

# Análisis y caracterización de depósito en filtros del sistema de refrigeración del estator de una Central Nuclear.

## Analysis and characterization of deposit in filters of the stator cooling system of a Nuclear Power Plant.

Presentación: 08/10/2023

### **Agostina Drazer**

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Buenos Aires, Argentina.  
[agostinadrazer@cnea.gov.ar](mailto:agostinadrazer@cnea.gov.ar)

### **Bettina Bosco Ackerman**

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Buenos Aires, Argentina.  
[bettinaackerman@cnea.gov.ar](mailto:bettinaackerman@cnea.gov.ar)

### **Maria Jimena Arias**

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Buenos Aires, Argentina.  
[marias@cnea.gov.ar](mailto:marias@cnea.gov.ar)

### **Alejandro Kinbaum**

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Buenos Aires, Argentina.  
[alejandrokbaum@cnea.gov.ar](mailto:alejandrokbaum@cnea.gov.ar)

### **Mauricio Chocrón**

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Buenos Aires, Argentina.  
[chocron@cnea.gov.ar](mailto:chocron@cnea.gov.ar)

### **Resumen**

Se encontró que los filtros pertenecientes al sistema de refrigeración de agua del estator de una Central Nuclear se saturaban frecuentemente y que en la superficie de los mismos se hallaba un depósito sólido de color negro. El objetivo del presente trabajo fue analizar y caracterizar el material hallado en los filtros y determinar su origen. En primer lugar, se realizó un análisis de cobre a partir de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TRFX) y se estudió el porcentaje de materia orgánica (MO) del sólido a través de calcinación. En una segunda etapa, se buscó profundizar la caracterización del material de los filtros por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDAX) y por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR). En cuanto a la determinación del origen se realizaron dos estudios, por un lado, se analizó el agua del sistema de refrigeración mediante la inspección por SEM-EDAX de filtros colocados aguas abajo del filtro en cuestión. Por otro lado, se estudió un extracto de manguera utilizada para la operación de secado por los métodos de FTIR y SEM-EDAX, con el fin de determinar si el depósito hallado en los filtros podría estar relacionado con la degradación de la misma y la consecuente introducción de impurezas en el sistema. Del análisis y caracterización del depósito en el filtro se concluyó que el mismo estaba compuesto por una matriz mixta orgánica y de óxido de cobre, este último esperable de acuerdo a los materiales que componen el sistema. El contenido de MO fue elevado y el análisis por FTIR reflejó la presencia de enlaces vinílicos indicando que el depósito se compone principalmente de restos orgánicos que son consistentes con el material propio de la manguera y su consecuente degradación.

**Palabras clave:** caracterización de materiales, sólido en filtros, caucho, EPDM, degradación

## Abstract

In the stator cooling system of a Nuclear Power Plant, it was found that its filters were frequently saturated and a black solid deposit was found on its surface. The objective of this study was to analyze and characterize the material found on the filters and to determine its origins. In order to achieve that, in first place a copper analysis was carried out using Total Reflection X-Ray Fluorescence (TRFX) and the percentage of organic matter (MO) of the solid was studied through calcination. In a following step, to extend the characterization of the filter material, the solid was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDAX) and by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). For the determination of the origin, two main studies were carried out, on one hand; the water from the cooling system was analyzed by the inspection of filters placed downstream of the saturated filter, with SEM-EDAX. On the other hand, an extract from the hose used for the drying operation was studied by FTIR and SEM-EDAX methods, in order to determine if the deposit found in the filters could be related to its degradation and the consequent introduction of impurities into the system. From the analysis and characterization of the deposit in the filter, it was concluded that it was composed of a mixed organic and copper oxide matrix, the latter expected according to the materials of the system. The MO content was high and the FTIR analysis reflected the presence of vinyl bonds, indicating that the deposit is mainly composed of organic remains that are consistent with the material of the hose and its consequent degradation.

**Keywords:** material characterization, solid in filters, rubber, EPDM, degradation

## Introducción

Se recibió una muestra de un filtro de polipropileno de poro 1,2  $\mu\text{m}$  perteneciente al sistema de refrigeración de agua del estator de una Central Nuclear, que fue enviada para su análisis debido a que los mismos se saturaban frecuentemente (Figura 1). El objetivo del presente trabajo fue caracterizar el depósito sólido de color negro hallado en la superficie de los filtros y determinar su procedencia. Se consideró que el depósito podría estar compuesto por productos de corrosión del cobre, dado que el estator está constituido mayoritariamente de cobre metálico o también por residuos carbonosos provenientes de componentes de las bombas.



Figura 1. Fotografía del filtro proveniente del estator.

