

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 291**

51 Int. Cl.:

**G21F 9/00** (2006.01)

**G21F 9/28** (2006.01)

**G21F 9/12** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08786183 .7**

96 Fecha de presentación: **16.07.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2188814**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2010**

54 Título: **Procedimiento para la descontaminación de superficies de centrales nucleares contaminadas por emisores de radiaciones alfa**

30 Prioridad:  
**17.08.2007 DE 102007038947**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**20.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**20.12.2012**

73 Titular/es:  
**AREVA NP GMBH (100.0%)  
PAUL-GOSSEN-STRASSE 100  
91052 ERLANGEN, DE**

72 Inventor/es:  
**GASSEN, RAINER;  
STIEPANI, CHRISTOPH;  
BERTHOLDT, HORST-OTTO y  
ZEILER, BERTRAM**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 393 291 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

Procedimiento para la descontaminación de superficies de centrales nucleares contaminadas por emisores de radiaciones alfa

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la descontaminación de superficies de centrales nucleares contaminadas por emisores alfa, por ejemplo para la descontaminación de la superficie de componentes del sistema refrigerante de centrales nucleares a las que, a continuación, se hará referencia a título de ejemplo.

10 Durante el funcionamiento de la central se forman capas de óxido radioactivas sobre las superficies interiores de los componentes del sistema refrigerante, por ejemplo en conductos, bombas, tubos de generadores de vapor, que tendrán que ser eliminadas si se procede al desmantelamiento de una central nuclear, a efectos de reducir la radiación radioactiva de los componentes a valores tolerables.

15 La eliminación de la capa de óxido sobre las superficies de los componentes se lleva a cabo, por ejemplo, por un procedimiento de descontaminación de dos etapas en el que en la primera etapa se somete a la capa de óxido a un pretratamiento con medios fuertemente oxidantes, tales como permanganato de potasio o ácido permangánico, y en una segunda etapa la capa de óxido es disuelta con una solución de limpieza que contiene un ácido o varios ácidos formadores de complejos. La solución de limpieza agotada, que contiene los elementos de la capa de óxido en forma disuelta es evaporada hasta una cantidad residual, o bien se hace pasar por intercambiadores de iones a efectos de eliminar de la solución de limpieza los elementos de la capa de óxido que están presentes en forma iónica. El material de intercambio iónico agotado y la cantidad residual que queda tras la evaporación de la solución de limpieza son llevados de forma adecuada a un almacén transitorio o final.

25 Por el documento EP 753 196 B1 se da a conocer un procedimiento para la eliminación de una solución acuosa de limpieza que había sido utilizada anteriormente para eliminar depósitos ferríticos. La solución de limpieza comprende un ácido orgánico así como los depósitos ferríticos disueltos en forma de complejos de hierro. El procedimiento que se da a conocer permite convertir todo el ácido orgánico en CO<sub>2</sub> y agua con la ayuda de un proceso circular. Tras llevar a cabo este proceso circular sólo queda una cantidad relativamente pequeña de sal de hierro en la solución que puede ser eliminada con la ayuda de un intercambiador de cationes. Dado que el proceso circular requiere la presencia de iones de hierro en la solución de limpieza, éstos se añaden al principio a la solución de limpieza, siempre que los mismos no estén ya presentes en una concentración suficiente debido a la descontaminación precedente.

35 Por el documento US 4.729.855 A se da a conocer un procedimiento de limpieza similar en el que las superficies interiores de un reactor nuclear son oxidados en primer lugar y, a continuación, son tratadas con una solución de limpieza ácida. Los iones de metal radioactivos se disuelven entonces y son eliminados a continuación de la solución de limpieza con la ayuda de un intercambiador de iones.

