



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 417**

51 Int. Cl.:
G21F 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06818538 .8**

96 Fecha de presentación : **15.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1955335**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2008**

54 Título: **Procedimiento para la descontaminación de una superficie de un componente o un sistema de una instalación nuclear que presenta una capa de óxido.**

30 Prioridad: **29.11.2005 DE 10 2005 056 727**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.10.2011

73 Titular/es: **AREVA NP GmbH**
Paul-Gossen-Strasse 100
91052 Erlangen, DE

72 Inventor/es: **Bertholdt, Horst-Otto;**
Maciel, Terezinha Claudete y
Strohmer, Franz

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 365 417 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

5 Procedimiento para la descontaminación de una superficie de un componente o un sistema de una instalación nuclear que presenta una capa de óxido

La presente invención se refiere a un procedimiento para la descontaminación de una superficie de un componente o un sistema de una instalación nuclear, la cual presenta una capa de óxido. Durante el funcionamiento de un reactor de agua ligera se forma una capa de oxidación sobre las superficies del sistema y de los componentes que ha de ser eliminada, por ejemplo, para que el personal esté lo menos posible expuesto a la radiación durante trabajos de revisión. Un material para un sistema o un componente puede ser sobre todo acero al cromo-níquel austenítico, por ejemplo con un 72% de hierro, 18 % cromo y 10% níquel. Por oxidación se forman, sobre las superficies, capas de óxido con estructuras tipo espinela de fórmula general AB_2O_4 . En estos casos, el cromo siempre se presenta de forma trivalente en la estructura de óxido, el níquel de forma bivalente y el hierro tanto de forma bivalente, como también trivalente. Estas capas de óxido son prácticamente insolubles por vía química. A la eliminación o disolución de una capa de óxido en el marco de un procedimiento de descontaminación le precede, por lo tanto, siempre un proceso de oxidación en el que el cromo trivalente es transformado en cromo hexavalente. Durante este proceso se destruye la estructura compacta de espinela y se forman óxidos de hierro, cromo y níquel que son fácilmente solubles en ácidos orgánicos y minerales. Tradicionalmente a la etapa de oxidación le sigue, por lo tanto, un tratamiento al ácido, especialmente mediante un ácido formador de complejos tal como el ácido oxálico.

La mencionada preoxidación de la capa de óxido se realiza tradicionalmente en una solución ácida con permanganato de potasio y ácido nítrico, o en una solución alcalina con permanganato de potasio e hidróxido de sodio. Según un procedimiento conocido por la patente EP 0 160 831 B1 se trabaja en un rango ácido y en lugar de permanganato de potasio se utiliza ácido permangánico. Los procedimientos indicados presentan el inconveniente de que durante el tratamiento de oxidación se forma pirolusita (MnO_2) que se deposita sobre la superficie de óxido a tratar y frena el paso del medio de oxidación (ionó de permanganato) a la capa de óxido. En procedimientos convencionales la capa de óxido no puede ser oxidada completamente en un solo paso. Por lo contrario, las capas de pirolusita que actúan de barrera de difusión han de ser eliminadas mediante tratamientos de reducción intercalados. Para ello se necesitan normalmente entre tres y cinco de estos tratamientos de reducción, lo cual requiere el correspondiente tiempo. Otro inconveniente de los procedimientos conocidos es la gran cantidad de desechos secundarios que se generan, especialmente debido a la eliminación del manganeso mediante el intercambiador de iones.

Además de la oxidación de permanganato, en la literatura también se describe la oxidación mediante ozono en una solución ácida acuosa añadiendo cromatos, nitratos o sales de cerio (IV). La oxidación con ozono en las condiciones indicadas requiere temperaturas de proceso dentro de un rango de 40 – 60°. En estas condiciones, la solubilidad y la resistencia térmica del ozono es relativamente reducida, de manera que es prácticamente imposible generar concentraciones de ozono en una capa de óxido que serían suficientemente altas para poder romper la estructura de espinela de dicha capa de óxido en un tiempo aceptable. Además, la introducción de ozono en grandes volúmenes de agua resulta costoso técnicamente. Por esto, la oxidación con permanganato o ácido permangánico se ha impuesto a nivel mundial, a pesar de sus inconvenientes.

