

EVALUACIÓN DE LA EFICACIA DEL AGREGADO DE UN BIOCIDA PARA EL CONTROL DE LA CORROSIÓN MICROBIOLÓGICA EN CAÑERÍAS Y EQUIPOS DEL SISTEMA DE AGUA DE PROCESOS DE LA CENTRAL NUCLEAR EMBALSE (CNE)

Forte Giacobone, A. F.¹, Burkart, A.L.¹, Pizarro R.², Rodríguez S.¹, Belloni, M.³, Croatto, F.³, Ferrari, F.³, Herrera, C.³, Mendizábal, M.³, Montes, J.³, Rodríguez Aliciardi, M.³, Saucedo, R.³, Ovando, L.³

- 1) CNEA, GAEN, GM, DC, Div. Asistencia Técnica en Corrosión
- 2) CNEA, GAATEN, GQNYCS, DR, Div. Radiomicrobiología
- 3) NA-SA, CNE, Gerencia Proyecto Extensión de Vida CNE

Resumen

Con el fin de mejorar la calidad del agua, y mitigar los recurrentes fenómenos de corrosión microbiológica que afectan el Sistema de Agua de Procesos (SAP) de la CNE, se propuso mejorar el tratamiento del agua del lago agregando además del cloro inyectado en la actualidad, un producto biocida comercial a base de bromuro. El objetivo del presente trabajo ha sido evaluar el efecto del agregado de dicho biocida sobre la cinética de formación de biofilms, que es el proceso precursor de la corrosión microbiológica, y sobre la corrosión del acero al carbono de las cañerías, carcasas de intercambiadores de calor y demás dispositivos del sistema. Con esta finalidad se diseñó y construyó un banco de ensayos que reprodujo las condiciones de flujo existentes en algunos sectores del Sistema de Agua de Procesos, el cual fue instalado en el galpón de filtración de la Planta de Agua de CNE. Dicho banco de ensayos consistió en dos celdas de circulación paralelas, celdas I y II, cada una de ellas dividida a su vez en un sector para determinación de crecimiento de biofilm y velocidad de corrosión en cupones de acero al carbono y otro sector para medir cinética de crecimiento de biofilms en cupones de acero inoxidable. Ambas celdas se alimentaron con agua de la planta, es decir agua del lago clorada durante 15 minutos una vez por día. Por la celda II se dosificó, además, el biocida. La velocidad de corrosión en cupones de acero al carbono se evaluó por pérdida de peso y por vía electroquímica (LPR). La cinética de crecimiento de biofilms se midió en cupones de acero al carbono por métodos disruptivos tanto por mediciones del contenido de proteínas y carbohidratos totales como a través de la determinación y cuantificación -mediante el método de dilución por extinción- de los siguientes grupos bacterianos: bacterias aeróbicas totales, bacterias productoras de ácidos, bacterias anaeróbicas totales, bacterias sulfato reductoras y bacterias precipitantes del hierro y manganeso. En cupones de acero inoxidable se evaluó el porcentaje de cobertura mediante microscopía de epifluorescencia. Los resultados de velocidad de corrosión obtenidos, tanto mediante pérdida de peso como por LPR, no muestran diferencias significativas entre la celda con agregado de biocida y aquella sin biocida. En cuanto a la cinética de crecimiento de biofilm sobre acero al carbono, tampoco se observaron diferencias significativas entre las celdas. El análisis del porcentaje de cobertura sobre acero inoxidable coincide con los resultados obtenidos en cupones de acero al carbono. Se concluyó que, en las condiciones actuales de operación de la planta de cloración del agua del lago, es poco probable que el agregado de un biocida complementario que actúa por interacción con el cloro, pueda producir un efecto benéfico de reducción y control del material biológico del agua del Sistema de Agua de Procesos de CNE. Se sugirió evaluar la posibilidad de revisar el esquema de cloración actual y mejorar su eficiencia antes de implementar el agregado de un biocida complementario.