40 Mediante una descontaminación de este tipo o comparable, realizada en el sistema refrigerante durante revisiones rutinarias, se detectan esencialmente sólo nucleídos gamma tales como Cr-51 y Co-60. Estos nucleídos están mayoritariamente presentes en forma de sus óxidos, por ejemplo incorporados en una capa de óxido de un componente, pudiendo éstos ser disueltos de forma relativamente fácil por los principios activos de soluciones de descontaminación convencionales, por ejemplo por ácidos formadores de complejos. También son parcialmente disueltos elementos transuránicos tales como Am-241.

50 Sin embargo, sobre las superficies descontaminadas, por ejemplo mediante uno de los procedimientos de limpieza mencionados anteriormente, es decir liberadas de capas de óxido, quedan partículas de óxido no visibles a simple vista que contienen emisores alfa o a las que están ligados emisores alfa. Estas partículas están sólo adheridas ligeramente a la superficie de los componentes liberados anteriormente de su capa de óxido, de manera que los emisores alfa pueden eliminarse parcialmente con un paño, por ejemplo durante una prueba de limpieza. Además de estas partículas sobre la superficie de componentes, puede haber partículas que comprenden también emisores gamma.

55 Cuando se desmantela una central nuclear, los componentes del sistema refrigerante deben ser reciclados lo cual sólo es posible, si la radioactividad medida en un componente está por debajo de los valores límite predeterminados, tanto en lo que se refiere a la radiación gamma y beta, como también en lo referente a la radiación alfa.

60 Por el documento US 2003/0172959 A1 se da a conocer un procedimiento para la descontaminación de superficies. La solución de limpieza propuesta a tal fin contiene un agente tensioactivo como humectante así como una cetamina como componente de limpieza activo. La solución de limpieza puede estar dotada adicionalmente de un ácido, por ejemplo ácido oxálico. Una vez realizado el tratamiento de la superficie, la solución de limpieza gastada es evacuada y recogida en un recipiente adecuado. La solución de limpieza gastada está ahora dispuesta para ser eliminada mediante un procedimiento convencional, no especificado en detalle, tal como por ejemplo la evaporación.

65 A partir de esto, el objetivo de la invención consiste en proponer un procedimiento con el que se pueden eliminar de

forma simple y efectiva los emisores alfa presentes en las superficies de centrales nucleares, por ejemplo sobre componentes del sistema refrigerante de centrales nucleares, al tiempo que se mantiene lo más reducida posible, en especial, la cantidad residual de desechos radioactivos.

5 Para resolver este problema, de acuerdo con la reivindicación 1, las superficies de los componentes son tratadas con una solución acuosa que contiene ácido oxálico además de un agente tensioactivo catiónico y/o zwitteriónico. Este tratamiento se lleva a cabo después de un procedimiento de descontaminación mediante el cual las capas de óxido existentes en las superficies han sido eliminadas al menos parcialmente. Tras su acción sobre la superficie, se hace pasar como mínimo una parte de la solución acuosa por un intercambiador de iones.

10 Después de haber realizado sin éxito numerosos ensayos con las sustancias más diversas, resultó totalmente sorprendente que con el tratamiento, según la invención, se podían eliminar partículas con actividad alfa adheridas en las superficies. Las partículas pueden estar formadas por el óxido de un emisor alfa. También puede tratarse de otras partículas en cuya superficie están adheridos emisores alfa.

15 Entonces, los componentes de una central nuclear, por ejemplo componentes del sistema refrigerante, que están compuestos, por ejemplo, de acero inoxidable o una aleación a base de níquel no han de ser eliminados de forma costosa, sino que pueden ser reutilizados. La porción de nucleídos que emiten rayos alfa (en adelante denominados brevemente alfa-nucleídos) puede ser reducida hasta que las superficies presenten una actividad de menos de 0,1 Bq/cm<sup>2</sup>. Debido a la reducción de la actividad alfa resultan valores para la relación entre la desintegración gamma y la desintegración alfa que sobrepasan casi siempre notablemente un valor límite de 10. Cuando se detecta este valor límite en los componentes, sólo se requieren mediciones de la radiación gamma para que los mismos sean considerados aptos, por ejemplo para su reutilización, lo cual es posible con aparatos sencillos y en poco tiempo. Cuando no se puede detectar un valor límite de 10, hay que realizar mediciones de la radiación alfa que son costosas en tiempo y aparatos, y se ha de vigilar el personal mediante análisis de excreciones que requieren mucho tiempo y costes en cuanto a la incorporación de alfa-nucleídos.