Por el documento US-A-4 287 002 se da a conocer un procedimiento para descontaminar una superficie de un componente de un reactor nuclear, cuya superficie está realizada en una aleación de cromo-níquel y presenta una capa de óxido, en el que la capa de óxido es tratada con un medio de oxidación gaseoso. A tal efecto, se utiliza un gas de ozono o una niebla de gas de ozono de base acuosa. Preferentemente se trabaja a una temperatura de hasta 35° C en un medio ácido o alcalino.

Partiendo de esta situación, la invención tiene como objetivo dar a conocer un procedimiento para la descontaminación de una superficie de un componente o de un sistema de una instalación nuclear, cuya superficie presenta una capa de óxido, que funciona de forma eficaz y puede llevarse a cabo, especialmente en una sola etapa.

Este objetivo se resuelve mediante un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la oxidación de la capa de óxido se realiza con un medio de oxidación gaseoso, es decir, en la fase gaseosa. Debido a esta forma de proceder se obtiene primero la ventaja de que el medio de oxidación puede ser aplicado sobre la capa de óxido en una concentración bastante superior de lo que es posible mediante una solución acuosa con su capacidad de disolución limitada para el medio de oxidación. Además, los medios de oxidación factibles para el fin previsto tales como, por ejemplo, ozono y óxidos de nitrógeno son menos resistentes en solución acuosa que en la fase gaseosa. A ello hay que añadir que un medio de oxidación encuentra generalmente muchos reactantes en solución acuosa tal como, por ejemplo, el refrigerante primario de un reactor de agua ligera, de manera que una parte del medio de oxidación se consume durante su trayecto del punto de entrada hasta la capa de óxido.

Cuando la capa de óxido está totalmente seca, las reacciones de oxidación necesarias se desarrollarían demasiado lentamente, en especial, la transformación de cromo III en cromo VI. Por lo tanto resulta ventajoso que durante el tratamiento se mantiene una película de agua sobre la capa de óxido y se utiliza un medio de oxidación soluble en agua. Entonces el medio de oxidación encuentra en la película de agua que recubre la capa de óxido o en los poros

de dicha capa de óxido que están llenos de agua, las condiciones acuosas necesarias para que se desarrolle la conversión oxidativa. En el caso de que un sistema previamente llenado de agua es vaciado y, a continuación, se realiza la oxidación en fase gaseosa, la capa de óxido todavía estará humedecida o mojada de agua, es decir que ya existirá una película de agua, de manera que ésta sólo se tendrá que mantener, en su caso, durante la oxidación en fase gaseosa. Una película de agua se genera o se mantiene preferentemente con la ayuda de vapor de agua.

En función del medio de oxidación utilizado, puede ser necesario una temperatura elevada para que las reacciones de oxidación deseadas se desarrollen en intervalos de tiempo económicamente aceptables. Según otra variante preferente del procedimiento se prevé, por lo tanto, que se suministra calor a la superficie de un sistema o de un componente o de la capa de óxido existente sobre los mismos, lo cual se puede realizar, por ejemplo, con la ayuda de un dispositivo de calefacción externo o, preferentemente, con la ayuda de vapor caliente o aire caliente. En el primer caso se forma simultáneamente también la película de agua deseada sobre la capa de óxido.

De acuerdo con el procedimiento, se utiliza ozono como medio de oxidación. Durante las reacciones redox, que se desarrollan en o sobre la capa de óxido, se convierte ozono en oxígeno que puede ser suministrado sin más tratamientos posteriores al sistema de ventilación de una instalación nuclear. El ozono es además bastante más estable en la fase gaseosa que en la fase acuosa. No se presentan problemas de solubilidad como en la fase acuosa, especialmente a temperaturas más elevadas. Por lo tanto, el gas de ozono puede ser llevado en altas dosis a la capa de óxido humedecida de agua, de manera que la oxidación de la capa de óxido se lleva a cabo más rápidamente, en especial la oxidación de cromo III a cromo VI, sobre todo cuando se opera a temperaturas más elevadas.