## Desarrollo

Inicialmente, con el objetivo de caracterizar el depósito, se realizó un análisis del contenido de cobre en la muestra por el método de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TRFX). Para ello, el filtro se fraccionó y se secó a 105 °C por 2 horas para posteriormente ser llevado a solución mediante un procedimiento de digestión ácida en microondas por 50 minutos a 180 °C. Luego la solución se analizó utilizando un equipo Picofox S2 de Bruker.

Para realizar los demás ensayos de caracterización, el depósito del filtro se extrajo de la matriz a través de una sonicación en etanol durante 48 horas a temperatura ambiente y luego se secó a 105 °C durante 24 horas. A partir

del sólido extraído y secado se realizó una pastilla en KBr para el análisis por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) utilizando un equipo IR Nicolet 560 con el propósito de detectar los grupos funcionales presentes en la muestra. El análisis se realizó en conjunto con una muestra de óxido de cobre con el fin de comparar las señales y determinar la presencia de éste en el depósito sólido. Por otro lado, se realizó una determinación del contenido de materia orgánica por pérdida de peso por ignición (LOI) a elevadas temperaturas [1][2]. Para ello, el depósito secado fue calcinado a 600°C por 2 horas. A fines comparativos, también se realizó el mismo procedimiento para una muestra de grafito coloidal y una muestra de óxido cúprico (CuO).

Por último, las partículas extraídas del filtro se observaron por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) con un equipo Quanta FEI-200 de Thermo Scientific para determinar morfología y heterogeneidad de la muestra y luego se analizó la composición elemental por Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDAX) con un equipo AMETEK EDAX con detector de deriva de silicio.

Con la finalidad de determinar si el material sólido de los filtros del estator se encontraba en el agua de proceso aguas abajo del sistema, se recibieron filtros nylon de 0,45 µm utilizados para filtrar el agua de circulación del sistema durante 7 días y se analizaron los sólidos en el mismo a través de SEM - EDAX.

En base a los primeros resultados obtenidos sobre la caracterización del sólido hallado en los filtros y con el fin de determinar el origen del mismo, se recomendó analizar juntas, bandas y gomas que pudieran estar degradándose dentro del sistema que pudieran ser de caucho o algún elastómero similar. Posteriormente se recibió un extracto de una manguera (Figura 2) que es utilizada únicamente durante las paradas de la planta para la inyección de aire seco (punto de rocío: -40°C) con el fin de secar el estator para las pruebas de aislaciones eléctricas. Esta inyección de aire se realiza por una semana en forma continua durante la parada de la planta y luego la manguera queda almacenada hasta su siguiente uso. En la cara interna de la manguera se pudo observar signos de degradación y adherido a la superficie se observó material particulado, que no tiene características visuales similares al sólido extraído del filtro. Se buscó determinar si el particulado o el material que compone a la manguera tienen similitud con el sólido depositado en los filtros del sistema de refrigeración.



Figura 2. Cara interior del extracto de manguera

Se realizó un análisis por SEM-EDAX, a partir de dos muestras del depósito sólido encontrado en el interior de la manguera. La toma de muestra se realizó con dos procedimientos distintos: 1) por contacto directo en una zona puntual, 2) acumulación de muestra por arrastre. Además, se recortó un trozo del lado interno de la manguera para su análisis y se comparó con el sólido extraído de los filtros anteriormente. El objetivo de este análisis fue realizar una inspección visual tanto de la cara interna de la manguera como de las partículas sólidas encontradas en el interior de la misma, y evaluar si hay similitud con lo analizado en el sólido retenido en los filtros. Mediante EDAX se determinó la composición química de las partículas y de la manguera.

Asimismo, por FTIR, se analizó nuevamente la muestra del sólido extraída de los filtros y se la comparó con restos de la manguera.

## Resultados

Respecto al análisis elemental por TRFX, se obtuvo que la concentración promedio de cobre en el filtro fue de 4,7 ± 0,5 % en peso (n=3), teniendo en cuenta el peso de cada una de las muestras secas.

A partir del estudio de la pérdida de peso por ignición (LOI), se determinó que la muestra analizada tenía un porcentaje de materia orgánica del 72,2%. Con las muestras que se analizaron para compararlas con el depósito del filtro, se obtuvo que el grafito se perdió prácticamente en su totalidad al calcinarlo en las condiciones y tiempos del ensayo mientras que el óxido cúprico sufre una variación de peso muy baja (Tabla 1). Se determinó que la muestra extraída del filtro presenta un comportamiento intermedio entre una matriz orgánica y una inorgánica.

Muestra	Peso seco (mg)	Peso calcinado (mg)	%MO
Sólido del filtro	1,8	0,5	72,2
Grafito C.	34,4	0,1	99,7
CuO	281,8	278,5	1,1

Tabla 1. Porcentaje de Materia Orgánica (%MO) a partir de calcinación y diferencia de peso.

