósitos.
- Buena solubilidad con las formulaciones de limpieza del procedimiento estándar.

Además de los criterios anteriores, la elección del inhibidor de corrosión se basa en su solubilidad en agua. En la tabla 6-5 se muestran los diferentes inhibidores de corrosión que se han ensayado. La solubilidad de los mismos se ha ensayado experimentalmente.

Los inhibidores que se estudian son: Benzotriazol (BZT), Tolitriazol (TZT), Korantin PP (KPP), PROCHEM 5K1606E y LAI803 V2 (sin tiourea).

Nombre Inhibidor	Solubilidad teórica	Solubilidad máxima medida	Condiciones
LITHSOLVENT EB	1 g/l en agua a 25°C	0,5 g/l (0,05%) en agua	A 20-25°C
		1,5 g/l (0,15%) en 10%/10% cítrico/ascórbico	Calentamiento a 35°C seguido de enfriamiento a T ambiente
BENZOTRIAZOL (BZT)	19 g/l a 20°C	15 g/l (1,5%) en agua	Calentamiento a 40°C seguido de enfriamiento a T ambiente
PROCHEM 5K1606E	< 0,01 %	Insoluble en agua	
TOLITRIAZOL (TZT)	Hidrosoluble	> 10 g/l - < 15 g/l en una solución 10% cítrico/10% ascórbico	Calentamiento a 40°C seguido de enfriamiento a T ambiente
KORANTIN PP (KPP)	450 g/l en agua	440 g/l*	A 20-25°C
LAI 803 V2 (LAI803)	NA	>10 g/l - < 15g/l en agua	A 20-25°C

Tabla 6-5 Solubilidad en agua de los inhibidores de corrosión ensayados

El inhibidor LAI803 V2 es un inhibidor de corrosión que ha sido especialmente desarrollado por el suministrador KEBO que se diferencia del Lithsolvent 803 utilizado en el procedimiento estándar en que no tiene DBTU.

Los inhibidores seleccionados para realizar ensayos son, por tanto:

- Benzotriazol (BZT)
- Korantin PP (KPP)
- LAI803 V2
- Tolitriazol (TZT)

Los ensayos que se hicieron con cada uno de los inhibidores son:

- Ensayos de solubilidad.
- Ensayos comparativos de eficacia de eliminación de magnetita y corrosión
- Estudio de los parámetros influyentes en la fase ácida:
 - o Concentración de inhibidor, ácido cítrico y ácido ascórbico
 - o Concentración de cobre y óxido de cinc dentro de los depósitos
 - o Cantidad de depósitos
 - o Temperatura
- Ensayos de verificación de no-interacción entre el cobre y la fase de descubreado
 - Ensayos de erosión y corrosión.

El dispositivo experimental utilizado para el estudio de la eficacia de los inhibidores se muestra en la figura 6-4.

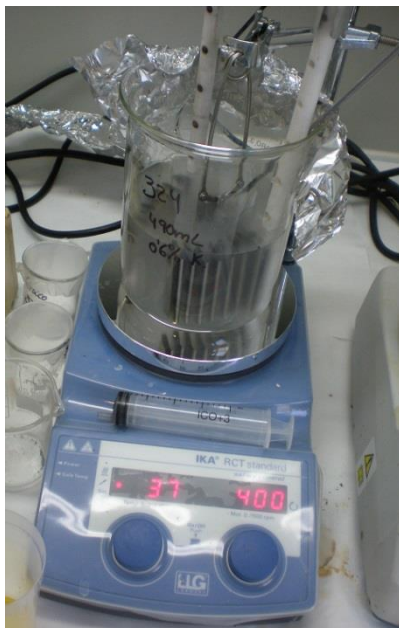


Figura 6-4 Montaje experimental para el estudio de la eficacia de los inhibidores

Las probetas ensayadas son de tipo 18MND5 con una ratio de acoplamiento de 1/20.

Condiciones de ensayo: 40°C / 3% ácido cítrico / 2% ácido ascórbico / 0,5% antiespumante / depósitos 50g/l con el 6% Cu / 4000ppm + 4h / 45cm²/l (ratio superficie Acero al Carbono y aleaciones ligeras sobre el volumen de solución). Se utiliza el criterio químico definido en la fase de ensayos del procedimiento estándar. Cuando se llega a los 4000ppm de Fe total disuelto se hace una confirmación 30 minutos después y si el valor total de hierro disuelto es superior a 4000 ppm se comienza el vaciado del sistema.

Inhibidor	Ensayo n°	Conc %	Corrosión (µm)	Eficacia (kg/GV)	Depósito de cobre
Lithsolvent 803	318*	1	35/28	747	No
	320	0,7	33/36	745	No
Benzotriazol	321	1	18/18	829	No
Tolitriazol	323	1	5/10	814	No
Korantin PP	322	1	29/32	694	sí
LAI803 V2	335	1	48/51	717	no

*Ensayo 318: se utilizan depósitos con Cu al 8%.

Tabla 6-6 Resultados de los ensayos comparativos de la eficacia de los inhibidores potenciales para estudiar la corrosión.

El fenómeno de depósito de cobre (*copper-plating*), tal y como se vio en el procedimiento estándar no se da en todos los casos y, salvo por los triazoles que son inhibidores de corrosión específicos para el cobre, no se observa en ninguno de ellos.

En cuanto a la disolución de la magnetita se observa (Figura 6-5) que los inhibidores ensayados presentan un comportamiento similar en relación a la disolución de los depósitos.

Los triazoles muestran una corrosión entre 5 y 18 µm mientras que el inhibidor LAI803 V2 presenta una corrosión entre 48 y 51 µm.

Para iguales concentraciones, en términos de corrosión, se observa que el inhibidor con tendencias similares al Lithsolvent 803 es el Korantin PP y la corrosión está entre 28 y 35 µm.

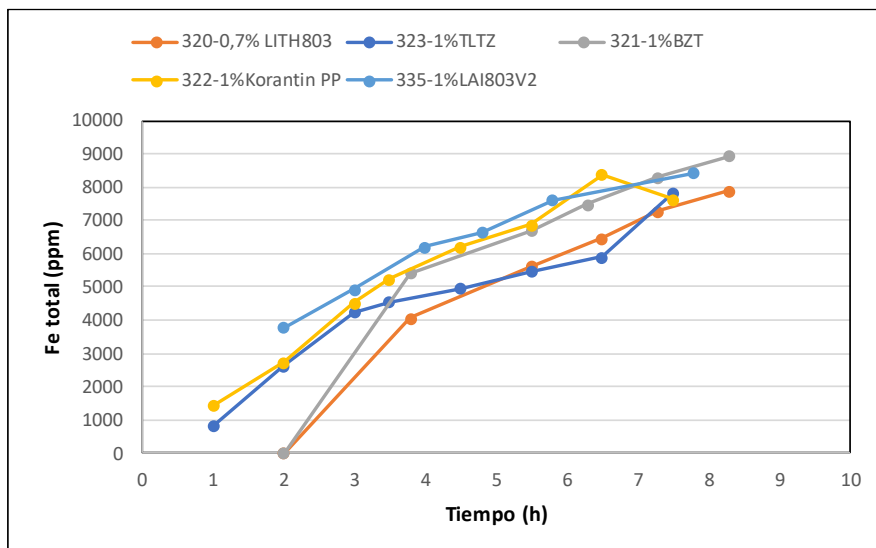


Figura 6-5 Curvas de disolución del Fe total utilizando los inhibidores ensayados

6.5.1. Ensayos con **TZT**

El Tolitriazol presenta resultados de corrosión y eficacia interesantes, ya que da una corrosión de 4-10 μm respecto a las 30 μm para el Lithsolvent 803 para una misma concentración. Sin embargo, tiene en su contra su baja solubilidad, que implicaría modificaciones importantes en su aplicación a escala industrial y su interacción con el cobre.

Los ensayos realizados con el Tolitriazol han sido en el rango de 0,2 y 1 % de concentración. Las condiciones de ensayo son: 40°C / 3% ácido cítrico / 2% ácido ascórbico / 0,5% antiespumante / 50g/l / 6% Cu / 4000ppm + 4h / 45 cm^2 /l de superficie Acero al carbono sobre volumen solución.

Los resultados de estos ensayos se muestran en la figura 6-6.

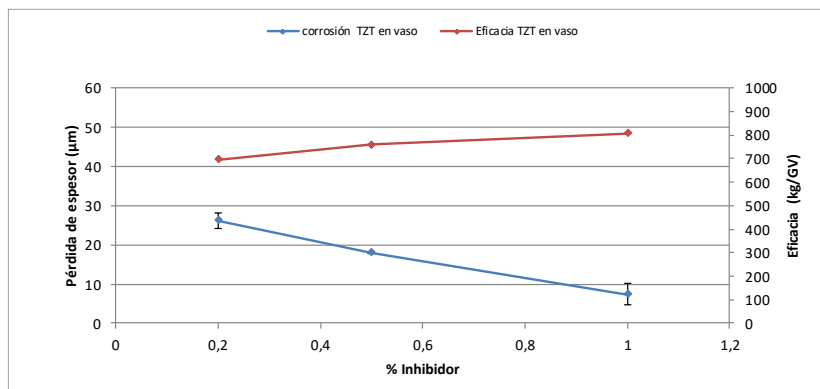


Figura 6-6 Influencia de la concentración en TZT sobre la eficacia de la disolución y la corrosión

Se observa que a concentraciones de TZT inferiores al 1% la corrosión se queda por debajo de $30\mu\text{m}$. La eficacia del inhibidor al 0,2% es equivalente al del 0,7-1% de Lithsolvent 803, alrededor de $30\mu\text{m}$.

Dado que el TZT tiene una baja solubilidad, entre el 1-1,5%, se ha estudiado su interacción con el procedimiento estándar, realizando los ensayos en las mismas condiciones que para el estudio de los residuos negros.

Cuando se añade el amoníaco para ajustar el pH observamos la formación de una pasta muy adhesiva que después de decantar se solidifica al cabo de 17 h, como muestra la figura 6-7.



Figura 6-7 Pasta formada cuando se ajusta el pH (izquierda) y posterior a la solidificación al cabo de 17 h (derecha).

Por tanto, esta pasta no es compatible con la aplicación del procedimiento a nivel industrial, y se desestima el inhibidor TZT.

6.5.2. Ensayos con el KPP

Los ensayos con el KPP presentan buenos resultados en términos de corrosión y eficacia. Sin embargo, como en el caso del TZT al estudiar su compatibilidad con el procedimiento estándar se observa la formación de una pasta no adhesiva similar a la pintura, en presencia de cobre. La potencial formación de una pasta de estas características en una zona muerta con exceso de concentración de inhibidor y de cobre dificultaría mucho la realización de una limpieza química.

6.5.3. Ensayos con el LAI803 V2

El inhibidor LAI803 V2 se ha estudiado por su similitud en términos de composición con el Lithsolvent 803 y después de analizar su comportamiento en maqueta y la influencia de los parámetros críticos parece un buen candidato.

Por tanto, dado que en un principio no se observa la formación de ningún tipo de pasta que pueda dificultar la limpieza química, se estudió la influencia de los parámetros críticos sobre el inhibidor.

Los parámetros estudiados son:

- Concentración de inhibidor de corrosión
- Cantidad de depósitos
- Concentración de cobre
- Cantidad de óxido de cinc
- Concentración de ácido cítrico
- Concentración de ácido ascórbico
- Temperatura

Las tendencias obtenidas se comparan con las del inhibidor Lithsolvent 803. Los ensayos se realizaron en vaso de precipitados en las condiciones más restrictivas en términos de corrosión (Ensayo tipo VmaxB).

6.6. Parámetros influyentes en el inhibidor LAI803V2

6.6.1. Concentración de inhibidor de corrosión

El rango estudiado se sitúa entre 0,2% y 1,5 % (límite de solubilidad del LAI803V2).

Las condiciones de ensayo son: 50g/l depósitos / 6% Cu / 40°C / 3% ácido cítrico / 2% ácido ascórbico / 0,5 antiespumante / 7,8 h/ 45 cm²/l de ratio superficie Acero al carbono sobre el volumen de solución (ensayos nº 335 – 353 - 357 - 358 - 364 - 365).

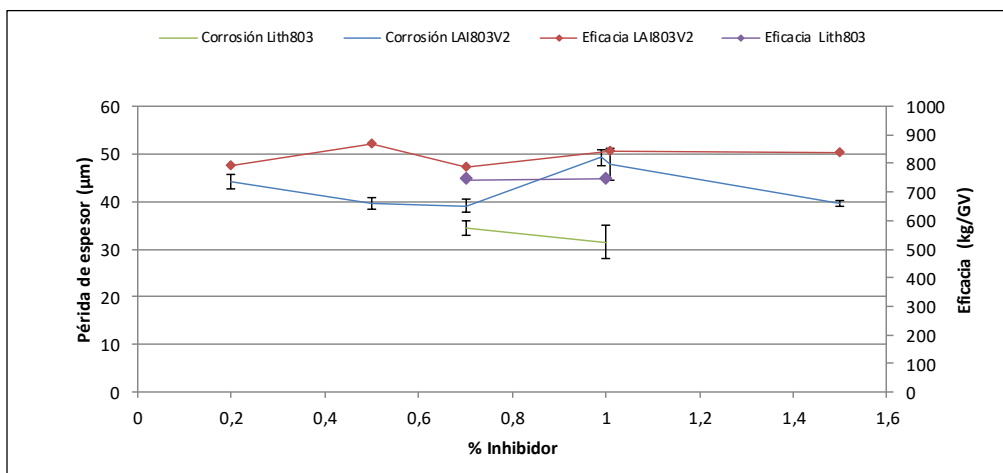


Figura 6-8 Influencia de la concentración de inhibidor sobre la corrosión y la eficacia (ensayos en vaso de precipitados).

Se observa que, en el rango de inhibidor estudiado, la corrosión permanece estable alrededor de 45µm +/- 5µm, y la eficacia igualmente en torno a 800 +/- 90kg/GV.

También se han realizado ensayos en maqueta, ensayos nº 359, 363 y 369 con concentraciones de inhibidor de 0,2, 0,4 y 1,0 % respectivamente. Las tendencias son idénticas en los ensayos realizados en vaso de precipitados como muestra la figura 6-8 y los realizados en maqueta (figura 6-9).

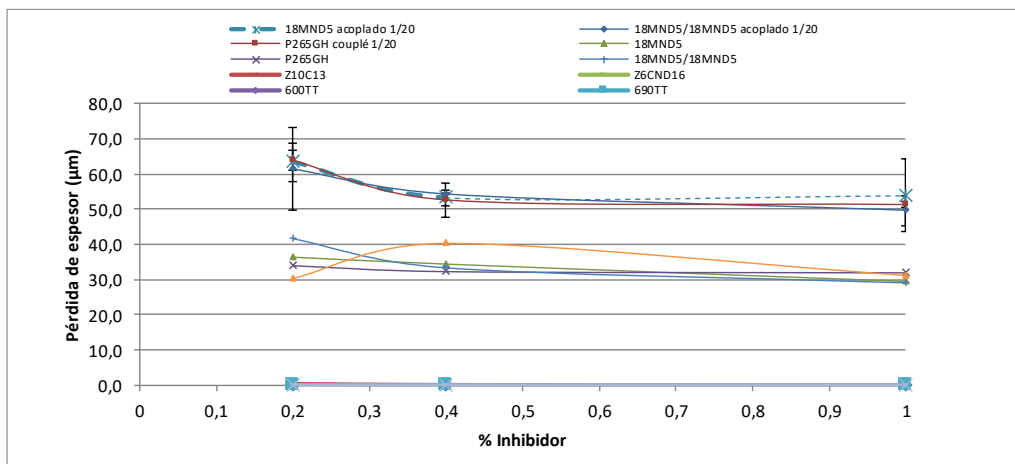


Figura 6-9 Influencia de la concentración de inhibidor sobre la corrosión (ensayos en maqueta)

Para el ensayo 369, la concentración real de ácido cítrico (2,5 %) es ligeramente inferior a la concentración requerida (3 %). Por el efecto de las incertidumbres el impacto que esta reducción de la concentración tiene sobre la corrosión es de solo 5-10 µm.

Se observa una corrosión estable entre +/- 5µm y una eficacia de +/- 90-100kg/GV, equivalente a +/- 1 g/l de depósitos, en el rango de 0,4 y 1,0 % de inhibidor para todos los tipos de materiales.

En el ensayo 359 con una concentración de inhibidor de 0,2 % la corrosión máxima es de 85µm contra los 58-64µm de los ensayos 363 y 369 respectivamente. Por tanto, parece que el rango elegido de 0,4 a 1,0 % es el más adecuado.

Por otra parte, el rango de concentración del LAI803 es inferior al utilizado para el Lithsolvent 803. Esto es debido a que cuando se prescinde de la DBTU, que es una molécula que tiene una afinidad para formar depósitos en particular con el cobre, el inhibidor está totalmente disponible para realizar su función y no interacciona con el cobre. Este aspecto además se ha verificado por la ausencia de influencia de la concentración de cobre en los depósitos sobre la eficacia y la corrosión.

6.6.2. Cantidad de depósitos

La limpieza química de un generador de vapor debe dar como resultado la eliminación parcial de depósitos entre 200 y 1000kg/GV. Se ha

estudiado la influencia de depósitos entre 6g/l y 50g/l, que corresponden a 500 y 4000 Kg/GV para un lazo de 80m³. Las condiciones de ensayos fueron: 4% Cu / 40°C / 8h / 3 % ácido cítrico/ 2% ácido ascórbico / 0,5 % LAI803 / 0,5 % antiespumante / 30cm²/l. (ensayos en vaso de precipitados: 366-367-368). En la figura 6-10 se muestran los resultados de dichos ensayos.

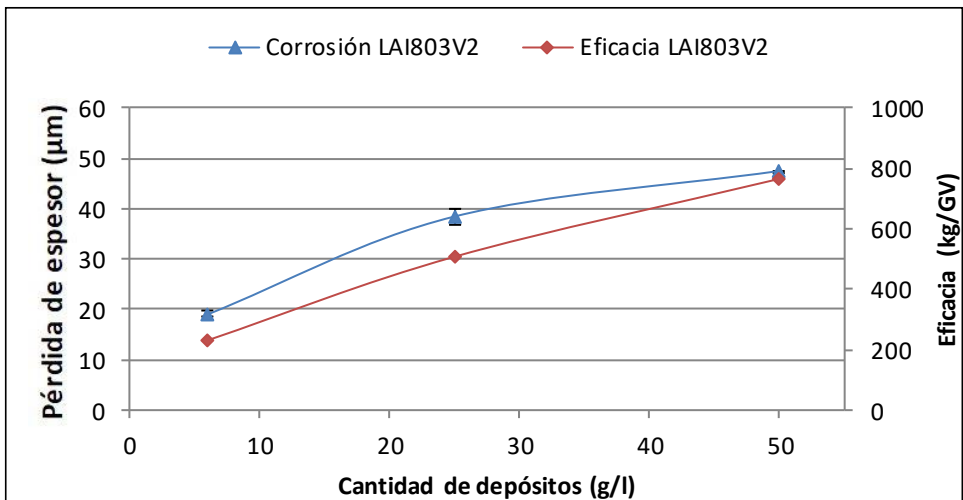


Figura 6-10 Influencia de la cantidad de depósitos sobre la corrosión y la eficacia con LAI803

Se observa que a medida que aumenta la cantidad de depósitos la eficacia aumenta y también la corrosión. A partir de 35g/l hasta 50 g/l, la corrosión y la eficacia aumentan más lentamente con una tendencia a la estabilización.

Aunque no se tienen muchos datos para confirmar dicha tendencia, en los ensayos en maqueta si se confirmó. El ensayo 385 realizado con 50 g/l de depósitos y el ensayo 399 realizado en condiciones cuasi-idénticas (con una ligera diferencia de concentración de ácido ascórbico, pero que no tiene influencia sobre la corrosión y la eficacia) con 35 g/l de depósitos presentan una corrosión similar y una eficacia muy próxima: 65µm contra 70 µm de corrosión máxima y 753 kg/GV contra 849 kg/GV respectivamente.

Por tanto, como conclusión se puede decir que en el rango entre 6g/l y 35g/l de depósitos a medida que la cantidad de depósitos aumenta, tanto

la eficacia como la corrosión aumentan. Entre 35 g/l y 50 g/l, la variación de la cantidad de depósitos no influye de manera importante sobre la eficacia y la corrosión.

6.6.3. Concentración de cobre

La influencia de la concentración de cobre se ha ensayado en el rango entre 0,5% y 8% (ensayos: 370-367-371).

Condiciones de ensayo: 25g/l depósitos/ 40°C / 3 % ácido cítrico / 2 % ácido ascórbico / 0,4-0,5% LAI803 / 8h / 0,5% Antiespumante / 30cm²/l (ensayo en vaso de precipitados)

La figura 6-11 muestra los resultados obtenidos en estos ensayos.

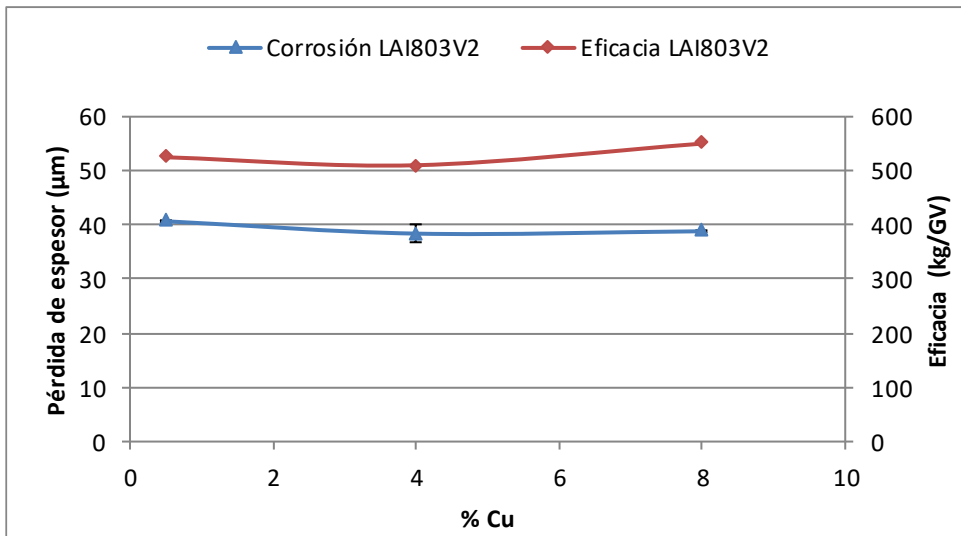


Figura 6-11 Influencia de la concentración de Cu sobre la eficacia y la corrosión con LAI803

Se observa en dicha figura que en el rango entre 0,5 y 8% de cobre hay una influencia poco significativa del cobre, al contrario de lo que ocurría con el anterior inhibidor del procedimiento estándar (Lithsolvent 803). La corrosión permanece estable alrededor de 40μm y la eficacia entre 500 y 550kg/GV.

También se observa el efecto de depósito de cobre (*copper-plating*) sobre las placas de inonel, independientemente de la concentración de cobre. Este fenómeno se ha observado en todos los ensayos realizados en maqueta sobre las placas de inonel y sobre ciertas probetas de acero al carbono.

Tal y como se observó en el procedimiento estándar inicial, la capa de cobre formada por *copper-plating* tiene un efecto antagónico, ya que participa a la vez de la corrosión del material y de su protección. El espesor estimado de cobre depositado sobre las probetas es de cerca de 0,4 μm . Estimado a partir de la concentración de cobre disuelto durante la fase de descubreado sobre las probetas sin inonel.

Los ensayos 385 y 399 realizados en maqueta en las mismas condiciones (3% ácido cítrico / 0,4 % LAI803 / 0,5% antiespumante/ 40°C / 4000ppm confirmados + 4h - 30cm²/l) con 0,4 % (50g/l con 8%Cu) y 0,3% de Cu (35g/l con 8%Cu) respectivamente han mostrado que hay muy poca influencia de la concentración de cobre sobre la corrosión. Hay una variación de la concentración de ácido ascórbico: 3% para el ensayo 385 y 2% en el ensayo 399. sin embargo, como se verá más adelante, esto tiene poca influencia. De esta forma se confirma la tendencia observada en los ensayos realizados en vaso de precipitados. Los resultados de los ensayos anteriores se muestran en la tabla 6-7.

Probetas	Ensayo 385		Media	Ensayo 399		Media
18MND5 libre	23,2	31,2	27	29,8	29,3	30
18MND5 acoplada	44	58,8	51	50,9	52,6	52
P265GH libre	26,6	25,2	26	26	33,6	30
P265GH acoplada	65,1	47,8	56	52,8	51,7	52
18MND5/18MND5 libre	26	35,4	31	37,9	29,3	34
18MND5/18MND5 acoplada	53,5	50,1	52	70,1	56,7	63
P265GH/18MND5 Libre	25,7	-	25,7	-	30,2	30

Tabla 6-7 Resultados de corrosión (μm) de las probetas de acero al C y acero débilmente aleado.

Como conclusión se observa que en el rango ensayado entre 0,5% y 8% de cobre, la concentración de cobre tiene una influencia poco significativa sobre la corrosión y la eficacia de la disolución de los depósitos en presencia del inhibidor LAI803.

6.6.4. Cantidad de óxido de cinc

La influencia de la cantidad de óxido de cinc se ha estudiado en el rango entre 0,5% y 10% de ZnO.

Condiciones de_ensayo_(ensayos 367- 372 – vaso de precipitados): 25g/l depósitos / 4%Cu / 40°C / 3% ácido cítrico / 2% ácido ascórbico / 0,5%

antiespumante/ 0,4–0,5% LAI803 / 8h / 30cm²/l. Los resultados se presentan en la figura 6-12.

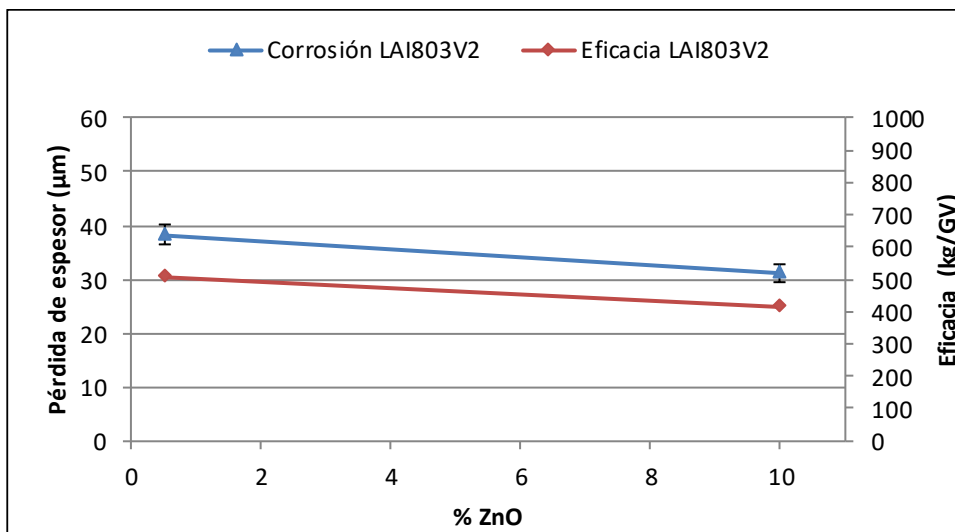


Figura 6-12 Influencia de la concentración de ZnO sobre la eficacia y la corrosión con LA 803 V2

Parece que al igual que con el anterior inhibidor, la concentración de ZnO no tiene influencia mayor sobre la eficacia de la disolución de los depósitos ni sobre la corrosión.

6.6.5. Concentración de ácido cítrico

Para estudiar la influencia de la concentración de ácido cítrico se han realizado ensayos sobre el rango de 2 % y 4 %, haciendo variar la concentración de ácido ascórbico simultáneamente entre 2% y 6%.

Las condiciones de ensayo han sido:

- Ensayos en vaso de precipitados: 367-373-374-375-376-377-378-379-380
- 25g/l depósitos / 4%Cu / 40°C / 0,5% antiespumante / 0,4-0,5% LAI803V2 / 8h / 30cm²/l

Las probetas utilizadas en los ensayos 377 a 380 son de tipo P265GH que tienen la misma sensibilidad a la corrosión que los de tipo 18MND5.

La concentración de inhibidor LAI803V2 es de 0,4% o 0,5% en función de los ensayos, pero como se ha visto en el punto 6.6.1, que la corrosión

y la eficacia no varían entre 0,4 % y 1%, los ensayos son comparables. En la figura 6-13 se muestran los resultados de estos ensayos.

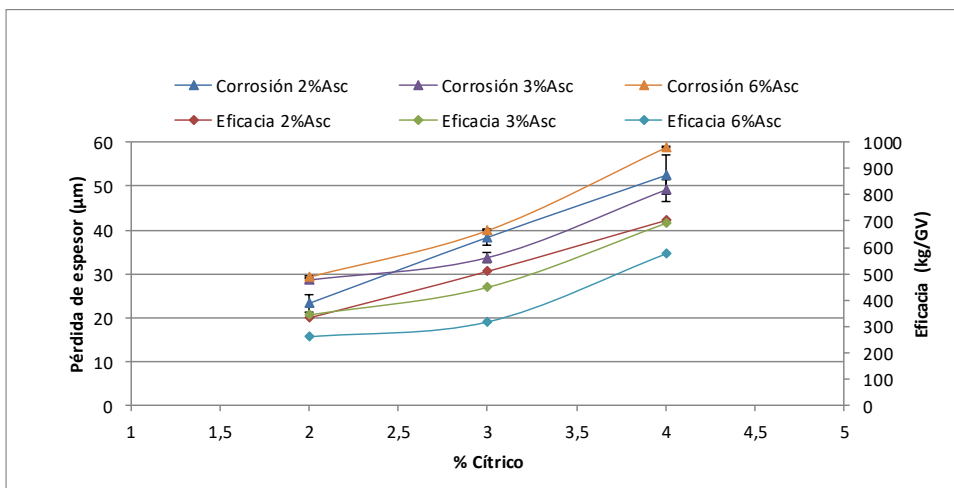


Figura 6-13 Influencia de la concentración de cítrico sobre la eficacia y la corrosión variando la concentración de ascórbico con LAI803V2.

Se observa en dicha figura que a medida que aumenta la concentración de ácido cítrico, aumentan la eficacia de la disolución y la corrosión. Además, para las mismas condiciones de ácido cítrico, la corrosión aumenta y la eficacia disminuye con el aumento de ácido ascórbico. Efectivamente, a concentraciones de ácido ascórbico de 2%, se observa un aumento lineal y marcado de la corrosión y de la eficacia sobre el rango de ácido cítrico entre 2% y 4%. A 3% de ácido ascórbico, tanto la corrosión como la eficacia evolucionan lentamente en el rango de 2% y 3% de ácido cítrico. A partir de 3% de ácido cítrico el aumento es más significativo.

Al 6 % de ácido ascórbico se observa la misma evolución que al 3% de ascórbico, con valores de corrosión elevados sobre el rango alto de cítrico (3 % y 4%).