No solamente ozono, sino también otros medios de oxidación tienen un mayor potencial de oxidación en solución ácida que en solución alcalina. El ozono, por ejemplo, tiene un potencial de oxidación de 2,08 V en solución ácida, pero sólo 1,25 V en solución alcalina. Por esto, durante el procedimiento se crean condiciones ácidas en la película de agua que humedece la capa de óxido, lo cual se puede realizar especialmente mediante la adición dosificada de óxidos de nitrógeno. Con ozono como medio de oxidación, se puede mantener un valor pH de 1 a 2. La acidificación de la película de agua se realiza mediante anhídridos de ácido en forma de gas. Bajo hidratación éstos forman ácidos en la película de agua.

Cuando los anhídridos de ácido tienen una acción oxidante, podrán ser utilizados simultáneamente como medio de oxidación, tal como es el caso según una variante preferente del procedimiento que se describirá más adelante.

Tal como ya se ha mencionado, las reacciones de oxidación que se están desarrollando pueden ser aceleradas por la aplicación de temperaturas más elevadas. En el caso de la oxidación con ozono un rango de temperatura de 40-70° C ha demostrado ser muy ventajoso. A partir de 40° C las reacciones de oxidación se desarrollan en la capa de óxido con una velocidad aceptable. Un aumento de la temperatura, sin embargo, resulta útil sólo hasta aproximadamente 70° C, ya que a temperaturas más altas aumenta notablemente la descomposición del ozono en la fase gaseosa. Se puede influir en la duración del tratamiento de oxidación de la capa de óxido no solamente mediante la temperatura, sino también mediante la concentración del medio de oxidación. En el caso del ozono se consiguen tasas de conversión aceptables dentro del rango de temperatura, mencionado anteriormente, sólo a partir de aproximadamente 5 g/Nm³, y condiciones óptimas con concentraciones de 100 hasta 120 g/Nm³.

Según otra variante preferida del procedimiento, se utilizan para la oxidación óxidos de nitrógeno (NO_x), es decir mezclas de diferentes óxidos de nitrógeno tales como NO, NO₂, N₂O y N₂O₄. Al utilizar óxidos de nitrógeno también se puede aumentar la acción oxidante mediante la aplicación de temperaturas más elevadas, notándose este aumento a partir de aproximadamente 80° C. La mayor efectividad se consigue cuando se trabaja en una franja de temperatura de aproximadamente 110° C hasta aproximadamente 180° C. La acción de oxidación puede ser modificada además, tal como ocurre también en el caso del ozono, mediante la concentración de los óxidos de nitrógeno. Una concentración de NO_x de menos de 0,5 g/Nm³ apenas tiene efectos. Preferentemente se trabaja con concentraciones de NO_x de 10 hasta 50 g/Nm³.

Antes de iniciar la disolución de la capa de óxido presente sobre una superficie de un componente, una vez terminado el tratamiento de oxidación, resulta oportuno un lavado de la capa de óxido tratada del modo descrito anteriormente, por ejemplo con agua desionizada. Según una variante preferente del procedimiento, a continuación del tratamiento de oxidación se aplica, sin embargo, vapor de agua a una capa de óxido, produciéndose una condensación del vapor de agua en la capa de óxido. Para que el vapor de agua se pueda condensar, será necesario, en su caso, un enfriamiento de las superficies de los componentes o de la capa de óxido presente en las mismas a una temperatura por debajo de 100° C. Sorprendentemente se ha mostrado que mediante este tratamiento en o sobre las capas de óxido, o las superficies de componentes, la actividad adherente pasa, por ejemplo, en forma de partículas o en forma disuelta o coloidal al condensado, siendo eliminada de las superficies junto con el mismo. Este efecto se hace notorio a temperaturas del vapor de agua por encima de 100° C. Otra ventaja de este modo de proceder consiste en la cantidad comparativamente reducida de líquido condensado que se genera.