Los resultados obtenidos por SEM (Figura 3) indican una muestra heterogénea, en la cual se distinguían partículas más pequeñas y partículas más grandes. Al analizarlas por EDAX (Figura 4), se notó una composición distinta al medir las partículas grandes respecto de las más pequeñas:

- 1) En los granos de mayor tamaño, se detectaron altas concentraciones de Cu (60,8%) y menores de C y O (Figura 3, A y B)
- 2) En los granos de menor tamaño, las concentraciones más altas fueron de C (59,8%), seguidas por Cu y O en menor proporción (Figura 3, D).

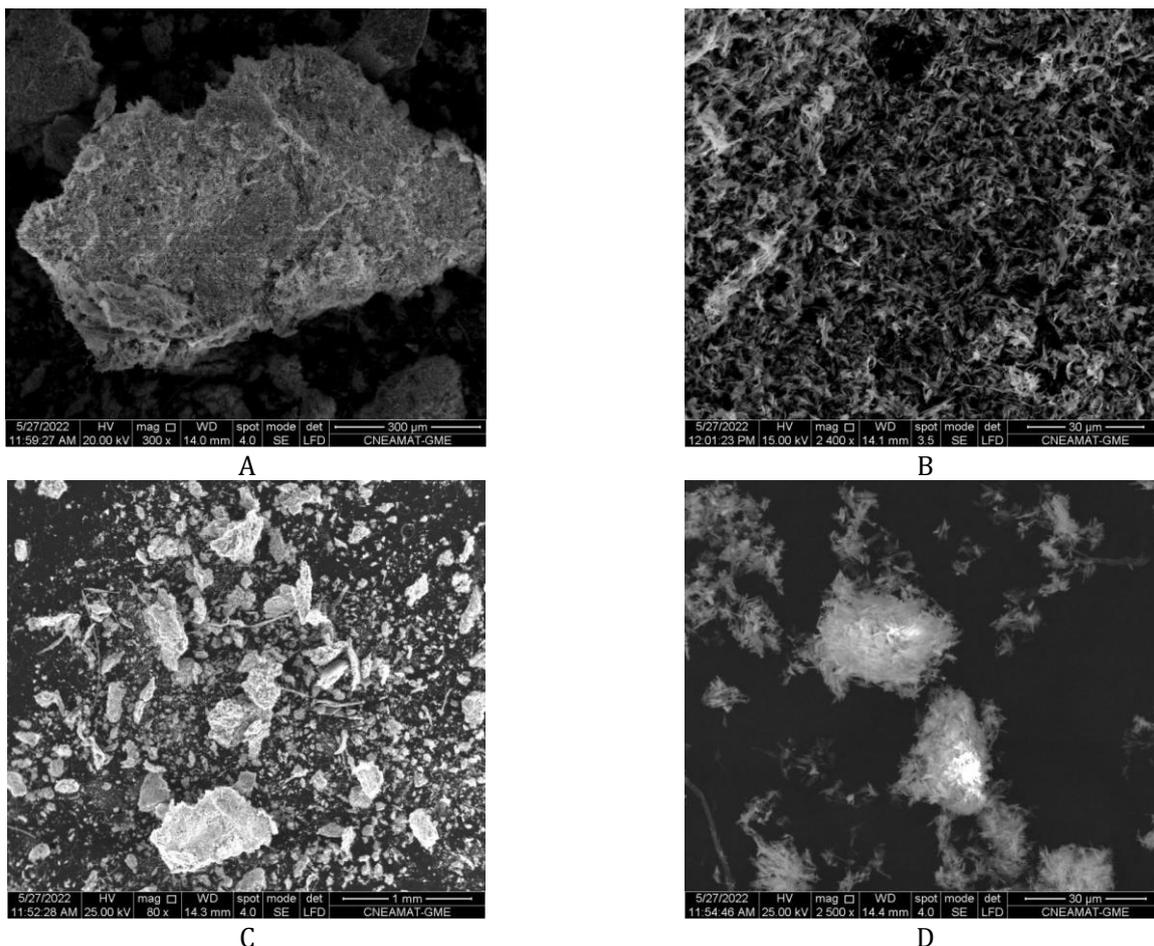


Figura 3. Micrografías de SEM: A, B) Partícula de mayor tamaño, 300x y 2400x respectivamente. C) Grupo general de partículas, 80x. D) Partículas de menor tamaño, 2500x.