Además, el comportamiento del LAI803V2 y el del anterior inhibidor se pueden suponer similares por tener una composición parecida, por tanto, se puede extrapolar que para concentraciones superiores a 4% y hasta 6% de ácido cítrico, la eficacia y la corrosión continuarán aumentando.

Por tanto, como conclusión, la tendencia es similar al del Lithsolvent 803, a medida que aumenta la concentración en ácido cítrico, la eficacia y la corrosión aumentan.

6.6.6. Concentración de ácido ascórbico

El rango ensayado con el ácido ascórbico ha sido entre 2% y 6% y se ha estudiado la influencia cuando se varía la concentración de ácido cítrico.

Se han realizado ensayos en vaso de precipitados: 367, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 384. Las condiciones de ensayo han sido: 25g/l depósitos / 4%Cu / 40°C / 0,5% antiespumante / 0,4-0,5% LAI803V2 / 8h / 30cm²/l. Los resultados se presentan en la figura 6-14.

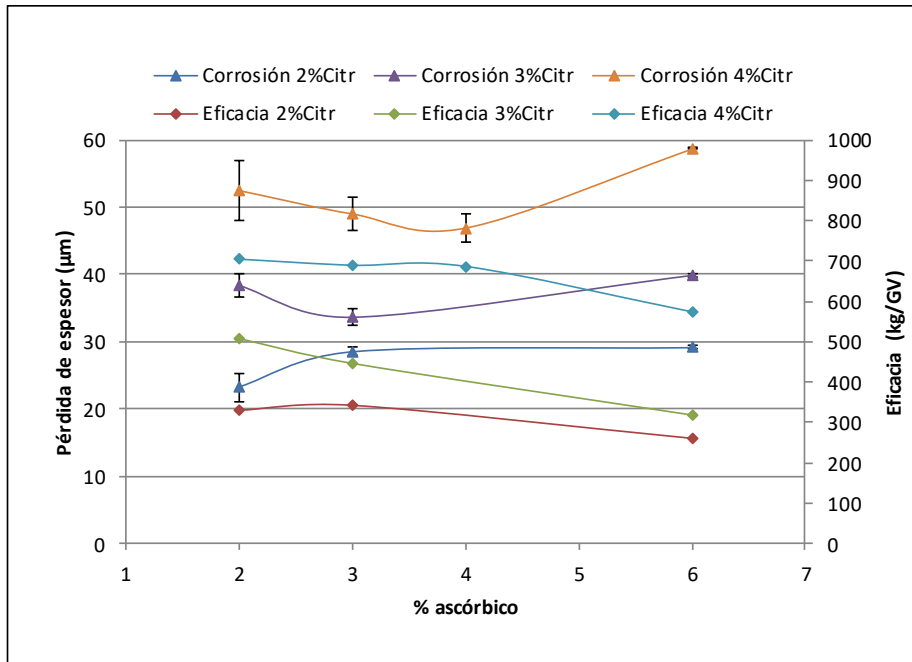


Figura 6-14 Influencia de la concentración de ácido ascórbico sobre la eficacia y la corrosión con LAI803V2.

En la gráfica se observa que a medida que aumenta la concentración de ácido cítrico entre el rango de 2% a 4% la corrosión aumenta para una

concentración mínima de ácido ascórbico del 2% que es donde empieza a actuar este con su efecto reductor. A partir de ese valor la influencia del ácido ascórbico sobre la eficacia y la corrosión es variable.

En el rango de 2% a 3% de ácido ascórbico la corrosión aumenta en el caso del 2% de ácido cítrico, pero disminuye para concentraciones mayores de ácido cítrico. A partir de concentraciones mayores de ácido ascórbico, hasta 6%, el efecto del aumento de cítrico es a estabilizar la corrosión, sin embargo con la mayor concentración de ácido cítrico 4%, la corrosión tiende a aumentar claramente.

En teoría en ausencia de ácido cítrico, el ácido ascórbico como reductor puede por una parte disminuir la corrosión y por la otra aumentar la complejación de la magnetita y así contribuir a su disolución. En otros palabras, en teoría, a medida que la concentración de ascórbico aumenta, la corrosión debería disminuir y la eficacia debería aumentar.

Cuando se hacen ensayos en maqueta con 2 % y 3% de ácido cítrico la tendencia esperada teóricamente se verifica. En general cuando la concentración de ácido ascórbico aumenta de 2% (ensayos 363-369) a 3 % (ensayo 385), la corrosión galvánica y libre disminuyen.

El extremo más penalizador del ácido ascórbico en términos de eficacia y corrosión es el mínimo, 2%, cuando el rango de ácido cítrico está entre 2 % y 3%.

En la figura 6-15 se muestran los resultados de corrosión de los distintos tipos de materiales ensayados. En dicha figura se compara la corrosión de los distintos tipos de materiales ensayados con dos ensayos, el 363 y 369 con el 2% de ácido ascórbico y un ensayo, el 385, con un 3% de ácido ascórbico. Las condiciones de ensayo son 3% ácido cítrico / 0,4% LAI803V2/ 0,5% antiespumante/ 40°C / 4000ppm confirmados + 4 h / 50g/l con 8% Cu- 30cm²/l.

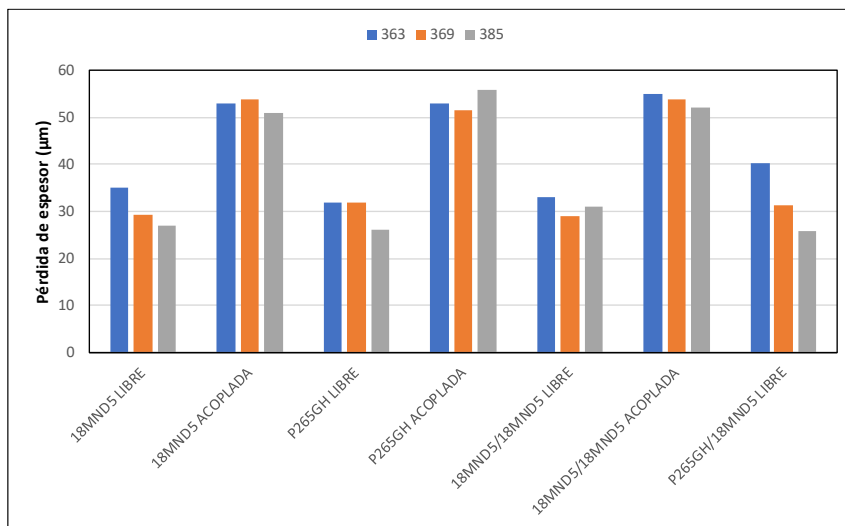


Figura 6-15 Comparación de la corrosión de los tipos de materiales ensayados (ensayos 363, 369 y 385).

La tendencia de la eficacia se confirma a escala de maqueta, con: 2% de ascórbico se obtienen 751-785 Kg/GV.

6.6.7. Temperatura

El rango de temperatura ensayado ha sido como en el procedimiento estándar entre 30°C y 45°C.

Condiciones de ensayo: Ensayos 367, 381 y 382 en vaso de precipitados.

25g/l depósitos / 4%Cu / 3% ácido cítrico / 2% ácido ascórbico / 0,5% antiespumante / 0,4-0,5% LAI803V2 / 8h / 30cm²/l. En la figura 6-16 se presentan los resultados de dichos ensayos. Se observa en dicha figura que entre 30°C y 40°C, la corrosión parece aumentar ligeramente mientras que la eficacia permanece relativamente estable.

A partir de 40°C, la tendencia es un aumento de la corrosión hasta que se estabiliza, mientras que la eficacia se muestra estable hasta que llega un momento en que disminuye. Normalmente se espera un aumento conjunto de la corrosión y la eficacia cuando la temperatura aumenta. De hecho, con el anterior inhibidor la influencia de la temperatura sobre la eficacia mostraba que su aumento conllevaba dicho aumento conjunto de la eficacia y la corrosión.

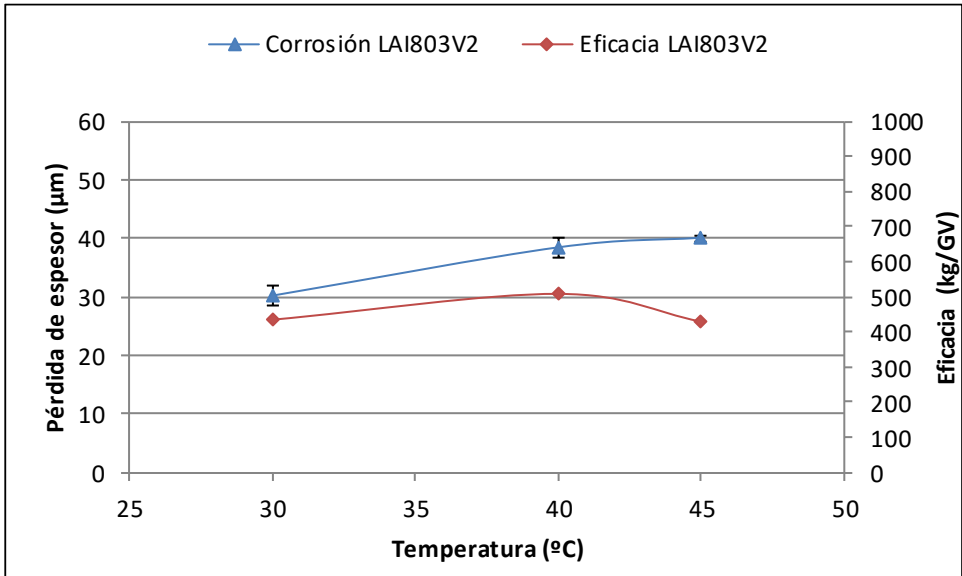


Figura 6-16 Influencia de la temperatura sobre la eficacia y la corrosión

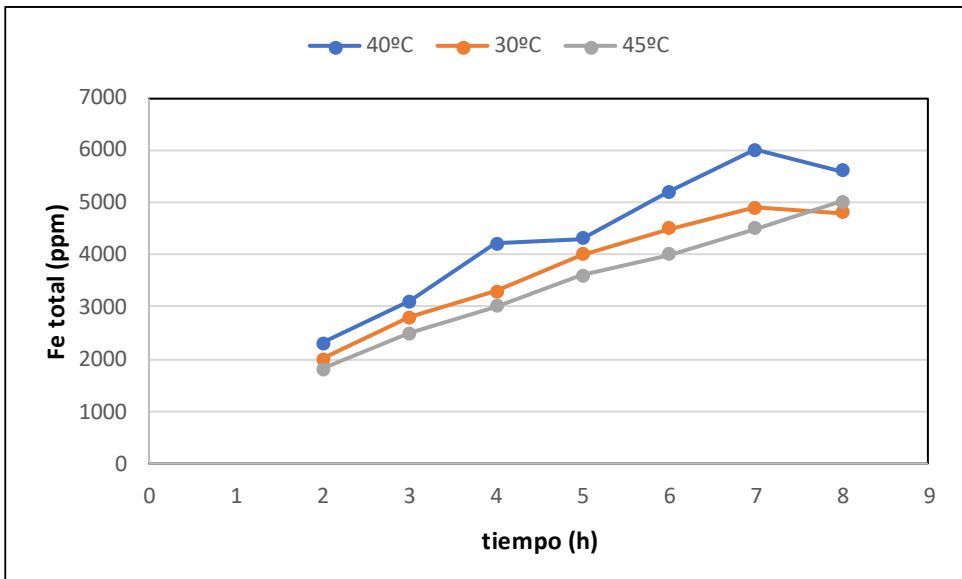


Figura 6-17 Cinética de disolución de hierro en función de la temperatura

El estudio de la cinética de la disolución del hierro en función de la temperatura (figura 6-17) no muestra diferencia significativa entre las cinéticas a 30°C y a 40°C. Igualmente ocurre en el caso del ensayo a 45°C.

De hecho, los valores finales de hierro corroboran el hecho de que la eficacia permanece estable en el rango entre 30 y 40°C.

Conclusión: Entre 30°C y 40°C, la temperatura no tiene una influencia significativa sobre la eficacia y la corrosión.

6.6.8. pH

El pH se ha ensayado entre 0,7 y 5. El objetivo es verificar que se observan las mismas tendencias que con el anterior inhibidor. Es decir, que entre pH 3 y 4 la eficacia de la disolución de la magnetita es máxima con una corrosión controlada.

Condiciones de ensayo: 25g/l depósitos / 4%Cu / 3% ácido cítrico / 2% ácido ascórbico / 0,5% antiespumante / 0,4% LAI803V2 / 8h / 30cm²/l.

Ensayos en vaso de precipitados

- Ensayo 386: sin ajuste de pH
- Ensayo 395: pH= 3
- Ensayo 379: pH= 3,5
- Ensayo 396: pH = 4
- Ensayo 387: pH= 5

Durante el ensayo 386 el pH medido inicialmente es de 0,7 pero debido a una desviación en el pH metro de 0,5 unidades por lo que el pH más próximo es de 1,5, pH de la mezcla ácida más el inhibidor LAI803V2 y el antiespumante estaría en un rango entre 1,5 y 2,0. Esto sin embargo no tiene ningún impacto sobre la tendencia observada sobre el pH.

Como el objetivo de estos ensayos es comparar las tendencias, las probetas utilizadas son probetas acopladas 1/20 usadas (se habían sometido antes a corrosión y fueron pulidas antes del ensayo), de tipo 18MND5, a excepción del ensayo 379, realizado con una probeta nueva de tipo P265GH. Los tipos 18MND5 y P265GH tienen el mismo comportamiento con respecto a la corrosión y son probetas usadas por razones de disponibilidad que otros tipos similares que se han usado en otros ensayos. Los resultados se presentan en la figura 6-18.

Se observa en la figura que, al igual que en el procedimiento estándar:

- Entre pH 3 y 4, la eficacia y la corrosión están en sus valores máximos y son estables.
- Para pH < 3, a medida que el pH aumenta, la eficacia y la corrosión aumentan.
- Para pH > 4 y hasta 5, a medida que aumenta el pH, la corrosión y la eficacia disminuyen.

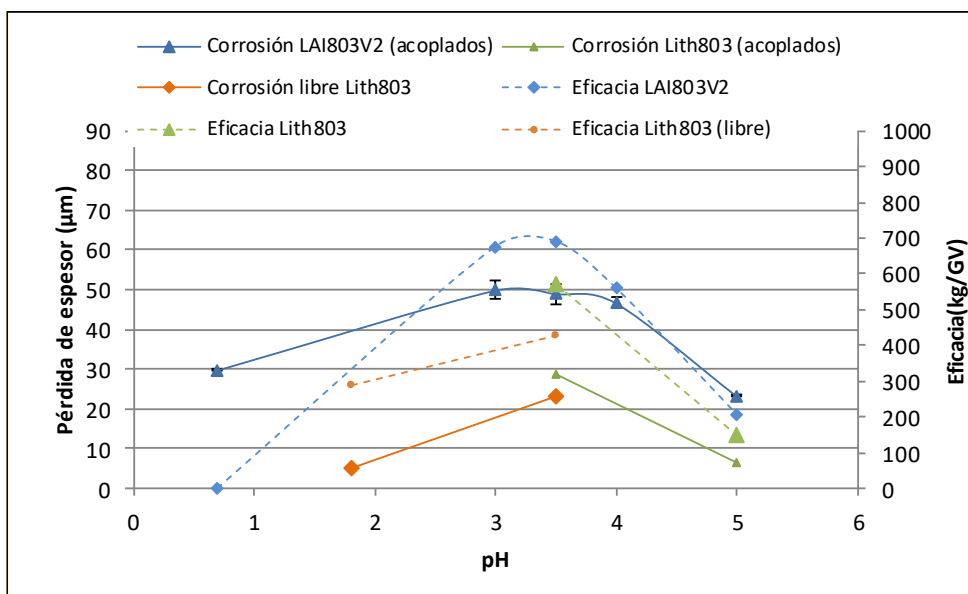


Figura 6-18 Comparación de la tendencia del pH entre el inhibidor LAI803 y el Lithsolvent 803V2.

Se han realizado ensayos complementarios para evaluar el impacto de un ajuste de pH desplazado en el tiempo.

Condiciones de ensayo: Ensayos realizados en vaso de precipitados.

4%Cu / 3% ácido cítrico / 2% ácido ascórbico / 0,5% antiespumante / 0,4% LAI803V2/ 8h / 30cm²/l / 25g/l

- Ensayo 395: ajuste inicial a pH= 3
- Ensayo 397: con ajuste de pH =3 al cabo de 2 h.
- Ensayo 396: ajuste inicial a pH= 4
- Ensayo 398: con ajuste de pH al cabo de 2 h.

Los resultados se muestran en la tabla 6-8.

Ensayos	pH	probeta 18MND5 1/20 n°1 (µm)	probeta 18MND5 1/20 n°2 (µm)	Corrosión media (µm)	eficacia (kg/GV)
395	3	48	52	50	674
397	3 (t0+2h)	45	49	47	670
396	4	48	45	47	560
398	4 (t0+2h)	41	38	39	491

Tabla 6-8 Comparación de la corrosión y la eficacia ajustando el pH entre 3 y 4 con una diferencia de 2 h en cada uno de los ensayos.

Se observa que no hay variación de la corrosión. A pH 3 y 4 los valores finales de corrosión entre $t=0$ y $t=2h$ son idénticos, alrededor de $50 \mu m$ a pH 3 y alrededor de $42 \mu m$ a pH 4.

Desde el punto de vista de la eficacia, a pH 3, no se observa ninguna diferencia entre la disolución de los depósitos con ajuste de pH entre 0 y 2 h. A pH 4 se observa una ligera diferencia en términos de disolución de hierro total (figura 6-19) pero es poco significativa en términos de eficacia en Kg/GV.

Se realizaron una segunda serie de ensayos en las que se estudiaba la cinética de corrosión y disolución alargando una media hora más el ajuste del pH, es decir 2,5 h.

Las condiciones de ensayo fueron las de V_{max} y de Eff_{min} :

- Ajuste de pH a t_0 .
- Ajuste de PH a $t_0+2,5h$

Condiciones del ensayo de V_{max} (ensayos en vaso de precipitados 404,405,408 y 409): 3% ácido cítrico / 2% ácido ascórbico / 0,4 %LAI803V2 / $40^\circ C$ / 4000ppm + 4h / 50g/l / 8% Cu.

Condiciones del ensayo tipo Eff_{min} (ensayos 406 y 407 en vaso de precipitados): 2% ácido cítrico / 2% ácido ascórbico / 0,6 %LAI803V2 / $30^\circ C$ / 14h / 6g/l / 0,5% Cu.

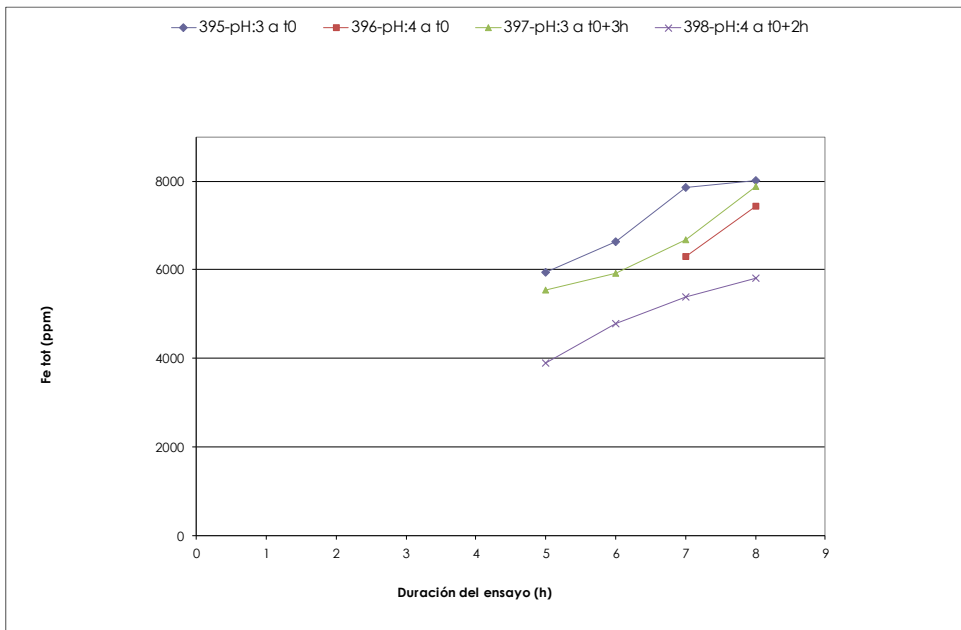


Figura 6-19 Curva de disolución de hierro total

A continuación, se realizaron una serie de ensayos con una carga de depósitos intermedia de 25 g/l para estudiar el impacto del desplazamiento del ajuste de pH en función de dicha carga de depósitos (ensayos en vaso de precipitados nrs. 412 y 413).

Los resultados de todos los ensayos anteriores se resumen en la tabla 6-9. Para el ensayo 405 se había previsto un ajuste de pH 2,5 horas después, pero dado que a ese tiempo ya se había alcanzado el pH 3,5, no hizo falta hacer ajuste de pH.

No se añadió ninguna probeta puesto que el objetivo era estudiar el impacto del desplazamiento del ajuste del pH sobre la eficacia solamente, en función de la carga de depósitos.

En la tabla 6-10 se muestra una comparación del impacto del desplazamiento del ajuste del pH sobre la eficacia, la cinética de disolución y la corrosión en función de la carga de depósitos.

Ensayos		Corrosión máx. (μm) Probeta 18MND5 acoplado 1/20	Eficacia (kg/GV)
Vmax (50g/l)	404 (t0)	60,4	850
	405	57,4	1171
	409 (t0)	69,4	749
	408 (t0+2,5h)	64,6	1115
Effmin (6g/l)	407 (t0)	20,4	206
	406 (t0+2,5h)	20,1	208
Effmin 25g/l	412 (t0)	-	453
	413 (t0+2,5h)	-	491

Tabla 6-9 Resultados de ensayos comparativos sobre el efecto del desplazamiento en el ajuste del pH a t0+2,5h

Cantidad de depósitos	Impacto del desplazamiento del ajuste de pH			Ensayos
	Eficacia	Cinética de disolución	Corrosión	
50 g/l	SÍ: Eficacia \nearrow par t0+2,5h En 2,5h: pH \nearrow de 2 a 2,5 (ensayo408). $\Delta=0,5$ pH \nearrow de 1,9 a 3,5 (ensayo 405) $\Delta=1,6$	SI: Aumento de la cinética de disolución.	NO	405-408 412-413
25 g/l	NO En 2,5h: pH \nearrow de 1,8 a 2,5 (ensayo 413) $\Delta=0,7$	NO	NO	412-413 (pH 3,5) 395-396 (pH 3) 397-398 (pH 4)
6g/l	NO En 2,5h: pH \nearrow de 2 a 2,4 (ensayo 406) $\Delta=0,4$	NO	NO	406-407

Tabla 6-10 Cuadro comparativo del efecto del desplazamiento del ajuste del pH a t0+2,5h sobre la eficacia, la corrosión y la cinética de disolución en función de la carga de depósitos.

En la figura 6-20 se puede observar el impacto sobre la cinética de disolución. Se observa que, para cargas fuertes de depósitos, 50 g/l, el pH

que se alcanza a $t_0 + 2,5h$ está entre 2,5 y 3,5 lo que explica en parte el aumento de la cinética de disolución. Parece que, al inicio, la reacción predominante de disolución de la magnetita es la reacción con los iones H_3O^+ . Después a medida que el pH aumenta, la proporción de la especie AH_2^- (la más eficaz en términos de disolución y formación de complejos) aumenta y por tanto la cinética se acelera. En teoría a pH 3, la proporción de la forma química AH_2^- está alrededor del 50 %, lo que corresponde al aumento de la cinética de disolución de la curva.

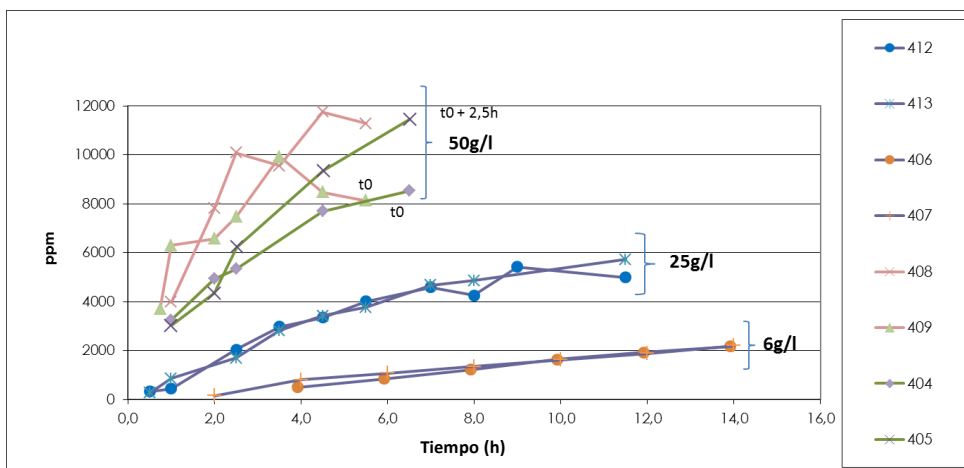


Figura 6-20 Comparación del impacto del desplazamiento del ajuste del pH sobre las cinéticas de disolución en función de la carga de depósitos.

Las curvas CMS de los ensayos 408 y 409 (Figura 6-21) ilustran la razón por la que la corrosión final es idéntica.

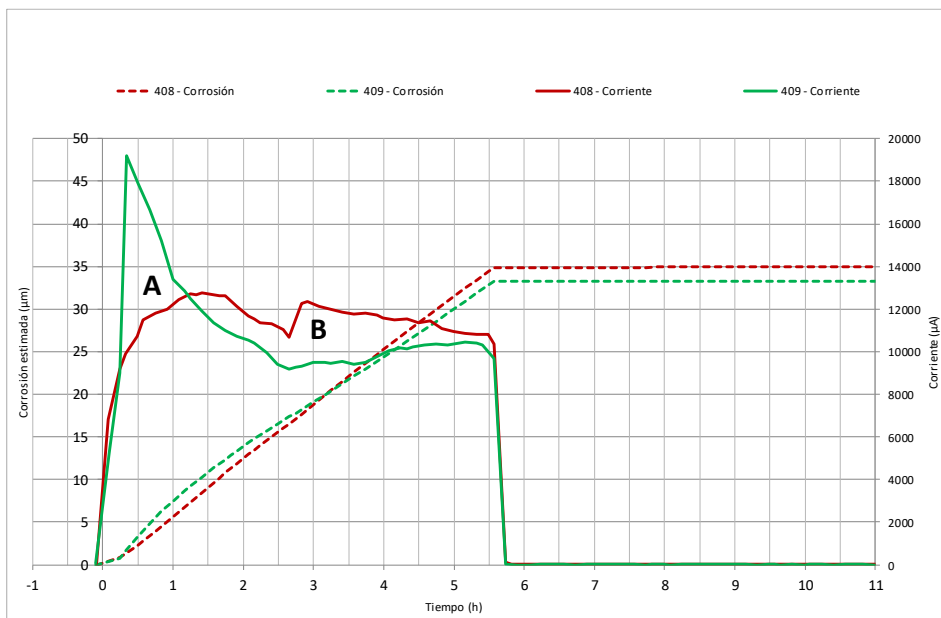


Figura 6-21 Comparación de las cinéticas de corrosión entre los ensayos de ajuste de pH a t_0 y a $t_0+2,5h$

La cinética de corrosión para el ensayo con ajuste de pH a t_0 (curva verde, ensayo 409) aumenta rápidamente ya que se activa por la adición inicial de amoníaco, después descende progresivamente hasta estabilizarse. La curva del ensayo con ajuste a $t_0 + 2,5h$ (curva roja, ensayo 408) aumenta hasta estabilizarse hacia $t_0 + 1h30$ después descende y luego se activa por la adición de amoníaco a $t_0+2,5h$. Esta adición de amoníaco es menos importante, ya que el pH es más alto en este estado de la fase ácida que para el ensayo con ajuste de pH a t_0 .

La corrosión final obtenida sobre las probetas acopladas es idéntica, ya que la superficie del área A es igual la superficie del área B.

Por tanto, la adición de amoníaco tiene dos efectos:

- Aumento de pH que favorece la formación de la especie AH_2^- , y por tanto la disolución.
- Formación del complejo citrato de amonio que también favorece la disolución.

La adición de amoníaco en diferentes tiempos perturba el equilibrio de la reacción y provoca un pico de disolución y corrosión que finalmente

tiende al equilibrio donde la cinética es cuasi-lineal tal y como se observa en las curvas CMS.

Para concluir este apartado podemos decir que para cualquier carga de depósitos entre 6 y 50 g/l, el desplazamiento del ajuste del pH a $t_0+2,5h$ no tiene efecto ni sobre la corrosión ni sobre la eficacia. El retraso del ajuste del pH sería incluso favorable a la disolución de la magnetita para cargas más altas de 50g/l de depósitos.

6.7. Tendencias de los parámetros influyentes con el inhibidor de corrosión LAI803 V2

Como resumen, la tabla 6-11 muestra las tendencias observadas de los parámetros influyentes con el inhibidor LAI803 V2.

En general las tendencias observadas con el inhibidor de corrosión LAI803 son similares a las observadas con el inhibidor Lithsolvent 803 del procedimiento estándar inicial, a excepción del parámetro concentración inicial de cobre. En este caso y contrariamente a lo que ocurría en el procedimiento estándar este parámetro no influye en el nuevo procedimiento.

Parámetros	Rango	Corrosión	Eficacia	Comparación con LITH803
pH	[3 - 4]	∅	∅	=LITH803
Cantidad de depósitos	[6; 35] g/l	↗↗	↗↗	≠LITH803
	[35; 50] g/l	↗	↗	
%Cu	[0,5; 10] %	∅	∅	≠ LITH803
%ZnO	[0,5; 10] %	∅	∅	=LITH803
[ácido cítrico]	[2; 4] %	↗	↗	=LITH803
Temperatura	[30; 45] °C	∅ (ligera tendencia al aumento)	∅	≠LITH803
[ácido ascórbico]	[2; 6] %	Tendencia no identificable		

Tabla 6-11 Síntesis de tendencias de los parámetros influyentes del inhibidor LAI803 en comparación con Lithsolvent 803V2.

6.8. Comparación del comportamiento en maqueta

Para evaluar el paso desde el entorno vaso de precipitados a la realización en maqueta se han realizado varios ensayos, que están resumidos en la tabla 6-12.

PARAMETRO	TIPO ENSAYO	0,4-0,5% LAI803V2	1% LAI803V2
Corrosión media (18MND5 acoplados 1/20) (µm)	Vaso	40 (357)	49 (335) 48 (364)
	Maqueta	53 (363)	54 (369)
Traslado vaso -> maqueta*(%)		+32%	+11%
Eficacia (kg/GV)	Vaso	869	717 (335) 843 (364) Moy =780
	Maqueta	751	785 (369)
Traslado vaso -> maqueta** (%)		-16%	+ 0,6%

Tabla 6-12 Comparación entre los ensayos en vaso y los ensayos en maqueta.

$$*% = (x(\text{maqueta}) - x(\text{vaso})) / x(\text{vaso}) \quad **% = (y(\text{maqueta}) - y(\text{vaso})) / y(\text{vaso})$$

En dicha tabla se observa que el paso de escala vaso a escala maqueta de inocuidad se traduce en un aumento de la corrosión. La eficacia es similar o ligeramente más baja en maqueta.