5 El vapor de agua excedente, es decir, aquel que no se ha condensado en las superficies tratadas, es eliminado del sistema a limpiar o de un recipiente en el que se ha llevado a cabo un tratamiento oxidativo, y condensado. Junto con el condensado que se escurre de una superficie de componente, es conducido a través de un intercambiador de cationes. De este modo el condensado es liberado de la actividad y puede ser eliminado sin problemas. Antes puede resultar oportuno, sin embargo, realizar otro tratamiento, en especial cuando contiene iones de nitrato que provienen del tratamiento oxidativo de una capa de óxido o de la acidificación de una película de agua con óxidos de nitrógeno. Los nitratos se eliminan del condensado preferentemente porque se convierten en óxido de nitrógeno en forma de gas mediante un medio de reducción, en especial mediante hidracina. A tal efecto se ajusta oportunamente una relación molar entre nitrato y hidracina de 1:0,5 hasta 2:5.

10 En el dibujo que se acompaña se muestra un diagrama de flujo para un procedimiento de descontaminación. Primero se vacía el sistema 1 a descontaminar, por ejemplo el circuito primario de una instalación de agua a presión. Durante la descontaminación de un componente, por ejemplo, una tubería de un sistema primario, éste se coloca en un recipiente. Este recipiente correspondería en el diagrama de flujo al sistema 1. Al sistema 1 o recipiente está conectado un circuito de descontaminación 2. Éste está realizado de forma estanca a los gases. Antes de la puesta en funcionamiento se lleva a cabo una inspección de la estanqueidad del circuito de descontaminación 2 y del sistema, por ejemplo mediante evacuación. El siguiente paso consiste en calentar toda la instalación, es decir, el sistema 1 y el circuito de descontaminación 2. A tal efecto, una estación de alimentación 3 para aire caliente y/o vapor caliente está dispuesta en el circuito de descontaminación 2. La alimentación de aire o vapor se realiza a través de un conducto 4. En el circuito de descontaminación 2 se encuentra, además, una bomba 5 para llenar el sistema 1 con el correspondiente medio gaseoso y hacer circular el mismo, mientras sea necesario, en toda la instalación. Con la ayuda de aire caliente o vapor caliente se lleva el sistema a la temperatura de proceso prevista, en el caso del ozono a 50-70° C. Para crear una película de agua sobre la capa de óxido del sistema 1, o de un componente del sistema dispuesto en un recipiente se va añadiendo vapor de agua a través de la estación de alimentación 3. El agua precipitada o condensada es separada en la salida 6 del sistema con la ayuda de un separador de líquido 7 y evacuada del circuito de descontaminación 2 con la ayuda de un conducto de condensado 8. Para acelerar la oxidación de CrIII/CrVI se acidifica la película de agua que humedece la capa de óxido a oxidar. A tal efecto, se van añadiendo dosificadamente óxidos de nitrógeno en forma de gas en una estación de alimentación 9 del circuito de descontaminación 2. Los óxidos de nitrógeno se disuelven en agua formando los correspondientes ácidos tales como, por ejemplo, formando ácido nítrico o ácido nitroso. Las cantidades añadidas de NO_x se eligen de tal manera que en la capa de agua se ajusta un valor pH de aproximadamente 1 a 2. En el momento en el que se alcanzan los parámetros de proceso requeridos, es decir, la temperatura deseada del sistema o de una película de óxido presente en la superficie, la presencia de una película de agua y el grado de acidez de esta película de agua, se alimenta el sistema 1 de forma continua con ozono en una concentración del orden de preferentemente 100 hasta 120 g/Nm³ a través de una estación de alimentación 10 con la bomba 5 en funcionamiento. Siempre que sea necesario, paralelamente a la alimentación de ozono se lleva a cabo una alimentación continua de NO_x para mantener las condiciones ácidas en la película de agua, así como de aire o vapor caliente para mantener la temperatura deseada. En la salida 6 del sistema se evacua una parte de la mezcla de gas/vapor que se encuentra en el circuito de descontaminación 2 para que se pueden añadir dosificadamente gas de ozono fresco y, en su caso, otras sustancias auxiliares tales como NO_x, correspondiendo la cantidad evacuada a la cantidad de gas que se ha añadido. La evacuación se realiza a través de un lavador de gases para la separación de NO_x/HNO₃/HNO₂ y, a continuación, a través de un catalizador 12 en el que se realiza la transformación de ozono en oxígeno. La mezcla de aire-oxígeno libre de ozono que, en su caso, todavía contiene vapor de agua es suministrada al sistema de ventilación de la central. Durante el tratamiento de oxidación se mide la concentración de ozono en el retorno 13 del sistema con la ayuda de sondas de medición (no mostradas). El control de la temperatura se realiza con los correspondientes sensores de medición dispuestos en la zona del sistema 1. La cantidad del NO_x añadido depende de la cantidad de vapor de agua suministrada. Por cada Nm³ de vapor de agua se suministra como mínimo 0,1 g NO_x y, debido a ello, se garantiza un pH de la película de agua de <2.

