

52/10981



PATENTE DE INVENCION

B.2014-3.

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de inhibición de la corrosión del grafito".

==.==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, residente en 29, rue de la Fédération, Paris, 75, (Seine), Francia.

==.==.==.==.==.==.==.==

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de inhibición de la corrosión del grafito colocado en los reactores nucleares refrigerados por circulación de anhídrido carbónico a presión y moderados por grafito.

5.



5. En estos reactores nucleares, se observa una corrosión del grafito por los productos de la radiólisis del anhídrido carbónico, corrosión que se traduce por una pérdida del moderador. Se trata de un fenómeno comprobado desde hace largo tiempo y que ha sido objeto de estudios que han mostrado que la cinética de la reacción parece relacionada con la temperatura del gas carbónico en funcionamiento, con la potencia volúmica (relación de la potencia térmica al volumen del núcleo del reactor), con la presión del anhídrido carbónico y con la intensidad de las radiaciones (unida a la potencia volúmica).

10. La corrosión del grafito en los reactores actualmente en servicio es suficientemente débil como para no plantear problemas graves, siendo las potencias puestas en juego, guardadas todas las proporciones, relativamente poco elevadas. Por el contrario, el aumento de la temperatura de funcionamiento, de la presión y de la potencia prevista para los reactores futuros exige que se tomen medidas para disminuir esta corrosión.

15. Se han previsto diferentes soluciones. Puede protegerse el grafito por medio de un revestimiento (sílice, carbono pirolítico), pero esta solución, muy onerosa, no proporciona resultados plenamente satisfactorios. En efecto, si se comprueba una inhibición de la corrosión por el anhídrido carbónico fuera de los reactores, esta inhibición ya no prosigue durante la marcha de los reactores, como consecuencia sin duda de la creación de fisuras en el re

20.

25.

30.

327659

- 3 -



vestimiento. El revestimiento de los bloques de grafito por una capa metálica es en general prohibitivo por costoso e implica una importante absorción de neutrones.

5. Puede también emplearse un grafito impregnado de compuestos químicos como fosfatos, pero también en este caso los resultados han sido engañosos.

10. La solución que en la actualidad parece ser la mejor consiste en la adición de inhibidores gaseosos que, mezclados de forma continua o discontinua con el anhídrido carbónico, disminuyen la velocidad de ataque del grafito. Entre los inhibidores ya propuestos pueden citarse el óxido de carbono, el hidrógeno y el metano.

15. El óxido de carbono no conduce a una disminución de la corrosión del grafito a menos que se utilicen proporciones elevadas que pueden producir perturbaciones en el funcionamiento de los reactores, en particular por depósitos debidos a la radiólisis del óxido de carbono.

20. El hidrógeno, que produce también una eficaz reducción de rapidez en la corrosión del grafito, posee el grave inconveniente de proporcionar cantidades relativamente importantes de agua que pueden corroer diversas partes de los reactores y en particular los trocadores de estos últimos.

25. El metano, empleado solo, presenta el inconveniente de no actuar más que con cierta demora, probablemente necesaria para la aparición de productos intermedios.
- 30.



El presente invento tiene por objeto un procedimiento de inhibición de la corrosión del grafito que proporciona mejores resultados, especialmente por la atenuación de los inconvenientes precedentes.

5.

Este procedimiento se caracteriza esencialmente por el hecho de que el anhídrido carbónico, utilizado como fluido refrigerante, va acompañado al menos de un compuesto hidrogenado que contiene silicio en su molécula y es gaseoso a la temperatura mínima del refrigerante en el reactor; esta condición es necesaria por diversas razones; basta además observar que si no se cumpliera, el compuesto correría el riesgo de depositarse en las porciones de escasa temperatura del circuito de refrigeración.

10.

15.