Las condiciones de los ensayos (335-364) son: 50g/l lodos; 6-8% Cu; 3% cítrico; 2% ascórbico; 40°C; sobre vaso de precipitados con una ratio superficie volumen de 45 cm²/l. Por otra parte, en el ensayo 369 realizado en maqueta la relación superficie volumen es de 30 cm²/l. Los resultados de estos ensayos se muestran en la figura 6-22.

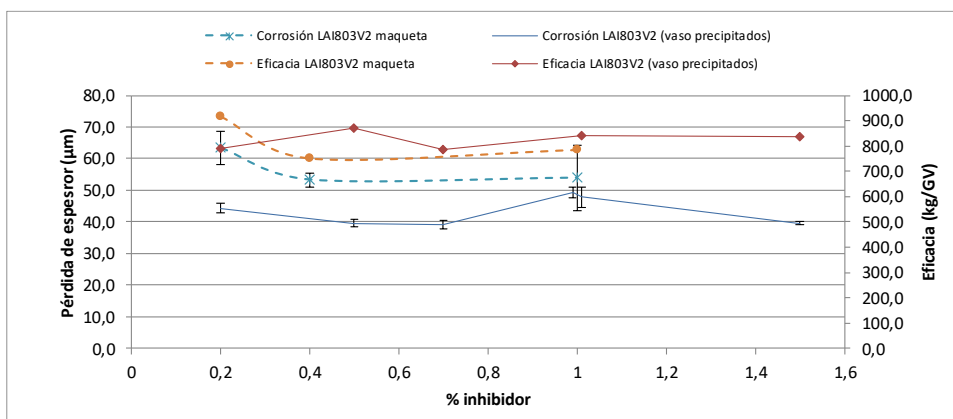


Figura 6-22 Comparación entre vaso y maqueta de la influencia de la concentración de inhibidor sobre la corrosión y la eficacia.

En la figura 6-22 se observan las mismas tendencias en el sentido de que el paso de vaso a maqueta aumenta la corrosión y la eficacia disminuye o es similar en el rango de inhibidor estudiado.

6.9. Validación en maqueta de inocuidad

La última parte para validar el nuevo procedimiento consistió en validar los ensayos hechos con la maqueta de inocuidad con el nuevo inhibidor y compararlos con los obtenidos en el procedimiento estándar.

En primer lugar, se realizaron ensayos en maqueta en las condiciones de los VmaxA y VmaxB, que se describen a continuación.

6.9.1. Ensayos Vmax

Las condiciones de ensayo son las siguientes:

- VmaxB (**ensayo 385**): 50g/l depósitos / 8% Cu / 40°C / 3% ácido cítrico / 3% ácido ascórbico / 0,4% LAI803 / 0,5% antiespumante / 4000ppm +4h
- VmaxA (**ensayo 388**): 35g/l depósitos / 8% Cu / 40°C / 4% ácido cítrico / 2% ácido ascórbico / 0,4% LAI803 / 0,5% antiespumante / 4000ppm +4h

Los resultados obtenidos muestran que la corrosión máxima se obtiene con el ensayo VmaxA, con 79 μ m con la probeta tipo 18MND5 acoplada 1/20, contra el VmaxB, que da 65 μ m con probeta de tipo P265GH acoplada 1/20. Los valores de eficacia han sido de 937kg/GV y 753kg/GV respectivamente, lo que es coherente con los valores de corrosión. En términos de disolución total (magnetita + cobre), la eficacia es de 790kg/GV.

Por tanto, parece que el ensayo más penalizador desde el punto de vista de la corrosión es el VmaxA. El comportamiento del nuevo inhibidor parece que es más estable en cuanto a la variación de la cantidad de depósitos y de la temperatura que el inhibidor utilizado en el procedimiento inicial y es más sensible a la concentración de ácido cítrico. Esto se debe probablemente a la eliminación de DBTU que interaccionaría con el cobre y por tanto con los depósitos

Esto corrobora las tendencias observadas donde se mostraba que el parámetro concentración de cítrico tiene más influencia sobre la corrosión y la eficacia que el parámetro temperatura y la cantidad de depósitos.

Además, un ensayo tipo Vmax con 35g/l realizado en las condiciones del nuevo procedimiento (ensayo 399) ha confirmado la influencia de la concentración de ácido cítrico. Dicho ensayo realizado con 3,4% de ácido cítrico, 2% de ácido ascórbico a 40°C, ha dado valores de corrosión de 10 a 15µm inferiores al ensayo 388 Vmax A, donde se utilizan los rangos superiores del cítrico y el ascórbico.

En la tabla 6-13 se muestran los resultados de los ensayos anteriores. A partir de estas observaciones, se puede simplificar el nuevo procedimiento de manera que haya una sola formulación común en todo el rango de cantidad de depósitos entre 6 g/l y 50 g/l. En este caso, además de cambiar el inhibidor de corrosión se reduce el rango de concentración de ácido cítrico con objeto de disminuir la corrosión. Así pues, el nuevo procedimiento quedaría como sigue:

- [2; 3] % ácido cítrico
- [2; 3] % ácido ascórbico
- [30; 40] °C
- [0,4; 1] % LAI 803 V2
- [0,2; 0,5] % antiespumante
- pH inicial [3; 4]

ENSAYO	[cítrico]/[ascórbico] (%)	Corrosión Máx. (µm)	Eficacia (kg/GV)
VmaxB (385)	3 /3	65	753
VmaxA (388)	4/2	79	937
VmaxB (399) con 35g/l	3,4/2	70	849

Tabla 6-13 Resumen de los ensayos tipo Vmax para el nuevo procedimiento

Con objeto de verificar que con el nuevo procedimiento se alcanza el criterio mínimo de eficacia de 200 kg/GV (sin contar los lodos procedentes del *sludge lancing*), se ha realizado un ensayo denominado Effmin.

6.9.2. Ensayo Effmin

Las condiciones de ensayo son las siguientes:

- Ensayo Effmin (394): 6g/l depósitos / 0,5% Cu / 30°C / 2% cítrico / 2% ascórbico / 0,6% LAI803V2 / 0,5% antiespumante / 14h / pH 4. Entre pH 3 y 4, la corrosión y la eficacia son estables.

El resultado de este ensayo muestra una eficacia de:

- **174kg/GV** en términos de disolución química de los depósitos de magnetita. Es decir 2,2 g/l, con un volumen de circuito de 80m³
- **191kg/GV** en términos de disolución total (magnetita + cobre),

A partir de estos datos, en la tabla 6-14 se muestra que a la escala del GV la cantidad de depósitos eliminados se estima entre 183 y 267kg/GV.

Añadiendo los lodos del *lancing* estimados en una cantidad de alrededor de 20-30kg/GV, la cantidad mínima de 200kg/GV se alcanzará para todos los tipos de GV. La cantidad de lodos de *lancing* es proporcional a la cantidad de depósitos inicial. En la primera aplicación industrial del procedimiento inicial, para una carga inicial de 900kg/GV de depósitos, se retiraron cerca de 45-60kg/GV de lodos de *lancing*. Se puede estimar que para 6 g/l, o sea 500 kg/GV, la cantidad de lodos de *lancing* sería alrededor de 20-30 kg/GV.

Aunque en términos de corrosión los valores con las probetas acopladas (34µm) son dos veces más elevados que en el procedimiento estándar inicial (13-15µm), dichos valores son aceptables, ya que están muy por debajo del valor máximo aceptable por EdF, 100µm.

PROCEDIMIENTO CON LAI803V2	TIPO GV (+ circuito 10m ³)				
	51B/51Br	47/22	55/19	68/19	73/19
Concentración de depósitos inicial (g/l)	6	6	6	6	6
Equivalente en el GV (kg/GV)	468	510	510	652	545
Disolución de magnetita					
Magnetita disuelta (kg/GV)	180	203	205	263	190
Disolución de cobre					
Cobre disuelto (kg/GV)	3	3	3	4	4
PROCEDIMIENTO COMPLETO					
Cantidad total de depósitos eliminados (kg/GV)	183	206	208	267	194

Tabla 6-14 Estimación de la cantidad de depósitos retirados a la escala del GV, sin contar los lodos del *lancing*.

6.9.3. Ensayo nominal

Con objeto de verificar que el nuevo procedimiento es aplicable con valores de corrosión y eficacia aceptables sobre el rango definido, se realizó también un ensayo denominado Nominal.

Las condiciones de ensayo son:

Ensayo 400: 2,5% ácido cítrico / 2,5% ácido ascórbico / 0,6% LAI803V2 / 0,5% antiespumante / 35°C / 14h o [Fetot] +2h / 25g/l con 4% Cu.

Los resultados muestran una eficacia de **653 Kg/GV** en disolución de magnetita y una corrosión máxima de **51µm** (probeta 18MND5 acoplada 1/20), que está por debajo de la corrosión máxima de 100 µm.

La tabla 6-15 muestra la comparación de la eficacia y la corrosión utilizando el Lithsolvent 803 del procedimiento estándar y el LAI 803 V2 del nuevo procedimiento.

Utilizando el nuevo inhibidor LAI803V2, el nuevo procedimiento permite eliminar un rango de depósitos entre 200 y 800 Kg/GV, un rango

menor que el procedimiento estándar inicial que llegaba hasta 1000 Kg/GV.

En cuanto a la corrosión, los valores máximos de corrosión son más elevados en el nuevo procedimiento que con el inicial, aunque permanecen por debajo de la corrosión máxima admitida por EdF, de 100 μ m.

- Corrosión acero al carbono con acoplamiento $1/20 \leq 65\mu\text{m}$
- Corrosión acero al carbono libre $\leq 35\mu\text{m}$
- Corrosión máxima Inox/Inconel $\leq 0,2\mu\text{m}$

Desde el punto de vista de la aplicación industrial, aplicando el nuevo procedimiento, se podrán eliminar 650 Kg/GV para una corrosión máxima de 50 μ m.

ENSAYO	PARÁMETRO	LITH803	LAI803
Vmax	Corrosión máx. AC Libre	9 µm- 25 µm	35 µm
	Corrosión máx. AC acoplado	49 µm-53 µm	65 µm
	Corrosión máx. Inox/Inconel	0,2 µm-0,2 µm	0,1 µm
	Eficacia total	753 kg/GV-1010 kg/GV	790 kg/GV
Nom	Corrosión máx. AC Libre	7 µm	22 µm
	Corrosión máx. AC acoplado	46 µm	51 µm
	Corrosión máx. Inox/Inconel	0,2 µm	0,2 µm
	Eficacia	561 kg/GV	654 kg/GV
Effmin	Corrosión máx. AC Libre	7 µm-16 µm	3,5 µm
	Corrosión máx. AC acoplado	13 µm-26 µm	34 µm
	Corrosión máx. Inox/Inconel	0,2 µm-0,2 µm	0 µm
	Eficacia	216 kg/GV-381 kg/GV	191 kg/GV

Tabla 6-15 Comparación de la eficacia y la corrosión con el nuevo inhibidor LAI803

6.10. Análisis metalográficos

Se han realizado ensayos metalográficos sobre muestras representativas de probetas utilizados en los ensayos 385 y 388. En la tabla 6-16 se muestran los resultados de dichos ensayos.

Se entiende corrosión por picadura como una heterogeneidad local de pérdida de espesor poco profunda y no que existan picaduras en el sentido usual del término.

Las fisuras descritas en la tabla no se deben al procedimiento químico sino más bien al proceso de fabricación y tratamiento de la superficie como también se observó en los ensayos metalográficos del procedimiento estándar.

Se observa que los perfiles metalográficos de las probetas sometidas al nuevo procedimiento son similares a los que se obtuvieron en el procedimiento estándar inicial). Estos ensayos permiten concluir que hay una corrosión generalizada y de tipo picadura para los aceros al carbono. No se ha observado ningún ataque preferencial al nivel del metal y no se ha observado ninguna zona afectada térmicamente al nivel de las soldaduras. No se ha observado ninguna corrosión sobre los aceros inoxidable ni sobre el inonel. Sin embargo, se han detectado ligeras fisuras sobre el revestimiento de los 600 cromados tal y como se había observado.

Por tanto, podemos concluir que el procedimiento con el nuevo inhibidor conduce a una corrosión generalizada, inferior a la admitida, sin ataque preferencial ni localizado ni sobre el conjunto de materiales de los internos de los GV y los circuitos adyacentes, incluidas soldaduras y arandelas de sujeción.

Tipo de material	Ensayo	Tipo de configuración	Corr. (µm)	Tipo corrosión	Profundidad máx. (µm)
18MND5	385 - Vmax	Libre	31,2	Generalizada	17
18MND5	385 - Vmax	Acopl.1/20	58,8	picaduras	31
P265GH	385 - Vmax	Libre	26,6	Generalizada	13
P265GH	385 - Vmax	Acopl. 1/20	65,1	Generalizada	20
18MND5/18MND5	385 - Vmax	Acopl. 1/20	53,5	picaduras	23
18MND5/P265GH	385 - Vmax	Libre	25,7	Generalizada	54
600TT	385 - Vmax	Libre	0,0	Ausente	
690TT	385 - Vmax	Libre	0,1	Ausente	
600 cromado	385 - Vmax	Libre	0,0	Ausente en el metal de base. Ligeras fisuras en el revestimiento	
Z6CND	385 - Vmax	Libre	0,1	Ausente	
18MND5	388 - VmaxA	Acopl. 1/20	78,9	Picaduras	14
P265GH	388 - VmaxA	Acopl. 1/20	72,8	Picaduras	22
18MND5/18MND5	388 - VmaxA	Acopl. 1/20	69,3	Picaduras	28
18MND5/P265GH	388 - VmaxA	Libre	45,5	Generalizada	48
Z10C13	388 - VmaxA	Libre	0,2	Ausente	

Tabla 6-16 Resumen de los exámenes metalográficos de los ensayos Vmax con el inhibidor LAI803V2

6.11. Cinética y estimación de la medida de la corrosión en continuo

En las gráficas siguientes se muestran los resultados de las cinéticas de disolución de hierro total y las curvas con la estimación de la corrosión por medio del CMS para los ensayos Vmax y Effmin.

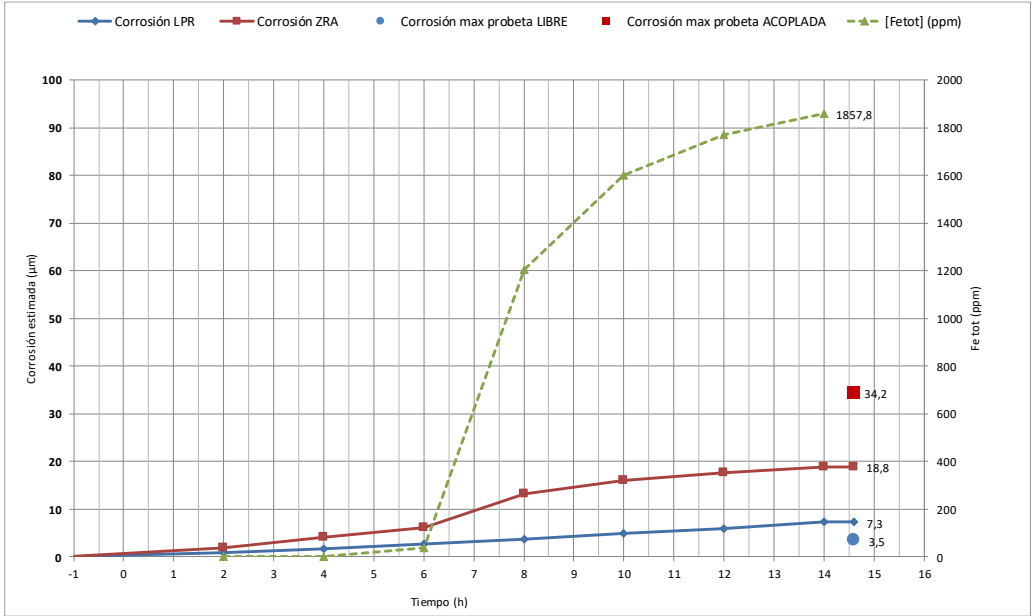


Figura 6-23. Comparación de las curvas CMS, curva de disolución de hierro total y valor de corrosión por pérdida de masa del ensayo Effmin.

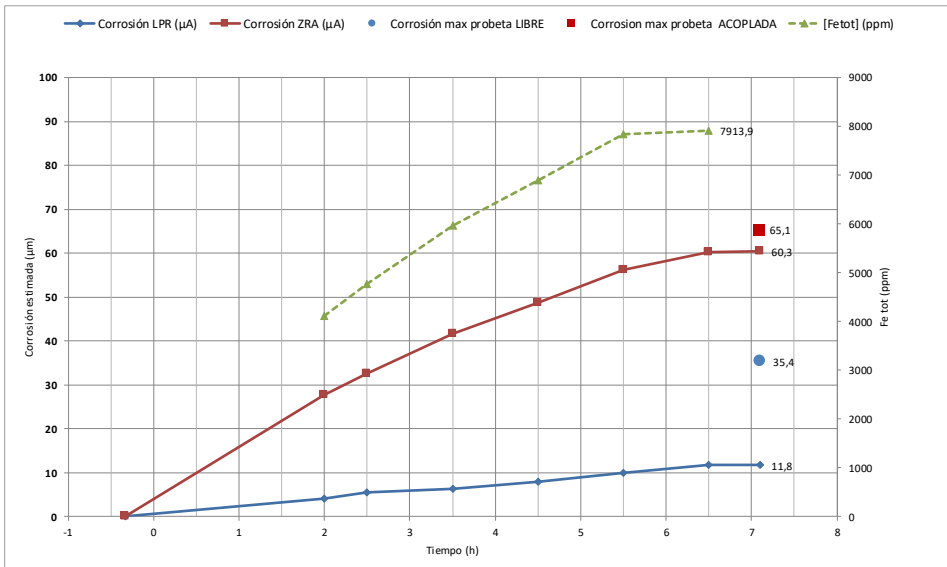


Figura 6-24. Comparación de las curvas CMS, curva de disolución de hierro total y valor de corrosión por pérdida de masa del ensayo Vmax.

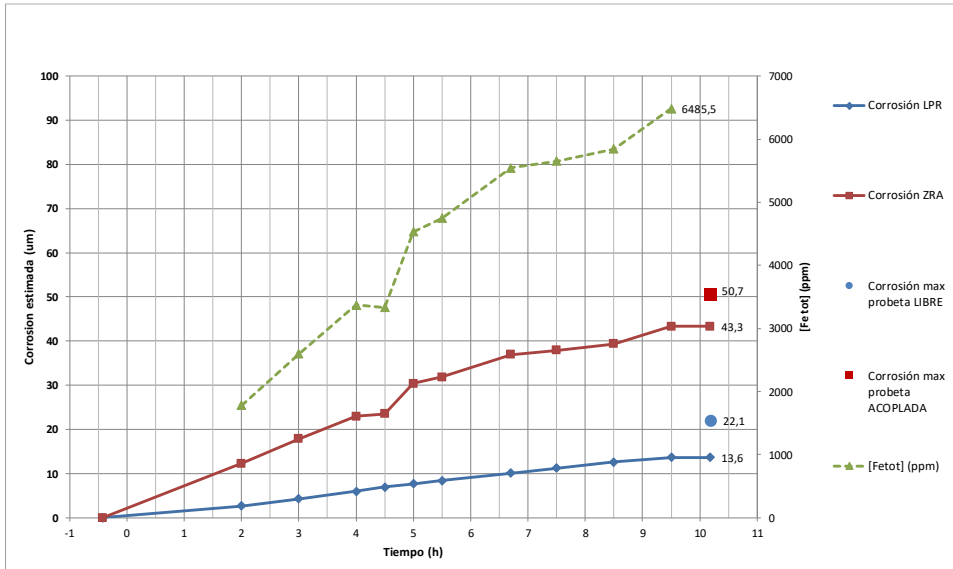


Figura 6-25 Comparación de las curvas CMS, curva de disolución de hierro total y valor de corrosión por pérdida de masa del ensayo Nominal.

Se observa que, al igual que pasaba en el procedimiento estándar inicial, las curvas cinéticas de corrosión (galvánica y libre) y de disolución de hierro tienen el mismo perfil y aumenta de forma conjunta a lo largo del ensayo.

El ensayo Effmin sin embargo presenta una cinética de corrosión y de disolución lenta, y aunque se había previsto reducir la duración del proceso a 12 h, se ve que la eficacia baja y la corrosión no disminuye sensiblemente, por lo que se toma como referencia una duración máxima de 14 h.

Los resultados del sistema de seguimiento de la corrosión en continuo y su correlación con la pérdida de masa obtenida se muestran en la tabla 6-17.

De estos resultados se desprende que:

- LPR: la corrosión libre está subestimada en un factor entre 1,6 y 3,6 salvo en el ensayo Effmin – 394 donde hay una sobreestimación con un factor de 0,5.
- ZRA: la corrosión galvánica está bien estimada con variaciones entre 2 a 15 µm, dentro de los rangos de repetibilidad de los ensayos.

Así pues, como conclusión se puede decir que con el nuevo inhibidor el CMS utilizado permite una buena estimación de la corrosión de las probetas.

N° ENSAYO	TIPO	CORROSIÓN LIBRE				CORROSIÓN GALVÁNICA			
		Estimac. CMS LPR (µm)	Valor máx cupón libre (µm)	Diferencia (µm) < 0: subestimación > 0: sobreestimación	Factor de corrección	Estim. CMS ZRA (µm)	Valor máx cupón acopl. (µm)	Diferencia (µm) < 0: subestimación > 0: sobreestimación	Factor de corr.
363	VmaxB 0,4%	11*	40*	-29*	3,65	62*	58*	4*	0,93
359	VmaxA 0,2%	7*	42*	-35*	6,09	70*	85*	-15*	1,21
369	VmaxB 1%	11*	37*	-26*	3,45	62*	64*	-2*	1,04
385	VmaxB 3% Ascorb	12*	35*	-24*	3,00	60*	65*	-5*	1,08
388	VmaxA 0,4%	20	57	-37	2,90	75	79	-4*	1,05
394	Effimin	7*	4*	4*	0,48	19*	34*	-15*	1,82
399	VmaxA	15*	38*	-23*	2,55	60*	70*	-10*	1,17
400	Nom	14*	22*	-8*	1,62	43*	51*	-7*	1,17

**Sin fase descubreado: esto hace aumentar ligeramente la estimación del CMS.*

Tabla 6-17 Estimación de la corrosión y factores de correlación

6.12. Interacción con el procedimiento estándar

Con objeto de verificar la ausencia de interacción del nuevo inhibidor con la formulación del procedimiento estándar se han realizado una serie de ensayos, en las mismas condiciones que los realizados para el estudio de los residuos negros.

Condiciones de ensayo:

- 0,5% de Cu (en forma de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$), 2,5% LAI 803V2, 3% ácido cítrico, 3% ácido ascórbico,
- ajuste del pH a 3,5
- fase con gran volumen de aclarado (ajuste de pH > 9 con NH_4OH)
- fase de descubreado ($15\text{g/l NH}_4\text{OH} - 5\text{g/l NH}_4\text{HCO}_3 - 0,5\% \text{H}_2\text{O}_2$)

Los ensayos realizados en laboratorio no muestran formación de ninguna clase de pasta. Se observan algunas partículas en el fondo del vaso que no son aglomeradas y que son sin duda debidas a una solución de inhibidor muy por encima del límite de solubilidad. En la figura 6-26 se muestran unas fotos en las que se compara con el ensayo con el antiguo inhibidor. En la imagen de la derecha se observan algunas partículas depositadas en el fondo del vaso de precipitados.

Por tanto, se concluye que el nuevo inhibidor no presenta ninguna interacción con el procedimiento estándar y por tanto se puede utilizar como inhibidor de corrosión para el nuevo procedimiento sin tener el riesgo de formación de ningún tipo pasta o sólido residual en el GV cuando se aplique a escala industrial.

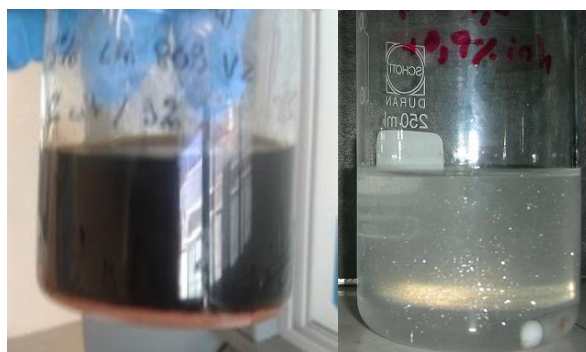


Figura 6-26 Ensayo de interacción del inhibidor LAI803 (izquierda) y ensayo con el inhibidor LITH803 (derecha)

6.12.1. Ensayos de la capacidad de generación de espuma

Durante los ensayos con el antiguo inhibidor se vio que éste tenía la capacidad de producir espuma y por tanto se usaba un agente

antiespumante, ya que a escala industrial la generación de espuma en el GV supone unos problemas técnicos muy complejos de resolver. Al eliminar la molécula DBTU se quiere verificar si sigue siendo necesario la aplicación de una agente antiespumante con el nuevo inhibidor.

Para comparar la generación de espuma entre los dos inhibidores, se han realizado dos ensayos en las siguientes condiciones:

Condiciones iniciales:

40°C / 3% ácido cítrico / 2% ácido ascórbico / 1,5% Lith803 o LAI803 / 0% antiespumante / pH 3,5

Condiciones de agitación:

- Pala de agitación en forma de U
- Agitador con regulación de la velocidad entre 1 y 10.

Los resultados se presentan en la tabla 6-18.

Se observa que a iguales velocidades de agitación la formación de espuma, sin adición de antiespumante, aparece en ambos casos en idéntica proporción. La diferencia en la turbidez es debida al hecho de que la solución inicial de LAI803V2 es más transparente que la del LITHSOLVENT 803. Cuando se añade antiespumante al 0,1 % la espuma desaparece y se demuestra su eficacia en ambos casos.

Por tanto, se concluye que también es necesario la adición de una agente antiespumante cuando se utiliza el inhibidor LAI803V2.


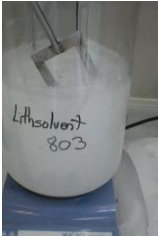




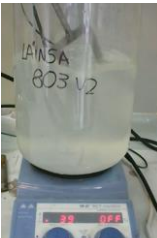


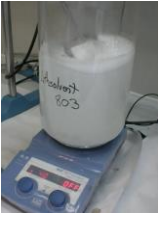



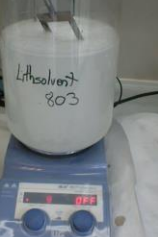


Posición de agitación	Sin antiespumante		Con antiespumante (0,1 %)	
	LAI803	LITH803	LAI803	LITH803
4				
6				
8				
10				

Tabla 6-18 Ensayos comparativos de los dos inhibidores con y sin antiespumante.

6.12.2. Duración máxima de la fase de descubreado

Se han realizado unos ensayos de descubreado para validar la duración máxima de la fase de eliminación de cobre. Con estos ensayos se ha tratado de verificar:

- La no redeposición de cobre durante la fase de descobreado.
- La ausencia de interacción entre los residuos de la fase ácida y la de descobreado.

El dispositivo experimental se muestra en la figura 6-27.

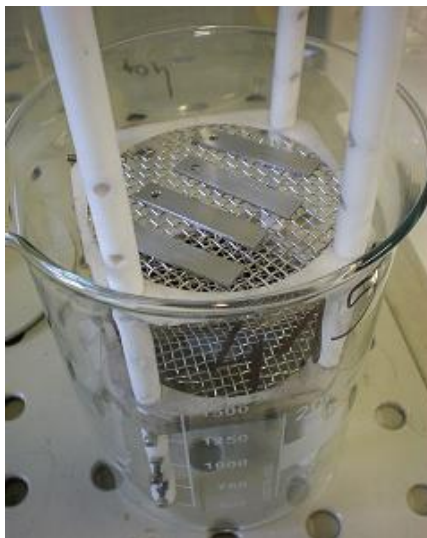


Figura 6-27 Montaje experimental para el estudio de la estabilidad de la fase de descobreado.

Las condiciones de los ensayos de la fase de descobreado son:

- 10 g/l de amoníaco
- 3% de bicarbonato de amonio
- 1% de peróxido de hidrógeno
- 40°C
- 50g/l de depósitos con un 8% de cobre

Las probetas utilizadas han sido de tipo 18MND5 acopladas 1/20 y fueron sometidas previamente a una fase ácida en las condiciones de concentración máxima de reactivos y de presencia de depósitos con objeto de dejar la mayor cantidad de residuos ácidos y con el fin de permitir una deposición del cobre en cantidad suficiente para la fase que de descobreado que se quería ensayar.

Los resultados de estos ensayos muestran que el cobre se elimina totalmente en menos de 2 h. El seguimiento analítico de la concentración de cobre muestra una estabilidad en la concentración del mismo durante un periodo superior a 18 h (figura 6-28).

Se observa que la concentración de cobre disuelto aumenta al principio de la fase y después se estabiliza alrededor de 2000ppm. No se ha observado ninguna disminución de la concentración de cobre, lo que prueba que no se ha producido redeposición del mismo.

Tampoco se ha observado la formación de residuos negros durante las 18 h de tratamiento e incluso más allá.

Por tanto, en vista de los resultados obtenidos, se establece la duración máxima de la fase de descubreado del nuevo procedimiento en 18 h.