50 Cuando el Cr III presente en la capa de óxido ha sido transformado en Cr VI, al menos en gran medida, se para la alimentación de ozono, NO_x y aire caliente y se inicia una etapa de lavado. A tal efecto, se aplica preferentemente vapor de agua a la capa de óxido y se asegura que las superficies de los componentes o de la capa de óxido que se halla sobre la misma presenten una temperatura de menos de 100° C para que el vapor de agua pueda condensar allí. Mediante este tratamiento se elimina, tal como ya se ha mencionado anteriormente, la actividad existente en o sobre la capa de óxido. Además, las superficies respectivas son lavadas eliminando restos de ácidos, principalmente de nitratos de las mismas. Éstos se han formado durante el tratamiento oxidativo de una película de óxido o durante la acidificación de una película de óxido existente sobre una capa de óxido a partir de los óxidos de nitrógeno utilizados a tal efecto al reaccionar con agua. Después de la etapa de lavado realizada mediante vapor de agua se obtiene, por lo tanto, una solución que contiene un nitrato acuoso y cationes radioactivos. Primero se transforma el nitrato con la ayuda de un medio reductor – los mejores resultados se han conseguido con hidracina – en un nitrógeno gaseoso y se elimina de esta forma de la solución de condensado. Para eliminar el nitrato por completo se utiliza preferentemente una cantidad estequiométrica de hidracina, es decir, se ajusta una relación molar entre nitrato y hidracina de 2:5. El siguiente paso es la eliminación de los cationes activos haciendo pasar la solución por un intercambiador de cationes.

5 Naturalmente el lavado de una capa de óxido tratada de forma oxidativa también puede llevarse a cabo llenando el sistema 1 con agua desionizada. Durante el llenado el gas desplazado es conducido a través del catalizador 12 y debido a ello el resto de ozono que se halla allí es reducido a O₂, y tal como ya se ha mencionado anteriormente, suministrado al sistema de ventilación de la central nuclear. Los iones de nitrato que se hallan sobre la superficie de los componentes a descontaminar o de la capa de óxido todavía existente allí, que se han formado mediante la adición dosificada de ácido nítrico o por la oxidación de NO_x, son absorbidos por el agua desionizada y permanecen en la solución de descontaminación mientras dure el tratamiento que sirve para la disolución de la capa de óxido. A ésta se le añade para los fines indicados, un ácido orgánico formador de complejos, preferentemente ácido oxálico, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento descrito por la patente EP 0 160 831 B1 a una temperatura de, por ejemplo, 95° C. Con la ayuda de la bomba 5 se hace circular la solución de descontaminación en el circuito de descontaminación 2, en el que una parte de la solución es conducida a través de una derivación (no mostrada) haciéndola pasar por resinas de intercambio iónico y los cationes separados de la capa de óxido son ligados a las resinas de intercambio. Al final de la descontaminación sigue finalmente la descomposición oxidativa del ácido orgánico mediante una radiación ultravioleta en dióxido de carbono y agua que corresponde aproximadamente al procedimiento descrito por la patente europea EP 0 753 196 B1.

