



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 900**

51 Int. Cl.:
G21C 17/022 (2006.01)
G21C 19/307 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06253947 .3**
96 Fecha de presentación : **27.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1750285**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.02.2007**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un producto híbrido metal noble/óxido de cinc para la reducción de dosis y atenuación simultánea del agrietamiento por corrosión bajo tensión (ACT) de plantas de energía nuclear.**

30 Prioridad: **03.08.2005 US 195592**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.05.2011

73 Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
1 River Road
Schenectady, New York 12345, US

72 Inventor/es: **Hettiarachchi, Samson;**
Gonzaga, Angelito Foz y
Díaz, Thomas Pompillio

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 357 900 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere a partículas de material compuesto de un compuesto que contiene cinc y un metal noble para uso en reactores de energía nuclear. Más específicamente, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de partículas de material compuesto de óxido de cinc recubiertas con un metal noble.

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las Patentes de EE.UU. 5.448.605, 5.600.691 y 5.600.692 describen el dopado de superficies metálicas con metales nobles para impartir propiedades catalíticas sobre las superficies. Los procedimientos descritos en estas patentes se desvían significativamente de los procedimientos convencionales tales como recubrimiento electrolítico y recubrimiento sin corriente que son comúnmente usadas para impartir dichas propiedades catalíticas sobre superficies metálicas. Como un ejemplo de ello, el recubrimiento electrolítico requiere el uso de un voltaje aplicado externamente, en tanto que el recubrimiento sin corriente requiere el uso de agentes reductores químicos fuertes para depositar metales nobles sobre las superficies. Además, el recubrimiento electrolítico y el recubrimiento sin corriente requieren alta concentración del metal a depositar, bajo o alto pH y adición de otras especies químicas no deseables tales como cloruros y sulfatos. Tal como se ha descrito en las patentes anteriormente listadas, la deposición de metales nobles puede llevarse a cabo inyectando productos químicos que contienen metales nobles dentro del agua del reactor. Los estudios previos han mostrado que la incorporación de metales nobles o metales del grupo del platino tales como paladio, platino, iridio, rodio, etc., puede llevarse a cabo mediante este tratamiento relativamente simple y que los mismos imparten propiedades catalíticas sobre estas superficies tal como se muestra por los bajos ECPs y las muy bajas tasas de crecimiento de roturas en la presencia de un exceso estequiométrico de hidrógeno y en agua a alta temperatura. La presencia de metal noble sobre estas superficies dopadas con metal noble ha sido demostrada mediante análisis de las superficies usando Espectroscopia Auger, Espectroscopia de Absorción Atómica y ESCA. La tecnología de adición de metales nobles se ha aplicado a 28 BWRs comerciales repartidas por el mundo y el ECP de las superficies tratadas permaneció bajo en la presencia de bajos niveles de inyección de hidrógeno dentro del agua de alimentación después de múltiples años de operación de la planta, sin mostrar ningún signo de deterioro de la actividad catalítica. De acuerdo con ello, resulta evidente que el metal noble, una vez depositado por esta técnica, está muy tenazmente unido a las superficies internas del BWR.

Las Patentes de EE.UU. 4.756.874, 4.950.449, 4.759.900 y 5.896.433 describen la adición de o bien óxido de cinc (ZnO), de ZnO empobrecido (DZO), o bien de iones Zn al agua de reactores nucleares para suprimir la acumulación del núclido radio fuera de las superficies internas del núcleo del reactor. La eficacia de los iones Zn o del ZnO en la supresión de la acumulación radioactiva fuera de las superficies del núcleo y la reducción de las tasas de dosis de pozo seco, así como la disminución de la exposición del personal han sido bien demostradas en los reactores nucleares en operación. La adición de DZO ha sido puesta en práctica en 43 BWRs repartidas por del mundo como un medio de controlar las tasas de dosis de parada que surgen en gran parte debido a de la acumulación del isótopo no deseable Cobalto-60 (Co^{60}) en las conducciones de recirculación. La adición de cinc da como resultado una película de óxido de tipo espinela que contiene cinc sobre las superficies internas del BWR, en las cuales los átomos de cinc ocupan preferencialmente los sitios que de otra forma serían ocupados por Co^{60} .

Hasta la fecha, la adición de metales nobles y de ZnO empobrecido (DZO) a los reactores se ha llevado a cabo como dos operaciones distintas, en dos lugares diferentes del reactor, por dos vías diferentes. Como un ejemplo de ello, se ha agregado un metal noble al agua del reactor en forma de una solución, en tanto que el DZO se ha agregado al agua de alimentación como iones Zn en la forma de una suspensión o bien dejando fluir el agua de alimentación a través de un lecho de granulos de DZO sólidos. Además, la adición de de las dos especies se produce a dos temperaturas diferentes, en un caso la adición de DZO al agua de alimentación (176,7°C a 232,2°C) y en el otro caso la adición del metal noble al agua del reactor a una temperatura mucho más baja (115,6°C a 148,9°C). Más aún, la adición de metal noble es activa (requiere bombas para inyección) e intermitente, en tanto que la adición de DZO es pasiva y continua durante la operación de la planta.

La experiencia acumulada sobre la adición de metal noble en centrales nucleares es de aproximadamente 120 años de operación de reactores y la experiencia con DZO es superior a 300 años de operación de reactores, lo que demuestra que las dos tecnologías están ampliamente aceptadas por la industria nuclear. Sin embargo, actualmente no existe una única vía de adición tanto de metal noble como de DZO de manera simultánea en una planta en operación. La presente invención pretende enfrentarse a dicha necesidad.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un único producto de material compuesto de un compuesto que contiene cinc/metal noble que permitirá a las plantas poner en práctica ambas tecnologías al mismo tiempo usando una vía pasiva (sin bombas), en la que la intervención del operador es mínima. La invención implica la identificación de las condiciones químicas óptimas para la incorporación máxima u óptima de metales nobles dentro del compuesto que contiene cinc, de manera tal que las partículas que contienen cinc de tamaño de micrómetros o sub-micrómetros estén recubiertas individualmente con un metal(es) noble que tienen una distribución de tamaño de nanómetros, tal como platino. La distribución de tamaño de nanómetros del platino se logra dado que el platino se deposita sobre las partículas de óxido de cinc a partir de una solución iónica de un compuesto de platino.