EVALUACION OF BIOCIDES EFFICACY ON MICROBIOLOGICAL INDUCED CORROSION OF PIPES AND EQUIPMENT FROM THE "PROCESS WATER SYSTEM" OF EMBALSE NUCLEAR POWER PLANT (CNE)

In order to improve water quality, and mitigate recurrent biocorrosion phenomena affecting the components of the Process Water System of the CNE, a combined water treatment adding a commercial biocide product, based on bromide, to the currently injected chlorine was proposed. The aim of this study was to evaluate the effect of the added biocide on the kinetics of biofilm formation and growth, which is the precursor process to microbiological corrosion, and on the corrosion rates of carbon steel of pipes, heat exchanger shells and other system devices. For this purpose, a test bench was designed and built, reproducing the flow conditions at certain parts of the system. This facility was installed in the filtration shed of the Water Plant of the CNE. The test bench consisted of two parallel chambers, I and II, each in turn divided into a section for determining biofilm growth and corrosion rates of carbon steel coupons and another one to measure the kinetics of biofilm growth on stainless steel coupons. Both chambers received lake water chlorinated for 15 minutes each day. The chamber II received also the biocide. The corrosion rate in carbon steel coupons was evaluated by weight loss and Linear Polarization Resistance (LPR) measurements. The kinetics of biofilm growth on carbon steel coupons was measured using disruptive methods followed by quantification of the protein and carbohydrate content as an estimation of total biomass. The following bacterial groups were quantified through the dilution-extinction method: total aerobic bacteria, acid-producing bacteria, total anaerobic bacteria, sulfate reducing bacteria and bacteria precipitating iron and manganese. On the stainless steel coupons, the percent of coverage was evaluated by epifluorescence microscopy. The corrosion rate results obtained both by weight loss as by LPR, showed no significant differences between both chambers, with and without biocide. Regarding the kinetics of biofilm growth on carbon steel coupons, no significant differences between chambers were found. The analysis of the percentage of coverage on stainless steel coupons matches the results for carbon steel coupons. It was concluded that, under the current operating conditions, it is unlikely that the addition of a complementary biocide that acts by interaction with chlorine, could produce a beneficial effect of reduction and control of the biological material present in the water of the Process Water System of the CNE. It has been suggested to evaluate the possibility of revising the current chlorination scheme and improving its efficiency before implementing any complementary biocide addition scheme.

Introducción

La corrosión inducida microbiológicamente (MIC) detectada ya hace varios años en cañerías e intercambiadores de calor de la Central Nuclear Embalse, genera deterioro de los materiales, acumulación de depósitos y bioensuciamiento (biofouling), en equipos y cañerías. Estos problemas requieren de un estudio de tipo interdisciplinario para mitigar y prevenir daños, evitando de esta manera paradas de planta como consecuencia de este fenómeno. En sucesivas inspecciones, durante las paradas programadas de la CNE, se ha detectado biofouling y corrosión en las tuberías, en las cajas de agua de los intercambiadores de calor y en otros accesorios y componentes de acero al carbono que operan con agua de los sistemas denominados de agua de circulación y de agua de proceso. En el caso de los intercambiadores de calor del moderador, que refrigeran el agua pesada con agua del embalse, es evidente que debe evitarse cualquier problema de corrosión que pueda liberar agua pesada al lago.

Entre las metodologías implementadas en instalaciones industriales para minimizar la actividad biológica e incrementar el control de la corrosión inducida por microorganismos, se encuentra la aplicación de biocidas. La efectividad de estos compuestos debe ser ensayada en condiciones similares a las de operación, y considerando la misma comunidad de microorganismos presente en la instalación a evaluar. La efectividad del biocida debe ser evaluada respecto de su capacidad de evitar el crecimiento de biofilms sobre las superficies metálicas teniendo en cuenta que es la comunidad de microorganismos sésil (adherida a superficies formando un biofilm) la que produce MIC y no la planctónica (o de vida libre). Ese criterio rige justamente la norma europea UNI-CEN ISO/TS 15883-5:2008 que trata de biofilms en equipos medicinales pero sirve de guía para toda la industria.

Considerando lo anteriormente expuesto, el objetivo de este trabajo ha sido evaluar el efecto del biocida a base de bromuro agregado al agua clorada del Sistema de Agua de Procesos de la CNE sobre la cinética de formación de biofilms, en relación a la misma agua sin el agregado del producto.