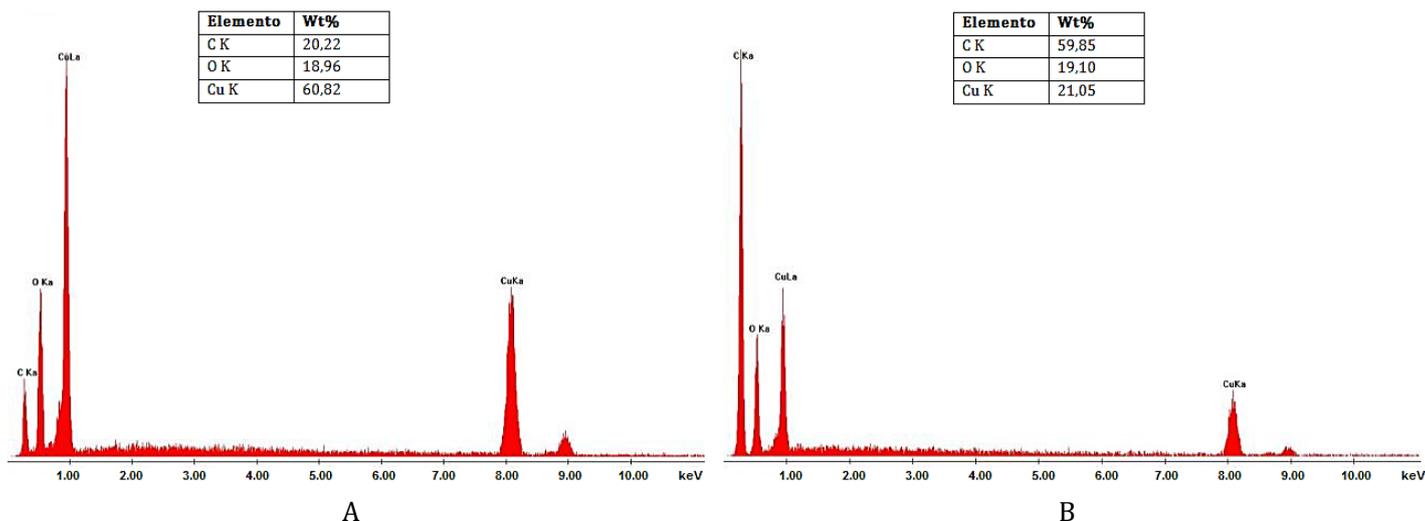


Figura 4. Espectro EDAX de muestra de polvo. A) Granos de mayor tamaño. B) Granos de menor tamaño.

Los resultados fueron consistentes con lo obtenido en los análisis previos, ya que por un lado se observan partículas con alto contenido de Cu, probablemente como óxido, esperable debido a los materiales que conforman el estator. Por otro lado, se detectaron también partículas más pequeñas y con diferente morfología que poseen un mayor contenido de C, tal como se estimó a partir las calcinaciones realizadas donde se infirió un alto contenido de materia orgánica. Asimismo, los resultados también fueron consistentes con los valores de cobre medidos en la Central, que se encuentran dentro de especificación.

Respecto a los estudios del extracto de manguera, por SEM-EDAX (Figura 5) se pudieron diferenciar partículas de distinta morfología, color y tamaño con composición heterogénea. Por un lado, se detectaron partículas con una composición mayoritariamente orgánica con una alta concentración de C y O, las cuales podrían provenir del material constituyente de la manguera, debido a que la goma presenta una composición mayoritaria de C, O, Si. Por otro lado, también se encontró en el particulado marrón de la manguera una composición esencialmente inorgánica con alto contenido de Si, Na, Al y Fe, posiblemente como óxidos. Estos elementos (en tan elevada proporción) no se hallaron ni en el material de la manguera ni el polvo de los filtros, y se asemejan a suelo, arena o tierra. Entonces, el particulado de la manguera posee una composición heterogénea y aquellas partículas que tienen mayor contenido de C y O poseen una composición similar al material de la manguera y al polvo hallado en el filtro.