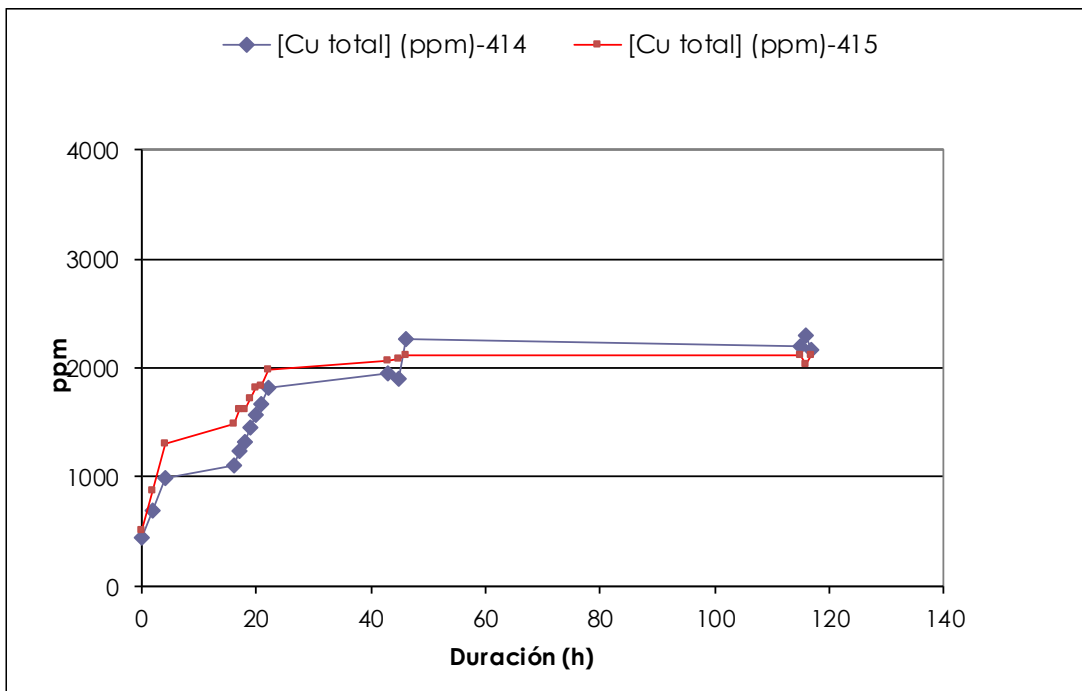


Figura 6-28 Curva de evolución del cobre disuelto en función del tiempo

Capítulo 7: Validación del nuevo procedimiento

En este capítulo se describen los ensayos y resultados dirigidos a la validación del nuevo procedimiento de cara a su aplicación industrial en una limpieza química de generadores de vapor de centrales nucleares con objeto de lograr una eficacia en la eliminación de magnetita suficiente sin comprometer la integridad de los materiales sobre los que se aplica el procedimiento.

Para ello se hicieron unos ensayos cuyas condiciones y resultados se describen a continuación. Se realizaron tres ensayos denominados: QPbis1 (ensayo nominal), QPbis2 (ensayo con parámetros límites en términos de corrosión) y, QPbis3 (ensayo con parámetros límite en términos de eficacia).

7.1. Ensayo QPbis1 (Nom A)

El ensayo tipo QPbis1 corresponde al modo nominal del nuevo procedimiento propuesto, sobre el rango de aplicación de cantidad de depósitos de 6 a 50g/l (500 a 4000 kg/GV de depósitos) seguido de una fase de descobreado nominal en maqueta cuya duración corresponde a la eliminación total de cobre sobre las probetas y otros elementos con depósitos de cobre. El ensayo se ha realizado en la maqueta de inocuidad. A continuación, se describe dicho ensayo de manera cronológica.

En primer lugar, se prepara el ensayo conforme a las especificaciones, utilizando la maqueta de inocuidad (figura 7-1).

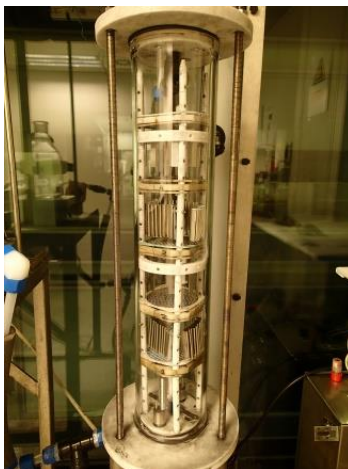


Figura 7-1 Maqueta de inocuidad para ensayo QP Bis1

A continuación, se inicia la fase ácida.

- t_0 : Inyección mezcla ácida concentrada preparada previamente.
- $t_0 + 2,5h$: ajuste del pH a 3,5
- $t_0 + 6h \rightarrow$ Criterio de umbral de alerta alcanzado ($[Fe\ total] > 3000ppm$)
- y criterio de fin de fase ácida alcanzado ($[Fe\ total] > 4000ppm$)
- $t_0 + 6h30 \rightarrow$ Criterio de fin de fase ácida confirmado ($[Fe\ total] > 4000ppm$)
- $t_0 + 8h30 \rightarrow$ Vaciado de la maqueta

En la figura 7-2 se observa la formación de *copper plating* que ocurre entre la inyección de la mezcla y el ajuste del pH a 3,5. Al final de la fase ácida se observan depósitos de cobre homogéneos y de *copper-plating* sobre las probetas de acero al carbono (débilmente aleadas y soldaduras libres y acopladas, así como sobre los electrodos CMS y la placa de tipo 18MND5.

A continuación, se procede al aclarado a pequeño y gran volumen y finalmente se vacía la maqueta.

La fase de descobreado consta de las siguientes etapas:

- t_0 : inyección de H_2O_2 – Inicio de la fase de descobreado
- $t_0 + 10h$ final de la fase de descobreado
- Vaciado de la maqueta

A continuación, se realizan los aclarados siguiendo la siguiente secuencia:

- Primer aclarado con poco volumen
- Segundo aclarado con poco volumen
- Inicio aclarado gran volumen
- Fin de aclarado gran volumen
- Vaciado de la maqueta

Por último, se verifica el descubreado dejando las probetas en una solución no corrosiva durante 10 h. El resultado obtenido es de 1 ppm de cobre y 7 ppm de hierro. Se desmonta la maqueta, se limpia, se pesan las probetas y los lodos se dejan secar. Al final se observan trazas de cobre sobre los depósitos de magnetita.



Figura 7-2 Formación de *copper plating*



Figura 7-3 Trazas de Cu sobre depósitos de magnetita



Figura 7-4 Estado final después del ensayo.

7.1.1. Resultados de la fase ácida del ensayo QP bis 1

La tabla 7-1 resume los resultados principales del seguimiento fisicoquímico realizado en el ensayo QP bis 1.

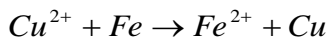
Duración test (h)	T (°C)	pH	E° Redox (mV/ H ₂)	Ácido Ascórbico (%)	Fe III (ppm)	Fe total (ppm)	[Cu] (ppm)
0	36,0	-	-	-	-	-	-
1	34,5	2,3	294	2,50	ND	ND	57
2	34,9	2,5	231	-	-	ND	54
2,5 (ajuste pH)	35,8	3,5	-	-	-	-	-
3	35,2	3,5	305	2,17	92	80	44
4	34,9	3,6	305	-	-	2110	26
5	35,2	3,7	222	1,81	ND	2706	13
6	34,7	3,7	270	-	-	3840	2
6,5	35,1	3,7	207	1,89	ND	4070	3
7,5	34,9	3,8	279	-	-	4813	0
8,5	34,8	3,8	200	1,74	ND	5296	0

Tabla 7-1 Resultados de la fase ácida del ensayo QPbis1.

E° Redox es el potencial de reducción estándar con electrodo de hidrógeno. ND (no detectado)

En la figura 7-5 se observa que la concentración de Fe total aumenta progresivamente alcanzando los 4000 ppm al cabo de 6 h mientras que la concentración de cobre llega a 57 ppm durante la primera hora antes de caer a cero a las 6,5 horas después de haber comenzado el ensayo.

La evolución de la concentración de cobre se puede explicar por el hecho de que el cobre metálico presente en los depósitos es oxidado por los iones Fe³⁺ y enseguida se redeposita en forma de cobre metálico en la superficie de las probetas de acero al carbono y de las placas de inconel en contacto con los aceros al carbono (contacto por acoplamiento galvánico). La reacción siguiente explica el fenómeno observado:



Se observa en dicha figura que la concentración de Fe (III) permanece baja (por debajo de 100 ppm) lo que prueba la eficacia del ácido ascórbico como reductor para limitar la acción corrosiva de los iones Fe^{3+}

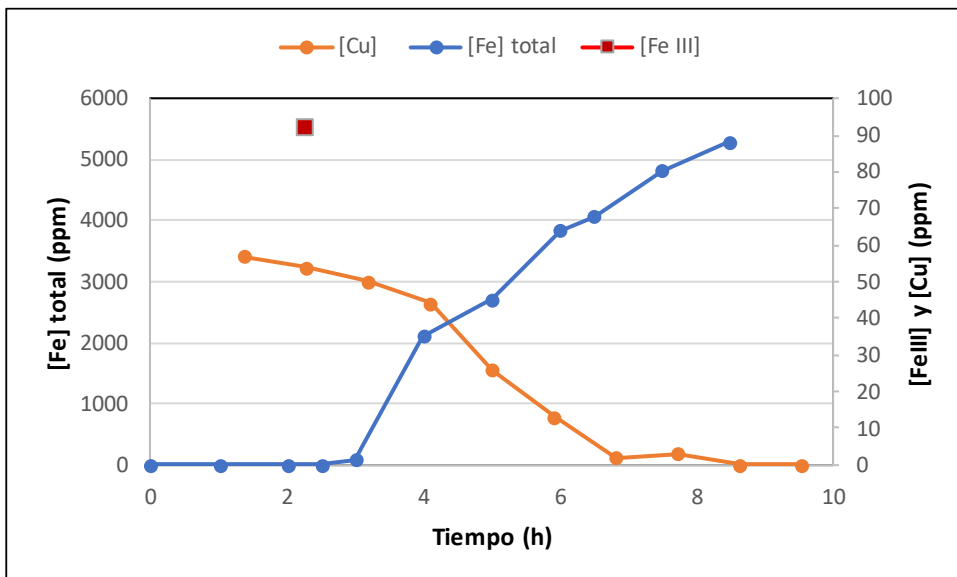


Figura 7-5 Evolución de las concentraciones de Fe total, Fe (III) y cobre en solución en función del tiempo durante el ensayo QP bis 1.

7.1.2. Resultados de la fase de descubreado del ensayo QP bis 1

En la tabla 7-2 se muestran los principales resultados del seguimiento fisicoquímico de la fase de eliminación del cobre durante el ensayo QP bis1.

Duración test (h)	T (°C)	pH	E° Redox (mV/ H ₂)	Fe total (ppm)	[Cu] (ppm)
Antes de la inyección de peróxido de hidrógeno	25,8	-	-	16	-
0	t0 = inyección de H ₂ O ₂				
0,1	27,1	-	-	-	-
0,5	26,9	10,3	290	-	190
1,0	26,7	10,3	292	-	207
2,3	26,8	10,3	295	7	252
Verificación del descubreado	26,8	10,2	126	7	1

Tabla 7-2 Resultados de la fase de descubreado del ensayo QPbis1

Durante la fase de descubreado, la disolución de cobre se traduce en un aumento continuo de la concentración de cobre procedente por una parte de la disolución del cobre redepositado por *copper-plating* en la fase ácida y por la otra de la disolución del cobre contenido en los depósitos (figura 7-6).

La concentración de Fe total permanece baja y próxima al límite de detección (2ppm) y se puede considerar despreciable. Sin embargo, con la primera inyección de peróxido de hidrógeno se observa una pequeña cantidad de Fe residual (16 ppm).

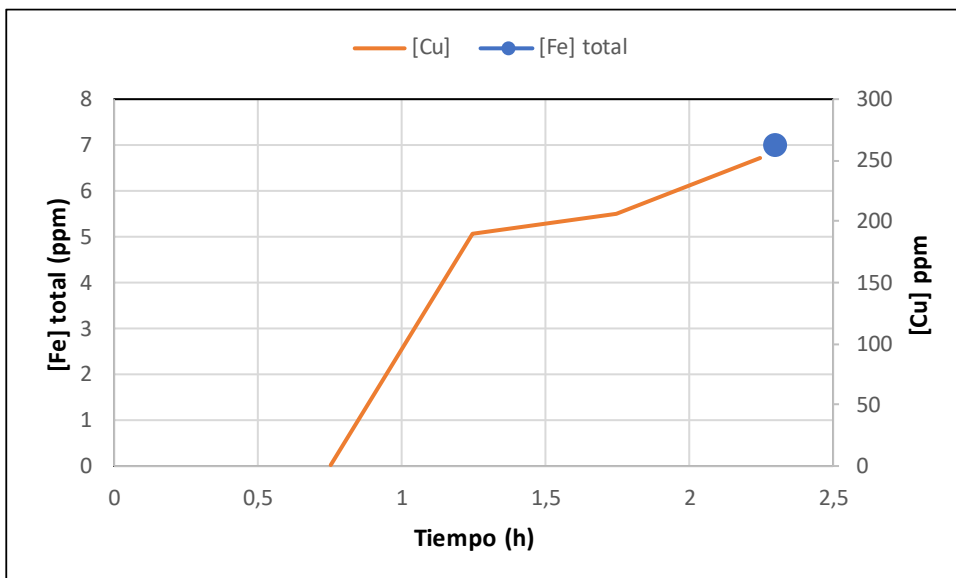


Figura 7-6 Evolución de las concentraciones de Fe total y de cobre en solución en función del tiempo durante el ensayo QPbis1

Al final de la fase de descubreado, todas las probetas, placas de inonel, placas y otros internos metálicos de la maqueta quedan totalmente libres de cobre. Medida de la solución de verificación del descubreado: 1 ppm de Cu en un volumen de 5 l de solución tratando todas las probetas, placas de inonel y demás elementos metálicos al mismo tiempo.

7.1.3. Fases de aclarados del ensayo QP bis 1

La tabla 7-3 muestra los resultados del aclarado después de la fase ácida y la tabla 7-4 los de la fase de descubreado.

En condiciones reales el aclarado será mucho más eficaz que en la maqueta ya que se mantendrá hasta que se alcancen conductividades residuales próximas a las del agua desmineralizada. Por tanto, no habrá a penas riesgo de dejar cobre presente en los depósitos en condiciones básicas y por tanto la presencia de cobre metálico en el arranque del GV es muy poco probable.

	Aclarado 1 (pequeño volumen)	Aclarado 2 (pequeño volumen)	Aclarado 3 (Gran volumen)
Fe total	1199 ppm	436 ppm	423 ppm
pH antes de aclarado	-	-	4,3
pH después de aclarado (ajuste del pH ≥9)	No medido	No medido	9,1
Conductividad antes aclarados	1,53 uS/cm	1,96 uS/cm	1,13 uS/cm
Conductividad después de aclarados	2620 uS/cm	1057 uS/cm	681 uS/cm
[Cu]	2 ppm	N.D.	8 ppm

Tabla 7-3 Análisis fisicoquímicos de los aclarados después de la fase ácida del ensayo QPbis1

	Aclarado 1 (pequeño volumen)	Aclarado 2 (pequeño volumen)	Aclarado 3 (Gran volumen)
Fe total	2	14	11
pH antes de aclarado	-	-	-
pH después de aclarado	10,2	10,2	10,0
Conductividad antes aclarados	1,7 uS/cm	1,2 uS/cm	1,1 uS/cm ² // 1,2 uS/cm
Conductividad después de aclarados	1716 uS/cm	533 uS/cm	171 uS/cm
[Cu]	96 ppm	19 ppm	N. D

Tabla 7-4 Análisis fisicoquímicos de los aclarados después de la fase de descobreado del ensayo QPbis1

7.1.4. Balance de masas del ensayo QPbis1.

La tabla 7-5 presenta el balance másico del ensayo QPbis 1. La cantidad de depósitos recuperados al final del ensayo ha sido del 53% mientras que la cantidad de depósitos en suspensión arrastrados durante los vaciados es de cerca del 12%.

FASES	Cantidad de magnetita disuelta (g)	Cantidad de cobre disuelto (g)
Fase ácida	49,0 g	0,00 g
Aclarados intermedios	5,23 g	0,06 g
Fase descubreado	0,07 g	1,75 g
Aclarados finales	0,12 g	0,05 g
Fe extraído de la corrosión	3,09g equivalente a 4,27 g de magnetita	
Cantidad total de depósitos disueltos químicamente X%	52,0 g o sea 35%	
Cantidad de depósito inicial	148,0 g	
Cantidad de depósitos recuperados en las cestas y en la maqueta la final del ensayo Y% *	78,0 g o sea 53%	
Cantidad de partículas en suspensión arrastradas en el vaciado de cada una de las fases $Z%=100\%-X\%-Y\%$	12%	

*Depósitos secados al aire libre durante un mínimo de 12 horas.

Tabla 7-5 Balance másico ensayo QPbis1

La corrosión máxima alcanzada en este ensayo fue de 38 μm para el acero al carbono acoplado y 0,1 para el acero inoxidable y el inonel, lo que está bastante por debajo de los requisitos de EdF.

Para todos los ensayos, la masa de magnetita disuelta que aparece en la tabla del balance másico tiene en cuenta la corrosión del hierro que se deduce del balance másico de eficacia.

La cantidad de depósitos disueltos químicamente se deduce de la suma de las cantidades de magnetita disuelta y de la cantidad de cobre disuelto en las diferentes fases y a este se le sustrae la cantidad de magnetita procedente de la corrosión.

Para calcular el balance másico se utiliza la siguiente expresión:

$$X\% = \frac{\left[\frac{M_{Fe_3O_4}}{3M_{Fe}} \times \left(\sum_{\phi_{\text{ácido}} + \phi_{\text{descobrizado}}} [Fe_{\text{total}}] \times V \right) - m(Fe_{\text{perdido por corrosión}}) \right] + \left(\sum_{\phi_{\text{ácido}} + \phi_{\text{descobrizado}}} [Cu] \times V \right)}{m_{\text{depósito inicial}}}$$

7.2. Ensayo QPbis2 (Vmax)

En este ensayo se trata de llevar al límite el procedimiento en términos de corrosión. El objetivo es determinar el valor máximo de la corrosión para un sistema con muchos depósitos (50 g/l y 4000 Kg/GV) y fuertemente cargado de cobre (8%, cerca de 320 Kg de cobre por GV). La fase ácida habitual se complementa por una fase de descubreado en maqueta en las condiciones más penalizadoras en cuanto a estabilidad.

La maqueta utilizada en este ensayo es la de inocuidad. A continuación, se describen las fases más importantes por orden cronológico.

Preparación del ensayo conforme a las especificaciones del procedimiento (figura 7-7).

La fase ácida consta de las siguientes etapas:

- t_0 : Adición de la mezcla ácida concentrada preparada previamente.
- $t_0 + 10$ min: formación de *copper-plating* sobre todas las probetas de acero al carbono (libres y acoplados) y placas de inonel
- Instalación del sistema de toma de muestras gaseosas
- $t_0 + 2,5$ h: ajuste del pH a 3,5
- Medida de efluentes gaseosos (H_2 y NH_3)
- $t_0 + 3$ h \rightarrow Criterio del fin de fase ácida alcanzado ($[Fe_{\text{total}}] > 4000$ ppm)
- $t_0 + 3$ h30 \rightarrow Criterio del fin de fase ácida confirmado ($[Fe_{\text{total}}] > 4000$ ppm confirmado)
- Medida de efluentes gaseosos (H_2 y NH_3).
- $t_0 + 7$ h30 \rightarrow Vaciado de la maqueta



Figura 7-7 Preparación del ensayo QPbis2

Al finalizar la fase ácida se observa (figura 7-8) el *copper-plating* y depósitos de cobre homogéneos sobre las probetas de acero al carbono, aceros débilmente aleados y soldaduras libres y acopladas, así como sobre los electrodos CMS, la placa 18MND5 y sobre la rejilla de la cesta n° 1.



Figura 7-8 Estado de algunos componentes de la maqueta al final de la fase ácida del ensayo QPbis2.

Los aclarados de la fase ácida se hacen según la secuencia siguiente (figura 7-9):

- Primer aclarado a pequeño volumen
- Segundo aclarado a pequeño volumen
- Inicio de aclarado a gran volumen
- Fin aclarado a gran volumen
- Vaciado de la maqueta



Figura 7-9 Montaje para la serie de aclarados de la fase ácida.

Las etapas de la fase de descobreado son las siguientes (figura 7-10):

- Calentamiento preliminar de la solución de descobreado (etapa 1)
- Inyección mezcla de descobreado (etapa 1)
- t_0 : inyección peróxido de hidrógeno – comienzo de la fase de descobreado
- Medida de efluentes gaseosos (NH_3)
- Calentamiento preliminar de la mezcla de la solución de descobreado (etapa 2).
- Inyección mezcla de descobreado (etapa 2)
- Inyección del peróxido de hidrógeno
- Medida de efluentes gaseosos (NH_3)
- $t_0 + 18\text{h}$ fin fase descobreado \rightarrow Vaciado de la maqueta



Figura 7-10 Fase de descobreado en el ensayo QPbis2

A continuación, se procede a las series de aclarados según la secuencia siguiente:

- Primer aclarado a pequeño volumen
- Segundo aclarado a pequeño volumen
- Inicio aclarado a gran volumen
- Fin aclarado a gran volumen
- Vaciado de la maqueta

Finalmente se procede a la fase de verificación del descubreado (figura 7-11), sumergiendo los probetas y materiales en una solución no corrosiva durante 10 h, dando como resultado 3 ppm de Cu y trazas de Fe inferiores al límite de detección.

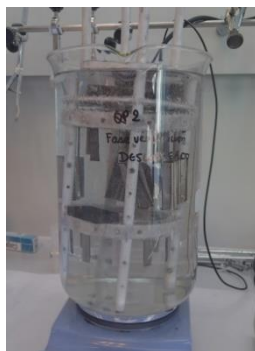


Figura 7-11 Fase de verificación del descubreado

Se desmonta y se limpia la maqueta. Aparecen trazas marrones y azules en la probeta 18MND5 768 y 18MND5 767 (figura 7-12).

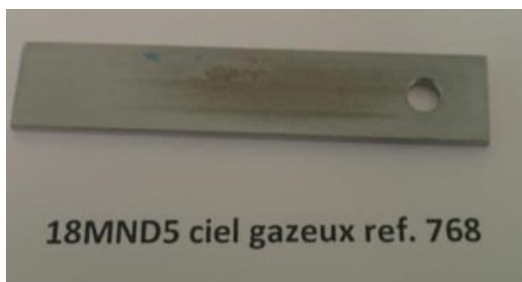


Figura 7-12 Trazas marrones y azules en probeta 18MND5 768.

Estas trazas se atribuyen a óxidos de cobre (confirmado por análisis SEM/EDX). Su procedencia se atribuye al arrastre del cobre con los vapores de amoníaco en el cielo gaseoso y que se condensa en contacto con la probeta.

Finalmente se registra del peso de las probetas. Se dejan los lodos a secar. Se encuentran trazas de cobre en los depósitos de magnetita (figura 7-13).



Figura 7-13 Trazas de Cu en magnetita en ensayo QPbis2.

7.2.1. Resultados de la fase ácida del ensayo QPbis2

La tabla 7-6 resume los resultados principales del seguimiento fisicoquímico de la fase ácida del ensayo QPbis2 (Vmax).

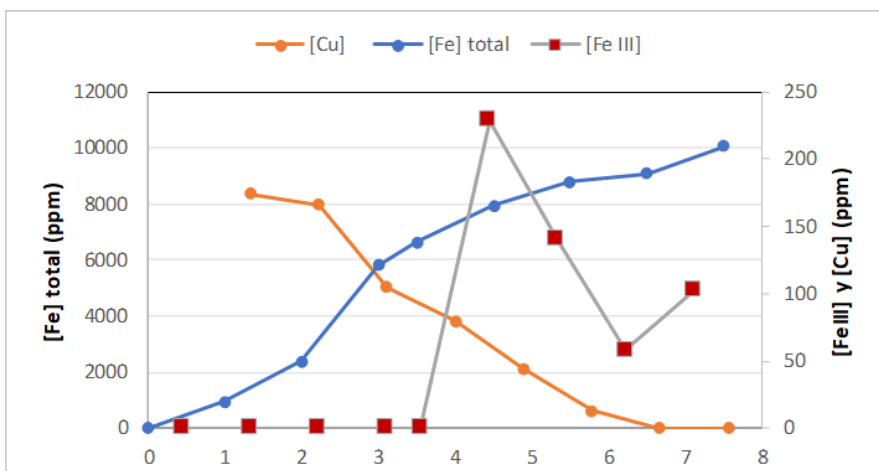


Figura 7-14 Evolución de las concentraciones de Fe total, Fe III y Cu en solución en función del tiempo del ensayo.

En la figura 7-14 se observa que la concentración de Fe total aumenta rápidamente alcanzando los 4000 ppm al cabo de 3 h, mientras que la concentración de cobre llega a los 170 ppm durante la primera hora de ensayo antes de caer progresivamente a cero al cabo de 6,5 h.

El perfil de concentración de cobre es idéntico en todos los ensayos. Solo cambia la duración en la que el cobre se detecta en solución y su concentración máxima que varía en función de la cantidad de cobre inicial presente en los depósitos. Cuanto mayor es la cantidad de cobre introducida mayor es la cantidad de cobre en solución.

La concentración de Fe III permanece baja (por debajo de 250 ppm) a lo largo del ensayo, lo que prueba la eficacia del ácido ascórbico como reductor de los iones Fe^{3+} .

Es importante señalar que los resultados obtenidos sobre las evoluciones de las concentraciones de Fe total, Fe III y cobre y las del ensayo QPbis1-Nom son bastante coherentes. Las concentraciones de Fe total, Fe III y cobre del ensayo QPbis 2 son unas 2 ó 3 veces superiores a las utilizadas en el ensayo QPbis1, de acuerdo con la cantidad inicial de depósitos.

Duración test (h)	T (°C)	pH	E° Redox (mV/ H ₂)	Fe III (ppm)	Fe total (ppm)	[Cu] (ppm)
0	40,1	2,9	-	-	-	-
1	40,8	2,5	276	ND	936	174
2	39,1	2,9	242	-	2399	166
2,5 (ajuste pH)	41,0	3,4	211	-	-	-
3	40,1	3,6	211	ND	5804	105
3,5	39,2	3,6	262	-	6631	80
4,5	40,3	3,7	236	229	7958	44
5,5	39,8	3,8	277	-	-	13
6,5	40,0	3,9	296	58	9101	0
7,5	40,0	4,0	211	102	10055	0

Tabla 7-6 Resultados fase ácida del ensayo *QPbis2*

7.2.2. Resultados de la fase de descubreado del ensayo QPbis2

Duración test (h)	T (°C)	pH	E° Redox (mV/ H ₂)	Fe total (ppm)	[Cu] (ppm)
Antes de la primera inyección de peróxido de hidrogeno	40,3	-	-	20	-
0h	t0 = primera inyección de H2O2				
0,1h	39,0	-	-	-	-
1h	41,2	10,2	223	-	652
2h	40,8	10,4	236	-	1278
Antes segunda inyección de peróxido de hidrógeno	-	-	-	-	-
2,2h	41,7	-	-	-	-
3h	38,7	10,9	260	-	1004
4h	40,0	10,4	262	-	1199
5h	39,8	10,4	258	-	1378
6h	40,1	10,5	257	-	1540
7h	40,0	10,5	251	-	1710
8h	40,0	10,6	249	-	1863
9h	39,9	10,6	240	-	1997
10h	40,0	10,6	320	-	2118
11h	40,0	10,7	209	-	2242
12h	40,0	10,7	209	-	2257
13h	40,0	10,7	216	-	2339
14h	40,0	10,7	217	-	2356
15h	39,7	10,7	211	-	2435

16h	40,0	10,7	237	-	2446
17h	40,1	10,8	225	-	2483
18h	40,0	10,8	348	-	2551
Verificación del descubreado	23,5	10,2	215	< L. D	3

Tabla 7-7 Análisis de la fase de descubreado del ensayo QPbis2

La tabla 7-7 recoge los resultados principales del seguimiento fisicoquímico realizado durante la fase de descubreado del ensayo QPbis 2(Vmax).

La figura 7-15 muestra un aumento continuo de la concentración de cobre lo que supone la continua disolución del cobre. Al final de la fase de descubreado todas las probetas han quedado libres de cobre. Medida de la solución de verificación de descubreado: 3 ppm de Cu.

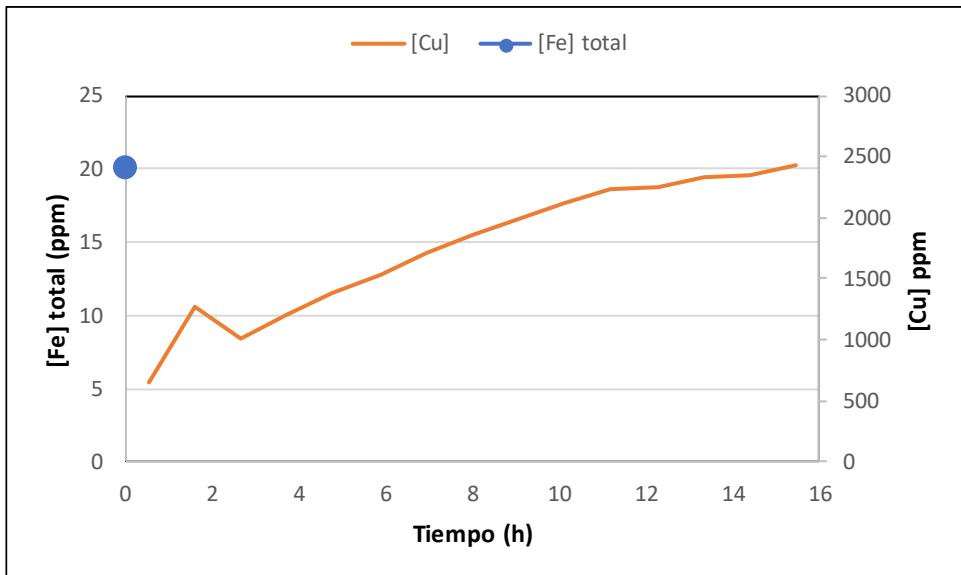


Figura 7-15 Evolución de la concentración de cobre y medida de hierro en solución en función del tiempo (ensayo QPbis2)

7.2.3. Control fisicoquímico de los aclarados del ensayo QPbis2

Las tablas 7-8 y 7-9 muestran los parámetros fisicoquímicos más importantes de las soluciones de aclarado después de las fases ácida y de descubreado respectivamente.

PARÁMETRO	Aclarado 1 (Volumen pequeño)	Aclarado 2 (Volumen pequeño)	Aclarado 3 (Gran volumen)
Fe total	1224 ppm	408 ppm	106 ppm
pH antes aclarados	-	-	4,6
pH después aclarados	4,4	4,7	9,6
Conductividad antes aclarados	1,66 uS/cm	1,60 uS/cm	1,26 uS/cm
Conductividad después aclarados	3510 uS/cm	1300 uS/cm	1020 uS/cm
[Cu]	0 ppm	0 ppm	2 ppm

Tabla 7-8 Parámetros fisicoquímicos de los aclarados después de la fase ácida del ensayo QPbis2

PARÁMETRO	Aclarado 1 (Volumen pequeño)	Aclarado 2 (Volumen pequeño)	Aclarado 3 (Gran volumen)
Fe total	N.D.	N.D.	N.D.
pH antes aclarados	-	-	-
pH después aclarados	10,5	10,2	10,0
Conductividad antes aclarados	2 uS/cm	2 uS/cm	1 uS/cm
Conductividad después aclarados	962 uS/cm	437 uS/cm	136 uS/cm
[Cu]	539 ppm	50 ppm	N.D.

Tabla 7-9 Parámetros fisicoquímicos de los aclarados después de la fase de descubreado del ensayo QPbis2

7.2.4. Efluentes gaseosos del ensayo QPbis2

En las tablas 7-10 y 7-11 se resumen los datos de efluentes gaseosos de las fases ácida y de descubreado respectivamente del ensayo QPbis 2.