Tal como se define en la reivindicación 1, se proporciona un procedimiento para la preparación de una partícula de material compuesto.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

5 La invención se describirá a continuación con mayor detalle, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos, en los cuales:

la Figura 1 es un esquema del aparato para la introducción de partículas de material compuesto de metal noble/cinc dentro del agua del reactor para ser introducidas dentro de un reactor en el que puede cargarse metal noble sobre óxido de cinc en cualquier proporción deseada, mediante el ajuste de la concentración de la solución de metal noble durante el procedimiento de equilibrado de la solución de metal noble/ZnO;

10 la Figura 2 muestra ejemplos de representaciones procedentes de la bibliografía del potencial zeta y la fracción de un óxido adherido sobre una superficie, como una función del pH, debido al procedimiento de reacción óxido/superficie;

15 la Figura 3 muestra los datos de variación del pH experimental real frente al tiempo, cuando se agrega DZO a agua que tiene un pH inicial tal como se indica en el tiempo cero antes de la adición de DZO (el pH de la carga cero es 9,0);

la Figura 4 son los datos de variación del pH experimental real frente al tiempo, cuando se agrega DZO a 50 ppb de Pt en forma de solución de $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ que tiene un pH inicial tal como se indica en el tiempo cero antes de la adición de DZO (el pH de la carga cero es 8,63);

20 la Figura 5 muestra esquemáticamente cómo varía la carga superficial sobre DZO conforme cambia el pH, con y sin la incorporación del anión $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^-$, dando como resultado la inversión de carga de DZO;

la Figura 6 muestra esquemáticamente cómo se produce la inversión de carga de DZO debido a la incorporación de Pt sobre la superficie de DZO en forma de anión $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^-$;

la Figura 7 es un esquema que muestra las etapas implicadas en el procedimiento de fabricación de las partículas del material compuesto de la invención;

25 la Figura 8 muestra una sección transversal de una partícula del material compuesto de la invención;

la Figura 9 muestra esquemáticamente una modificación del aparato de la Figura 1.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

30 La presente invención se basa en el descubrimiento de que es posible, mediante una partícula de material compuesto que contiene un compuesto que contiene cinc, típicamente óxido de cinc u óxido de cinc empobrecido, y un metal noble, introducir tanto cinc como metal noble dentro de un reactor mientras el reactor está en operación, obviando, de esta forma, la necesidad de parar el reactor para facilitar la adición de ambas especies. La invención proporciona un procedimiento de química en solución que permite que ocurra una reacción de la superficie seleccionada entre las partículas y las partículas o especies iónicas de metal noble con el fin de lograr una carga deseada de metal noble sobre la superficie de las partículas.

35 Con referencia a la Figura 1, se muestra, esquemáticamente, un aparato 2 para la introducción de partículas de material compuesto dentro del agua del reactor, el cual, a continuación, alimenta a un reactor 4. La solución que contiene el cinc y el metal noble es automáticamente retroalimentada dentro del agua de alimentación a través de las conducciones 6,8 usando la presión diferencial de la válvula de control de flujo (FCV) 10 y la bomba de agua alimentación final 12. El equipamiento no requiere energía, ni bombas ni otros dispositivos mecánicos para inyectar simultáneamente metales nobles y cinc dentro del reactor. Se requiere una intervención mínima del operario para manipular la válvula, para cambiar la concentración de cinc o de metal noble que entra en la vasija del reactor, cuando es necesario. Esta vía requerirá la fabricación a medida del híbrido de DZO/metal noble dependiendo de la demanda de cinc del reactor y su eficacia de deposición de metal noble.

45 La Figura 2 muestra un ejemplo procedente de la bibliografía del efecto de la carga de la superficie (potencial zeta y fracción de partículas adheridas sobre una superficie) como una función del pH. Se observará que se produce un máximo de reacción a un pH de entre aproximadamente 5 y 6. A partir de esto y de las Figuras 3 a 6, se apreciará que es posible, en la presente invención, seleccionar un pH dependiendo de la proporción deseada de carga de metal noble sobre la partícula de DZO. El fin de esta Figura y de la Figura 5 es ilustrar que puede optimizarse la reacción entre DZO y Pt mediante una juiciosa selección del pH durante el procedimiento de equilibrado.

50 La Figura 3 muestra datos de pH experimentales reales antes y después de la adición de óxido de cinc empobrecido (DZO) a agua. En estos experimentos, el pH del agua se ajustó al valor deseado mediante la adición de unos pocos microlitros de NaOH 0,1 M o de HNO₃ 0,1 M a 35 ml de agua desionizada (DI) borboteada con gas argón, para mantener la solución libre de dióxido de carbono. Los pHs iniciales de las soluciones se indican mediante valores

de pH a tiempo cero antes de la adición de DZO. La variación de pH se monitorizó después de la adición de 0,5 g polvo de DZO mientras la solución se estaba agitando con un agitador magnético y se borboteaba con gas argón. Si los pHs iniciales son inferiores al pH de carga cero (pcz) del DZO, se produce un incremento del pH con el tiempo debido a la adsorción de protones sobre la superficie del DZO. De manera similar, a pHs iniciales superiores, se produce una disminución del pH debido a la adsorción de iones hidroxilo sobre la superficie de DZO. El pH al cual no se produce cambio en el pH es el pcz de DZO. La Figura 3 muestra que el pzc de DZO es 9,00.

La Figura 4 es similar a la Figura 3, excepto que la solución de partida contiene 50 ppb de Pt en forma de $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$. La fuerte reacción entre DZO cargado positivamente y los aniones $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^-$ se produce a bajos pHs y el pcz, en este caso, se ha desplazado a valores más bajos, es decir, 8,63, tal como se muestra en la Figura. La fuerte reacción entre DZO y el anión $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^-$ a bajo pH se confirmó adicionalmente analizando la solución filtrada (a través de un filtro de 0,2 micrómetros) para determinar el contenido en Pt remanente en solución. La solución de pH 5,13 filtrada mostró una concentración de Pt remanente de 0,047 ppb, lo que indica que la mayor parte del Pt había reaccionado con el DZO. La solución de pH 12,03 mostró una concentración remanente de Pt de 19,8 ppb, y el cambio de pH descendió muy poco hasta 11,97 a lo largo de un periodo de 6 minutos. Los datos confirmaron que la reacción óptima de Pt sobre DZO se produce a nivel microscópico a bajos pHs, y más específicamente, próximos a pH 5.

La Figura 5 muestra esquemáticamente cómo se produce la carga de la superficie sobre DZO conforme cambia el pH con y sin el anión $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^-$. El desplazamiento del pcz de DZO a valores más bajos se produce debido a la fuerte reacción entre partículas de DZO cargadas positivamente y el anión $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^-$.