Experimental

Instalación y características del banco de prueba.

Se diseñó y construyó un banco de ensayos consistente en:

- Dos celdas de flujo paralelas conectadas a la línea de agua del SAP
- Un tanque de solución de biocida
- Una bomba dosificadora de biocida
- Un potencióstato para medición de corrosión por vía electroquímica
- Portaprobetas

Las celdas fueron recubiertas de un revestimiento negro con el fin de evitar la proliferación de algas. También se oscureció el tanque con solución biocida para garantizar la estabilidad química del producto a lo largo del ensayo. En el frente de las celdas se montó un selector para pasar la medición de velocidad de corrosión de una celda a otra sin tocar los contactos eléctricos. El banco de ensayos se muestra en la Figura 1. Cada una de las celdas fue subdividida en tres secciones, tal como se observa en la Figura 2. La primera sección consistió en una celda electroquímica de tres electrodos: un electrodo de trabajo de acero al carbono, un electrodo de referencia de calomel saturado y el contraelectrodo de grafito. En el segundo sector se colocaron cupones de acero al carbono para determinación de crecimiento de biofilm mediante métodos disruptivos y velocidad de corrosión por pérdida de peso y en el tercer sector se colocaron cupones de acero inoxidable para medir cinética de crecimiento de biofilms mediante evaluación de porcentaje de cobertura empleando microscopía de epifluorescencia.

Con el fin de realizar los ensayos con agua provista directamente por la Planta de Agua de la CNE el banco de ensayos fue instalado en el galpón de filtración de dicha planta.

Características del ensayo

El ensayo consistió en la exposición al agua de proceso de los cupones descritos en el punto anterior. Estos fueron colocados en las dos celdas paralelas con flujo constante de agua. A la entrada de una de las celdas se inyectó el biocida mediante una bomba dosificadora. Se realizó una bifurcación en la cañería de alimentación de modo que por una

celda el agua ingresaba con la misma composición que el agua del SAP mientras que a la otra ingresaba agua del SAP con biocida agregado. La dosificación de biocida se realizó siguiendo las indicaciones del proveedor, con el mismo régimen que la cloración del agua, dado que es necesaria la reacción con cloro para la “activación” del producto.

Las condiciones del ensayo se fijaron controlando el flujo de agua y la interacción del cloro con el biocida agregado. Debido a la disponibilidad existente, el caudal utilizado fue menor que el existente en los principales componentes del SAP por lo que el tiempo de residencia del agua con biocida fue mayor que los equipos de la planta.

Se detallan a continuación aspectos del ensayo en línea.

Caudal de agua en el banco de ensayos

El caudal máximo disponible en la válvula 71610-V-51 de la planta de agua era de unos 32,5 litros/minuto. De ese valor surge que se podía alimentar cada celda con 16,7 l/minuto. Debido a las restricciones al flujo por las mangueras y el sistema de inyección de biocida, el caudal máximo que se pudo implementar en forma confiable fue de 10,7 l/minuto en cada celda. Esto significó un tiempo de residencia del biocida en las celdas de 168,2 segundos. Dicho valor es marcadamente mayor que, por ejemplo, en la carcasa del intercambiador del moderador (equipos 3211 HX 1 y 2) donde el tiempo de residencia es de unos 21 segundos.

Cloración y dosificación de biocida

Con el sistema de cloración de la Planta de Agua en operación normal, el manual de diseño químico de la planta especifica que el agua de procesos debe ser clorada con 1,5 ppm de cloro residual. Los análisis realizados antes de la puesta en marcha de los ensayos, mostraron que esa especificación no se cumple en la actualidad. Tanto los antecedentes de análisis realizados durante 2011 como una serie de análisis del contenido de cloro del agua tomada en varios puntos del circuito que se realizó antes del ensayo, mostraron que los niveles reales alcanzados eran del orden de 0,6-0,7 ppm de cloro. Sin embargo unos días antes de la puesta en marcha del ensayo se ajustó la cloración a 0,9 ppm de cloro residual. Con ese valor se calculó la cantidad de biocida a agregar.