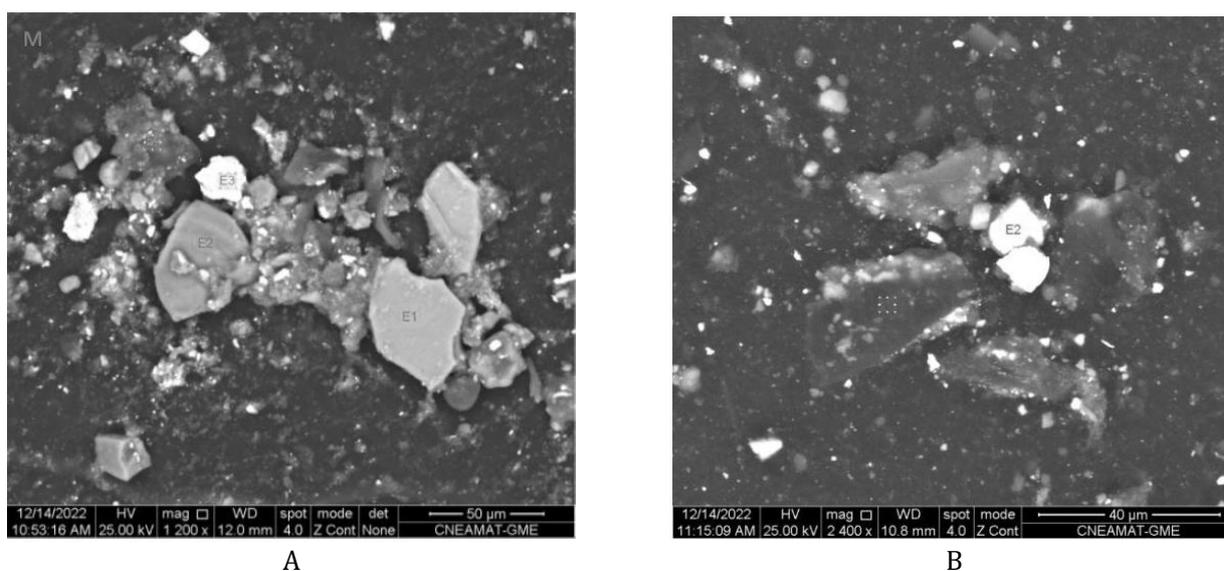


Figura 5. Fotografías tomadas por el microscopio SEM del particulado hallado en el interior de la manguera. A) Imagen general extraído por contacto puntual. B) Imagen general extraído por arrastre

A través del análisis por espectroscopia FTIR (Figura 6), se encontró tanto en la muestra de óxido de cobre como en la muestra del sólido la señal ancha del enlace Cu-O alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , confirmando la presencia del mismo en el sólido. En ambos casos se observaron señales correspondientes al agua y al dióxido de carbono presentes en la atmosfera de trabajo. Por otro lado, en la muestra se detectaron señales correspondientes con enlaces C-H alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$  y también en menores frecuencias que se superponen con la interferencia del agua. Mediante este análisis se determinó que la porción orgánica de la muestra no está compuesta por grafito, ya que el mismo únicamente posee enlaces C-C y que las señales de los enlaces C-H presentes en la muestra son consistentes por su forma y frecuencia con enlaces vinílicos, lo que podría indicar la presencia de caucho en degradación que dependiendo de su origen (sintético o natural) contienen una gran cantidad de estos enlaces.

A través del análisis por FTIR de la manguera, se observó que hay varias señales a partir de  $1300\text{ cm}^{-1}$  tanto en el particulado de la manguera como en el material del filtro. Estas señales son consistentes con el espectro del Etileno Propileno Dieno (EPDM) [3], material constitutivo de caucho de mangueras industriales. En dicho espectro se pueden observar las señales características de enlaces vinílicos C-H en  $2924$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$  mencionados previamente, y como consecuencia de la degradación del EPDM en  $1734$  y  $1623\text{ cm}^{-1}$  se observan las señales de los carbonilos C=O y en  $1159$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$  las señales del enlace C-O-C [3] [4]. Ambas se encuentran también presentes en el espectro del polvo del filtro, lo que es consistente con la degradación y envejecimiento del material que compone la manguera que se da mayoritariamente por oxidación.