Esta reacción causa la inversión de carga de DZO tal como se representa esquemáticamente en la Figura 6. Puesto que el anión $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^-$ en solución reacciona fuertemente con cada partícula a un nivel microscópico, se obtiene una homogeneidad óptima entre DZO y Pt, lo cual es con mucho superior a la mezcla de polvo de DZO con compuestos de Pt, óxidos o partículas de Pt sólidas finamente divididas bajo condiciones de mezclado en seco. Además, la elección del pH correcto tal como se ha descrito en la presente patente, es crucial para la reacción máxima entre DZO y Pt, así como para la obtención de la carga máxima de Pt sobre polvo de DZO.

En una realización típica, se usó polvo de DZO comercialmente disponible con un tamaño de partícula de micrómetros o sub-micrómetros de 0,1 a 50 micrómetros, y más específicamente 1 a 10 micrómetros, conjuntamente con productos químicos de metal noble disponibles, tales como $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, $\text{Na}_2\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ o compuestos similares de otros metales nobles. Los ejemplos de otros compuestos de la forma M_xA_y , en la que M es un metal aceptable en un medio ambiente del agua de un reactor tal como sodio, potasio, hierro, níquel, titanio, circonio, cinc, tungsteno, niobio, tántalo, itrio, platino, paladio, osmio, indio, rutenio, rodio, vanadio, cromo, manganeso y el anión es un hidróxido, nitrato, nitrito o cualquier otro anión simple o complejo aceptable en un medio ambiente del agua de un reactor nuclear. Como alternativa, el metal (seleccionado entre cualquiera de los metales listados anteriormente) puede estar en forma aniónica y el catión podría ser cualquiera de los iones aceptables en un medio ambiente del agua del reactor nuclear. Un ejemplo de un compuesto de este tipo es $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$.

La invención se basa en el descubrimiento de que es posible fabricar un producto híbrido de metal noble/cinc mediante el uso de condiciones químicas específicas para la formación de partículas recubiertas con metal noble a las proporciones deseadas, de manera tal que las cantidades óptimas de metal noble e iones/partículas de cinc son inyectadas dentro del agua de alimentación. Se ha encontrado, de acuerdo con la invención, que el simple mezclado de solución de metal noble o de partículas de metal noble con partículas que contienen cinc no es adecuado, puesto que no existirá control de la cantidad de cinc o del metal noble que entra en el agua de alimentación debido a la heterogeneidad de la mezcla. Como un ejemplo, si la concentración de cinc en el agua de alimentación es de 0,4 ppb, la concentración de metal noble podría ser de 0,1 ppb o 5 ppb, dependiendo de la heterogeneidad de los compuestos mezclados. Puesto que la mezcla entre dos productos químicos es macroscópicamente heterogénea, no sería posible el control individual de la concentración de las dos especies.

Las partículas de material compuesto de la invención pueden prepararse usando una cantidad conocida del polvo de óxido de cinc o polvo de óxido de cinc empobrecido que tiene un área superficial de 1 a 100 m^2/g o más específicamente aproximadamente 10 m^2/g , y equilibrándole con soluciones de anión que contiene Pt a pH ajustado, tales como $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, bajo buenas condiciones de o bien agitación o bien de tratamiento por ultrasonidos. El pH se ajusta con el fin de mantener la fuerte reacción deseada entre las partículas de DZO cargadas positivamente y los aniones que contiene Pt negativamente cargados, tal como $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$. De acuerdo con la invención, tal como se representa en la Figura 4 y 5, para la reacción máxima, el pH se mantiene dentro del intervalo de 5 a 6.

Puesto que la temperatura del agua de alimentación está relativamente fijada en una central dada (típicamente 176,7 a 232,2°C), la solubilidad del óxido de cinc y, en consecuencia, la cantidad de iones cinc que entran en el agua de alimentación es también fija, dependiendo de la temperatura del agua de alimentación de operación, puesto que el agua de alimentación se usa como el vehículo para los iones cinc. La vía para controlar la concentración de cinc en la corriente de agua de alimentación para una carga dada del lecho de gránulos es cambiar el flujo a través de este último mediante el uso de la válvula de control de flujo (FCV) 6 mostrada en la Figura 1. Sin embargo, esto incrementará igualmente la entrada de metal noble dentro del reactor. En consecuencia, dependiendo de la concentración de cinc necesaria, el metal noble se carga en diferentes cantidades sobre las partículas de óxido de cinc mediante el equilibrado de la mezcla al pH apropiado. Como un ejemplo, si se necesita la carga más alta de metal noble, el pH de la suspensión

se mantendrá al pH de la reacción o adhesión más alta, es decir, a un pH de aproximadamente 5,5, antes de formar los gránulos. Si se requiere menos carga de metal noble, el pH se selecciona para que se produzca menos reacción, por ejemplo un pH superior a 5,5, dependiendo de la carga de metal noble necesaria. De acuerdo con una realización que no forma parte de la presente invención, si se requiere muy baja carga de metal noble, el pH se mantiene en una región de muy baja reacción, es decir, un $\text{pH} > 9,0$, el pcz de DZO. De acuerdo con ello, las partículas de material compuesto de la invención pueden fabricarse a medida con el fin de tener la carga de metal noble y la entrada de cinc dentro del agua de alimentación deseadas.

Un procedimiento alternativo es usar el lecho de óxido de cinc o de óxido de cinc empobrecido con la carga más alta de metal noble en paralelo con un lecho solo de óxido de cinc/óxido de cinc empobrecido con una válvula de control de flujo separada tal como se muestra en la Figura 9. Esto permite un control independiente de la concentración de cinc y de metal noble dentro del agua de alimentación, dependiendo del flujo a través de cada lecho individual. Cualquier flujo a través solo del lecho de óxido de cinc empobrecido disminuye la concentración de entrada de metal noble dentro del agua de alimentación.

Una vez que se ha logrado la reacción máxima entre el anión del metal noble y las partículas que contienen cinc (Figuras 4 y 5), determinada por la carga de la superficie de las partículas que contienen cinc, la concentración en régimen uniforme del contenido en Pt en la solución señala la terminación del procedimiento de reacción. La mezcla se filtra, ultracentrifuga o seca para separar las partículas del material compuesto dopado con metal noble.