FASE	NH₃ (ppm)	H₂ (%)
Antes de la inyección de amoníaco	<0,25	0,192
10 min después del fin de la inyección de amoníaco	<0,25	0,103
t ₀ +8,5h	<0,25	0,000

Tabla 7-10. Efluentes gaseosos fase ácida ensayo QPbis 2

FASE	NH₃ (ppm)
t ₀ + 10 min	6,45x10 ⁻³
t ₀ +2h	12,6x10 ⁻³

Tabla 7-11 Efluentes gaseosos fase descubreado ensayo QPbis 2

Estas medidas se han realizado para verificar su coherencia con la estimación de efluentes gaseosos del procedimiento estándar. A partir de los valores medidos se ha realizado una estimación de la cantidad de efluentes gaseosos que se podrían emitir durante la realización del procedimiento a escala real.

El balance másico de hidrógeno producido en una limpieza química de un GV es de 1,9, 2,8 y 4,0 kg para los tipos de centrales de 900, 1300 y 1450 MWe respectivamente.

Los cálculos de extrapolación al GV permiten determinar la cantidad total de amoníaco que se puede desprender que está comprendida entre los 10 y 20 kg para las centrales de 1330/1450MWe y entre 7 y 21 kg para las centrales de 900MWe. Estos valores son inferiores a los 50 kg que es la cantidad límite de vertido de amoníaco autorizado para un tipo de intervención como esta en las centrales nucleares de EdF.

7.2.5. Balance másico del ensayo QPbis 2

La tabla 7-12 presenta el balance másico del ensayo QPbis 2.

	Cantidad de magnetita disuelta (g)	Cantidad de cobre disuelto (g)
Fase ácida	98,8 g	0,00 g
Aclarados intermedios	1,98 g	0,00 g
Fase descubreado	0,00 g	18,44 g
Aclarados finales	0,00 g	0,24 g
Fe extraído de la corrosión de las probetas	7,31g equivalente a 10,1g de magnetita	
Cantidad total de depósitos disueltos químicamente X%	109,4 g; 30%	
Cantidad de depósitos inicial	369,8 g	
Cantidad de depósitos recuperados en las cestas y en la maqueta al final del ensayo Y%	221,3 g, 60%	
Cantidad de partículas en suspensión arrastradas en el vaciado de las fases Z%=100%-X%-Y%	10%	

Tabla 7-12 Balance másico ensayo *QPbis2*

En este ensayo se ha logrado disolver químicamente el 30% de los depósitos. La cantidad de depósitos recuperados al final del ensayo ha sido de un 60 % mientras que la cantidad de depósitos en suspensión arrastrados en los sucesivos vaciados ha sido del 11 % aproximadamente.

7.2.6. Eficacia de la corrosión del ensayo *QPbis2*

Los resultados de corrosión del ensayo *QP bis2* muestran una corrosión máxima de 66µm para una cantidad de magnetita disuelta de 980 Kg/GV. La tabla 7-13 resume los resultados de corrosión y eficacia correspondientes al ensayo *QPbis 2*.

Cantidad de magnetita disuelta	980 kg/GV
Cantidad de cobre disuelto	202 kg/GV
Corrosión máxima (pérdida de espesor por pesada de probetas)	Acero al carbono acoplado: 66 μm
	Acero inox/inconel: 0,1 μm

Tabla 7-13 Resumen de la eficacia e inocuidad del ensayo *QPbis 2*

Los depósitos azules de cobre encontrados en los depósitos al terminar el procedimiento han sido analizados mediante SEM/DRX. Se confirma la ausencia de azufre, aunque si hay presencia de óxido de cobre y de cobre metálico.

En condiciones reales en el GV los aclarados serán mucho más eficaces que en la maqueta ya que estos serán mantenidos hasta que se obtenga una conductividad cercana a la del agua desmineralizada. Por tanto, no habrá ningún riesgo de dejar cobre presente en los depósitos en condiciones alcalinas y por tanto la presencia del cobre metálico es poco probable cuando vuelva a arrancar el GV.

7.3. Ensayo QPbis 3 (Effmin)

El ensayo QPbis3 corresponde al ensayo **Effmin del procedimiento estándar**, simulando un GV con pocos depósitos, en el extremo inferior del rango de aplicación, es decir con 6g/l o 500kg/GV y poco cargado de cobre, 0,5% o 25kg/GV. La fase ácida se completa con una fase de descubreado de duración corta (hasta eliminación total del cobre).

A continuación, se describen las fases del ensayo por orden cronológico.

Se comienza con la preparación del ensayo conforme a las especificaciones. La maqueta usada para este ensayo es la de inocuidad.

La fase ácida consta de las siguientes etapas:

- t_0 : Inyección mezcla ácida
- Criterio de Temperatura alcanzado = 32°C

- T0+2,5h: Fin ajuste de pH
- t₀ +14h: Se alcanza el criterio de fin de fase
- Vaciado de la maqueta
- Duración total de la fase ácida: 14h10

Al final de la fase ácida se observa un ligero fenómeno de *copper-plating* sobre dos probetas libres y ausencia sobre el resto de las probetas y placas.

A continuación, se enjuaga la maqueta según la secuencia siguiente:

- Primer aclarado a pequeño volumen
- Segundo aclarado a pequeño volumen
- Inicio aclarado a gran volumen
- Fin aclarado a gran volumen

Se empieza la fase de descubreado con la inyección de la mezcla de descubreado y siguiendo con:

- t₀: inyección de peróxido de hidrógeno – inicio de la fase de descubreado.
- Fin de inyección del peróxido de hidrógeno
- Fin del descubreado: t₀+ 2h20
- Vaciado

Los enjuagues se hacen en una secuencia igual a la de la fase ácida, esto es:

- Primer aclarado a pequeño volumen
- Segundo aclarado a pequeño volumen
- Inicio aclarado a gran volumen
- Fin aclarado a gran volumen

A continuación, se dejan las probetas durante 6 h en la solución de verificación de descubreado (figura 7-16), resultando 8 ppm de Cu y el hierro por debajo del límite de detección.

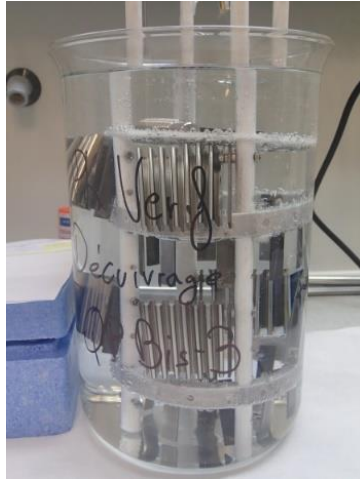


Figura 7-16. Probetas en la solución de verificación de descubreado del ensayo QPbis 3

Finalmente se pesan las probetas y se dejan los lodos secándose.

7.3.1. Resultados de la fase ácida del Ensayo QPbis 3

La tabla 7-14 resume los resultados principales del seguimiento fisicoquímico de la fase ácida.

Duración test (h)	T (°C)	pH	E° Redox (mV/ H ₂)	Ácido ascórbico (%)	Fe III (ppm)	Fe total (ppm)	[Cu] (ppm)
0	35,5	2,09	-	10,4	0	0	0
1	32,0	2,14	365	2,12	N. D	119	25
2	30,3	2,21	254	-	-	236	9
3	30,3	3,52	205	1,97	-	300	9
4	29,7	3,62	205	-	-	300	2
5	30,2	3,61	247	1,82	-	421	3
6	29,9	3,59	275	-	-	472	0
7	30,1	3,62	234	1,71	-	585	-
8	29,9	3,64	248	-	-	469	-
9	29,9	3,65	245	1,85	-	820	-
10	30,0	3,66	240	-	-	1224	-
11	29,9	3,71	213	1,67	26	1462	-
12	29,9	3,71	268	-	-	1702	-
13	29,9	3,74	205	1,66	ND	1803	-
14	30,0	3,75	213	1,65	ND	2049	-

Tabla.7-14. Resultados de la fase ácida del ensayo QPbis3

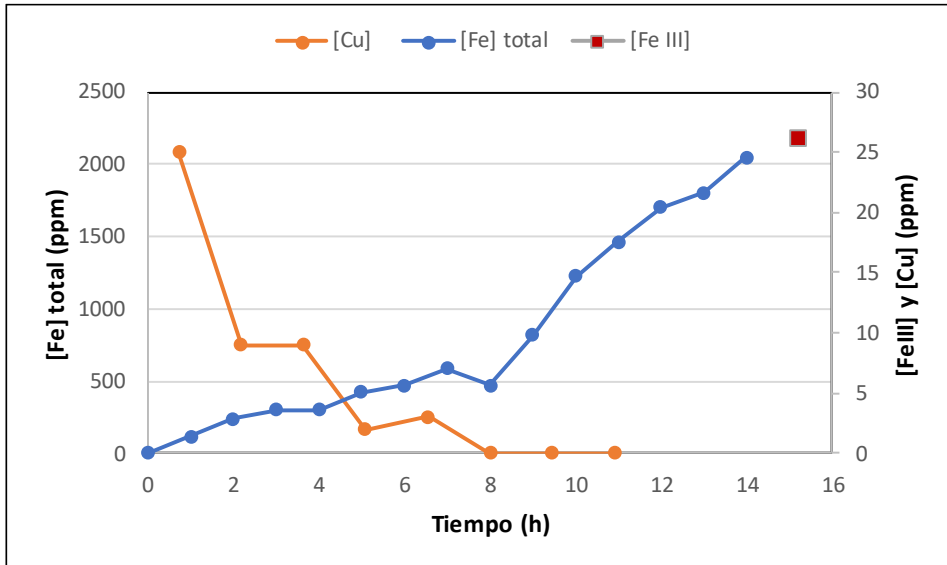


Figura 7-17 Evolución de las concentraciones en Fe total, Fe III y Cu en solución en función del tiempo (ensayo *QPbis3*)

Se observa en la figura 7-17 la concentración de Fe total aumenta hasta 2000 ppm al cabo de 14 horas mientras que la concentración de cobre ha ido disminuyendo a lo largo del ensayo, quedando en cero al cabo de 6 horas. Esto se traduce en una ligera deposición de cobre en solución en forma de *copper-plating* sobre las superficies metálicas (probetas y placas de inonel).

En cuanto al Fe III su concentración ha sido muy baja a lo largo del ensayo lo que es coherente con la eficacia del ácido ascórbico como reductor de iones Fe^{3+} . Además, el Fe III no está en concentración suficiente como para provocar una corrosión significativa sobre las superficies metálicas.

Si se comparan las curvas de evolución de los ensayos QPbis 1 y 2 con la de este ensayo se ve que el perfil es similar y solo varían las concentraciones y disminuyen cuando la cantidad inicial de depósitos disminuye.

7.3.2. Resultados de la fase de descubreado del ensayo QPbis3

La tabla 7-15 resume los principales resultados del seguimiento fisicoquímico realizado durante la fase de descubreado del ensayo QP bis 3.

Duración test (h)	T (°C)	pH	E° Redox (mV/ H ₂)	Fe total (ppm)	[Cu] (ppm)
Antes de la inyección del Peróxido de hidrógeno	25,5	-	-	2	-
0	t0 = inyección de H ₂ O ₂				
0,1	26,4	-	-	-	-
1,0	27,7	10,2	279	-	74
2,0	27,4	10,3	270	14	54
2,3	27,4	10,3	260	22	57
Verificación del descubreado	26,1	10,2	241	0	8

Tabla 7-15 Resultados de la fase de descubreado (ensayo QPbis3)

En la figura 7-18 se observa de forma clara un aumento del cobre que tiende a estabilizarse al cabo de 2 h. Al final de la fase de descubreado todas las probetas han sido totalmente descubreados. Medida de la solución de verificación de descubreado: 8 ppm de Cu.

Se ha detectado una concentración de hasta 22 ppm de Fe, pero es relativamente baja y no se considera.

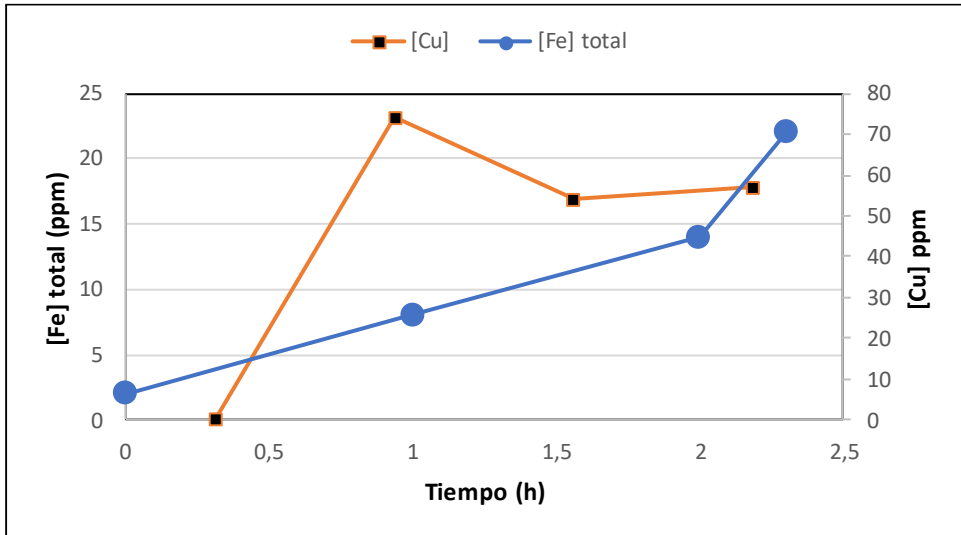


Figura 7-18 Evolución de las concentraciones de Fe total y cobre en solución en función del tiempo (ensayo QPbis3)

7.3.3. Control fisicoquímico de los aclarados del ensayo QPbis3

Las tablas 7-16 y 7-17 muestran los resultados de las aguas de aclarado después de las fases ácida y de descobreado respectivamente.

PARÁMETRO	Aclarado 1 (Pequeño Volumen)	Aclarado 2 (Pequeño Volumen)	Aclarado 3 (Gran Volumen)
Fe total	379 ppm	145 ppm	64 ppm
pH antes de aclarado	-	-	9,3
pH después de aclarado	4,0	4,2	8,6
Conductividad antes de aclarado	3,36 uS/cm	1,81 uS/cm	1,33 uS/cm
Conductividad después de aclarado	1853 uS/cm	727 uS/cm	490 uS/cm
[Cu]	8 ppm	9 ppm	19 ppm

Tabla 7-16 Parámetros fisicoquímicos de los aclarados después de la fase ácida (ensayo QPbis3)

PARÁMETRO	Aclarado 1 (Pequeño Volumen)	Aclarado 2 (Pequeño Volumen)	Aclarado 3 (Gran Volumen)
Fe total	50	23	41
pH antes de aclarado	-	-	-
pH después de aclarado	10,2	10,2	10,0
Conductividad antes de aclarado	1,57 uS/cm	1,51 uS/cm	1,42 uS/cm
Conductividad después de aclarado	1633 uS/cm	446 uS/cm	155,3 uS/cm
[Cu]	38 ppm	13 ppm	5ppm

Tabla 7-17 Parámetros fisicoquímicos de los aclarados después de la fase de descobreado (ensayo QPbis3).

7.3.4. Balance másico del ensayo QPbis3

La tabla 7.18 muestra el balance másico correspondiente al ensayo QPBis 3.

PARÁMETRO	Cantidad de magnetita disuelta (g)	Cantidad de cobre disuelto (g)
Fase ácida	18,98 g	0,00 g
Aclarados intermedios	0,94 g	0,14 g
Fase descobreado	0,22 g	0,43 g
Aclarados finales	0,46 g	0,07 g
Hierro procedente de la corrosión de probetas	1,86g equivalente a 2,57g de magnetita	
Cantidad total de depósitos disueltos químicamente X%.	18,66 g, 42%	
Cantidad de depósitos inicial	44,05 g	
Cantidad de depósitos recuperados al final del ensayo Y%	19,59 g / 44%	
Cantidad de partículas en suspensión arrastradas en el vaciado de las fases. Z%=100%-X%-Y%	14%	

Tabla 7-18 Balance másico del ensayo *QPbis3 Effmin*

En el ensayo QPbis3 - Effmin, se han disuelto químicamente el 42% de los depósitos. La cantidad de depósitos recogidos al final del ensayo ha sido de 44 % mientras que la cantidad de depósitos en suspensión arrastrados de los vaciados de las fases está cerca del 13%.

7.3.5. Resultados de eficacia y corrosión del ensayo QPbis3.

La corrosión resultante en este ensayo ha sido de 22,1µm con una cantidad de magnetita disuelta de 195 kg/GV. La tabla 7-19 muestra los resultados de corrosión y eficacia del ensayo QPbis3.

Cantidad de magnetita disuelta	195 kg/GV
Cantidad de cobre disuelto	2 kg/GV
Corrosión máxima (pérdida de espesor de os probetas)	Acero al carbono acoplado: 22 µm
	Acero inox/inconel:0,2 µm

Tabla 7-19 Resumen de la eficacia y de la inocuidad (ensayo *QPbis 3*)

7.4. Resultados de análisis metalográficos

Después del examen visual de las probetas no se ha observado ningún ataque localizado. Algunas de las probetas más representativas se han sometido a examen metalográfico y los resultados de dichos exámenes se muestran en la tabla 7-20. Los parámetros que se muestran son: tipo de corrosión, pérdida de espesor y profundidad.

Las observaciones metalográficas se han realizado sobre muestras representativas de dos localizaciones:

- Zona alrededor del hueco de fijación: Estos valores se dan solamente a título indicativo con una incertidumbre significativa estimada entre 10 y 20 µm. Como ya se observó en los ensayos con el procedimiento estándar en esta localización los valores de corrosión obtenidos por pérdida de masa son más fiables que los de los análisis metalográficos.
- Zona de la muestra.

Los análisis metalográficos muestran una corrosión generalizada sobre las probetas libres y acopladas, que es pequeña en la zona de la muestra (borde de la probeta en el extremo opuesto al agujero) entre 10 y 19 µm. En la zona próxima al agujero (borde) los análisis metalográficos indican que para las

probetas acopladas las profundidades de la corrosión generalizada son cercanas a las 80 μm .

Los análisis metalográficos muestran que el cambio de inhibidor no tiene impacto sobre el perfil metalográfico de las probetas y confirman de esta manera la ausencia de ataque localizado para todos los tipos de materiales ensayados.

Tipo de probeta	Tipo ensayo	Configuración	N° ensayo	Localización de las observaciones	Tipo corrosión	Profundidad máxima	Corrosión obtenida por pérdida de masa
18MND5	Vmax	acoplado 1/20	769	Hueco	Generalizada	84 μm	61,5 μm
				Muestra	Generalizada+ tipo picaduras	35 μm	
18MND5	Vmax	acoplado 1/20	770	Hueco	Generalizada+ tipo picaduras	61 μm	57 μm
				Muestra	Generalizada+ tipo picaduras	27 μm	
				Muestra	Generalizada+ tipo picaduras	11 μm	
18MND5/18MND5	Vmax	acoplado 1/20	317	Hueco	Generalizada+ tipo picaduras	55 μm	59,0 μm
				Muestra	Generalizada	13 μm	
18MND5	Vmax	Libre	766	Hueco	Generalizada	9 μm	38,1 μm
				Muestra	Generalizada	17 μm	
18MND5/18MND5	Vmax	Libre	314	Hueco	Generalizada	6 μm	41,5 μm
				Muestra	Generalizada	19 μm	
P265GH/18MND5	Vmax	Libre	95	Hueco	Generalizada	16 μm	43,2 μm
				Muestra	Generalizada	15 μm	
P265GH	Vmax	Libre	291	Hueco	Generalizada	13 μm	38,6 μm
				Muestra	Generalizada	10 μm	
				Muestra			
600TT	Vmax	Libre	139	Hueco	Ausente	-	0,0 μm
				Muestra			
690TT	Vmax	Libre	49	Hueco	Ausente	-	0,0 μm
				Muestra			
Z6CND16.04.01	Vmax	Libre	75	Hueco	Ausente	-	0,1 μm
				Muestra			
				Muestra			
18MND5	Vmax Cielo gaseoso	Libre	767	Hueco	Ausente	-	0,0 μm
				Muestra			
				Muestra			
18MND5/18MND5	Nom	acoplado 1/20	312	Hueco	Generalizada+ tipo picaduras	25 μm	36,0 μm
				Muestra	Generalizada	18 μm	
18MND5	Nom	acoplado 1/20	764	Hueco	Generalizada	50 μm	36,7 μm
				Muestra	Generalizada	16 μm	
				Muestra	Generalizada+ tipo picaduras	16 μm	
600TT	Nom	Libre	138	Hueco	Ausente	-	0,1 μm
				Muestra			
690TT	Nom	Libre	47	Hueco	Ausente	-	0,1 μm
				Muestra			

Tabla 7-20 Resumen de resultados de exámenes metalográficos

7.5. Seguimiento de la corrosión en continuo

Durante los ensayos de validación del nuevo procedimiento también se hizo un seguimiento de la medida de la corrosión en continuo (CMS).

En este apartado se hace una comparación de las corrientes registradas, así como de las corrosiones estimadas que nos permitan observar la respuesta del CMS en función de las condiciones de ensayo. Seguidamente se hace una evaluación de los factores de corrosión aplicados y finalmente se presentan los resultados.

7.5.1. Curvas de corrosión y corrosión estimada

A continuación, se presentan las curvas de corrientes de corrosión registradas por las sondas CMS en los ensayos con el nuevo procedimiento para las fases ácida y de descubreado.

Las curvas correspondientes a la corrosión estimada por las sondas LPR del CMS se muestran en las figuras 7-19, 7-20 y 7-21.

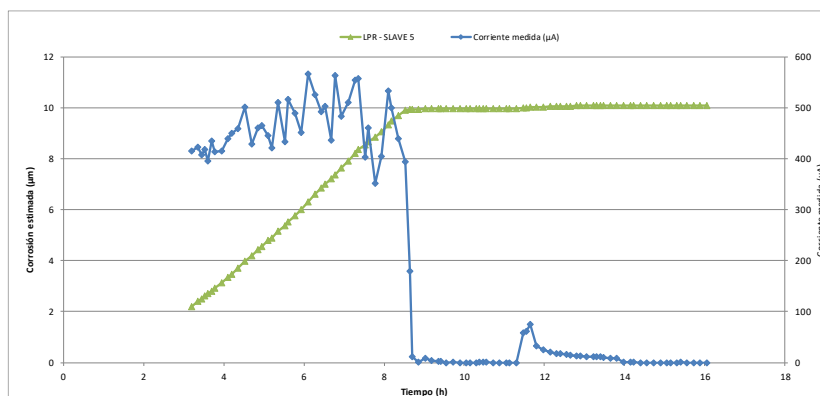


Figura 7-19 Curvas de las corrientes registradas por la sonda LPR durante las fases ácidas del ensayo QPbis1. Nom.

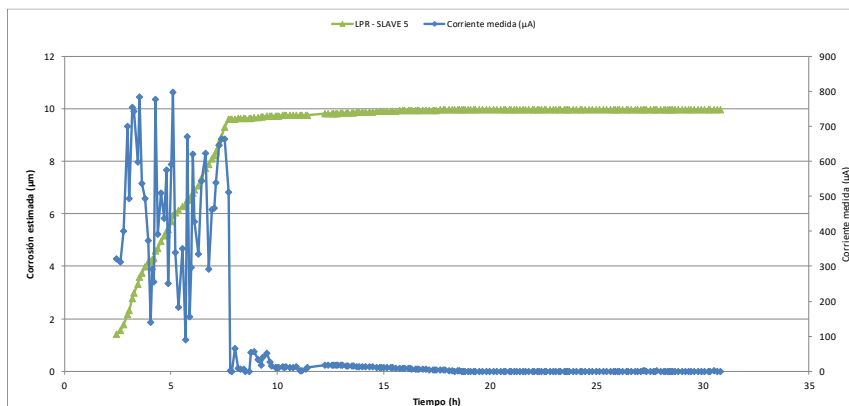


Figura 7-20 Curvas de las corrientes registradas por la sonda LPR durante las fases ácidas del ensayos QPbis2 Vmax.

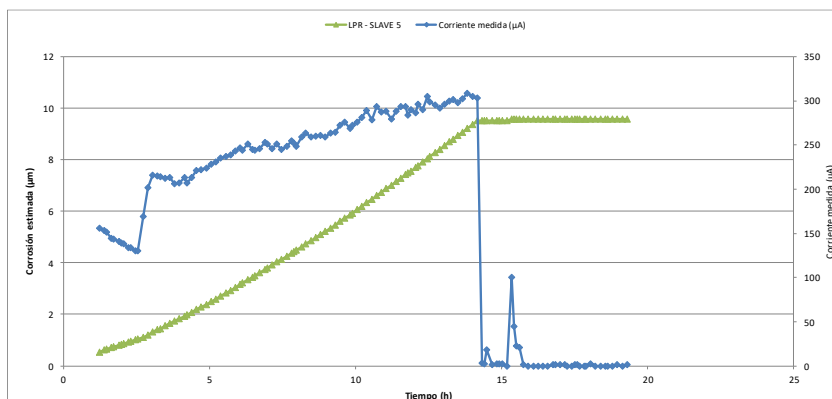


Figura 7-21 Curvas de las corrientes registradas por la sonda LPR durante las fases ácidas del ensayo QPbis3 Effmin.

Se observa en las curvas LPR medidas de corrientes de $300\mu\text{A}$ máximo al cabo de 11 h para el ensayo Effmin sin perturbación significativa, ya que hay poco cobre presente en los depósitos. En el ensayo Nominal, las corrientes llegan a $500\mu\text{A}$ después de 6 h de ensayo y con algunas perturbaciones de corriente poco significativas.

Finalmente, para el ensayo Vmax una corriente presenta perturbaciones para una concentración de cobre más importante presente en solución y da valores de $800\mu\text{A}$ después de 4 h de ensayo.

Todas estas medidas son coherentes con la cinética de disolución de Fe esperada. La corrosión libre estimada alcanza valores de $10\mu\text{m}$ para

todos los ensayos. Este valor se alcanza más rápidamente en el ensayo V_{max} (7h) que en el Nominal (9h) o en el Effmin (14 h).

Las curvas correspondientes a la corrosión estimada por las sondas ZRA del CMS se muestran en las figuras 7-22, 7-23 y 7-24.

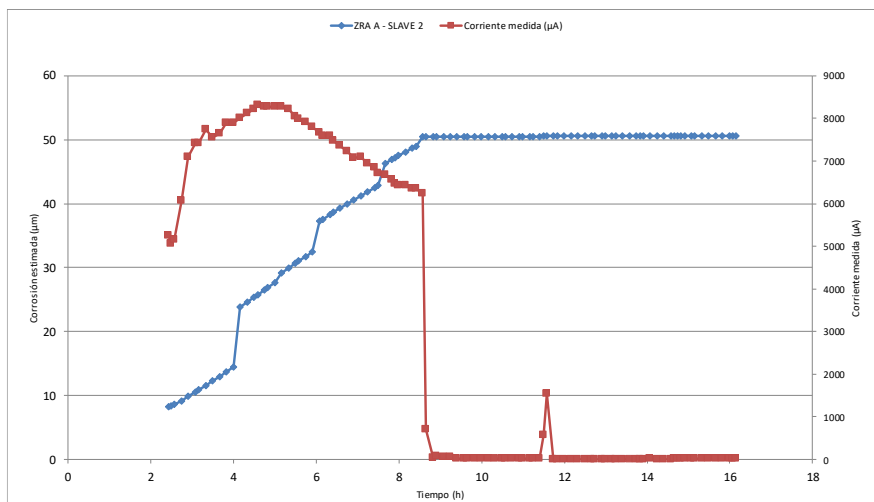


Figura 7-22 Curvas de las corrientes registradas por la sonda ZRA durante el ensayo *QPbis1 Nom.*

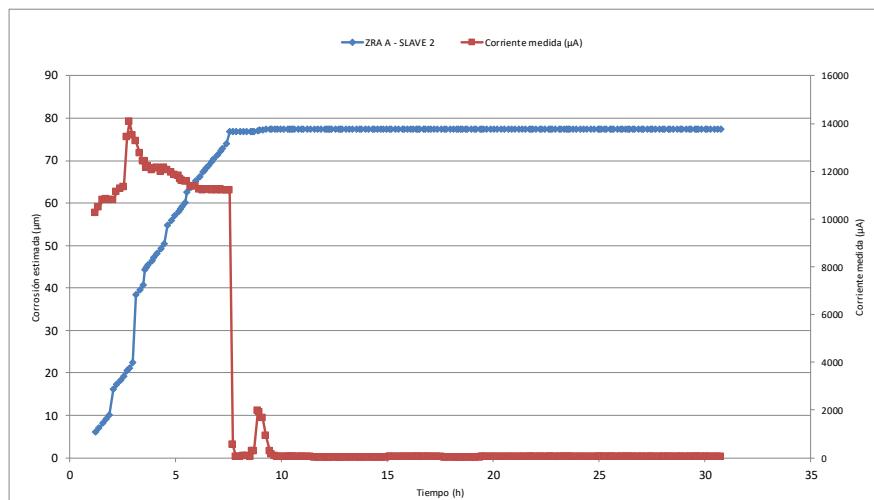


Figura 7-23 Curvas de las corrientes registradas por la sonda ZRA durante el ensayo *QPbis2 Vmax.*

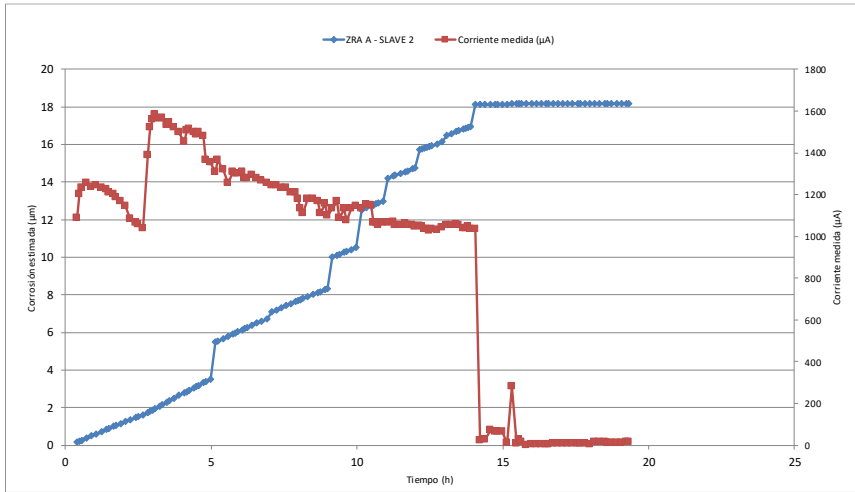


Figura 7-24 Curvas de las corrientes registradas por la sonda ZRA durante el ensayo *QPhis3 Effmin*.

Para la sonda ZRA, los valores de corrientes registradas son del orden de $10000 \mu\text{A}$, lo que muestra una corrosión galvánica mucho más importante que la corrosión libre.