20 Debido al tratamiento mencionado, las partículas en cuestión que están adheridas a una superficie de un componente pasan a la solución reduciéndose también la actividad gamma existente en la superficie. Para reducir el volumen se hace pasar la solución acuosa por un intercambiador de cationes antes de que la misma sea sometida de forma óptima a otro tratamiento, por ejemplo la evaporación, o bien sea reutilizada. De forma totalmente sorprendente se encontró que la actividad alfa que está ligada a los tensioactivos pasa al intercambiador de iones. Con esta medida es posible reducir a una medida muy pequeña los desechos residuales que quedan al final de la limpieza y que deben ser conducidos de forma adecuada a un almacén final o transitorio. El ácido oxálico permanece en la solución y puede ser eliminado, por ejemplo, mediante el procedimiento conocido por el documento EP 0 753 196.

25 No se conoce la razón por la que la combinación de ácido oxálico y un tensioactivo provoca el desprendimiento de las partículas de una superficie de un componente. También resultó sorprendente que, tanto si se utiliza tensioactivos catiónicos como también tensioactivos zwitteriónicos, las partículas que contienen alfa-nucleídos son ligadas a resinas de intercambio catiónico y, por lo tanto, pueden ser eliminadas de la solución de forma sencilla.

30 El procedimiento de la invención se lleva a cabo a continuación de un procedimiento de descontaminación conocido generalmente que tiene como objetivo la eliminación de capas de óxido, resultando muy ventajoso que en este procedimiento ya se utilice ácido oxálico. La adición de ácido oxálico resulta entonces prescindible o al menos sólo necesaria en una medida reducida. Para la eliminación de las partículas disueltas de las capas de óxido, principalmente se trata de iones de metal, como mínimo una parte de la solución es conducida a través de un intercambiador de iones, preferentemente un intercambiador de cationes.

35 La concentración de ácido oxálico adecuada en cada caso depende entre otras cosas del tipo y grosor de las capas de óxido a eliminar, pero de todas formas debería ser como mínimo de 250 ppm. El límite máximo de la concentración de ácido oxálico está situado en 15000 ppm. Contenidos superiores apenas están relacionados con un efecto significativo.

40 Para que un tensioactivo sea muy adecuado para llevar a cabo el procedimiento de la invención tiene que actuar, por un lado, de forma conjugada con el ácido oxálico en cuanto al desprendimiento de partículas de las superficies. Por otro lado, ha de facilitar la ligadura de las partículas al intercambiador de cationes, de manera que las mismas pueden ser eliminadas, como mínimo, parcialmente de la solución.

45 Esto sucede en aminas primarias de la fórmula general R-NH<sub>2</sub> con un resto alifático de 8 hasta 24 átomos de C entre las que cabe destacar como muy apropiada la hexadecilamina. Entre los tensioactivos zwitteriónicos resultan adecuados los aminoácidos con la fórmula general HOOC-R-NH<sub>2</sub> con un resto alifático de 4 hasta 24 átomos de C y N-óxidos con la fórmula general R1-(NO)(R2)(R3), estando presentes, en este último caso, como restos alifáticos R1 con 4 hasta 24 átomos de C, así como R2 y R3 con 1 hasta 10 átomos de C, respectivamente. Resultan muy preferentes, los N-óxidos en los que R1 comprende 12 hasta 24 átomos de C, y R2 o R3 1 hasta 3 átomos de C. En este grupo de tensioactivos, el N-óxido de dimetil-octadecilamina ha resultado ser el tensioactivo con el mejor efecto.

En todos los casos resulta oportuno un tratamiento a temperatura elevada de más de 30° C. Teniendo en cuenta la eficacia y la duración del tratamiento resulta preferente una temperatura de, como mínimo, 50° C, siendo el límite máximo 200° C.