La Figura 7 es un esquema de un procedimiento típico para producir una partícula de material compuesto de la invención. El material de partida procedente del suministro 14 se mezcla con agua en 16 y con la suspensión acuosa resultante se alimenta un baño o bien agitado o bien tratado por ultrasonidos 18. El tratamiento por ultrasonido puede ser necesarios si las partículas de DZO están aglomeradas. La suspensión se somete a un tratamiento por ultrasonidos usando un aparato de ultrasonidos convencional, si es necesario, para reducir las partículas al intervalo de tamaño de partícula deseado, típicamente a entidades de tamaños de micrómetros (1 a 10 micrómetros) o sub-micrómetros (0,1 a 1 micrómetro). Los estudios preliminares han indicado que las partículas de óxido de cinc/óxido de cinc empobrecido en agua tienen una carga superficial positiva. La presente invención usa esta propiedad para crear una fuerte reacción entre las partículas que contienen cinc y las especies que contienen Pt aniónico. La reacción se potencia mediante el uso de agitación o tratamiento por ultrasonidos para romper las partículas que contienen cinc hasta el tamaño de micrómetros o sub-micrómetros con el fin de incrementar el área superficial y crear la carga máxima de metal noble sobre el material que contiene cinc en la suspensión acuosa. El pH de la suspensión acuosa o bien agitada o bien tratada por ultrasonidos se mide en la estación 18 y se ajusta en la conducción 20 conforme esta se alimenta a la estación de mezclado 22 en donde se agrega metal noble en la forma de una solución aniónica de metal noble, por ejemplo, una solución de $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$. Típicamente, una solución de 50 ppb de Pt a un pH de aproximadamente 5,1 puede equilibrarse con 0,5 g de DZO con un área superficial de 1 a 100 m^2/g o más específicamente 1 a 10 m^2/g en 10 minutos a una hora con agitación. La mezcla se agita durante un período de aproximadamente 5 minutos hasta 5 horas, más usualmente aproximadamente 10 minutos a 1 hora en la estación de mezclado 22. Después del suficiente equilibrado de material de cinc y los metales nobles en el medio ambiente optimizado, el material se centrifuga, filtra o seca en 24 para obtener el producto de material compuesto. El producto híbrido se trata con aditivos 26 tales como aglomerantes, agentes de sinterización, etc., o bien en 22 o bien en 24 y, a continuación, se seca, prensa en gránulos en 28, se calcina a una temperatura de aproximadamente 500°C y, a continuación, se sinteriza a aproximadamente 800°C en 30 durante 4 a 8 horas, con el fin de densificar el producto final obtenido en 32.

La Figura 8 muestra una sección transversal de una partícula de material compuesto 34 de acuerdo con la invención. La partícula comprende un compuesto que contiene cinc 36 y un metal noble 38. Típicamente, el compuesto que contiene cinc 36 es óxido de cinc empobrecido. El óxido de cinc empobrecido es óxido de cinc empobrecido en el isótopo Zn-64 para prevenir la activación del Zn-64 en el reactor a Zn-65, el cual es un emisor de radiación gamma. El metal noble 38 se selecciona entre platino, rodio, rutenio, paladio, osmio e iridio, usualmente platino.

El metal noble está presente en forma de un depósito 40 sobre la partícula DZO, y está presente en forma de una especie aniónica, por ejemplo $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$, inicialmente, pero se convierte en Pt metálico u óxido de Pt durante el procedimiento de calcinación. El metal noble depositado puede tener un espesor de dimensiones moleculares ya que se deposita a partir de un estado iónico, por ejemplo desde varios angstroms hasta 1 micrómetro y más específicamente 5 a 1000 angstroms. Los depósitos de partículas de metal noble pueden ser continuos o discontinuos.

Normalmente, la partícula de material compuesto tiene un tamaño dentro del intervalo de 0,1 a 50 micrómetros, por ejemplo, 1 a 20 micrómetros.

La partícula de material compuesto puede comprender, además, un aglomerante. Un aglomerante típico para esta aplicación incluye estearato de cinc, el cual actúa como un aglomerante así como un lubricante sólido. La cantidad de estearato de cinc es de 0,1 a 5% y más específicamente dentro del intervalo de 0,5 a 1%.

La Figura 9 muestra esquemáticamente una modificación del aparato de la Figura 1, en el que los depósitos a y b están dispuestos para (a) suministrar gránulos de DZO únicamente y (b) para la inyección simultánea de gránulos híbridos de metal noble y DZO. Por otra parte, los componentes son los mismos que los descritos anteriormente para la Figura 1.

5 El material compuesto del producto híbrido de metal noble/DZO se usó para introducir simultáneamente tanto metal noble como DZO dentro del agua de alimentación del reactor. Esta vía elimina la práctica actual de agregar especies de metal noble dentro de los reactores durante la parada de la planta, lo que requiere el transcurso de tiempo crítico prohibitivamente costoso. El procedimiento es pasivo puesto que el producto híbrido que contiene el metal noble y el cinc se carga dentro de un contenedor (Figura 1) a través del cual se deja pasar el agua de alimentación del reactor, introduciendo, de esta forma, tanto cinc como metal noble dentro del reactor en una operación.

Aunque la invención se ha descrito en relación con lo que actualmente se considera que es la realización la más práctica y preferida, se da por entendido que la invención no está limitada a la realización descrita.

10 Como un ejemplo que no forma parte de la presente invención, en lugar producir una reacción entre DZO y el anión de metal noble a bajo pH, es posible igualmente producir una fuerte reacción entre las dos especies a pH alto. Sin embargo, en este último caso, es necesario usar un catión de metal noble tal como Pt^{4+} y el anión ha de ser de especies tales como nitrato, nitrito, hidróxido, etc., los cuales son aceptables en el medio ambiente del agua de un reactor nuclear. Además, la misma vía puede usarse para agregar cualquier material distinto de un metal noble dentro del reactor conjuntamente con óxidos distintos de DZO.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de una partícula de material compuesto (34) que comprende la etapa de puesta en contacto de partículas que contienen cinc con una solución de metal noble (38) a un pH ajustado, en el que dichas partículas que contienen cinc comprenden óxido de cinc u óxido de cinc empobrecido; y en el que dicho metal noble (38) está en la forma de una solución o suspensión acuosa y el pH se mantiene entre 5 y 6.

5

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho metal noble (38) es platino.