Para el ensayo *Vmax* se alcanzan intensidades entre 10000 y $14000 \mu\text{A}$ mientras que para el ensayo *Nominal* están entre 5000 y $8500 \mu\text{A}$ y finalmente en el *Effmin* entre 1000 y $1600 \mu\text{A}$. Esos valores representan muy bien las condiciones más penalizadoras en términos de corrosión para el ensayo *Vmax* y para el *Effmin*. Esos valores son alcanzados muy rápidamente (3h), después la corriente disminuye suavemente a medida que la corrosión aumenta.

Al principio del ataque ácido la superficie del electrodo está limpia y poco a poco se va formando una capa de óxido limitando la circulación de la corriente. Se observa también que el ajuste de pH realizado a $t_0+2,5\text{h}$ se detectan por el sistema CMS, ya que las corrientes medidas son más importantes.

Para cada ensayo después de la fase ácida se ha detectado una corriente muy débil con un ligero pico correspondiente a la inyección de peróxido. Por tanto, no hay corrosión durante las fases de aclarado y de descobreado.

7.5.2. Resultados de corrosión estimado por el CMS

La figura 7-25 muestra los resultados de corrosión estimados por CMS de probetas libres y acopladas.

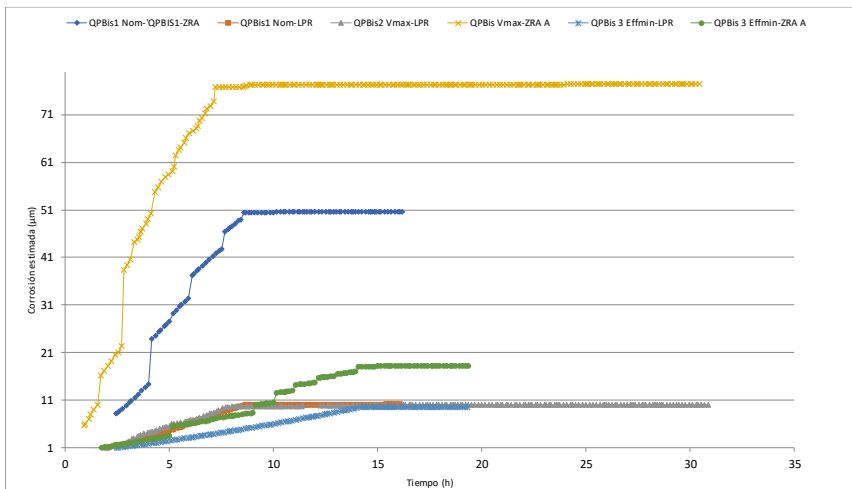


Figura 7-25 Valores de corrosión estimados por el CMS en los ensayos con el nuevo procedimiento.

En la figura 7-26 se representan los valores máximos de las probetas de corrosión calculados a partir de la pérdida de masa.

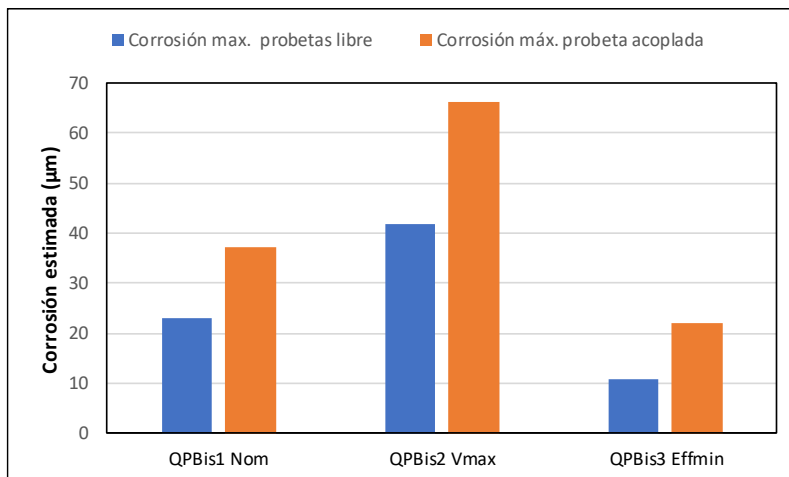


Figura 7-26 Valores máximos de corrosión de las probetas de los ensayos con el nuevo procedimiento.

El sistema CMS resulta un buen complemento del seguimiento químico de -Fe total y da unas indicaciones sobre la cinética de corrosión del ensayo. Si se comparan los valores de las figuras anteriores se nota que los datos de corrosión del CMS son subestimados a priori para la corrosión libre y generalmente bien estimados para la galvánica.

Con objeto de tener en cuenta las diferencias detectadas en la comparación de las anteriores gráficas, se van a utilizar los factores de corrosión que se muestran en la tabla 7-21.

	LIBRE	ACOPLADO
FACTORES CMS	2,5	<p>Si $(\Delta\text{ppm de [Fe}_{\text{tot}}]) / (\Delta\mu\text{m bruta ZRA}) \leq 100$: $y = 1$</p> <p>Si $(\Delta\text{ppm de [Fe}_{\text{tot}}]) / (\Delta\mu\text{m bruta ZRA}) > 100$: $y = 5/900 x + 4/9$</p> <p>donde $x = \langle (\Delta\text{ppm de [Fe}_{\text{tot}}]) / (\Delta\mu\text{m bruta ZRA}) \rangle$; $y = \langle \text{Factor de corrosión a aplicar sobre } \Delta\mu\text{m bruta ZRA} \rangle$</p>

Tabla 7-21 Factores para estimar la corrosión de las probetas a partir de los datos del CMS.

Las fórmulas usadas para calcular estos factores son:

- Corrosión LIBRE (probeta libre) = Factor CMS LIBRE x Corrosión a partir de los datos LPR
- Corrosión GALVANICA (probeta acoplada) = Factor CMS ACOPLADO (variable en función de la variación de $[\text{Fe}_{\text{tot}}]$) x Corrosión a partir de datos de ZRA.

La figura 7-27 presenta los valores de corrosión de las probetas obtenidos por pérdida de masa y los estimados por el CMS de todos los ensayos realizados con el nuevo procedimiento (PACCO Bis), tanto los de desarrollo con el nuevo inhibidor como los realizados para validar el nuevo procedimiento.

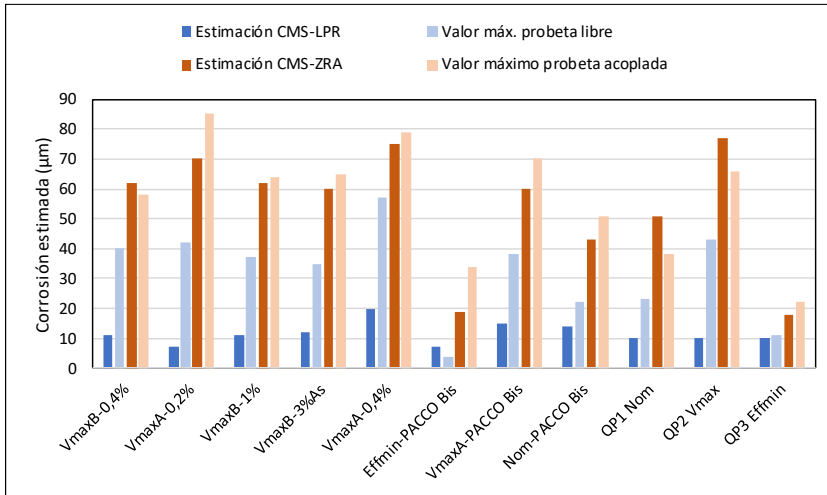


Figura 7-27 Comparación de la corrosión de las probetas libres y la corrosión estimada por el CMS de todos los ensayos realizados con el nuevo procedimiento.

Las tablas 7-22 y 7-23 presentan los factores de corrección que deberán ser aplicados en los ensayos para obtener las correlaciones entre la corrosión real y la estimada.

Se observa que el CMS subestima la corrosión libre. por tanto, se aplicarán los factores de corrección de la tabla 7-21. En cuanto a la corrosión galvánica el CMS subestima y sobreestima la corrosión dependiendo del tipo de ensayo. Por tanto, no parece razonable añadir ningún otro factor de corrección a los ya existentes.

Para la corrosión libre se podría utilizar el factor de corrosión medio general de todos los ensayos de 2,86. Sin embargo se sabe que generalmente los GV tienen una cantidad de depósitos más cercana de los ensayos Nominal o Effmin, por tanto, el factor de corrección podría bajarse a 2,5 con objeto de no sobreestimar demasiado la corrosión en condiciones de aplicación real.

Por tanto, teniendo en cuenta lo anterior el factor de corrección para la corrosión libre será de: $2,5$ (factor ya existente) \times $2,5$ (factor de corrección) = $6,25$.

Ensayo	CORROSION LIBRE			
	Estimación CMS LPR (μm)	Valor máximo probeta libre (μm)	Diferencia (μm) < 0: subestimación > 0: sobrestimación	Factor corrección
VmaxB - 0,4% LAI803V2	11*	40*	-29*	3,65
VmaxA - 0,2% LAI803V2	7*	42*	-35*	6,09
VmaxB - 1% LAI803V2	11*	37*	-26*	3,45
VmaxB - 3% Ascorb	12*	35*	-24*	3,00
VmaxA - 0,4% LAI803V2	20	57	-37	2,90
Effmin	7*	4*	4*	0,48
VmaxA	15*	38*	-23*	2,55
Nom	14*	22*	-8*	1,62
QPbis1 Nom	10	23	-13	2,28
QPbis2 Vmax	10	43	-33	4,32
QPbis3 Effmin	10	11	-1	1,14

Tabla 7-22 Factores de corrosión para la corrosión libre obtenidos durante los ensayos con el nuevo procedimiento.

Ensayo	CORROSIÓN GALVÁNICA			
	Estimación CMS ZRA (μm)	Valor máximo probeta acoplado(μm)	Diferencia (μm) < 0: subestimación > 0: sobrestimación	Estimación CMS ZRA (μm)
VmaxB - 0,4% LAI803V2	62*	58*	4*	0,93
VmaxA - 0,2% LAI803V2	70*	85*	-15*	1,21
VmaxB - 1% LAI803V2	62*	64*	-2*	1,04
VmaxB - 3% Ascorb	60*	65*	-5*	1,08
VmaxA - 0,4% LAI803V2	75	79	-4	1,05
Effmin	19*	34*	-15*	1,82
VmaxA	60*	70*	-10*	1,17
Nom	43*	51*	-7*	1,17
QPbis1 Nom	51	38	13	0,74
QPbis2 Vmax	77	66	11	0,86
QPbis3 Effmin	18	22	-4	1,21

Tabla 7-23 Factores de corrosión para la corrosión galvánica obtenidos durante los ensayos con el nuevo procedimiento.

7.6. Resumen de ensayos y resultados de validación del nuevo procedimiento

Ensayo	<i>Ensayo QPbis1</i> (Nom)		<i>Ensayo QPbis2</i> (Vmax)		<i>Ensayo QPbis3</i> (Effmin)	
	Requisito	Medida	Requisito	Medida	Requisito	Medida
Duración	[Fe total]>4000ppm confirmados+ 2h o 14h	8,5h	[Fe total]>4000ppm confirmados+ 4h o 16h	7,5h	14+/- 0,5h	14,1h
[ácido cítrico]	26± 1 g/l	26,0 g/l	31± 1 g/l	31,0 g/l	21± 1 g/l	21,0 g/l
[ácido ascórbico]	26± 1 g/l	26,1 g/l	21± 1 g/l	21,0 g/l	21± 1 g/l	21,0 g/l
[inhibidor]	6± 0,5 g/l	6 g/l	4± 0,5 g/l	4 g/l	6± 0,5 g/l	6 g/l
[antiespumante]	2± 0,5 g/l	2 g/l	2± 0,5 g/l	2 g/l	2± 0,5 g/l	2 g/l
pH	3,5± 0,1 Ajuste de pH a t0+2,5h	3,48	3,5± 0,1 Ajuste de pH a t0+2,5h	3,44	3,5± 0,1 Ajuste de pH a t0+2,5h	3,46
Temperatura	35±2 °C	35±2 °C	40±2 °C	40±2 °C	30±2 °C	T> 32°C
Gas de borboteo	Nitrógeno	Nitrógeno	Nitrógeno	Nitrógeno	Nitrógeno	Nitrógeno
Caudal de borboteo	0,3 ± 0,1l/min	0,3l/min	0,3 ± 0,1l/min	0,3 l/min	0,3 ± 0,1l/min	0,3 l/min
Caudal de recirculación	240 ± 60 l/h	240 l/h	240 ± 60 l/h	240 l/h	240 ± 60 l/h	240 l/h
Carga	20± 0,5 g/l	20,0 g/l	50± 0,5 g/l	49,9 g/l	6± 0,5 g/l	5,9 g/l
Porcentaje de Cu dentro de los depósitos	4± 0,05 %	4%	8± 0,05 %	8%	0,5± 0,05 %	0,5%

Tabla 7-24. Condiciones de realización de ensayos- Fase ácida.

Ensayo	<i>Ensayo QPbis1</i> (Nom)		<i>Ensayo QPbis2</i> (Vmax)		<i>Ensayo QPbis3</i> (Effmin)	
	Requisito	Medida	Requisito	Requisito	Medida	Requisito
Duración	2 ± 0,5 h desaparición visible de cobre sobre las probetas	2 h	18 ± 0,5 h desaparición visible de cobre sobre las probetas	18h	2 ± 0,5 h desaparición visible de cobre sobre las probetas	2 h
[amoníaco]	11 ± 0,1 g/l	11,1 g/l	10 ± 0,1 g/l	10,1 g/l	11 ± 0,1 g/l	11,1 g/l
[bicarbonato de amonio]	4,0 ± 0,1 g/l	4,0 g/l	3 ± 0,1 g/l	3,0 g/l	4,0 ± 0,1 g/l	4,0 g/l
[peróxido de hidrógeno]	2 ± 0,1 g/l	2 g/l	1 ± 0,1 g/l	1 g/l	2 ± 0,1 g/l	2 g/l
pH	≥9,5	10,2-10,3	≥9,5	10,2- 10,9	≥9,5	10,2-10,3
Temperatura antes de la inyección de H2O2	T ambiente ≈25°C	26°C	40 +/- 2°C	40 °C	T ambiente ≈25°C	25,5
Gas de borboteo	Aire	Aire	Aire	Aire	Aire	Aire
Caudal de borboteo	0,3 ± 0,1l/min	0,3 l/min	0,3 ± 0,1l/min	0,3 l/min	0,3 ± 0,1l/min	0,3 ± 0,1l/min
Caudal de recirculación	240 ± 60 l/h	240 l/h	240 ± 60 l/h	240 l/h	240 ± 60 l/h	240 l/h

Tabla 7-25 Condiciones de realización de ensayos- Fase de descubreado.

Los resultados obtenidos en los ensayos de validación final del proceso en términos de eficacia de eliminación de los depósitos son los mostrados en la Tabla 7-26.

Parámetros	Ensayo QPbis1 (Nom)	Ensayo QPbis2 (Vmax)	Ensayo QPbis3 (Effmin)
Corrosión máxima en acero al carbono /débilmente aleado y soldaduras	38 μm	66 μm	22 μm
Corrosión máxima en acero inoxidable e inconel	0,1 μm	0,1 μm	0,2 μm
Eficacia / (magnetita retirada)	564 kg/GV/ (544 kg/GV)	1182 kg/GV/ (980 kg/GV)	197 kg/GV/ (195 kg/GV)
Análisis metalográficos	Ausencia de ataque localizado. Corrosión generalizada conforme a especificaciones (profundidad máx. 50 μm)	Ausencia de ataque localizado. Corrosión generalizada conforme a especificaciones. (profundidad máx. 84 μm)	
Efluentes gaseosos		Conforme a especificaciones Vertido de amoníaco < 50kg/GV	

Tabla 7-26 Resultados obtenidos en los ensayos de validación del nuevo procedimiento

En base a los resultados mostrados en la tabla 7-26 se concluye que la cantidad mínima de depósitos eliminados será de 200 kg/GV.

En términos de eficacia de inhibición de la corrosión, los resultados obtenidos en los ensayos en función del tipo de material son:

- Acero al carbono y acero fácilmente maleable: 39 μm (libre) y 66 μm (acoplada)
- Soldaduras de acero al carbono: 43 μm (libre) y 59 μm (acoplada)
- Inconel: 0,2 μm
- Acero inoxidable: 0,2 μm

Cabe destacar que el conjunto de las probetas ensayados no presenta corrosión localizada ni por picaduras.

Capítulo 8:

Conclusiones

Algunos generadores de vapor del parque nuclear francés presentan unos problemas unidos al depósito de productos de corrosión que proceden del circuito secundario.

Estos depósitos modifican el comportamiento termohidráulico y vibratorio de los GV con consecuencias en materia de seguridad nuclear y de operabilidad y eficiencia de la planta, así como de durabilidad de la misma.

Con objeto de disminuir de forma eficaz los materiales depositados en las placas tubulares y de soporte, debido a los óxidos metálicos, EdF ha considerado realizar una limpieza química preventiva del lado secundario del generador de vapor. Es en ese contexto en el que el trabajo realizado en esta tesis propone un procedimiento de disolución parcial de los depósitos de óxidos metálicos seguido de una fase de eliminación de los depósitos de cobre y de cobre metálico utilizando un bucle de recirculación.

La finalización de este trabajo de investigación tan exhaustivo permite llegar a una conclusión general y es que los objetivos que se habían establecido al comienzo se han logrado. De manera que el procedimiento que finalmente se ha validado no solamente responde a las exigencias de EdF en términos de eficacia

y corrosión, sino que también permite una flexibilidad de adaptación a las distintas condiciones que pueden variar de un generador de vapor a otro.

Para lograr estos resultados ha sido fundamental la realización de ensayos en maquetas diseñadas y construidas ad-hoc, que han permitido simular los procesos de forma muy aproximada a lo que se va a encontrar en un generador de vapor de una central nuclear. Estas maquetas han posibilitado la realización de numerosos experimentos en condiciones normales de operación del proceso y en condiciones anómalas o llegado el caso de emergencia.

Además, con la inclusión del nuevo inhibidor, formulado exprofeso, en el que se han eliminado los componentes que podían producir los denominados residuos negros, se consiguen iguales rendimientos que con los inhibidores habituales usados para este tipo de procesos de limpieza química.

A lo largo de esta tesis se han podido estudiar los parámetros que influyen tanto en la eficacia como en la corrosión.

Destaca el hecho de que la ausencia de influencia de la concentración de cobre sobre el rango de 6 a 50 g/l de lodos (400 a 500 kg/GV para un circuito de 80 m³) permite eliminar químicamente entre 183 y 800 kg/GV de depósitos con niveles de corrosión inferiores al límite establecido de 100 μm y con una corrosión máxima de 65 μm .

Una vez validado el nuevo procedimiento garantizando los requisitos de EdF para su aplicación en los generadores de vapor de sus centrales de 900 y 1300 MW, solo queda establecer y resumir la nueva propuesta. Las diferencias fundamentales con respecto al procedimiento anterior son:

- simplificación de la fase ácida sobre un solo rango de depósitos, es decir que el procedimiento se adapta a cualquier valor de concentración dentro del rango establecido.
- las fases de aclarado y de descobreado son idénticas a las del procedimiento estándar inicial.

Las tablas 8-1 y 8-2 muestran los rangos de aplicación de cada una de las fases.

FASE ACIDA	Rango de aplicación
Cantidad de depósitos	6 a 50g/l
Ácido cítrico (g/l)	26 [21; 31]
Ácido ascórbico (g/l)	26 [21; 31]
Inhibidor de corrosión (g/l)	6 [4; 10]
Antiespumante (g/l)	≥2 [2; 5]
pH inicial ajustado con amoníaco	3,5 [3; 4]
Temperatura (°C)	35 [30; 40]
Duración máxima de la fase (incluido vaciado del circuito)	16h o [Fe tot]>4000 ppm + 4h
Velocidad de recirculación máxima (m/s)	1,1
Caudal de recirculación (m³/h)	0 a 100
Caudal de burbujeo con nitrógeno (Nm³/h)	10 a 80
ACLARADO (CON GRANDES VOLÚMENES)	
pH inicial ajustado con amoníaco	≥9-9,5
Caudal de burbujeo con nitrógeno (Nm³/h)	10 à 80

Tabla 8-1 Rangos de aplicación del nuevo procedimiento (fase ácida)

FASE DE DESCOBREADO	Rangos de aplicación
[Amoníaco] (g/l).	11 [10; 15]
[Bicarbonato de amonio] (g/l)	4 [3; 5]
Peróxido de hidrógeno (% peso)	0,2[0,1; 0,5]
pH	≥ 9,5
Temperatura (°C)	[20; 40]
Duración mínima (sin vaciado circuito) (h)	8-10
Duración máxima (con vaciado circuito)	18
Caudal de recirculación (m ³ /h)	[0; 70]
Caudal de burbujeo con aire (Nm ³ /h)	[10; 80]

Tabla 8-2 Rangos de aplicación del nuevo procedimiento (fase de descubreado)

Por tanto, el nuevo procedimiento está listo para las intervenciones de limpieza química de generadores de vapor del parque nuclear de EdF. Siendo los parámetros validados los detallados en la tabla 8.1, donde se observa que el dominio de calificación es para concentraciones de depósitos de 6 a 50g/l (correspondiente a GV cargados entre 500-4000 kg) con concentraciones de cobre de 0,5 a 8%.

Ventajas del procedimiento propuesto

Al tratarse de una mezcla de ácidos débiles se tiene la ventaja de que la corrosión que aporta la propia solución química (corrosión libre) es muy baja, tal y como prueban los ensayos en blanco que se realizaron para demostrar la tasa de corrosión sin presencia de magnetita, tras los cuales se obtuvieron unos resultados extraordinarios aún a temperaturas muy elevadas (en comparación al procedimiento inicial).

Cabe señalar que el procedimiento modificado con el nuevo inhibidor de corrosión evita la aparición de los depósitos, denominados residuos negros.

En comparación al procedimiento con EDTA que se utiliza en el mercado, las condiciones de presión y temperatura para el procedimiento propuesto son muy

suaves, pues se trabaja a temperaturas inferiores a las habituales en una limpieza química y a presión atmosférica, permitiendo de esta manera un control, pilotaje del procedimiento mucho más sencillo y seguro.

Otra gran diferencia de este tratamiento es que es dinámico mientras que el resto de los procedimientos existentes en el mercado son estáticos. En limpiezas químicas es muy efectivo el mantener la recirculación y un burbujeo en el interior del GV por varios factores:

- Mejora la uniformización de las soluciones. Que a su vez nos permite garantizar dos cosas:
 - a.- Limpieza, ataque químico por igual. Es un factor clave, pues es importante limpiar el generador de manera homogénea ya que a su vez la corrosión producida por el ataque químico se distribuye de manera homogénea lo largo de todo el equipo a limpiar y no se concentra sobre una serie de zonas garantizando la seguridad funcional y estructural del equipo.
 - b. La homogeneización de la mezcla combinada con la recirculación tiene la ventaja de que permite controlar “on line” todas las variables desde cualquier punto del circuito, pues las concentraciones son iguales, permitiéndonos controlar el procedimiento desde el exterior del edificio del reactor, agilizando de esta manera todo el procedimiento analítico, pues desde la toma de muestra hasta la obtención del resultado es muy corto y permite, gracias a esta información, actuar y tomar decisiones de forma inmediata.
- El arrastre de los sólidos es mucho más efectivo. Con la recirculación se puede sacar, extraer los sólidos en suspensión y retenerlos en filtros aumentando de esta manera la eficacia del procedimiento. Es decir, no solo se limpia por disolución química sino también mediante la extracción de sólidos.
- Control de la temperatura. Un problema muy grave durante el procedimiento del descobreado e inyección del peróxido de hidrógeno es la subida espontánea de la temperatura, y que a su vez esta subida de la temperatura acelera el proceso de descomposición del peróxido acentuando más este efecto. Pero gracias a que el sistema es dinámico, se puede contrarrestar este aumento de la temperatura inyectando agua fresca en el interior del GV. De igual modo la recirculación, junto con la introducción de una serie de intercambiadores, permite mantener de manera fácil y rápida la temperatura del circuito de limpieza química.

- Inyección de los productos. El procedimiento no requiere un gran tanque inicial con la mezcla de todos los reactivos, sino que se puede ir introduciéndolos en el sistema a medida que avanza el procedimiento de limpieza y de igual modo, permite corregir aquellas concentraciones que por una u otra razón no están dentro de los rangos establecidos. En la segunda fase del proceso, el sistema de inyección tiene la ventaja de que permite inyectar el producto simultáneamente por la parte superior e inferior del generador de vapor, garantizando la no degradación del reactivo y la eficacia de disolución a lo largo de todo el equipo.

El tratamiento de residuos de las soluciones finales, aunque aportan demanda química de oxígeno (DQO), son más fáciles de tratar que la disolución residual con EDTA, que forma un enlace muy fuerte con la magnetita, y que por ello es muy difícil de romper dificultando el tratamiento posterior de este residuo.

El procedimiento ofrece una relación excelente entre la cantidad de depósito extraído y las tasas de corrosión de los diferentes materiales expuestos. Incluso a temperaturas bajas, rozando la temperatura ambiente, se produce una limpieza lo suficientemente buena sin dañar el equipo.

Este procedimiento de limpieza química es adaptable tanto a una limpieza química preventiva (eliminación parcial de los depósitos) o correctiva (eliminación total) con los mismos equipos y siguiendo el mismo sistema de inyección de productos. Únicamente requiere adaptar las concentraciones de los ácidos y la temperatura en función del tipo de depósitos a eliminar. Además, tanto el procedimiento como la disposición de los equipos, como el sistema de inyección es adaptables para la limpieza de muchos otros equipos de proceso dentro de las instalaciones de EdF.

Al contrario que otros procesos establecidos, este procedimiento no utiliza ningún producto de los clasificados como peligroso, “CMR = cancerígeno, mutágeno y peligroso para la reproducción”.

Por tanto, como se utilizan productos sin un elevado riesgo y como la temperatura de trabajo inferiores a 50°C, la cantidad de efluentes gaseosos nocivos producidos es muy inferior respecto a otros procedimientos.

Como conclusión final cabe resaltar que el término “nuclearización”, incluido en el título de esta tesis, significa la adaptación rigurosa de procedimientos, que se venían utilizando de manera habitual y con gran eficacia en la industria, a la industria nuclear debido a las exigencias reglamentarias, restricciones técnicas, requisitos de calidad y de seguridad implantación en una central nuclear. Se ha demostrado que la aplicación del procedimiento propuesto mejora las

condiciones de funcionamiento y seguridad de los generadores de vapor retrasando su envejecimiento y evitando finalmente su sustitución.

Referencias

1. *Alfano, S. Process for removing copper-containing iron oxide scale from metal surfaces. U.S. Patent No. 3,702,502, Jan 8, 1963.*
2. *Balakrishnan et al; "A Chemical Cleaning Process for Nuclear Steam Generators" International Conference on Materials Performance in Nuclear Steam Generators, ANS, St. Petersburg, Florida, 6-9 October 1980.*
3. *Battaglia PJ y Rogosky DL; The Use of Advanced Scale Conditioning Agents for Maintenance of the Secondary Side of Nuclear Plant Steam Generators " ; International Conference on Nuclear Energy for New Europe 2006. Portoroz, Slovenia, September 18-21 2006.*
4. *Baum AJ. Procedimiento para limpiar las zonas de circulación limitadas que incluyen grietas de un generador de vapor. Patente de Invención:ES 541.332.*
5. *Bushman J. Calculation of Corrosion Rate from Corrosion Current (Faraday's Law), Medina, Ohio USA.*
6. *Commissariat à l'énergie atomique-CEA. La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire. Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire, Paris 2010.*
7. *Dale FR, Murray DE y Auld GD. Sistema y procedimiento para aflojar y retirar el lodo y los residuos del interior de una vasija de intercambiador de calor. PATENTE EUROPEA. ES 2057447. 06.12.90.*
8. *Drexler A, Markgraf B and Fandrich J; Chemistry Optimization Program to improve Steam Generator Status in NPP Unterweser"; VGB Conference "Chemie im Kraftwerk 2012"; Hambourg, Germany (2012)].*
9. *Drexler A, Roumiguier F, Barth H, Markgraf B, Neder H, Sauer HR, Schuetz S; "Steam Generator performance Update for German PWR's" Nuclear Plant Chemistry Conference 2010 Quebec.*

10. Drexler A, Roumiguere F, Ramminger U, Fandrich J; "Evaluation of the Steam Water Cycle condition for sustainable water Chemistry Operation"; Third International Conference on Nuclear Power Plant Life Management (PLIM) Salt Lake City Utah USA (2012)
11. EdF, EDEDFM130206/A – Avis technique CEIDRE: Avis relatif à la présence de résidus collants détectés lors des examens télévisuels réalisés après NPGV et lançages sur le GV3 de DAMI – Annexe de la note EMPRNPGVDA130011 In. B « NPGV DAMI – Bilan des résultats de requalification du CPP/CSP – Passage à 110°C »
12. Electricité de France CSCT EMEMM081124 ind. C « cahier des charges -Nettoyages chimique doux des générateurs de vapeur-REP 900,1300 et 1450 MWe ».
13. Electricité de France Note EMEMM 082477 ind B; données d'entrée pour la qualification des procédés NPGV.
14. Electricité de France C-000707-NT-043993. Note de représentativité des moyens d'essais de qualification du procédé.
15. EdF, EDLCHM130421B Rapport d'analyse chimique d'un dépôt noir issu du GV3 de DAMPIERRE 1
16. EPRI NP-2976 Chemical Cleaning Solvent and Process Testing. Porject 5127-1. Final Report, April 1983.
17. EPRI. Guidelines for chemical cleaning of conventional fossil plant equipment 1003994. Final Report, November 2001.
18. EPRI Heat Recovery Steam Generator Chemical Cleaning Guidelines. Case Studies. EPRI, Palo Alto CA: 2006 1012756.
19. EPRI Oxidation and Reduction of PWR Steam Generator Secondary Side Deposits: Experimental Data and Predictive Models. EPRI, Palo Alto, CA: 2002. 1003591.
20. EPRI Reference Manual for On-line Monitoring Water Chemistry and Corrosion: 1988 update. EPRI, Palo Alto, CA:1999. Report TR-112024.
21. Esposito JB, Auld GD, Baum Allen J y Stenger W. Procedimiento químico de limpieza de generadores de vapor utilizando impulsos de presión. PATENTE EUROPEA ES 2090245
22. Esposito J, Karell and Stenger W Chemically Enhanced Pressure Pulse Cleaning. EPRI Sludge Management Workshop, Norfolk 1994.
23. Fiaud C, INhibiteurs de corrosion. Techniques de l'Ingénieur Méthodes de Prevention et Lutte contre la corrosion, 1990.
24. Field T.B., McCourt J.L., McBryde W.A.E, Composition and stability of iron and copper citrate complexes in aqueous solution, Can. J. Chem, 52, p.3119, 1974
25. Fiquet J, Vayssset J and Sauvin P Expérience with the EdF Chemical Cleaning Porcess in Nuclear Power Plants. NACE Corrosion Conference, 1993.

