
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 descobreado.....	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 descobreado.....	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 descobreado 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 descobreado 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 descobreado 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