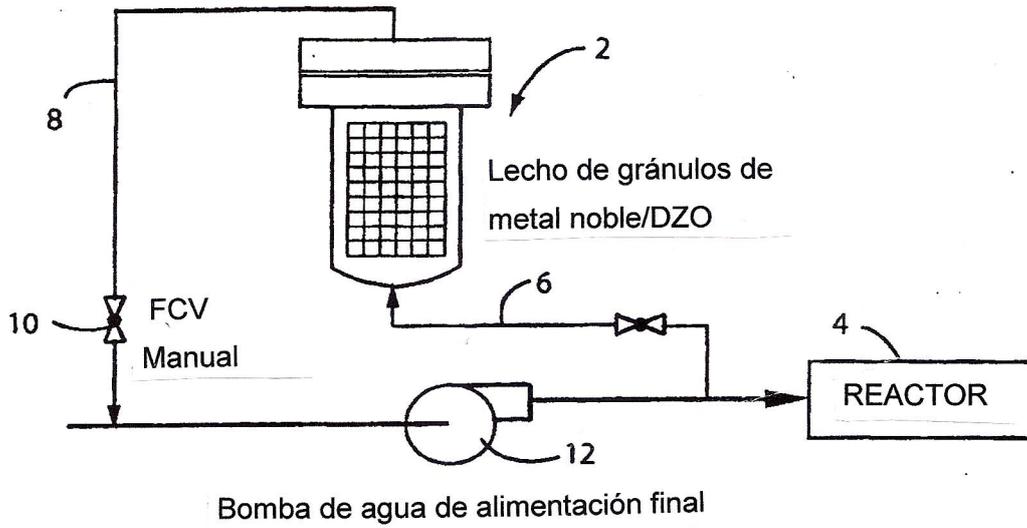


FIG. 1

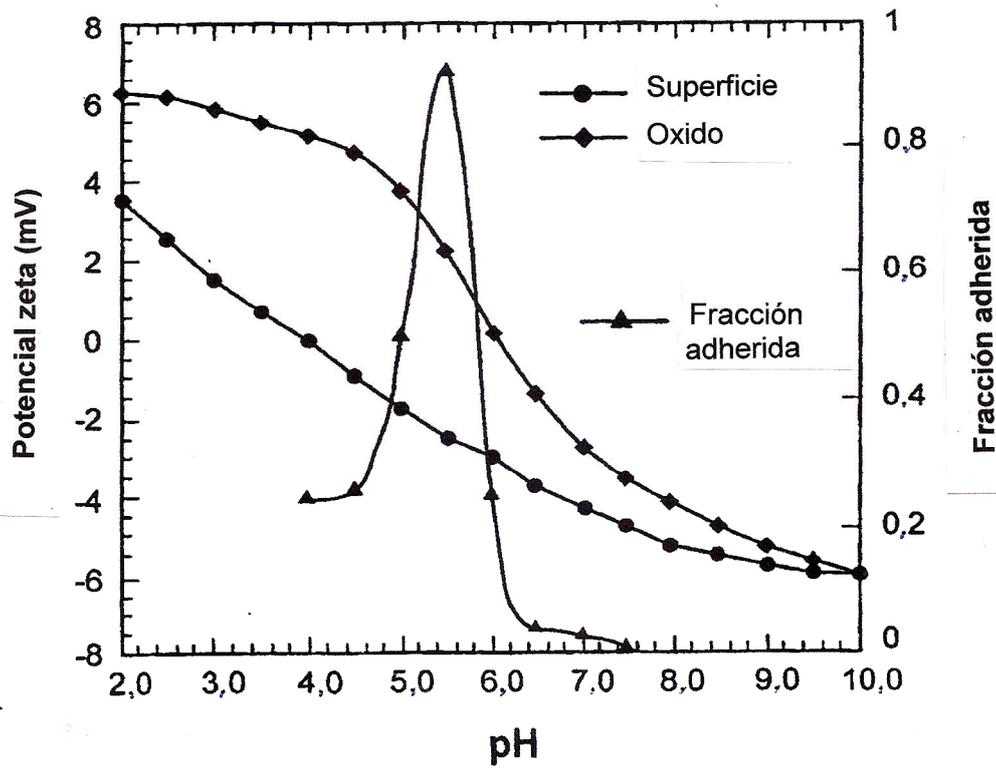


FIG. 2

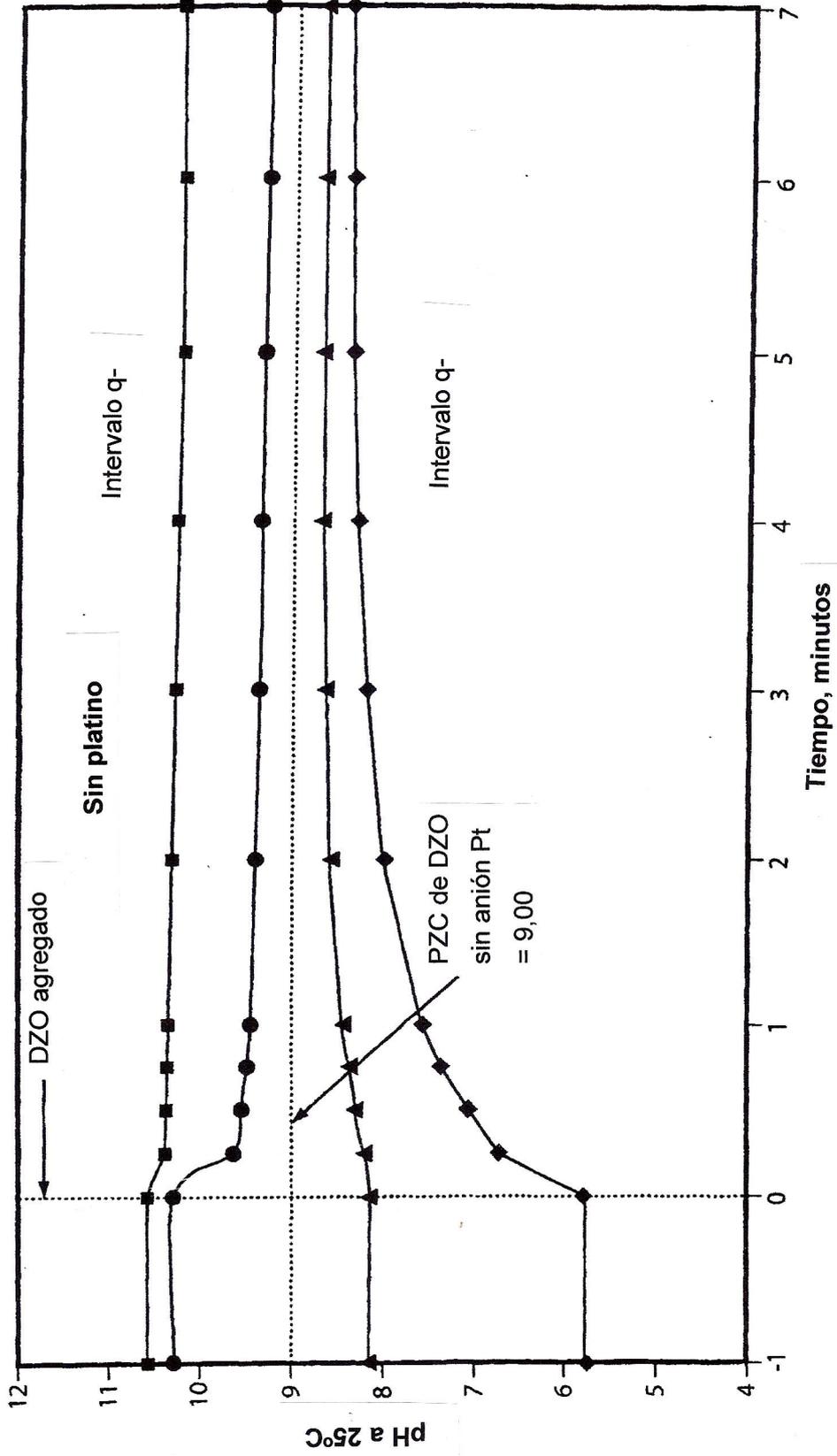