Con el fin de coordinar las mediciones de corrosión por LPR y la dosificación de biocida con el período de cloración, se acordó realizar la cloración todos los días hábiles a las 08:30 horas. Los fines de semana la dosificación del biocida se hizo coincidiendo con la hora de cloración prevista, para lo cual se usó un temporizador.

Sobre la base de este esquema de cloración, se diseñó otro esquema para la dosificación de biocida que tuviese en cuenta los siguientes aspectos:

1. La cantidad de biocida debe ser tal que se establezca en el agua una relación cloro: biocida de 2:1
2. El biocida debe reaccionar con el cloro para ser efectivo. Esa reacción es casi instantánea. Por eso se decidió inyectar el biocida en la manguera de alimentación de agua a la celda 2 a 50 cm del ingreso a la celda.
3. La cloración lleva 15 minutos por lo que la dosis de biocida debe aplicarse homogéneamente durante ese lapso de tiempo.
4. El agua clorada demora 15 minutos desde que comienza la cloración hasta llegar al banco de ensayos. Por eso se requirió un cronograma riguroso de dosificación de

biocida para que coincidiesen, efectivamente, agua clorada con biocida antes de ingresar a las celdas y entrar en contacto con los cupones.

5. El biocida se disuelve previamente en agua de modo que el volumen a inyectar es de 3 litros .

En la Tabla 1 se resumen los aspectos generales del ensayo.

Los cupones de biofilm y pérdida de peso y los de microscopia fueron retirados cada 14 días por personal de CNEA y se llevaron al Centro Atómico Constituyentes en San Martín, provincia de Buenos Aires para su procesamiento. Como consecuencia del análisis de los primeros cupones, a los 14 días de exposición se decidió incrementar la dosis de biocida para llevar la proporción cloro:bromo a 1:1.

Estimación de la velocidad de corrosión.

En ambas celdas se realizaron mediciones de velocidad de corrosión por resistencia a la polarización (LPR). Este método electroquímico da información de velocidad instantánea de corrosión por lo que midiendo con una frecuencia adecuada se pueden detectar cambios en las tendencias y los efectos producidos por cambios en el medio corrosivo.

Simultáneamente, valores promedio de la velocidad de corrosión fueron determinados mediante medidas de pérdida de peso. El resultado obtenido es un valor de velocidad de corrosión del acero expresado como velocidad de penetración en mm/año y el procedimiento seguido corresponde a la norma ASTM G31-04. La limpieza química de los cupones se realizó según la norma ASTM G1-03 utilizando como decapante el producto sugerido en el punto C.3.1.

El cálculo de la velocidad de corrosión se realizó según la siguiente fórmula:

$$V^{Fe}_c = (m.11145,04)/(S.t)$$

en la cual:

V^{Fe}_c = Velocidad Corrosión del acero (mm/año)

m = Pérdida de Peso del acero (g)

S = Area expuesta (cm²)

t= Tiempo de inmersión (h)

Evaluación de la cinética de formación de biofilm

Con el fin de evaluar y cuantificar el desarrollo del biofilm sobre las superficies metálicas (en las condiciones analizadas), se raspó el biofilm, se lo resuspendió en un buffer específico y se midieron los siguientes parámetros:

- ✓ Proteínas totales mediante el método de Bradford (Bradford et al, 1976)
- ✓ Carbohidratos totales mediante el método de Dubois (Dubois et al, 1956)
- ✓ Medición de los siguientes grupos bacterianos mediante el método de dilución por extinción, utilizando kits comerciales de cuantificación³: bacterias aeróbicas totales (BAT), bacterias productoras de ácidos (BPA), bacterias anaeróbicas totales (BAiT) y bacterias sulfato reductoras (BSR)

Por otra parte se realizaron estimaciones del porcentaje de cobertura en probetas de acero inoxidable mediante tinción con naranja de acridina seguido de microscopía de epifluorescencia.