26. Hansub Chung, Hong-Deok Kim and Hong Pyo Kim. *A Review on the ODSCC of steam generator tubes in Korean NPPS. Nuclear engineering and technology*, vol.45 no.4 august 2013
27. Heintzea H-U "Thiourea as addition agent in copper electrodeposition" – p11 p89 by thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.
28. <http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/Famille/Polymere.htm>
29. Hutin JP. *La maintenance des centrales nucléaires. Lavoisier Paris. Capítulo 13. Pag 393. 2016 ISBN:978-2-7430-2128-3*
30. IAEA. (1997). *Assessment and management of ageing of major nuclear power plant components important to safety: Steam generators*, in IAEA-TEC-DOC-981.
31. International Atomic Energy Agency (IAEA). *Assessment and Management of Ageing of Major Nuclear Power Plant Components Important to Safety: Steam Generators*. Wien, 2011. TECDOC 1688. ISBN 978-92-0-121410-2
32. ISI. *Rapport d'Essais n° 2432-17CBPI-V1 E01. Institut de soudure industrie. Villepinte, 2014.*
33. Kim, S., Kim, D.W. & Kim, Y.S. *Met. Mater. Int.* (2013) 19: 969. doi:10.1007/s12540-013-5037-8
34. Lambert I. *Solubilité du Fer dans l'eau. CEA-BIB-215, Mai 1975.*
35. Lamielle B y Pelet A. *Steam Generator Chemical Cleaning EPRI/SGOG Process at Ascó I&2 NPP. Nuclear España mayo 2015 pg 17.*
36. LEPMI. *Etude et caractérisation de procédé de nettoyage chimique du circuit secondaire des générateurs de vapeurs de centrales nucléaires EdF. Rapport du Projet. GDES/Comex, 2011.*
37. McCoy J.W., *Industrial Chemical Cleaning. Chemical Publishing Co., Inc. New York, NY 1984.*
38. Misawa T. *The thermodynamic consideration for Fe-H₂O system at 25°C. Corrosion science 1973 13, 659.*
39. Marks C & Varrin R Jr. *Oxidation and Reduction of Copper in Steam Generator Deposits: Under Shutdown, Layup and Startup conditions. EPRI, Palo alto, CA:2000. 1001204.*
40. Marks CR, Varrin RD, Mc Ilree JA and Stanley R. *Oxidation and Reduction of copper and Iron Species in steam Generator. Deposits Effects of Hydrazine, Carbohydrazide and Catalyzed Hydrazine. France: n.p, 2002. Web.*
41. Montoro E, González S y Calderón N. *Limpieza de lodos en los generadores de vapor: Sludge Lancing e IBL. Nuclear España junio 2013, pg 28-30.*
42. NRC. *Pressurized Water Reactors. Basic References, April 2013. web.*

43. Oder S & Kuhnke The KWU Chemical Cleaning Process as a Remedial Measure to Improve Steam Generator Performance. *Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, 6, BNES, London 1992.
44. Prin C, "Strategy for maintaining cleanliness in the secondary part of Steam Generators of french PWR fleet"; *Third international Conference on Nuclear Power Plant Life Management (PLiM)*; Salt Lake City, Utah, USA (2012).
45. Quinet M, *Influence de deux additifs organiques sur l'électrodéposition du cuivre – thèse 2008*. Besançon -Université de Franche-Comté. UFR des sciences et techniques.
46. Rabald E. *Corrosion Guide*. New York: 1968 Elsevier Publishing Co.
47. Ranganathan S, Prince AAM, Raghavan PS, Gopalan R, Srinivasan MP, Narasimhan SV. Kinetics of dissolution of magnetite in PDCA based formulations. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 34:8, 810-816, DOI:10.1080/18811248.1997.9733745.
48. Rapport d'analyse VERRE-IT: RE (1) -131205_RN1-MEB: Etude par MEB/EDS du résidu noir (rn) cru et après dissolution de la phase organique
49. Rapport d'analyse VERRE-IT: RE (1) -131205_Rn1-DRX: Etude par diffraction des rayons x (DRX) de la poudre minérale contenue dans RN1 après dissolution de la phase organique
50. Reamark JF, Denis J, Beatty R y Evans S. *Procédé de dissolution chimique de produits de corrosion*. Patente Francesa FR 2952945, 2010
51. Rode S, Henninot C, Vallières C, Matlosz M. Complexation Chemistry in Copper Plating from Citrate Baths, *Journal of ECS*, 151 (6), C305-C411. 2011
52. Rozenfeld JL. *Corrosion Inhibitors*. Mc Graw Hill 1981.
53. Ruiz JT, Traino J and Rottner B. *Limpieza Química del Secundario de Generadores de Vapor*. 40 Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española. Valencia, 2014.
54. Ruiz JT, Guerra P, Carreres C. *Limpieza mecánica y química de intercambiadores de calor en centrales nucleares francesas*. 38ª Reunión Anual de la sociedad Nuclear Española. Cáceres 2012.
55. Sempere L, Stiepani C, Topf C; *Areva's Decontamination Concept for Decommissioning (DCD)*; 37 th Annual Meeting of the Spanish Nuclear - society; Burgos, Spain (2011)
56. Suzuki M & Oohashi E. *Cleaning the secondary side of steam generators of Tomari Power Station Unit1/2 using ASCA and UEC technology*. *E-Journal of Advanced Maintenance*, Vol.4, N01, NT44.
57. Syrett B.C. *Reference Manual for On-line Monitoring of Water Chemistry and Corrosion 1998 update*, EPRI TR112024.
58. Varrin RD Jr. *Steam Generators for Nuclear Power Plants*. Woodhead Publishing, 2017. Pages 323-363.

59. Weiss S, Gaspar JD, Poitier P y Jones D; *Concepto y experiencia operacional del proceso DMT de Areva para el mantenimiento preventivo de generadores de vapor; 40ª Reunión de la SNE. Valencia 2014.*
60. Wetly, C. S., et al. "Chemical Cleaning of Nuclear (PWR) Steam Generators", presented at the American Power Conference, Chicago, Ill., Apr. 26-28, 1982.
61. Wille H, Berthold HO; *The CORD UV Concept for decontamination and the application experience"; 7th international Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems; Bournemouth, Great Britain (1996)*

APÉNDICE: LISTADO DE ENSAYOS DE LA FASE ÁCIDA

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

ENSAYO N°	PARÁMETROS FÍSICOS	COMPOSICIÓN QUÍMICA	COMPOSICIÓN DEPÓSITOS	TIPO DE PROBETAS	OBJETIVO
46	Vaso precipitados /500 ml solución /25°C/pH=1,8/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Comportamiento de la solución sin el ajuste del pH con amoníaco cuando la solución está a temperatura ambiente
47	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=1,8/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Comportamiento de la solución sin el ajuste del pH con amoníaco cuando la solución está a temperatura 65°C
48	Vaso precipitados /500 ml solución /80°C/pH=1,8/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Comportamiento de la solución sin ajustar el pH con amoníaco, cuando se somete el inhibidor a la máxima temperatura recomendada.
49	Vaso precipitados /500 ml solución /25°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución ajustando el pH a 3,5 con amoníaco. La solución está en modo nominal
50	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución ajustando el pH a 3,5 con amoníaco. La solución está en modo nominal
51	Vaso precipitados /500 ml solución /80°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución ajustando el pH con amoníaco hasta 3,5, cuando sometemos el inhibidor a la máxima temperatura recomendada.
52	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=4,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución cuando el pH se ajusta a 4,5 con amoníaco cuando la solución está a una temperatura de 65°C
53	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/6 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en modo nominal con una carga de ensuciamiento igual a 500 kg
54	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/18,6 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en modo nominal con una carga de ensuciamiento igual a 1500 kg
55	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en modo nominal con una carga de ensuciamiento igual a 4000 kg
56	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 95% Mag; 5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en ausencia de cobre en los depósitos

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

57	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 87% Mag; 8% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en caso de tener un 8% de Cobre en los depósitos
58	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 95% Mag; 5% Cu	Acero C; 18MND5 libre	Buscar si existe alguna influencia del zinc sobre la corrosión de los cupones.
59	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	1,8 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución cuando se reduce la cantidad de ácido cítrico al 1,8%
60	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	5,4 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución cuando se aumenta la cantidad de ácido cítrico al 5,4%
61	Maqueta /7400 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución ajustando el pH a 3,5 con amoniaco y comparar este ensayo con el obtenido en los vasos de precipitados. La solución está en modo nominal
62	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 0 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución cuando se reduce la cantidad de ácido fórmico al 0%
63	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 2 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución cuando se aumenta la cantidad de ácido fórmico al 2%
64	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución cuando se reduce la cantidad de inhibidor al 0%
65	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución cuando se reduce la cantidad de inhibidor al 0,1%
66	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 100% Mag.	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución con depósitos de composición al 100% de magnetita comercial
67	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas "lancing"/35 g/1 100% Mag.	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en términos de eficacia y corrosión con depósitos de composición al 100% de magnetita de los GSS
68	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	sin depósitos	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en términos de corrosión sin depósitos
69	Maqueta /7400 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	sin depósitos	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en términos de inocuidad en ausencia de depósitos y comprobar la eficacia del inhibidor. Este ensayo se compara con el 68. La solución está en modo nominal

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

70	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución cuando se reduce la cantidad de ácido ascórbico al 0%
71	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 1% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución cuando se aumenta la cantidad de ácido ascórbico al 1%
72	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/4h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución cuando disminuye el tiempo de tratamiento
73	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/12h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución cuando aumenta el tiempo de tratamiento
74	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/24h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución cuando aumenta el tiempo de tratamiento a 24 h
75	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre y acoplado 1/5	Buscar posibles efectos causados por la corrosión galvánica entre el inonel y el acero al carbono. Acoplamiento 1/5
76	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre y acoplado 1/8	Buscar posibles efectos causados por la corrosión galvánica entre el inonel y el acero al carbono. Acoplamiento 1/8
77	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre y acoplado 1/20	Buscar posibles efectos causados por la corrosión galvánica entre el inonel y el acero al carbono. Acoplamiento 1/20
78	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución ajustando el pH a 3,5 con amoníaco. La solución está en modo nominal
79	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la temperatura y la concentración de fórmico
80	Vaso precipitados /500 ml solución /50°C/pH=3,5/8h	2,7 % Citr.; 0,6% Asc.; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	el comportamiento de la solución modificando la temperatura y la concentración de fórmico
81	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	2,7 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la temperatura, la concentración de fórmico y de cítrico
82	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	2,7 % Citr.; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la temperatura, la concentración de fórmico, de cítrico y de ascórbico
83	Vaso precipitados /500 ml solución /65°C/pH=3,5/2h	2,7 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución durante las 2 primeras horas de ensayo.

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

84	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	0,6% Asc.; 4 % Fórm; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la temperatura, la concentración de fórmico y de cítrico
85	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 2% Asc.; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la fase ácida y la temperatura
86	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 2% Asc.; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la temperatura y la fase ácida
87	Vaso precipitados /500 ml solución /30°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 2% Asc.; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la temperatura, y la fase ácida
88	Vaso precipitados /500 ml solución /30°C/pH=3,5/8h	5,4 % Citr.; 0,6% Asc.; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la temperatura y la fase ácida
89	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 0,2 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando concentración de inhibidor
90	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 0,5 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la concentración de inhibidor
91	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la concentración de inhibidor
92	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la concentración de inhibidor
93	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la concentración de inhibidor
94	Vaso precipitados /500 ml solución /50°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la concentración de inhibidor
95	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la concentración de inhibidor
96	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/12h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la duración del tratamiento
97	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 acoplado 1/20	efecto de la corrosión galvánica entre el inonel y el acero al carbono para la relación de superficie 1/20
98	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 acoplado 1/5	efecto de la corrosión galvánica entre el inonel y el acero al carbono para la relación de superficie 1/5
99	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución comprobar la eficacia del inhibidor. La solución está en modo nominal
100	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución comprobar la eficacia del inhibidor. La solución está en modo nominal

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

101	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/12h	5,4 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la duración del tratamiento
102	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/12h	5,4 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la duración del tratamiento
103	Vaso precipitados /500 ml solución /50°C/pH=3,5/12h	5,4 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la temperatura del tratamiento
104	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	5,4 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre; P265GH/18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la duración del tratamiento
105	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/1h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la duración del tratamiento
106	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/2h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la duración del tratamiento
107	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/4h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la duración del tratamiento
108	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la duración del tratamiento
109	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/24h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la duración del tratamiento
110	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la duración del tratamiento
111	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/6 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la duración del tratamiento
112	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función del pH
113	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=4/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función del pH
114	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre; 18MND5 acopl. 1/5 y 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre; P265GH/P265GH soldado libre; P265GH/18MND5 soldado libre.	Determinar el efecto de la fase ácida n°4 sobre todos los materiales posibles en la maqueta de inocuidad
115	Vaso precipitados /500 ml solución /30°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la Temperatura

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

116	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	2,7 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;5%Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la concentración de ácido cítrico
117	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,4% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;5%Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la concentración de ácido ascórbico
118	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;5%Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la concentración de ácido ascórbico
119	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;5%Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la relación acero al carbono/superficie
120	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;5%Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre;18MND5 acopl. 1/8 y 1/20; P265GH libre y acopl. 1/8 y 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 600CH LIBRE; 18MND5/18MND5 soldado libre, ACOPL. 1/8 Y 1/20; P265GH/P265GH soldado libre Y ACOPL. 1/8 Y 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre.	efecto de la fase ácida n°4 sobre todos los materiales posibles en la maqueta de inocuidad
121	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 95% Mag; 5 % ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución con depósitos sin cobre
122	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 85% Mag;10%Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución modificando la cantidad de cobre en los depósitos
123	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;10%Cu;	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución sin Zinc en los depósitos
124	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 85% Mag;5%Cu;10% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución aumentando el Zinc en los depósitos
125	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;5%Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 acoplado 1/5, 1/8 Y 1/20	comportamiento solución para los distintos ratios de volumen
126	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;5%Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre;18MND5 acopl. 1/8 y 1/20; P265GH libre y acopl. 1/8 y 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre;	efecto de la fase ácida n°4 sobre todos los materiales posibles en la maqueta de inocuidad

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

				Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 600CH LIBRE; 18MND5/18MND5 soldado libre, ACOPL. 1/8 Y 1/20; P265GH/P265GH soldado libre Y ACOPL. 1/8 Y 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre.	
127	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución en función de la relación acero al carbono/superficie
128	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/5,1/8 y 1/20	comportamiento solución para los distintos ratios de volumen
129	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 0,5 % lith803	n/a	Acero C; 18MND5 libre	degradación del inhibidor a lo largo del tiempo sin depósitos
130	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 0,8 % lith803	n/a	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento de la solución sin depósitos
131	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	n/a	Acero C; 18MND5 libre	comportamiento del inhibidor sin depósitos
132	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 0,5 % lith803	Pastillas sintéticas/25 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	degradación del inhibidor a lo largo del tiempo con depósitos
133	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/25 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	degradación del inhibidor a lo largo del tiempo con depósitos
134	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/25 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	degradación del inhibidor a lo largo del tiempo con depósitos
135	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre;18MND5 acopl. 1/8 y 1/20; P265GH libre y acopl. 1/8 y 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 600CH LIBRE; 18MND5/18MND5 soldado libre, ACOPL. 1/8 Y 1/20; P265GH/P265GH soldado libre Y ACOPL. 1/8 Y 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre.	efecto de la fase ácida n°4 sobre todos los materiales posibles en la maqueta de inocuidad

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

136	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;5%Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre;18MND5 acopl. 1/8 y 1/20; P265GH libre y acopl. 1/8 y 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 600CH LIBRE; 18MND5/18MND5 soldado libre, ACOPL. 1/8 Y 1/20; P265GH/P265GH soldado libre Y ACOPL. 1/8 Y 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre.	efecto de la fase ácida n°4 sobre todos los materiales posibles en la maqueta de inocuidad
137	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas "lancing FLA"/6 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH libre	comportamiento solución con lodos "tipo FLA"
138	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas "lancing FLA"/35 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH libre	comportamiento solución con lodos "tipo FLA"
139	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas "lancing FLA"/50 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH libre	comportamiento solución con lodos "tipo FLA"
140	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas "lancing TRI"/50 g/l 92% Mag;7%Cu;1% ZnO	Acero C; P265GH libre	comportamiento solución con lodos "tipo TRI"
141	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas "lancing FLA"/35 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre, ACOPL. 1/20; P265GH/P265GH soldado libre Y ACOPL. 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre Y ACOPL. 1/20	comportamiento solución con lodos "tipo FLA"
142	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 94% Mag;5%Cu;1% ZnO	Acero C; P265GH libre	comportamiento solución ácida con baja concentración ZnO
143	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 94% Mag;5%Cu;1% ZnO	Acero C; P265GH libre	comportamiento solución ácida con baja concentración ZnO

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

144	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas "lancing TRI"/6 g/l 92% Mag;8%Cu;	Acero C; P265GH libre	comportamiento solución con lodos "tipo TRI"
145	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas "lancing TRI"/35 g/l 92% Mag;8%Cu	Acero C; P265GH libre	comportamiento solución con lodos "tipo TRI"
146	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas "lancing TRI"/35 g/l 92% Mag;8%Cu	Acero C; 18MND5 libre; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre, ACOPL. 1/20; P265GH/P265GH soldado libre Y ACOPL. 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre Y ACOPL. 1/20	comportamiento solución con lodos "tipo TRI"
147	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas "lancing FLA"/35 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH libre	comportamiento solución con lodos "tipo FLA"
148	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas "lancing TRI"/50 g/l 92% Mag;8%Cu	Acero C; P265GH libre	comportamiento solución con lodos "tipo TRI"
149	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Lodos Tricastin/pastillas/ 35 g/l; Mag.90%/5%Cu/5%Zn O	Acero C; 18MND5 libre; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE 18MND5/18MND5 soldado libre, ACOPL. 1/20; P265GH/P265GH soldado libre Y ACOPL. 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre y acopl. 1/20	comportamiento solución con lodos "tipo TRI"
150	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;10%Cu;	Acero C; 18MND5 libre; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre, ACOPL. 1/20; P265GH/P265GH soldado libre Y ACOPL. 1/20;	comportamiento solución con lodos sintéticos "tipo TRI"

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

				P265GH/18MND5 soldado libre Y ACOPL. 1/20	
151	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre, ACOPL. 1/20; P265GH/P265GH soldado libre Y ACOPL. 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre Y ACOPL. 1/20	comportamiento solución con lodos sintéticos "tipo FLA"
152	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre, ACOPL. 1/20; P265GH/P265GH soldado libre Y ACOPL. 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre Y ACOPL. 1/20	comportamiento solución en maqueta condiciones nominales
153	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH libre	comportamiento solución en vaso de precipitados tipo "FLA"
154	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 90% Mag;10% Cu;	Acero C; P265GH libre	comportamiento solución en vaso de precipitados TIPO "tri"
155	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/2h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre, ACOPL. 1/20; P265GH/P265GH soldado libre Y ACOPL. 1/20; P265GH/18MND5	ensayo en maqueta a velocidad máxima 0,2 m/s

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

				soldado libre Y ACOPL. 1/20	
158	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;10%Cu;	Acero C; P265GH/P265GH soldado libre	ensayo de referencia con probetas más sensibles a la corrosión galvánica
159	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;10%Cu;	Acero C; P265GH/P265GH soldado acopl. 1/20	repetición ensayo 158
160	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 0,5 % + 0,5% (lith803)	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;10%Cu;	Acero C; P265GH/P265GH soldado libre	Dos inyecciones de inhibidor sobre lodos sintéticos <i>tipo "TRI"</i>
161	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;10%Cu;	Acero C; P265GH/P265GH soldado acopl. 1/20	Dos inyecciones de inhibidor sobre lodos sintéticos <i>tipo "TRI"</i>
162	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 0,3% +0,3 % (Asc.); 0,5 % +0,5% (lith803)	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;10%Cu;	Acero C; P265GH/P265GH soldado acopl. 1/20	Dos inyecciones de inhibidor y ascórbico sobre lodos sintéticos <i>tipo "TRI"</i>
163	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 0,6% +0,6 % (Asc.); 0,5 % +0,5% (lith803)	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;10%Cu;	Acero C; P265GH/P265GH soldado acopl. 1/20	Dos inyecciones de inhibidor y ascórbico sobre lodos sintéticos <i>tipo "TRI"</i>
164	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=5/8h	4 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;10%Cu;	Acero C; P265GH/P265GH soldado acopl. 1/20	modificación del pH con lodos sintéticos <i>tipo "TRI"</i>
165	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=5/8h	4 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;10%Cu;	Acero C; P265GH/P265GH soldado libre	modificación del pH con lodos sintéticos <i>tipo "TRI"</i>
166	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;10%Cu;	Acero C; P265GH/P265GH soldado acopl. 1/20	vaso de precipitados lodos sintéticos con composición nominal
167	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90% Mag;10%Cu;	Acero C; P265GH/P265GH soldado acopl. 1/20	maqueta lodos sintéticos con composición nominal
168	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag;10%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH/P265GH soldado acopl. 1/20	REPETICIÓN ENSAYO 163
169	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,3% +0,3 % (Asc.); 0,5% lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag;10%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH/P265GH soldado acopl. 1/20	Una inyección de inhibidor y dos de ascórbico sobre lodos sintéticos <i>tipo "TRI"</i>
170	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag;10%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre, ACOPL. 1/20; P265GH/P265GH soldado libre Y ACOPL. 1/8 y 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Ensayo en maqueta con lodos sintéticos <i>tipo "TRI"</i> .
171	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag;10%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH/P265GH soldado acopl. 1/20	Repetición ensayo 159. Establecer una referencia para los materiales más

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

					sensibles a la corrosión galvánica.
172	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre y acopl. 1/20	Ensayo con lodos sintéticos <i>tipo TRI</i> y seguimiento CMS de la corrosión.
173	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado libre	Ensayo sin ácido cítrico
174	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado libre	Ensayo sin ácido ascórbico
175	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	0,6% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 100% Mag	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado libre	Ensayo sin ácido cítrico solo con magnetita
176	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 100% Mag	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado libre	Ensayo sin ácido ascórbico solo con magnetita
177	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3,6 % Citr.; 0,6% +0,4 % (Asc.); 1% lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre y acoplado 1/20; 18MND5/18MND5 soldado libre	Dos inyecciones de ascórbico con <i>"lodos tipo TRI"</i> y seguimiento CMS de la corrosión.
180	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Una inyección 1 % ascórbico con <i>"lodos tipo TRI"</i> .
181	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Una inyección 1 % ascórbico con <i>"lodos tipo FLA"</i> .
182	Maqueta /7500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre y acopl. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Una inyección 1 % ascórbico con <i>"lodos tipo TRI"</i> y seguimiento CMS de la corrosión.
183	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Ensayo en vaso sobre lodos sintéticos <i>"tipo TRI"</i> .
185	Maqueta /7500 ml solución /30°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/8 y 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos <i>"tipo TRI"</i> .
186	Maqueta /7400 ml solución /50°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/8 y 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos <i>"tipo TRI"</i> . Seguimiento CMS de la corrosión.
187	Vaso precipitados /500 ml solución /30°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en vaso sobre lodos sintéticos <i>"tipo TRI"</i> .
188	Vaso precipitados /500 ml solución /50°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en vaso sobre lodos sintéticos <i>"tipo TRI"</i> .

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

189	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en vaso sobre lodos sintéticos "tipo TRI".
190	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en vaso sobre lodos sintéticos "tipo TRI".
191	Vaso precipitados /500 ml solución /50°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en vaso sobre lodos sintéticos "tipo TRI".
192	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en vaso sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
193	Maqueta /7400 ml solución /50°C/pH=3,5/8h	2 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/8 Y 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo TRI".
194	Maqueta /7400 ml solución /50°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/8 Y 1/20; Z10C13 libre;18MND5/18 MND5 soldado acoplado 1/8 y 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
195	Maqueta /7400 ml solución /50°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/8 Y 1/20;18MND5/18 MND5 soldado acoplado 1/8 y 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos. Modo nominal
196	Maqueta /7400 ml solución /50°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/8 Y 1/20;18MND5/18 MND5 soldado acoplado 1/8 y 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
197	Maqueta /7400 ml solución /50°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/8 Y 1/20;18MND5/18 MND5 soldado acoplado 1/8 y 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo TRI".

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

198	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/8 Y 1/20;18MND5/18 MND5 soldado acoplado 1/8 y 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
199	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/8 Y 1/20;18MND5/18 MND5 soldado acoplado 1/8 y 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos. Modo nominal
200	Maqueta /7400 ml solución /50°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/8 Y 1/20;18MND5/18 MND5 soldado acoplado 1/8 y 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
201	Maqueta /7400 ml solución /30°-40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/8 Y 1/20; P265GH libre;18MND5/18 MND5 soldado acoplado 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
202	Maqueta /7400 ml solución /30°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20; P265GH libre; P265GH/18MND5 soldado ACOPL. 1/8 Y 1/20;18MND5/18 MND5 soldado acoplado 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
203	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/6 g/199% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20;	Ensayo en vaso sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
204	Vaso precipitados /500 ml solución/40°C/pH= 3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/20 g/199% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20;	Ensayo en vaso sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
205	Vaso precipitados /500 ml solución/40°C/pH= 3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/199% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20;	Ensayo en vaso sobre lodos sintéticos "tipo FLA".

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

206	Vaso precipitados /500 ml solución/40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20;	Ensayo en vaso sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
207	Maqueta /7400 ml solución /30°-40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 LIBRE Y ACOPL.1/20;18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
208	Maqueta /7400 ml solución /30°-40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 LIBRE Y ACOPL.1/20;18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
209	Maqueta /7400 ml solución /30°-40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 LIBRE Y ACOPL.1/20;18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
210	Maqueta /7400 ml solución /30°-40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 LIBRE Y ACOPL.1/20;18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
211	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=1,5/8h	17% Citr.; 5,7% Asc.; 5,7 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 ACOPL.1/20	Ensayo con elevada concentración de ácido cítrico y sin ajuste de pH.
212	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	17% Citr.; 5,7% Asc.; 5,7 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 ACOPL.1/20	Ensayo con elevada concentración de ácido cítrico y con ajuste de pH.
213	Maqueta /7400 ml solución /30°-40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20;18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA". Superficie de inconel.
214	Maqueta /7400 ml solución /30°-40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 0,5 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20; P265GH libre;18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
215	Maqueta /7400 ml solución /30°-40°C/pH=3,5/12h	3 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20; P265GH libre;18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA". Larga duración.
MO-1	Circuito tubos/16000 ml solución/40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL.1/20; Z10C3 libre;60TT libre;690TT libre	Evaluación del impacto de la erosión/corrosión en el punto de aspiración debido a la velocidad de recirculación.

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

MO-2	Vaso precipitados /500 ml solución/40°C- Tamb/pH=6/48h	n/a	n/a	Acero C; 18MND5 libre; Z10C3 libre;60TT libre;690TT libre;18MND5/18 MND5 soldado libre y acoplado 1/20	Evaluación del impacto de la erosión/corrosión del agua de alimentación del GV.
216	Maqueta /7400 ml solución /30°- 40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 0,6% Asc.; 0,5 % +0,5% (lith803)	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre P265GH/P265GH soldado libre Y ACOPL.1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
217	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	3 % Citr.; 1% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
MO-3	Circuito tubos/16000 ml solución/40°C/pH= 3,5/8h	4 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre;Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre	Evaluación del impacto de la erosión/corrosión en el punto de aspiración debido a la velocidad de recirculación.
218	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
MO-4	Circuito tubos/16000 ml solución/35°C/pH= 3,5/8h	4 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre;Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre	Evaluación del impacto de la erosión/corrosión en el punto de aspiración debido a la velocidad de recirculación.
219	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
220	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 1% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

				soldado ACOPL. 1/20	
221	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 1,5% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
222	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 1,5% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
MO-5	Circuito tubos/16000 ml solución/35°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 1% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre; Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre	Evaluación del impacto de la erosión/corrosión en el punto de aspiración debido a la velocidad de recirculación.
223	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	4 % Citr.; 1,5% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA". Larga duración.
224	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 1,5% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 600CH libre 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
225	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	6 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo FLA".
226	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 1,5% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH	Ensayo en maqueta sobre lodos sintéticos "tipo TRI".

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

				soldado ACOPL. 1/20	
227	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/10h	6 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20	Estudio de la influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 3.
228	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20	Estudio de la influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 3.
229	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20	Influencia de la cantidad de depósitos en lodos de "sludge lancing"
MO-6	Circuito tubos/16000 ml solución/35°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 1% Asc.; 0,8 % lith803	n/a	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre	Evaluación del impacto de la erosión/corrosión en el punto de aspiración debido a la velocidad de recirculación. Influencia de la concentración de inhibidor.
230	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/25h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20	Estudio de la influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 3. Influencia de la duración del proceso en función de las concentraciones de ácido ascórbico y de distintas composiciones de los depósitos.
231	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/25h	4 % Citr.; 4% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Estudio de la influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 3. Influencia de la duración del proceso en función de las concentraciones de ácido ascórbico y de distintas composiciones de los depósitos.
232	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/25h	4 % Citr.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Estudio de la influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 2. Influencia de la duración del proceso en función de las concentraciones de ácido

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

					ascórbico y de distintas composiciones de los depósitos.
233	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/25h	4 % Citr.; 6% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Influencia de la duración del proceso en función de las concentraciones de ácido ascórbico y de distintas composiciones de los depósitos.
234	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Polvo sintético/35 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 ACOPL. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre;18MND5/18 MND5 soldado acoplado 1/20	Estudiar el efecto sobre los lodos en forma de polvo. Influencia de la cantidad de cobre de los depósitos.
DM-1	Vaso precipitados /800 ml solución /20°C- Tamb/pH=3,5/25h	2 % Citr.	Polvo sintético/35 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	N/A	Determinación de la capacidad máxima de disolución de magnetita en fase ácida
DM-2	Vaso precipitados /800 ml solución /40°C- Tamb/pH=3,5/29h	4 % Citr.	Polvo sintético/50 g/l 100% Mag.	N/A	Determinación de la capacidad máxima de disolución de magnetita en fase ácida
235	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/25h	4 % Citr.; 6% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Influencia de la concentración inicial de ácido ascórbico.
236	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/25h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Estudio de la influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 2. Influencia de la duración del proceso en función de las concentraciones de ácido ascórbico y de distintas composiciones de los depósitos. Influencia del burbujeo y la recirculación.
DM-1bis	Vaso precipitados /800 ml solución /40°C- Tamb/pH=3,5/18h	2 % Citr.	Polvo sintético/50 g/l 100% Mag.	N/A	Determinación de la capacidad máxima de disolución de magnetita en fase ácida
DM-3	Vaso precipitados /800 ml solución /40°C- Tamb/pH=3,5/28h	6 % Citr.	Polvo sintético/50 g/l 100% Mag.	N/A	Determinación de la capacidad máxima de disolución de magnetita en fase ácida
DM-4	Vaso precipitados /800 ml solución /40°C- Tamb/pH=3,5/27h	4 % Citr.; 4% Asc.	Polvo sintético/50 g/l 100% Mag.	N/A	Determinación de la capacidad máxima de disolución de magnetita en fase ácida
DC-5	Vaso precipitados /800 ml solución /40°C- Tamb/pH=3,5/27h	4 % Citr.	Polvo sintético/20 g/l 100 % Cu.	N/A	Determinación de la capacidad máxima de disolución de cobre en fase ácida
DC-6	Vaso precipitados /800 ml solución	4 % Citr.; 4% Asc.	Polvo sintético/20 g/l 100 % Cu.	N/A	Determinación de la capacidad máxima de

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

	/40°C- Tamb/pH=3,5/27h				disolución de cobre en fase ácida
237	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/30h	4 % Citr.; 4% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20;	Estudio de la influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 2. Influencia de la duración del proceso en función de las concentraciones de ácido ascórbico y de distintas composiciones de los depósitos.
238	Vaso precipitados /500 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Comparar el comportamiento de los lodos en forma de pastillas y en forma de polvos.
239	Vaso precipitados /500 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Comparar el comportamiento de los lodos en forma de pastillas y en forma de polvos.
240	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/25h	3 % Citr.; 3% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Estudio de la influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 2. Influencia de la duración del proceso en función de las concentraciones de ácido ascórbico y de distintas composiciones de los depósitos.
241	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/27h	4 % Citr.; 1% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Influencia de la variación de la concentración inicial de ácido ascórbico.
DM-11	Vaso precipitados /800 ml solución /40°C- Tamb/pH=3,5/29h	2% Asc.	Polvo sintético/50 g/1 100% Mag.	N/A	Determinación de la capacidad máxima de disolución de magnetita en fase ácida
DM-13	Vaso precipitados /800 ml solución /40°C- Tamb/pH=3,5/25h	6% Asc.	Polvo sintético/50 g/1 100% Mag.	N/A	Determinación de la capacidad máxima de disolución de magnetita en fase ácida
242	Vaso precipitados /1800 ml solución /35°C/pH=3,5/30h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/1 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Influencia de la superficie específica sobre la eficacia y la pérdida de espesor con una duración de ensayo larga. Ver la pérdida de espesor en el momento de estabilizar la concentración de Fe.
243	Vaso precipitados /1800 ml solución /35°C/pH=3,5/30h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Polvo sintético/35 g/1 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Influencia de la superficie específica sobre la eficacia y la pérdida de espesor con una duración de ensayo larga. Ver la pérdida de espesor en el momento de estabilizar la concentración de Fe.