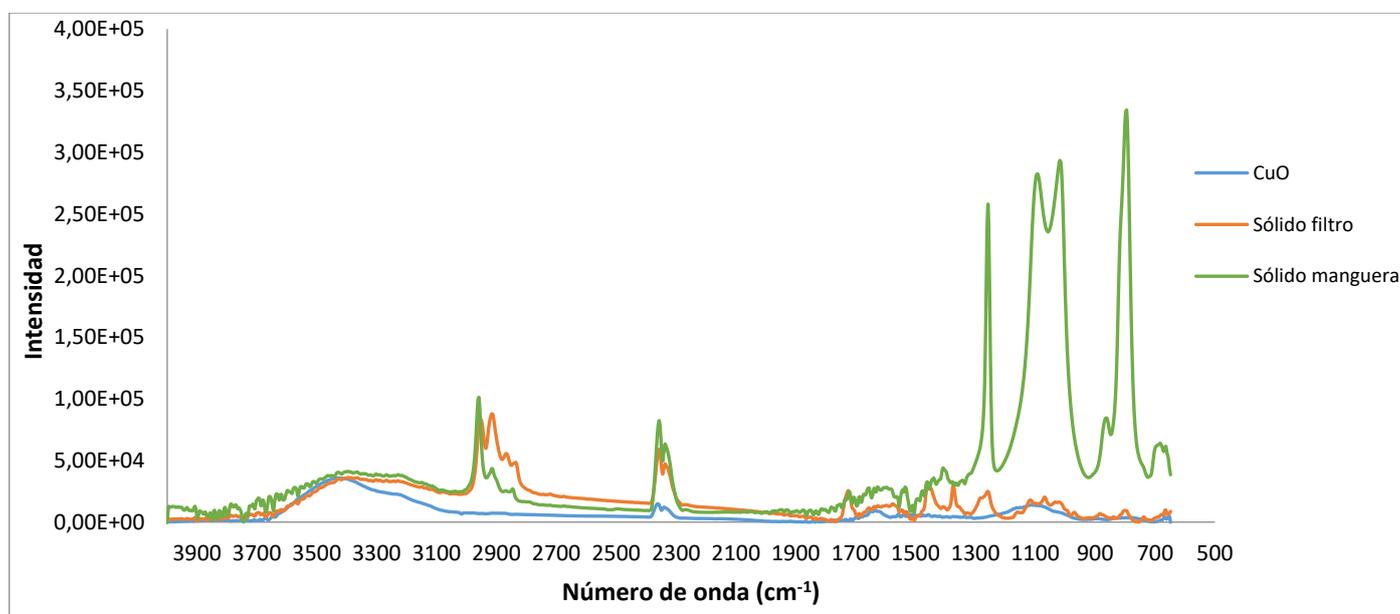


Figura 6. Espectro FTIR del sólido del filtro, del sólido de la manguera y del CuO.

En relación con los análisis por SEM del particulado en los filtros de agua del sistema que se realizó con el fin de determinar si el particulado del filtro se encontraba aguas abajo del proceso, se observó la presencia de particulado cuyas micrograffías se presentan a continuación:

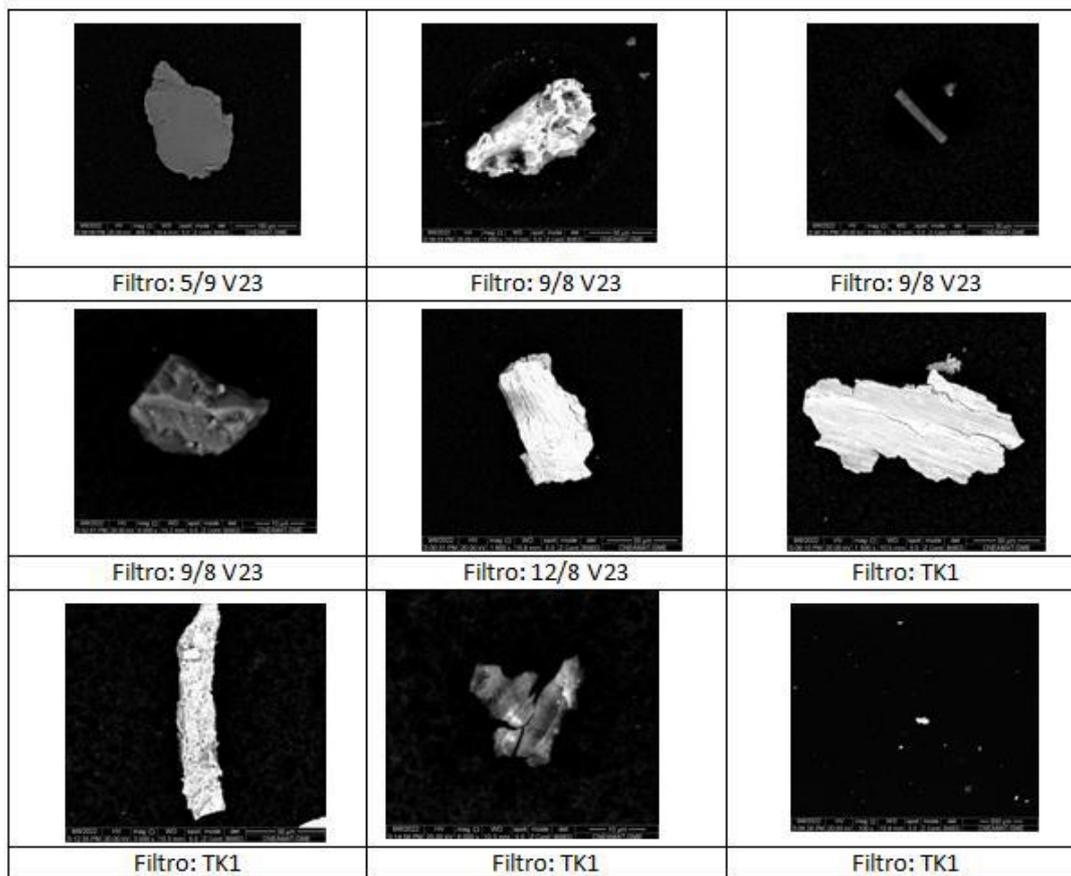
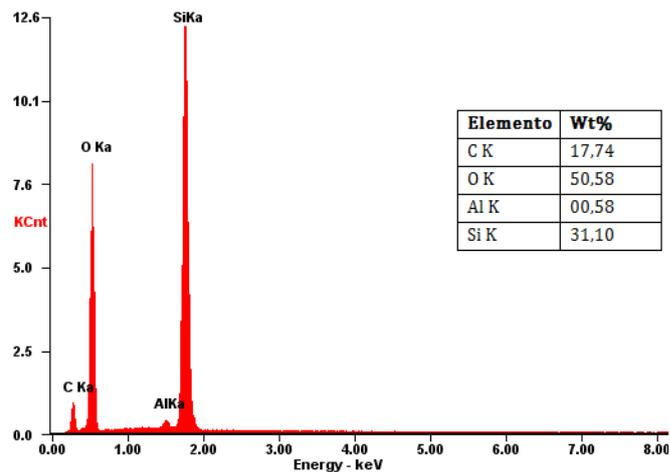
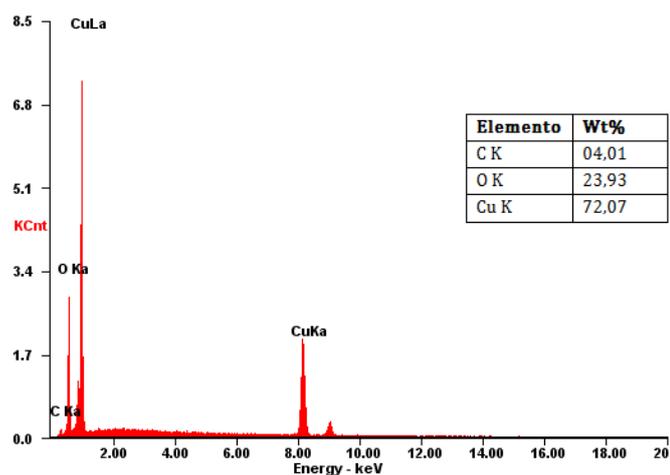