20 En un ensayo de laboratorio se ha realizado una oxidación en fase gaseosa en un trozo de tubo de una tubería de un sistema primario. A tal efecto se ha utilizado un diseño de ensayo que corresponde al diagrama de flujo adjunto. La tubería proviene de una instalación de agua a presión que lleva más de 25 años de servicio y estaba dotada de un chapado interior de acero austenítico de Fe-Cr-Ni (DIN 1.4551). Correspondientemente densa y difícilmente soluble estaba la estructura de óxido que se hallaba en la superficie interior del tubo. En un segundo ensayo de laboratorio la capa de óxido de tubos generadores de vapor compuestos de Inconel 600 que habían estado en servicio durante 22 años fue preoxidada con ozono en la fase gaseosa. Tanto en el primer ensayo de laboratorio como también en el segundo se han realizado sendos ensayos de comparación con permanganato como medio de oxidación. En otros ensayos las muestras originales de una instalación de agua a presión que habían estado en servicio durante 3 años fueron sometidas exclusivamente a una oxidación con NO_x. Los resultados se han reunido en las siguientes tablas 1, 2 y 3. Por el término "ciclo" que se utiliza en las tablas se ha de entender 1 proceso de preoxidación y 1 proceso de descontaminación.

35 Tabla 1: Descontaminación de un chapado de acero austenítico de Fe/Cr/Ni (DIN 1.4551) de una tubería primaria de un reactor de agua a presión

Procedimiento de descontaminación	Etapas de preoxidación Tiempo total de tratamiento [h]	Etapas de descontaminación Tiempo total de tratamiento [h]	DF
Procedimiento de descont. A base de permanganato + ácido oxálico, 3 ciclos, Temp. 90-95° C	40 – 60	20	10 - 17
Procedimiento de descont. A base de ozono/NO _x – fase gaseosa, 1 ciclo, Temp. 50-55° C	12	6	300 – 400

35 Tabla 2: Descontaminación de tubos generadores de vapor de un reactor de agua a presión de Inconel 600

Procedimiento de descontaminación	Etapas de preoxidación Tiempo total de tratamiento [h]	Etapas de descontaminación Tiempo total de tratamiento [h]	DF
Procedimiento de descont. A base de permanganato + ácido oxálico, 3 ciclos, Temp. 90-95° C	40 – 60	20	3 – 8
Procedimiento de descont. A base de ozono/NO _x – fase gaseosa, 1 ciclo, Temp. 50-55° C	6	6	30 - 60

Tabla 3: Muestra original de una instalación de reactor de agua a presión (material nº 1.4550, 3 años de servicio)

Procedimiento de descontaminación	Duración total del tratamiento	DF
Procedimiento de descont. A base de permanganato + ácido oxálico, 3 ciclos, Temp. 90-95° C	36 horas	20 - 35
Tratamiento NO _x 1 ciclo, temp. 150-160° C	12 horas	100 - 280

40 Se puede apreciar que para la oxidación en fase gaseosa con ozono se necesitaba un tiempo de tratamiento mucho más corto a temperaturas más bajas que para una preoxidación con permanganato. Sorprendentemente, también se ha mostrado que la fase de descontaminación que sigue a la preoxidación, es decir, durante la cual la capa de óxido