Resultados

Mediciones de la velocidad de corrosión

Al evaluar la velocidad de corrosión mediante pérdida de peso no se detectaron diferencias en el comportamiento del material en las distintas condiciones ensayadas: ausencia de biocida, relación Cl:Br 2:1, relación Cl:Br 1:1. Esto se muestra en la Tabla 2. Estos resultados coinciden con los obtenidos mediante LPR, tal como puede apreciarse en las Figuras 3A y 3B. Con una línea roja se muestra la tendencia en ambas celdas. En la celda sin biocida se observó cierta oscilación en los valores de velocidad medidos y en la celda con biocida, además, durante un largo período de tiempo las mediciones fueron menores que el promedio. Este aspecto se adjudica a la baja conductividad del agua y a posibles variaciones en la distancia entre electrodos, particularmente entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La línea verde vertical indica el momento de cambio de dosificación de biocida.

Las curvas muestran que, en términos generales, el agregado de biocida no alteró la velocidad de corrosión del acero al carbono en ninguna de las dos concentraciones utilizadas.

Cinética de formación de biofilms

Como se observa en las Figuras 4 y 5, no se encontraron diferencias significativas entre las celdas con biocida y sin biocida en las condiciones estudiadas en relación a los grupos bacterianos analizados. Se observa un aumento en la biomasa como consecuencia del cambio en las condiciones ambientales en la segunda parte del ensayo con relación a la primera. Los resultados obtenidos por los otros métodos, medición de proteínas, medición de carbohidratos y evaluación de porcentaje de cobertura, tampoco mostraron diferencias significativas entre presencia y ausencia de biocida.

Conclusiones

En este primer ensayo para la determinación de la eficiencia del biocida en el Sistema de Agua de Proceso de la CNE, el esquema de dosificación implementado no produjo cambio alguno en la capacidad generadora de biofilms del agua de alimentación del SAP. Esto surge del análisis de los distintos parámetros elegidos para medir la eficiencia del sistema. Los ensayos paralelos de corrosión y de crecimiento de biofilm, que compararon el sistema de agua clorada con el de agua clorada con agregado de biocida a base de bromuro, mostraron resultados totalmente similares en ambos sistemas. Esto se verificó en las dos relaciones cloro-biocida ensayadas.

De estos resultados surge como conclusión, que, en las condiciones actuales de operación de la planta de cloración de agua del lago, es poco probable que el agregado de un biocida complementario que actúa por interacción con el cloro, pueda producir un efecto benéfico de reducción y control del material biológico del agua que va al sistema de agua de proceso de la CNE.

Agradecimientos

Agradecemos especialmente al Tco. Christian Franco y al personal de operación de la planta de aguas de la CNE por su colaboración.

Referencias

Bradford M.M., Anal. Biochem., 72, 248-254 (1976).

Dubois M, Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A, Smith F., Anal. Chem. 28 (3), 350-356 (1956)

Figuras y Tablas

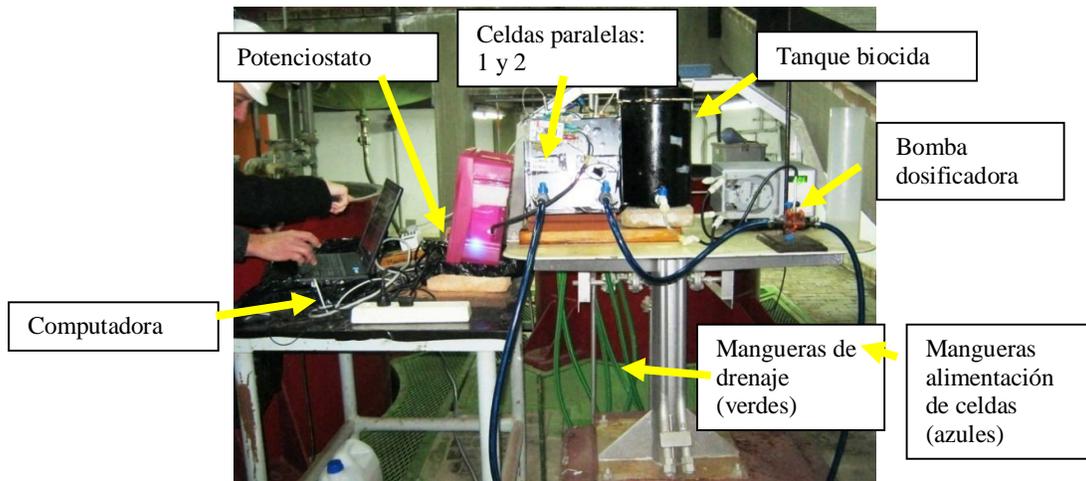


Figura 1. Banco de Ensayos.