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

244	Vaso precipitados /1800 ml solución /35°C/pH=3,5/30h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Influencia de la superficie específica sobre la eficacia y la pérdida de espesor con una duración de ensayo larga. Ver la pérdida de espesor en el momento de estabilizar la concentración de Fe.
245	Vaso precipitados /1800 ml solución /35°C/pH=3,5/30h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Polvo sintético/35 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Influencia de la superficie específica sobre la eficacia y la pérdida de espesor con una duración de ensayo larga. Ver la pérdida de espesor en el momento de estabilizar la concentración de Fe.
246	Maqueta /6000 ml solución /35°C/pH=3,5/24h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20;	Estudiar a eficacia del procedimiento sin recirculación, solamente con burbujeo.
247	Circuito tubos /8000 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	18MND5 libre	Estudiar la corrosión sobre un tubo de 18MND5, con una velocidad de recirculación en el interior del tubo de 1,1 m/s.
248	Vaso precipitados /1800 ml solución /35°C/pH=3,5/30h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 95,5% Mag;4% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Influencia de la superficie específica sobre la eficacia y la pérdida de espesor con una duración de ensayo larga. Ver la pérdida de espesor en el momento de estabilizar la concentración de Fe.
249	Vaso precipitados /1800 ml solución /35°C/pH=3,5/30h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Polvo sintético/35 g/l 95,5% Mag;4% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Influencia de la superficie específica sobre la eficacia y la pérdida de espesor con una duración de ensayo larga. Ver la pérdida de espesor en el momento de estabilizar la concentración de Fe.
250	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/28h	4 % Citr.; 4% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/22 g/l 87,5% Mag;2% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 LIBRE Y ACOPL. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre;18MND5/18 MND5 soldado acoplado 1/20	Estudio de la corrosividad de la fase de descubreado
251	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	4 % Citr.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20;	Influencia de la variación de la concentración inicial de ácido ascórbico.
252	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/14h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/6 g/l 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20;	Influencia de la cantidad de depósitos y su contenido en cobre.
253	Circuito tubos /8000 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	18MND5 libre	Influencia de la velocidad de recirculación.
DM-14	Vaso precipitados /800 ml solución	4% Asc.	Polvo sintético/35 g/l 100% Mag;100% Cu	N/A	Determinación de la capacidad máxima de

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

	/40°C- Tamb/pH=3,5/33h				disolución de magnetita y el cobre en fase ácida
254	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/14h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag:0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20;	Estudiar eficacia de la solución en modo estático, sin recirculación.
255	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag:10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20;	Estudiar eficacia de la solución en modo estático, sin recirculación.
256	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	2 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag:10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20;	Estudio de la influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 2. Comparación ensayos Effmin en circuito de tubos (ensayo 315) y maqueta de inocuidad.
257	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	2 % Citr.; 6% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag:10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20;	Estudio de la influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 2.
258	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	2 % Citr.; 3% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag:10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20;	Estudio de la influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 2.
259	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag:10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20;	Estudio de la influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 2.
260	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 95,5% Mag:5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH libre Y ACOPL. 1/20;	Influencia de la variación de la concentración de cobre en los depósitos.
261	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/30h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Polvo "lancing"/21,6 g/l 96,2% Mag:1,7% Cu;2,1% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Efecto sobre lodos en forma de polvo procedente del "sludge lancing".
262	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	3 % Citr.; 6% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 89,5% Mag:10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH libre Y ACOPL. 1/20;	Estudio de la influencia del ácido cítrico en los lodos de tipo 2.
263	Vaso precipitados /1800 ml solución /35°C/pH=3,5/30h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas "lancing"/21,6 g/l 96,2% Mag:1,7% Cu;2,1% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Efecto sobre lodos en forma de pastillas procedente del "sludge lancing".
264	Vaso precipitados /1800 ml solución /35°C/pH=3,5/30h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Escamas "lancing"/22,4 g/l 96,2% Mag:1,7% Cu;2,1% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20	Efecto sobre lodos en forma de escamas procedente del "sludge lancing".
265	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	3 % Citr.; 3% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/6 g/l 91,5% Mag:8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 LIBRE Y ACOPL. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre.	Influencia de la variación de la concentración de cobre en los depósitos.
266	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	3 % Citr.; 3% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag:0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 LIBRE Y ACOPL. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre.	Influencia de la variación de la concentración de cobre en los depósitos.
267	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	3 % Citr.; 3% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag:8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; Z265GH libre Y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01	Influencia de la variación de la concentración de cobre en los depósitos.

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

				LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	
268	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	3 % Citr.; 3% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 LIBRE Y ACOPL. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre.	Influencia de la variación de la concentración de cobre en los depósitos.
269	Circuito tubos /8000 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 90% Mag;5% Cu;5% ZnO	18MND5 libre	Influencia de la velocidad de recirculación.
270	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/12h	4 % Citr.; 2,5% Asc.; 0,5 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre Y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Influencia de la velocidad de recirculación.
271	Maqueta /7400 ml solución /30°C/pH=3,5/8h	2,5 % Citr.; 4% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Influencia de la concentración de inhibidor
272	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	3 % Citr.; 3% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas "lancing"/35 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; Z6CND16.04.01 LIBRE	Validación de la no corrosividad de la fase de descobreado. Influencia de la cantidad de depósitos.
273	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/12h	3 % Citr.; 3% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas "lancing"/35 g/l 91% Mag;8% Cu;1% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; Z6CND16.04.01 LIBRE	Validación de la no corrosividad de la fase de descobreado. Influencia de la cantidad de depósitos.
274	Vaso precipitados /1800 ml solución /35°C/pH=3,5/30h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Polvo "lancing"/35 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20.	Efecto sobre lodos en forma de polvo procedente del "sludge lancing".

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

275	Vaso precipitados /1800 ml solución /35°C/pH=3,5/30h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas "lancing"/35 g/l 99% Mag;0,3% Cu;0,1% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20.	Efecto sobre lodos en forma de pastillas procedente del "sludge lancing".
276	Vaso precipitados /1800 ml solución /40°C/pH=3,5/2h	20 % Citr.; 10% Asc.; 0,5 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20.	Estudios del efecto de la solución sobre la eficacia y corrosión con reactivos muy concentrados
277	Vaso precipitados /1800 ml solución /40°C/pH=3,5/2h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,5 % lith803	Pastillas sintéticas/50 g/l 89,5% Mag;10% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20.	Estudios del efecto de la solución sobre la eficacia y corrosión con reactivos concentrados
278	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/12h	4 % Citr.; 2,5% Asc.; 0,5 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre Y acopl. 1/20; Z6CND16.04.01 LIBRE; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Validación de la no corrosividad de la fase de descubreado
279	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/10h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,5 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre Y acopl. 1/20; Z6CND16.04.01 LIBRE; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Ensayo para calcular la Vmax.
280	Maqueta /7400 ml solución /30°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 4% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/15 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Influencia de la cantidad de depósitos con baja concentración de cobre.
281	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/18h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,5 % lith803	Pastillas sintéticas/25g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre;	Ensayo en condiciones límites y modo nominal.

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

				18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	
282	Maqueta /7400 ml solución /30°C/pH=3,5/16h	3 % Citr.; 4% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Influencia de la cantidad de depósitos con baja concentración de cobre.
283	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/10h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35 g/l 90,4% Mag;9,1% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 ACOPL. 1/20	Influencia del burbujeo y la recirculación.
284	Maqueta /7400 ml solución /28°C/pH=3,5/12h	4 % Citr.; 4% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/25g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Valorar la eficacia en condiciones límite Effmin.
285	Maqueta /7400 ml solución /45°C/pH=3,5/14h	3,5% Citr.; 3% Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/25g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Ensayo para valorar las condiciones Vmax.
286	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	3% Citr.; 2% Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre;	Comparación ensayos en maqueta de inocuidad y circuito de tubos
287	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	2,5% Citr.; 2,5% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/35g/l 95,5% Mag;4% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre;	Ensayo para medir influencia de la velocidad de recirculación en condiciones nominales.

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

288	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/35g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre.	Ensayo para medir influencia de la velocidad de recirculación en condiciones Vmax.
289	Maqueta /7400 ml solución /45°C/pH=3,5/6h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/35g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH libre y acopl. 1/20; Z6CND16.04.01 LIBRE.	Ensayo para medir influencia de la velocidad de recirculación en condiciones Vmax.
290	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/16h	3 % Citr.; 4% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH libre y acopl. 1/20; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre;	Estudio del proceso en condiciones EffminB
291	Maqueta /7400 ml solución /30°C/pH=3,5/14h	2 % Citr.; 3% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/25g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH libre y acopl. 1/20.	Comparación ensayos en maqueta de inocuidad y circuito de tubos en condiciones Effmin.
292	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/11h	3,5% Citr.; 3,5% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre;	Comparación ensayos en maqueta de inocuidad y circuito de tubos en condiciones nominales.
293	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/11,5 h	3,5% Citr.; 3,5% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre;	Comparación ensayos en maqueta de inocuidad y circuito de tubos en condiciones nominales.
294	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/10h	5 % Citr.; 4% Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/25g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 600TT libre; 690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20.	Comparación ensayos en maqueta de inocuidad y circuito de tubos en condiciones Vmax.
295	Maqueta /7400 ml solución /30°C/pH=3,5/16h	4 % Citr.; 4% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 ACOPL. 1/20	Influencia de la variación concentración ácido cítrico con baja concentración de depósitos.
296	Maqueta /7400 ml solución /30°C/pH=3,5/14h	3 % Citr.; 4% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/15 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH libre y acopl. 1/20.	Comparación ensayos en maqueta de inocuidad y circuito de tubos en condiciones Effmin.
297	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/10h	3 % Citr.; 3,5% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 ACOPL. 1/20	Comparación ensayos en maqueta de inocuidad y circuito de tubos en condiciones nominales.
298	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/13,5 h	4,5 % Citr.; 3,5% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/15g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20.	Comparación ensayos en maqueta de inocuidad y circuito de tubos en condiciones nominales.
299	Vaso precipitados /1410 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	5 % Citr.; 2,5% Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/27g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20.	Estudio del impacto de la superficie accesible.
300	Vaso precipitados /1410 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	5 % Citr.; 2,5% Asc.; 1 % lith803	Polvo sintético/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20.	Estudio del impacto de la superficie accesible.
301	Vaso precipitados /1410 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	5 % Citr.; 2,5% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20.	Influencia de la concentración de depósitos

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

					(pastillas) en comparación con los ensayos 299 y 300.
302	Vaso precipitados /1410 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	5 % Citr.; 2,5% Asc.; 0,8 % lith803	Polvo sintético/50g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20.	Influencia de la concentración de depósitos (polvo) en comparación con los ensayos 299 y 300.
303	Vaso precipitados /1410 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20.	Influencias de la superficie específica. Comparación entre polvo y pastillas.
304	Vaso precipitados /1410 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,7 % lith803	Polvo sintético/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20.	Influencias de la superficie específica. Comparación entre polvo y pastillas.
305	Maqueta /7400 ml solución /45°C/pH=3,5/24h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/35g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Simulación del impacto de los residuos de la disolución sobre el circuito de agua de alimentación.
306	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5-5,5/12h	4 % Citr.; 2,5% Asc.; 0,5 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Efecto del aumento del pH a 5,5 en caso de vaciado de emergencia.
307	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=2,5/2h	10 % Citr.; 10% Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre; Z6CND16.04.01 LIBRE; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20.	Impacto de inyección de mezcla ácida concentrada
308	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=2,9/2h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre; Z6CND16.04.01 LIBRE; P265GH/P265GH soldado ACOPL. 1/20.	Impacto de inyección de mezcla ácida concentrada. Ensayo de referencia.
309	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/11,5 h	3,5 % Citr.; 3,5% Asc.; 0,8 % lith803	N/A	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Ensayo de vaciado por gravedad y efecto de la dilución.
310	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/2,25 h	3,5 % Citr.; 3,5% Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	N/A	Medir la cantidad de oxígeno disuelto en la fase ácida.
313	Circuito tubos /8000 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/35g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Verificar la corrosión máxima a nivel de la placa tubular.
314	Vaso precipitados /1000 ml solución /35°C/pH=2/72h	4 % Citr.; 4% Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;	Verificar la inocuidad de la espuma
315	Circuito tubos /8000 ml solución /35°C/pH=3,5/14h	2 % Citr.; 2 % Asc.; 0,8 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH acopl. 1/20	Estudiar la influencia de la duración del proceso sobre la erosión/corrosión a la velocidad máxima de paso, 1,1 m/s, sobre las placas tubulares.
316	Circuito tubos /8000 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH acopl. 1/20	Determinar la corrosión máxima para una velocidad de 1,1 m/s, en las

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

					condiciones más restrictivas (Vmax B)
317	Circuito tubos /8000 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20	Determinar la corrosión máxima para una velocidad de 1,1 m/s, en las condiciones más restrictivas (Vmax B)
318	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 1 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
319	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,05 % lithEB	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
320	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,7 % lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
321	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 1 % BZT	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
322	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 1 % KPP	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
323	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 1 % TZT	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
324	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,6h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,6 % KPP	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
325	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,4h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
326	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Conocer el valor máximo de corrosión en la situación más desfavorable.
327	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/6g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Influencia de la concentración de depósitos sobre la eficacia y la corrosión
328	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/30g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Influencia de la concentración de depósitos sobre la eficacia y la corrosión
329	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
330	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/30g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Efecto de la variación de la concentración de ácido cítrico
331	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/30g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Efecto de la variación de la concentración de ácido cítrico
332	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/30g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Efecto de la variación de la concentración de cobre en los depósitos
333	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

334	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
335	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,8h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,1 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
336	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/30 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Efecto de la variación de la concentración de cobre en los depósitos
337	Vaso precipitados /500 ml solución /30°C/pH=3,5/6,5h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Efecto de la variación de la temperatura sobre la corrosión.
338	Vaso precipitados /500 ml solución /45°C/pH=3,5/7,5h	3,5 % Citr.; 3,5 % Asc.; 0,7 % KPP	Pastillas sintéticas/20g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Efecto de la variación de la temperatura sobre la corrosión.
339	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5h	3,5 % Citr.; 3,5 % Asc.; 0,7 % KPP	Pastillas sintéticas/20g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Evaluar la corrosión y la eficacia en las condiciones nominales del procedimiento.
340	Vaso precipitados /500 ml solución /35°C/pH=3,5/14h	3 % Citr.; 4 % Asc.; 1 % KPP	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Evaluar la corrosión y la eficacia en las condiciones de eficacia mínima del procedimiento.
341	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	4 % Citr.; 3 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/30g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Efecto de la variación de la concentración de ácido ascórbico sobre la corrosión.
342	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	4 % Citr.; 4 % Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/30g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Efecto de la variación de la concentración de ácido ascórbico sobre la corrosión.
343	Vaso precipitados /500 ml solución /45°C/pH=3,5/7,5h	3,5 % Citr.; 3,5 % Asc.; 0,7 % KPP	Pastillas sintéticas/20g/l 86% Mag;4%Cu;10%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Efecto de la variación de la concentración de óxido de zinc en los depósitos
344	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5-5,5/7,2 h	3 % Citr.; 2 % Asc.; 0,5 % KPP	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Validación del KPP en maqueta en condiciones VmaxB
345	Vaso precipitados /500 ml solución /45°C/pH=3,5/6h	3,5 % Citr.; 3,5 % Asc.; 0,7 % KPP	Pastillas sintéticas/20g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Validación del KPP en maqueta en condiciones nominales.

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

346	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6,6h	4 % Citr.; 1% Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/30g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Efecto de la variación de la concentración de ácido ascórbico.
347	Maqueta /7400 ml solución /30°C/pH=3,5/10,5 h	2 % Citr.; 2% Asc.; 0,7 % KPP	Pastillas sintéticas/25g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20.	Efecto de la variación de la concentración de ácido ascórbico.
348	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	2 % Citr.; 4% Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/30g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Efecto de la variación de la concentración de ácido ascórbico y cítrico.
349	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/14h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,7 % KPP	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Validación del KPP en maqueta en las condiciones más restrictivas para la eficacia.
350	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,2 % TZT	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
351	Maqueta /7400 ml solución /45°C/pH=3,5/7,1h	4 % Citr.; 4% Asc.; 0,7 % KPP	Pastillas sintéticas/35g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Validación en maqueta del KPP a Vmax.
352	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,5 % TZT	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
353	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,8h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,7 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
354	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Conocer el valor máximo de corrosión en la situación más desfavorable en condiciones Vmax B.
355	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7 h	3 % Citr.; 4% Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/30g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
356	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5h	6 % Citr.; 2% Asc.; 0,2 % KPP	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Conocer el valor máximo de corrosión en la situación más desfavorable en condiciones Vmax B.

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

357	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,9h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,5 % LAI803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
358	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,9h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,2 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
359	Maqueta /7400 ml solución /45°C/pH=3,5/6,7h	3,7 % Citr.; 2,8% Asc.; 0,2 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/35g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Validación en maqueta del inhibidor LAI803V2. Condiciones Vmax.
360	Vaso precipitados /500 ml solución /35°C/pH=3,5/14h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,7 % KPP	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Evaluar la corrosión y la eficacia en las condiciones de eficacia mínima
361	Vaso precipitados /500 ml solución /35°C/pH=3,5/14h	3 % Citr.; 4% Asc.; 0,7 % KPP	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Evaluar la corrosión y la eficacia en las condiciones de eficacia mínima
362	Circuito tubos bis /6000 ml solución /40°C/pH=3,5/6,6h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,5 % KPP	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Validación en circuito de tubos del KPP en condiciones de corrosión máxima Vmax.
363	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/7,1h	2,86 % Citr.; 1,9% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Validación en maqueta del inhibidor LAI803V2. Condiciones Vmax.
364	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,8h	3 % Citr.; 2% Asc.; 1 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
365	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/7,8h	3 % Citr.; 2% Asc.; 1,5 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,3% Mag;5,9%Cu;2,8%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comparar corrosión y eficacia con otros inhibidores potenciales.
366	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,5 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/6g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2 - Cantidad de depósitos
367	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,5 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2 - Cantidad de depósitos

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

368	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,5 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2 - Cantidad de depósitos
369	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/7,1h	2,83 % Citr.; 1,89% Asc.; 1 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Validación en maqueta del inhibidor LAI803V2. Condiciones Vmax.
370	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2 - %Cu en los depósitos
371	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2 - %Cu en los depósitos
372	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 86% Mag;4%Cu;10%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2. Cantidad de ZnO.
373	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	2 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2. Concentración de ácido cítrico y de ácido ascórbico.
374	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2. Concentración de ácido cítrico y de ácido ascórbico.
375	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	2 % Citr.; 3% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2. Concentración de ácido cítrico y de ácido ascórbico.
376	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	2 % Citr.; 6% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2. Concentración de ácido cítrico y de ácido ascórbico.
377	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 3 % Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20.	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2. Concentración de ácido cítrico y de ácido ascórbico.
378	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 6% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20.	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2. Concentración de ácido cítrico y de ácido ascórbico.

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

379	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20.	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2. Concentración de ácido cítrico, ácido ascórbico y pH.
380	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 6% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20.	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2. Concentración de ácido cítrico y de ácido ascórbico.
381	Vaso precipitados /500 ml solución /30°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20.	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2. Estudio de la temperatura.
382	Vaso precipitados /500 ml solución /45°C/pH=3,5/8h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; P265GH acopl. 1/20.	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2. Estudio de la temperatura.
383	Circuito tubos bis /6000 ml solución /40°C/pH=3,5/7h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Validación en circuito de tubos del comportamiento del LAI 803 V2. Condiciones límites de corrosión Vmax.
384	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 4% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	P265GH acopl. 1/20.	Estudio influencia de parámetros influyentes con LAI 803 V2. Concentración de ácido ascórbico.
385	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5 h	2,8% Citr.; 2,8% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Estudio de parámetros influyentes del LAI 803 V2. Condiciones límites de corrosión VmaxB. Concentración de depósitos, concentración de ácido ascórbico y concentración de cobre.
386	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=0,7/8h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio de parámetros influyentes del LAI 803 V2. Influencia del pH.
387	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/6,6 h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio de parámetros influyentes del LAI 803 V2. Influencia del pH.
388	Maqueta /7400 ml solución /45°C/pH=3,5/6,6 h	3,72 % Citr.; 1,87% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/35g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; Z6CND16.04.01 LIBRE; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Validación en maqueta del comportamiento del LAI 803 V2. Condiciones límites de corrosión Vmax A.

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

389	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	estudio de parámetros influyentes del LAI 803 V2. Influencia del pH.
390	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio de parámetros influyentes del LAI 803 V2. Influencia del pH.
391	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=4,5/8h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	estudio de parámetros influyentes del LAI 803 V2. Influencia del pH.
392	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=4,5/8h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio de parámetros influyentes del LAI 803 V2. Influencia del pH.
393	Circuito tubos bis /6000 ml solución /40°C/pH=4/7,5h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Validación en circuito de tubos del comportamiento del LAI 803 V2 Influencia del Cu en la formación del <i>"copper plating"</i> y su impacto en la <i>erosión/corrosión.</i>
394	Maqueta /7400 ml solución /30°C/pH=4/14 h	2 % Citr.; 2% Asc.; 0,6 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag;0,5%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Validación en maqueta del comportamiento del LAI 803 V2. Condiciones de eficacia mínima Effmin.
395	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3/8h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Estudio de parámetros influyentes del LAI 803 V2. Influencia del pH.
396	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3/8h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Estudio de parámetros influyentes del LAI 803 V2. Influencia del pH.
397	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=4/8h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Estudio de parámetros influyentes del LAI 803 V2. Influencia del pH.
398	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=4/8h	4 % Citr.; 3% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Estudio de parámetros influyentes del LAI 803 V2. Influencia del pH.
399	Maqueta /7400 ml solución /30°C/pH=3,5/9,5 h		Pastillas sintéticas/35g/l 91,5% Mag;8%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Validación en maqueta del comportamiento del LAI 803 V2. Condiciones límites de corrosión Vmax A. Influencia de la concentración de depósitos y de la cantidad de cobre.
400	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/9,5 h	2,5% Citr.; 2,5% Asc.; 0,6 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 95,5% Mag;4%Cu;0,5%ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; 690TT libre;	Validación en maqueta del comportamiento del LAI 803 V2. Condiciones en modo nominal.

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

				18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	
401	Circuito tubos bis /6000 ml solución /40°C/pH=3,5/7h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Validación en circuito de tubos del comportamiento del LAI 803 V2. Condiciones límites de corrosión VmaxB.
402	Circuito tubos bis /6000 ml solución /40°C/pH=3,5/6,6h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Validación en circuito de tubos del comportamiento del LAI 803 V2 Influencia del Cu en la formación del "copper plating" y su impacto en la erosión/corrosión.
403	Circuito tubos bis /6000 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre	Validación en circuito de tubos del comportamiento del LAI 803 V2. Condiciones límites de corrosión VmaxB.
404	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio de parámetros influyentes del LAI 803 V2. Influencia del pH.
405	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/6,5h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Estudio de parámetros influyentes del LAI 803 V2. Influencia del pH.
406	Vaso precipitados /500 ml solución /30°C/pH=3,5/14h	2 % Citr.; 2% Asc.; 0,6 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comportamiento del LAI 803 V2. Condiciones de eficacia mínima Effmin.
407	Vaso precipitados /500 ml solución /30°C/pH=3,5/14h	2 % Citr.; 2% Asc.; 0,6 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comportamiento del LAI 803 V2. Condiciones de eficacia mínima Effmin.
408	Vaso precipitados /500 ml solución /40°C/pH=3,5/5,5h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/60g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comportamiento del LAI 803 V2. Condiciones límites de corrosión Vmax.
409	Vaso precipitados /500 ml solución/40°C/pH= 3,5/5,5h	3 % Citr.; 2% Asc.; 0,4 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/60g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 acopl. 1/20	Comportamiento del LAI 803 V2. Condiciones límites de corrosión Vmax.
410	Vaso precipitados /500 ml solución /35°C/pH=3,5/9h	2,5% Citr.; 2,5% Asc.; 0,8 % Lith803	Pastillas sintéticas/25g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	N/A	Ensayo para comparar la influencia del ajuste de pH entre dos inhibidores, el Lithsolvent 803 y el LAI803V2 en función de la concentración de depósitos.
411	Vaso precipitados /500 ml solución /35°C/pH=3,5/11h	2,5% Citr.; 2,5% Asc.; 0,8 % Lith803	Pastillas sintéticas/25g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	N/A	Ensayo para comparar la influencia del ajuste de pH entre dos inhibidores, el Lithsolvent 803 y el LAI803V2 en función de la concentración de depósitos.
412	Vaso precipitados /500 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	2,5% Citr.; 2,5% Asc.; 0,6% LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	N/A	Ensayo para comparar la influencia del ajuste de pH entre dos inhibidores, el Lithsolvent 803 y el LAI803V2 en función de la concentración de depósitos.

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

413	Vaso precipitados /500 ml solución /35°C/pH=3,5/8h	2,5% Citr.; 2,5% Asc.; 0,6% LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/25g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	N/A	Ensayo para comparar la influencia del ajuste de pH entre dos inhibidores, el Lithsolvent 803 y el LAI803V2 en función de la concentración de depósitos.
414	Vaso precipitados /1500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3% Citr.; 3% Asc.; 1% LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	N/A	Ensayo de estabilidad de la fase de descubreado. V máx con concentración máxima de ascórbico y de inhibidor.
415	Vaso precipitados /1500 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3% Citr.; 3% Asc.; 1% LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	N/A	Ensayo de estabilidad de la fase de descubreado. V máx con concentración máxima de ascórbico y de inhibidor.
416	Vaso precipitados /780 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3% Citr.; 2% Asc.; 0,4% LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	N/A	Influencia del ajuste del pH Repetición ensayo 404.
417	Vaso precipitados /780 ml solución /40°C/pH=3,5/8h	3% Citr.; 2% Asc.; 0,4% LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	N/A	Influencia del ajuste del pH Repetición ensayo 404.
QP-1	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=4/2,5 h	3,5% Citr.; 3,5% Asc.; 0,8 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/20g/l 95,5% Mag;4% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Validación en maqueta del inhibidor LAI 803 V2 duración corta.
QP-2	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5 h	3% Citr.; 2% Asc.; 0,7 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Ensayo en condiciones más desfavorables para la inocuidad
QP-3	Maqueta /7400 ml solución /30°C/pH=3,5/14 h	2% Citr.; 2% Asc.; 0,6 % LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20;	Ensayo en condiciones más desfavorables para la eficacia

Apéndice. Listado de ensayos de la fase ácida.

				P265GH/18MND5 soldado libre	
QP-4	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=3,5/14 h	3% Citr.; 4% Asc.; 0,8 % Lith803	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Ensayo en condiciones más desfavorables para la eficacia
QP-5	Maqueta /7400 ml solución /30°C/pH=3,5/14 h	2% Citr.; 2% Asc.; 0,8 % Lith803	Pastillas sintéticas/25 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Ensayo en condiciones más desfavorables para la eficacia
QP-6	Maqueta /7400 ml solución /30°C/pH=3,5/14 h	3% Citr.; 2% Asc.; 0,7 % Lith803	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; P265GH libre y acopl. 1/20; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado acoplado 1/20.	Ensayo en condiciones más desfavorables para la eficacia
QP1-PB	Maqueta /7400 ml solución /35°C/pH=4/2,5 h	2,5% Citr.; 2,5% Asc.; 0,8% LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/20g/l 95,5% Mag;4% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Equivalente al ensayo QP-1 cambiando el inhibidor
QP2-PB	Maqueta /7400 ml solución /40°C/pH=3,5/7,5 h	3% Citr.; 2% Asc.; 0,7% LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/50g/l 91,5% Mag;8% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT	Equivalente al ensayo QP-2 cambiando el inhibidor

Apéndice. Listado de Ensayos de la fase ácida

				libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	
QP3-PB	Maqueta /7400 ml solución/30°C/pH= 3,5/14 h	2% Citr.; 2% Asc.; 0,7% LAI 803 V2	Pastillas sintéticas/6 g/l 99% Mag;0,5% Cu;0,5% ZnO	Acero C; 18MND5 libre Y ACOPL. 1/20; P265GH libre y acopl. 1/20; Z10C13 libre; 600TT libre; Z6CND16.04.01 LIBRE;690TT libre; 18MND5/18MND5 soldado libre y acoplado 1/20; P265GH/18MND5 soldado libre	Equivalente al ensayo QP-3 cambiando el inhibidor