Figura 7. Micrografías obtenidas por SEM del particulado de los filtros de agua del sistema.

A través de EDAX (Figura 8), se determinó la composición puntual de distintas partículas halladas en los diferentes filtros.



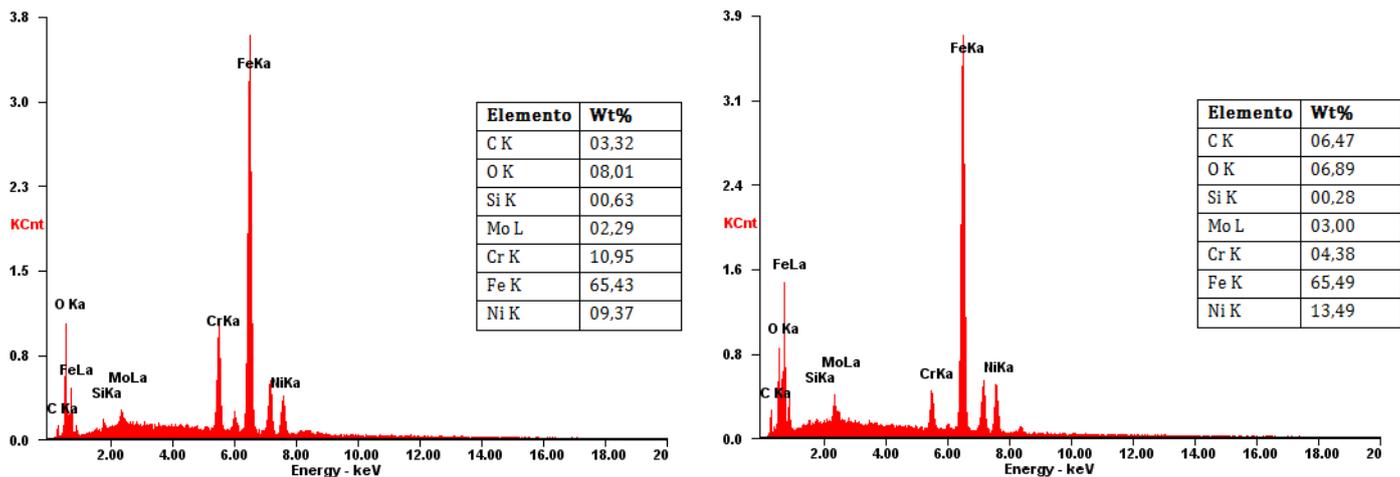


Figura 8. Análisis EDAX de las partículas halladas en distintos filtros conteniendo CRUD.