5 La concentración del tensioactivo utilizado en cada caso depende, entre otras cosas, de su estructura química y de la eficacia resultante de la misma, así como del tipo y grosor de las capas de óxido. Un rango de concentraciones que cubre un amplio espectro de aplicaciones se sitúa entre 50 ppm y 3000 ppm.

10 Para examinar la eficacia de los tensioactivos individualmente se han realizado ensayos con muestras originales procedentes de sistemas diferentes, por ejemplo de tubos de un circuito primario y de generadores de vapor. Las superficies estaban recubiertas de una capa de óxido con actividad incorporada o adherida que se había formado durante el funcionamiento de la central eléctrica. Para eliminar la capa de óxido, la misma fue tratada primero de forma oxidativa, de acuerdo con la patente EP 0160831, y a continuación se desprendió de las superficies de las muestras con la ayuda de una solución de descontaminación que contenía un ácido oxálico. Las superficies tratadas de este modo o de modo similar aparecen a simple vista totalmente limpias. Sin embargo, partículas no visibles están adheridas a ellas, sobre todo partículas que comprenden los alfa-nucleídos mencionados anteriormente.

15 Para eliminar estas partículas se han introducido las muestras en un recipiente con una solución acuosa que contenía un tensioactivo en una concentración de, como mínimo, 150 ppm, 350 ppm o 2000 ppm y ácido oxálico en una concentración de más de 50 ppm. Las muestras han sido tratadas durante 5 hasta 40 horas a una temperatura elevada de 50° hasta 200° C.

20 El efecto de las medidas que se han llevado a cabo fue comprobado mediante observación de dos representantes típicos de entre todos los nucleídos presentes en la superficie, concretamente Americio-241 (emisor alfa) y Cobalto-60 (emisor gamma). Se eligió americio porque puede ser detectado con medios relativamente sencillos a través de la radiación gamma que acompaña su desintegración alfa. Se realizaron mediciones en el estado sin tratar (existe una capa de óxido que se ha formado durante el funcionamiento de la central), después de la separación de la capa de óxido y tras el tratamiento con una solución que contenía un tensioactivo y ácido oxálico, y se calculó la correspondiente relación entre la actividad gamma y la actividad alfa.

25 El resultado de los ensayos realizados con hexadecilamina (A) como tensioactivo catiónico y con N-óxido de dimetil-octadecilamina (B) como tensioactivo zwitteriónico está recogido en la siguiente tabla 1. En la tabla 2 están indicados los factores de descontaminación que se han alcanzado en los ensayos.

35

Tabla 1:

Ensayo	Tensio-activo	ppm (mg/l)	Nucleído	Sin tratar [Bq/cm <sup>2</sup> ]	tras separación de la capa de óxido [Bq/cm <sup>2</sup> ]	tras tratamiento con tensioactivo/ácido oxálico (10000 ppm) [Bq/cm <sup>2</sup> ]
1	A	350	Relación Co-60 Am-241	4,4E+05 4,1E+03 106	3,4E+00 4,4E+00 8	9,8E-01 2,4E-03 408
2	A	150	Relación Co-60 Am-241	6,5E+06 3,3E+03 2000	1,5E+04 8,5E+0 1760	6,4E+03 6,2E-01 10330
3	B	2000	Relación Co-60 Am-241	4,1E+04 1,9E+02 215	2,5E+02 2,3E+00 109	8,5E+01 8,1E-02 1050

Tabla 2:

40

	Según H2C204 DF	Según ALFA DF
Co-60	50 – 1.000	300 - 90.000
Am-241	50 – 1.000	1.000 – 350.000

En una separación de óxido convencional se encuentra a menudo una relación entre actividad gamma y actividad