FIG. 3

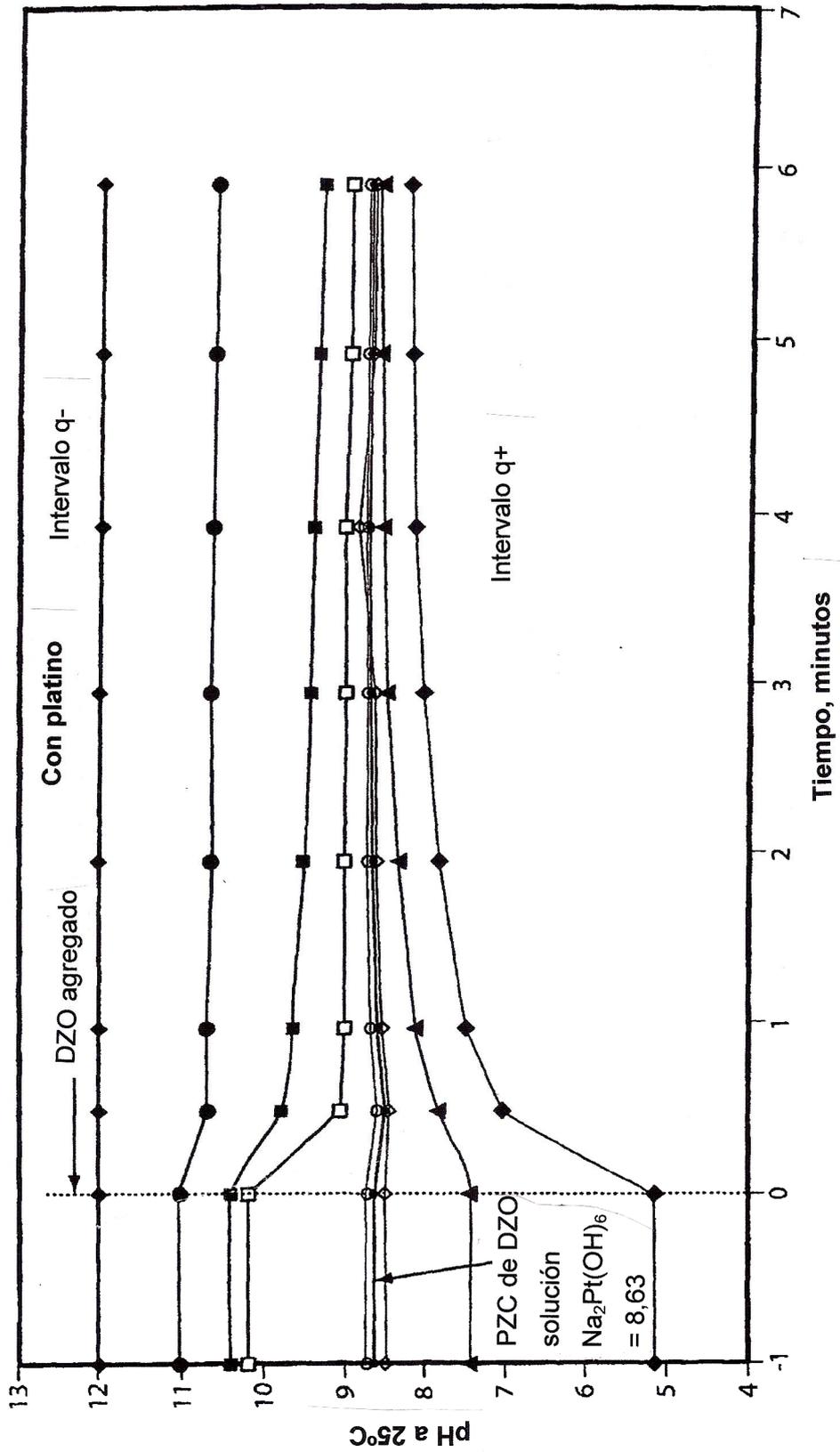


FIG. 4

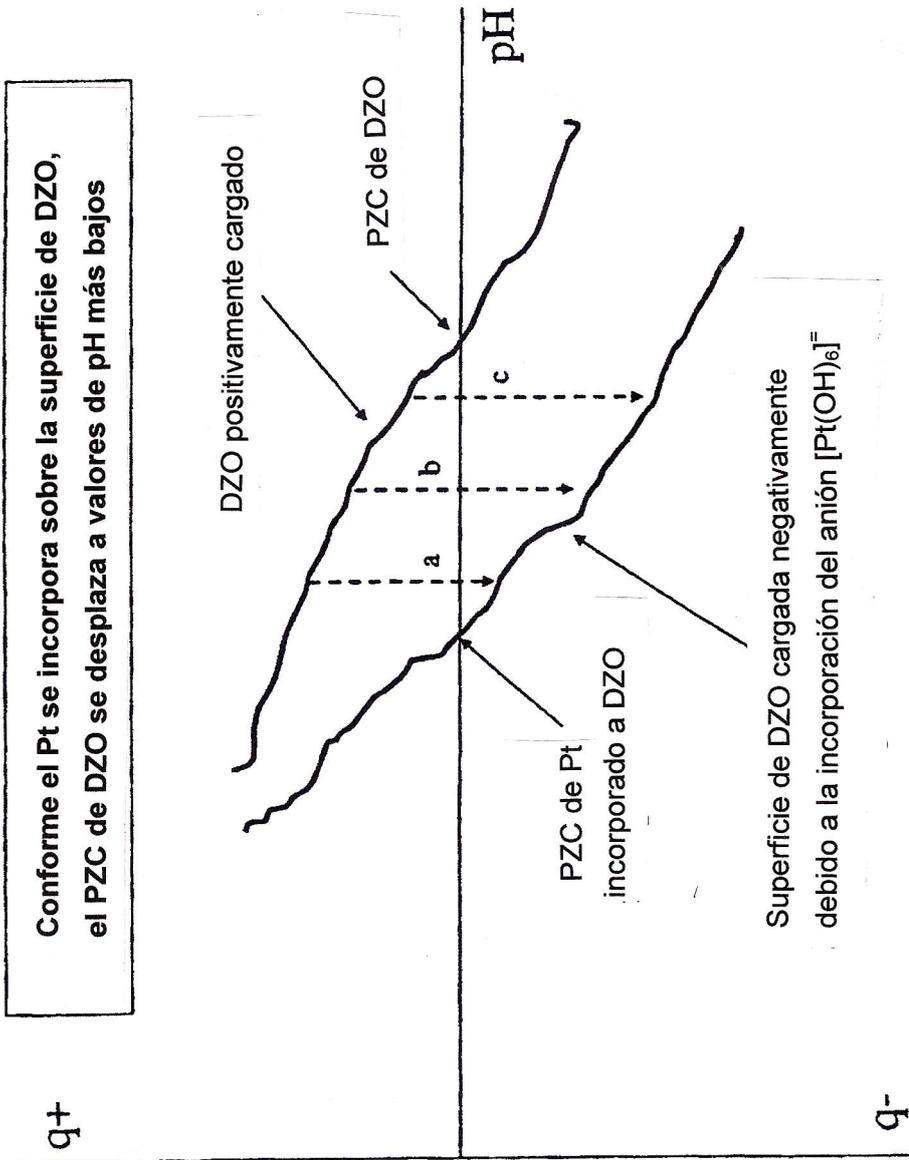


FIG. 5

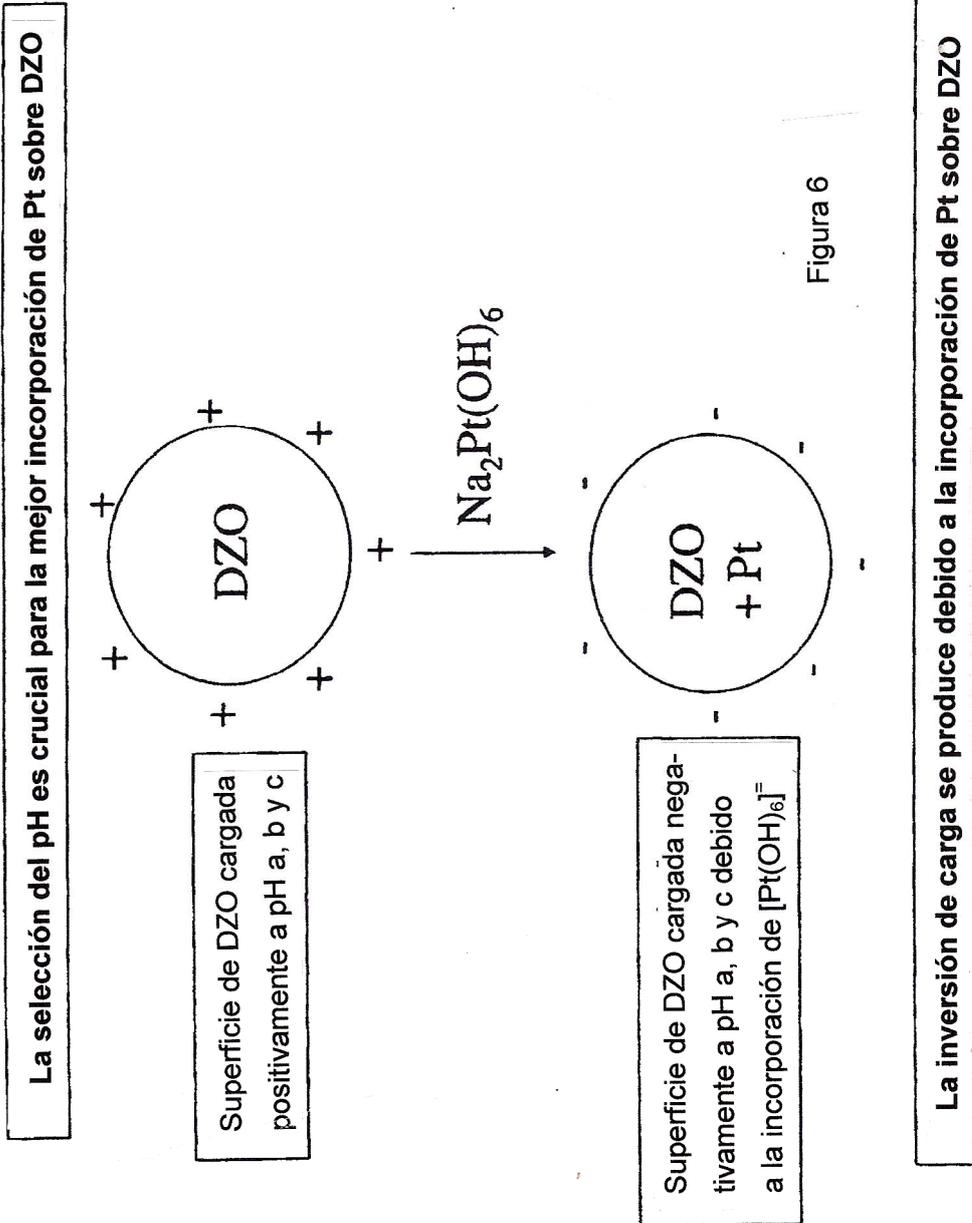