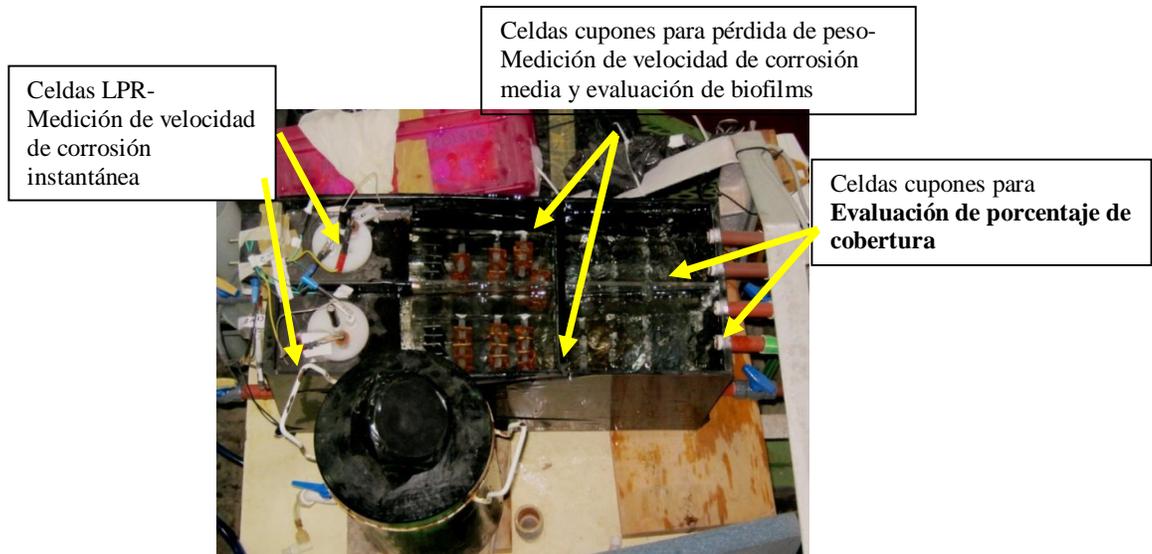


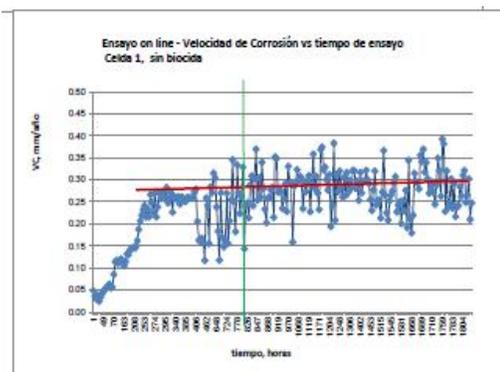
Figura 2. Banco de ensayos. Vista desde arriba.

CONDICIONES DE ENSAYO		CELDA 1	CELDA 2
T (°C)		ambiente	Ambiente
Medio		agua clorada	agua clorada + biocida
Caudal (l / min)		10,7	10,7
Cupones PP y BF	Material	Acero al carbono	Acero al carbono
	Medidas (mm)	77x25x2	77x25x2
Cupones microscopia	Material	Acero AISI 304	Acero AISI 304
	Medidas (mm)	15x25x1	15x25x1
Dosificación Spectrus OX1201		--	Br:Cl 1:2*
Volumen sol. biocida		--	3 litros *
Duración (días)		85*	
Fecha de inicio		2/8/11	
Fecha de finalización		27/10/11	