A partir de los resultados por EDAX, se pudo determinar que las partículas halladas resultaron ser en su mayoría óxidos de Fe/Cr/Mo, propios del sistema. También se observó la presencia de otros óxidos mixtos compuestos por Al, Mg, Ti, Ca. Se encontró una partícula de cobre únicamente en uno de los filtros y se observó además la presencia de Si en varias de las muestras. Es importante destacar que no se observaron similitudes con los sólidos encontrados en los filtros del estator y se concluyó que el sistema en el punto analizado se encontraba limpio respecto al contenido de sólidos totales.

## Conclusiones

Se realizó una caracterización integral del material retenido en el filtro del sistema de refrigeración de la central nuclear. Se determinó que el sólido era una mezcla heterogénea con granos de dos tamaños diferenciados, compuesta mayoritariamente por materia orgánica, seguida de óxido de cobre en menor proporción. Este resultado resulta consistente con los análisis realizados por TRFX, pérdida de peso por ignición (LOI) y por SEM-EDAX, así también con los análisis efectuados en la Central donde no se habían detectado anomalías en los parámetros químicos de control. Es decir, la concentración de Cu y Fe en el circuito de refrigeración del estator, tanto solubles como particuladas, se mantienen en todo momento en especificación indicando la baja corrosión y transporte, así como el correcto control químico del sistema. Además, a partir de los análisis FTIR, aunque se confirmó la presencia esperable de óxido de cobre en la muestra, también se observaron señales correspondientes con el enlace C-H vinílico, consistentes con caucho o productos de degradación del mismo.

Por otro lado, en cuanto al análisis del agua de proceso en los filtros de nylon, no se detectó particulado en cantidades significativas en ninguno de ellos, consistente con las mediciones de cobre en la Central que se encontraron dentro de los parámetros normales. Asimismo, a través de SEM-EDAX se encontró que el particulado estaba formado principalmente por óxidos mixtos de Fe, Cr y Mo propios del sistema y no se observaron similitudes con los sólidos encontrados en los filtros del estator. Se pudo concluir entonces que el sistema en el punto analizado se encontraba limpio respecto al contenido de sólidos totales y parece inferirse que el origen del particulado observado en el filtro es externo al sistema.

En base a los resultados obtenidos y con el fin de determinar el origen del material de los filtros, se realizó un análisis en la manguera y en el particulado hallado en la misma. Se pudo determinar a través de SEM-EDAX y en complemento con FTIR, que el mismo estaba compuesto tanto de partículas inorgánicas, con mayor proporción de Si, Al y Na, como de partículas orgánicas con mayor proporción de C, O y Si. Asimismo, en la manguera se hallaron restos inorgánicos, similares a la composición del suelo o arena, no observados en el filtro. El análisis del material de la manguera también resultó en una elevada proporción de C y O y los espectros de FTIR del polvo del filtro y de la parte orgánica del particulado hallado en la manguera son similares entre sí y a su vez consistentes con lo encontrado en bibliografía sobre la degradación de cauchos de EPDM [3][4][5], material constitutivo de mangueras

industriales. En conclusión, los análisis sugieren que el material hallado en el filtro del sistema de refrigeración del estator podría provenir de la degradación de la manguera utilizada para el secado durante las paradas y se sugirió su cambio.

## Agradecimientos

Se agradece la colaboración para la realización de este trabajo al Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X del Departamento de Química Analítica, a Ana Lucía Marzocca y Patricia Bozzano por las mediciones de SEM-EDAX, a Tamara Altieri y Alexander Kurtz por el análisis por FTIR y a NASA por confiar en nuestro Departamento para la realización de este trabajo.

## Referencias

- [1] E. Shulte, B.G Hopkins (1996). Estimation of organic matter by weight loss-on-ignition, Spec. Publ. 46. SSSA, Madison, WI. P 21-13.
- [2] Mercedes Eyherabide (2014). Comparación de métodos para determinar carbono orgánico en suelo, INTA Balcarce, Fac. Ciencias Agrarias.
- [3] Q. Zhao (2007). Aging of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) in artificial weathering environment, Polymer degradation and stability, 92, 1841-1846.
- [4] T. Nakamura (2011). Degradation of EPDM seal used for water supplying system, Polymer degradation and stability, 96, 1236-1241.
- [5] L. Guo (2011). Thermal oxidative degradation of styrene-butadiene rubber (SBR) studied by 2D correlation analysis and kinetic analysis, Journal of Thermal Analytical Calorimetry, 115:647-657.