Pueden utilizarse especialmente con preferencia para la aplicación del invento numerosos compuestos que pertenecen al grupo de los silanos (hidruros de silicio) y a las combinaciones orgánicas hidrogenadas del silicio; especialmente pueden utilizarse $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, SiH_4 , Si_2H_6 , y más generalmente los compuestos de fórmula $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$.

20.

25.

Las proporciones de inhibidor en el anhídrido carbónico pueden ser variables (aumentando la eficacia de su acción con su proporción), pero evidentemente es interesante utilizar la proporción más débil posible, compatible con el efecto buscado.

30.

La adición de los compuestos reductores orgánicos que contienen oxígeno puede efectuarse de una manera continua o discontinua. Son posibles diver

327659

- 5 -



5. sas formas de aplicación, y en particular en el segundo caso, se introduce el anhídrido carbónico mezclado con cierta cantidad del reductor que contiene oxígeno y se interrumpe la adición del reductor. Se sigue entonces cuidadosamente, por la dosificación del óxido de carbono CO en el CO₂, la corrosión posible del grafito en el reactor. Es necesaria una nueva adición de reductor que contiene oxígeno cada vez que se compruebe un aumento sensible de la corrosión, que corresponde a una pérdida de grafito. Esto puede producirse por ejemplo en el curso de las paradas y nuevas puestas en marcha de los reactores o bien durante los cambios de temperatura, de presión o de las condiciones de irradiación. Puede preverse además un dispositivo automático de introducción y de interrupción del compuesto reductor que contiene oxígeno, cada vez que la proporción en óxido de carbono alcanza un valor determinado.
- 10.
- 15.

20. Se describen a continuación dos ejemplos comparativos de aplicación del procedimiento de inhibición de la corrosión del grafito, objeto del invento, que ponen de manifiesto las ventajas de éste.

EJEMPLO I

25. Se irradiaron dos series de ampollas herméticamente cerradas con cuarzo que contenían, unas muestras de grafito en una atmósfera de anhídrido carbónico a una presión de tres bares, y las otras muestras de grafito de la misma naturaleza y la misma geometría pero colocadas en una atmósfera de anhídrido carbónico adicionada con 0,2 % de Si (OC₂H₅)₄ a una
- 30.



presión de tres bares, a 60°C en condiciones idénticas.

5. La velocidad de corrosión del grafito fue cinco veces más escasa en las ampollas herméticamente cerradas que contenían anhídrido carbónico adicionado con Si $(OC_2H_5)_4$.

EJEMPLO II

10. Se irradiaron dos series de ampollas herméticamente cerradas con cuarzo que contenían unas muestras de grafito en una atmósfera de anhídrido carbónico a una presión de tres bares, otras muestras de grafito de misma naturaleza y de misma geometría pero colocadas en una atmósfera de anhídrido carbónico adicionada con 0,2 % de Si $(OC_2H_5)_4$ a una presión de tres bares, a 350°C en condiciones idénticas.
15. También en este caso la corrosión del grafito fue cinco veces más escasa en las ampollas herméticamente cerradas que contenían el anhídrido carbónico adicionado con Si $(OC_2H_5)_4$.

20.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 9 de junio de 1.965, nº PV.20.087 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo
- 30.



lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE INHIBICION DE LA CORROSION DEL GRAFITO"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- Procedimiento de inhibición de la corrosión del grafito, en los reactores nucleares refrigerados por circulación de anhídrido carbónico a presión y moderados al grafito, caracterizado porque se añade al anhídrido carbónico al menos un compuesto hidrogenado que contiene silicio en su molécula y es gaseoso a la temperatura mínima del gas carbónico en el circuito de refrigeración del reactor.

10.

15.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto está constituido por un cuerpo del grupo formado por los silanos y los compuestos orgánicos del silicio.

20.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque la proporción del compuesto es del orden de 0,2 % en peso.

4ª.- Procedimiento de inhibición de la corrosión del grafito, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

25.

Esta Memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

7 JUN 1966

Madrid,

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO
por el Firmador A. GARCÍA BRAVO