FIG. 6

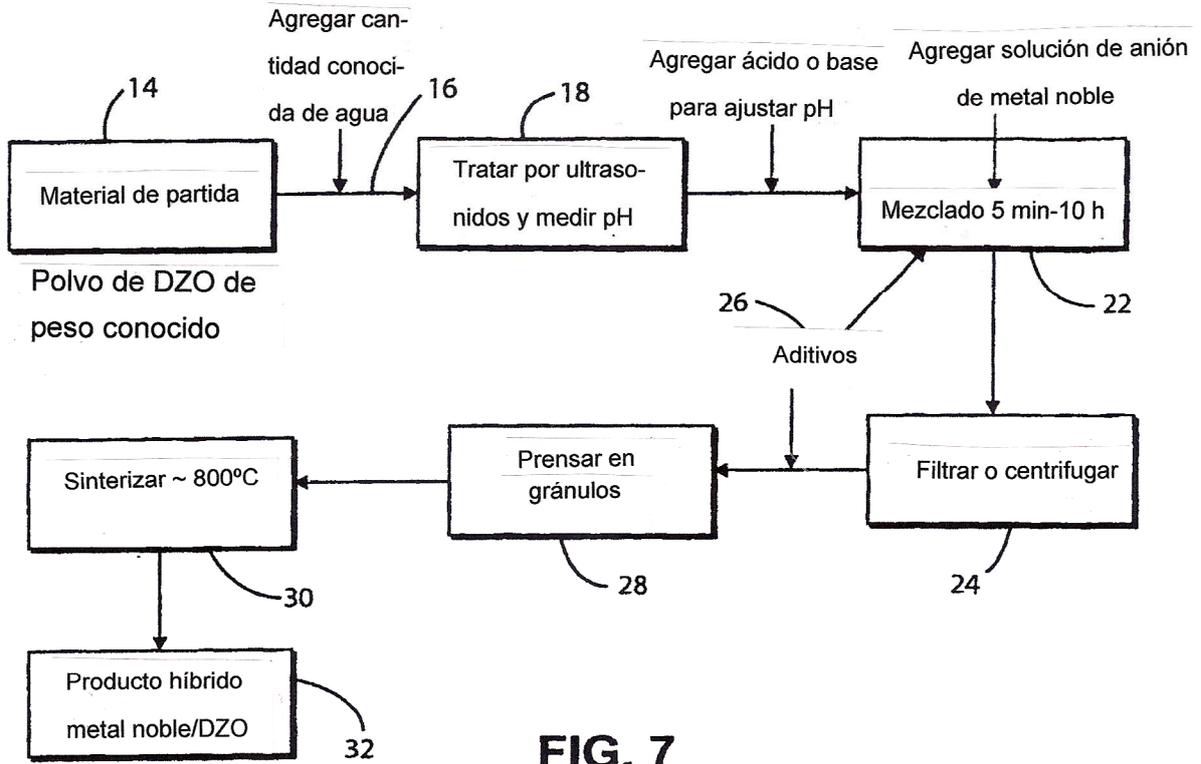


FIG. 7

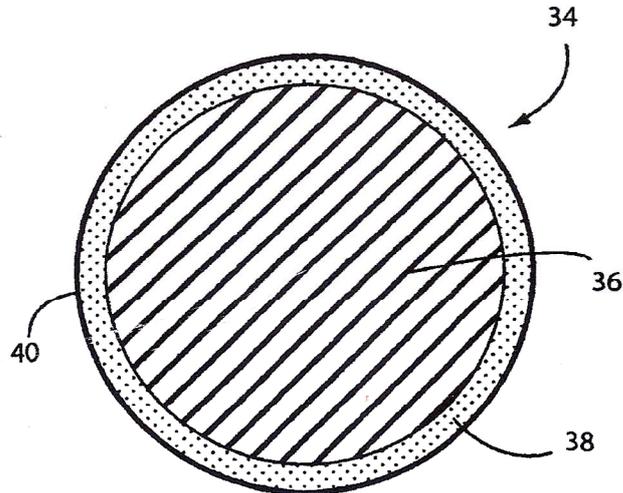