- 5 pretratada fue desprendida con la ayuda de ácido oxálico, asimismo se ha podido llevar a cabo en un tiempo mucho más corto. Otro resultado sorprendente era constatar que al proceder de acuerdo con la invención se podían conseguir factores de descontaminación (DF) muy superiores. Dado que el postratamiento siempre ha sido el mismo en los ensayos y sus correspondientes ensayos de comparación, este resultado sólo puede ser interpretado como consecuencia de la preoxidación en la fase gaseosa. Ésta disgrega una película de óxido manifiestamente de tal manera que se favorece considerablemente la disgregación subsiguiente de la capa de óxido con ácido oxálico o también con otro ácido orgánico formador de complejos.
- 10 Resultados comparables (véase la tabla 3) se han conseguido mediante una preoxidación en la que se ha utilizado exclusivamente NO_x como medio de oxidación.

Lista de referencias

- 15 1 Sistema
 2 Circuito de descontaminación
 3 Estación de alimentación
 4 Conducto
 5 Bomba
- 20 6 Salida del sistema
 7 Separador de líquidos
 8 Conducto de alimentación
 9 Estación de alimentación
- 25 10 Estación de alimentación
 12 Catalizador
 13 Retorno del sistema

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la descontaminación de una superficie de un componente o un sistema de una instalación nuclear que presenta una capa de óxido, en el que se genera una película de agua ácida sobre la superficie, ésta se pone en contacto con un anhídrido de ácido gaseoso y la capa de óxido es tratada con ozono gaseoso como medio de oxidación.
- 10 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la película de agua presenta un valor de pH de \leq
3. Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por la utilización de un óxido de nitrógeno como anhídrido de ácido gaseoso.
- 15 4. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque durante el tratamiento se mantiene una concentración de NO_x de, como mínimo, $0,1 \text{ g/Nm}^3$.
5. Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado por una concentración de NO_x de 0,2 hasta $0,5 \text{ g/Nm}^3$.
- 20 6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la superficie a tratar es calentada a una temperatura de 30° C a 80° C .
7. Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado por una temperatura de 60 a 70° C .
- 25 8. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante el tratamiento se mantiene una concentración de ozono de, como mínimo, 5 g/Nm^3 .
9. Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado por una concentración de ozono de 100 hasta 120 g/Nm^3 .
- 30 10. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque durante el tratamiento se mantiene una película de agua sobre la capa de óxido.
- 35 11. Procedimiento, según la reivindicación 10, caracterizado porque la película de agua se genera mediante vapor de agua.
12. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se aplica calor a la superficie o la capa de óxido presente en la misma.
- 40 13. Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado porque el aporte de calor se realiza mediante vapor o aire caliente.
14. Procedimiento, según la reivindicación 12, caracterizado porque el aporte de calor se realiza mediante un dispositivo de calefacción externo.
- 45 15. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a continuación del tratamiento de oxidación, las superficies a tratar son tratadas con vapor de agua, teniendo lugar en las superficies una condensación del vapor de agua.
- 50 16. Procedimiento, según la reivindicación 15, caracterizado porque la temperatura del vapor de agua es superior a 100° C .
17. Procedimiento, según la reivindicación 16, caracterizado porque el vapor de agua excedente es condensado.
- 55 18. Procedimiento, según la reivindicación 16 ó 17, caracterizado porque el condensado es conducido a través de un intercambiador de cationes.
19. Procedimiento, según la reivindicación 16, 17 ó 18, caracterizado porque el condensado es tratado con un medio de reducción para eliminar el nitrato contenido en el mismo.
- 60 20. Procedimiento, según la reivindicación 19, caracterizado porque se utiliza hidracina como medio de reducción
21. Procedimiento, según la reivindicación 20, caracterizado por una relación molar entre nitrato e hidracina de, como mínimo, 1 a 0,5.
- 65 22. Procedimiento, según la reivindicación 21, caracterizado por una relación molar entre nitrato e hidracina de 1:0,5 hasta 2:5.

23. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a continuación del tratamiento de oxidación la capa de óxido es tratada con una solución acuosa de un ácido orgánico.

5 24. Procedimiento, según la reivindicación 23, caracterizado por la utilización de ácido oxálico.