5 alfa (Co-60 / Am-241) que es menor que la correspondiente relación en los componentes o sus superficies que están aún sin tratar, es decir que la porción relativa en emisores alfa ha aumentado. En cambio, si se aplica el procedimiento según la invención, en el caso de los ensayos en cuestión se llevó a cabo después de una separación de óxido convencional, se eliminará la mayoría de los alfa-nucleídos presentes en la superficie del componente lo cual se refleja en la relación gamma/alfa. Ésta se incrementó en el ensayo 1 por un factor de aproximadamente 500, en el ensayo 2 por un factor de aproximadamente 6 y en el ensayo 3 por un factor de aproximadamente 10. El tratamiento convencional deja unas superficies de metal pulido que presentan sin embargo en muchos casos una actividad residual no tolerable que no se podía reducir más con los procedimientos químicos conocidos. Mediante un tratamiento subsiguiente con tensioactivos del tipo propuesto se pueden reducir drásticamente las actividades residuales o los factores de descontaminación (DF) y, concretamente, en 6 hasta 90 veces para Co-60 y en 20 hasta 350 veces para Am-241.

15 Una solución con actividad separada de la superficie de la muestra fue puesta en contacto con una resina de intercambio catiónico, a continuación fue filtrada mecánicamente y luego se determinó la distribución porcentual de la actividad sobre la resina de intercambio, el filtrado y el residuo de filtración. Como resultado se detectó que aproximadamente el 95 % del Co-60 y 100 % del Am-241 fueron ligados a la resina de intercambio catiónico. De esta forma se puede eliminar la mayor parte de la actividad de la solución y ligar a la resina de intercambio catiónico. Ésta puede ser eliminada por la vía habitual.

20 Se puede seguir con el tratamiento de la solución restante, estando el ácido oxálico presente en la misma destruido bajo el efecto de radiación UV y haciéndola pasar, a continuación, por un lecho de sólidos para mayor limpieza. Después, la solución puede ser reutilizada o evaporada para su almacenamiento final.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la descontaminación de superficies de centrales nucleares contaminadas por emisores alfa que se lleva a cabo a continuación de un procedimiento de descontaminación con el que se eliminan, como mínimo parcialmente, las capas de óxido existentes en las superficies, en el que las superficies son tratadas con una solución acuosa que contiene ácido oxálico y un tensioactivo zwitteriónico y/o catiónico, en el que se utiliza como tensioactivo zwitteriónico un aminoácido con la fórmula general  $\text{HOOC-R-NH}_2$  y un N-óxido con la fórmula general  $\text{R1-(NO)(R2)(R3)}$  con un resto alifático R1 con 4 hasta 24 átomos de C y restos alifáticos R2, R3 con 1 hasta 10 átomos de C, respectivamente, y como tensioactivo catiónico una amina primaria con la fórmula general  $\text{R-NH}_2$ , haciéndose pasar, como mínimo, una parte de la solución, tras su acción sobre una superficie, por un intercambiador de iones.
- 10 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la utilización de un intercambiador catiónico.
- 15 3. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por una concentración de ácido oxálico de más de 250 ppm.
- 20 4. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por una concentración de ácido oxálico de 250 ppm hasta 15000 ppm.
- 25 5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo a continuación de una descontaminación de una superficie durante la cual una capa de óxido presente en la misma es eliminada con una solución de limpieza que contiene ácido oxálico.
- 30 6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la utilización de una amina con un resto alifático R que comprende 8 hasta 24 átomos de C.
- 35 7. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la utilización de un aminoácido con un resto alifático R con 4 hasta 24 átomos de C.
- 40 8. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo con un N-óxido de dimetilamina-octadecil.
- 45 9. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se trabaja con una concentración de tensioactivos de más de 20 ppm.
10. Procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado por una concentración de tensioactivos de 50 ppm hasta 5000 ppm.
11. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza a una temperatura de más de 30° C.
12. Procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado por una temperatura de 60°C hasta 100° C.
13. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por un N-óxido con un resto R1 de 12 hasta 24 átomos de C y restos R2, R3 con 1 hasta 3 átomos de C, respectivamente.