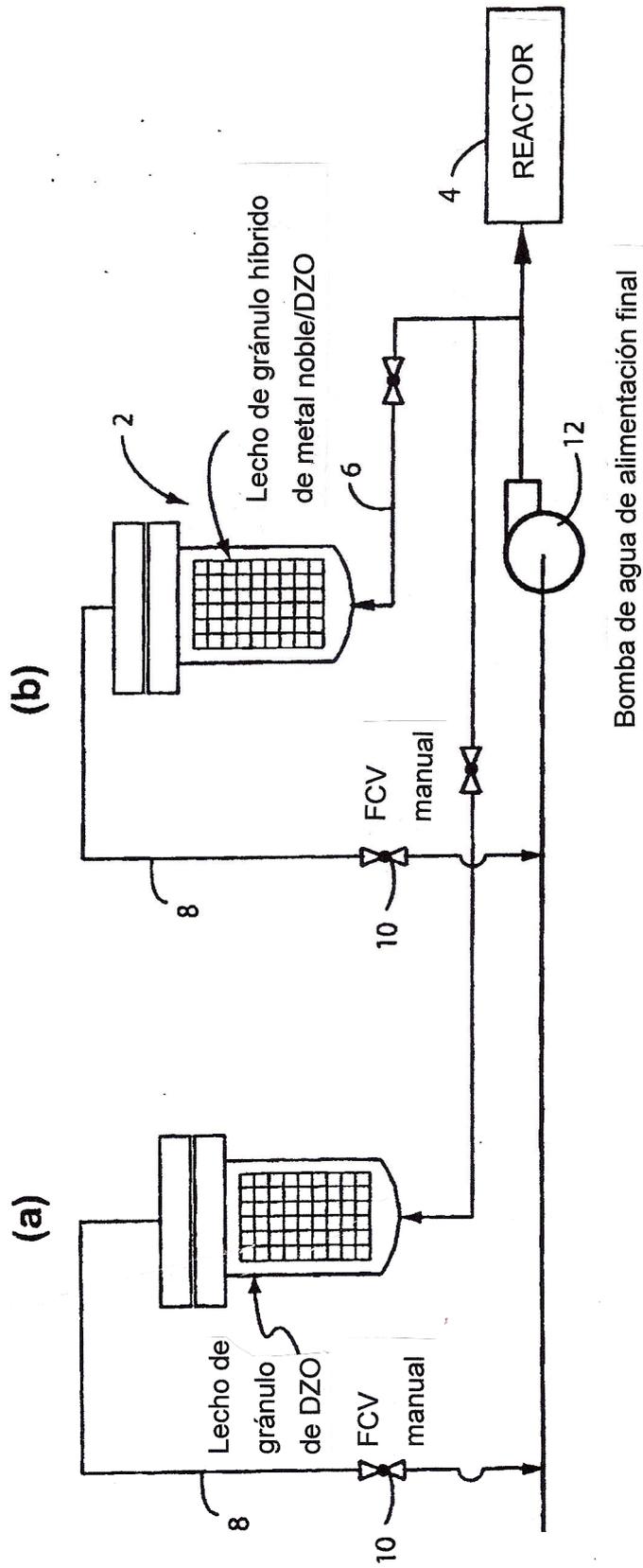


FIG. 8



(a) Para inyección de DZO únicamente

(b) Para inyección simultánea de DZO y metal noble (Híbrido)

FIG. 9