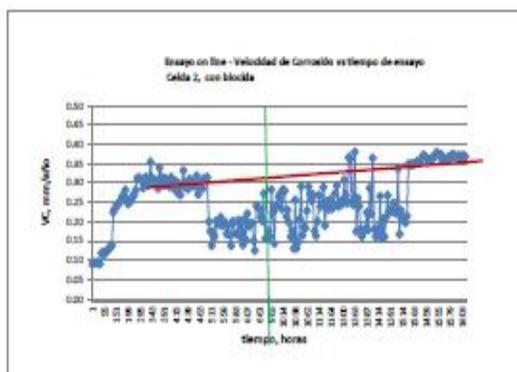
Tabla 1. Aspectos generales del ensayo. * Este esquema fue modificado sobre la marcha al no detectarse efecto alguno en la celda con biocida. Se incrementó la dosis de biocida a una relación Br:Cl 1:1

Etapas	Dosis biocida	Tiempo exposición (días)	Velocidad de Corrosión (mm/año)	
			Celda 1	Celda 2
			Sin biocida	Con biocida
1	Br:Cl 1:2	14	0,33 / 0,28	0,33 / 0,34
		28	0,29 / 0,26	0,30 / 0,30
2	Br:Cl 1:1	15	0,39 / 0,40	0,31 / 0,32
		30	0,32 / 0,32	0,30 / 0,30

Tabla 2. Resultados de velocidad de corrosión de acero al carbono, determinado mediante el método de pérdida de peso.



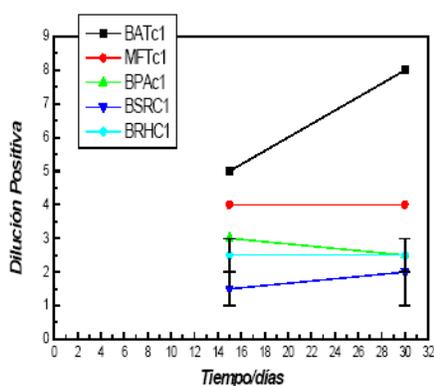
a, celda sin biocida



b, Celda con biocida

Figura 3. Medición de la velocidad de corrosión mediante LPR. (a) (b) Celda con biocida.

a, celda 1 sin biocida



b, celda 2 con biocida

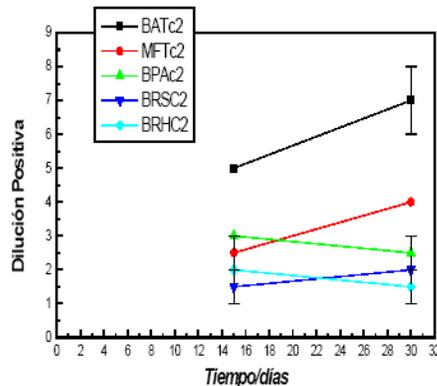
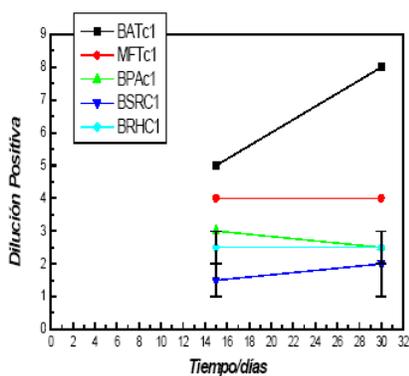
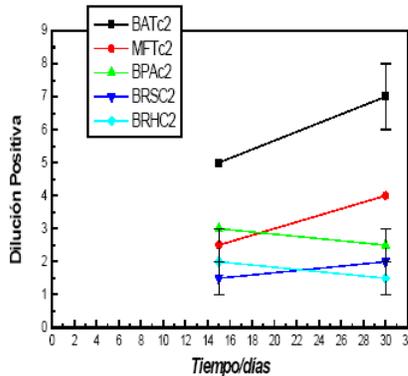


Figura 4: Evaluación de grupos bacterianos**. Invierno. Relación Cl: Br 2:1

a, celda 1 sin biocida



b, celda 2 con biocida



Figura

5: Evaluación de grupos bacterianos**. Primavera. Relación Cl: Br 1:1.

** : en negro: bacterias aeróbicas totales; en rojo: bacterias anaeróbicas totales; en verde: bacterias productoras de ácidos; en azul: bacterias sulfato reductoras; en celeste: bacterias precipitantes del hierro