

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 589**

51 Int. Cl.:

G21F 9/00 (2006.01)

G21F 9/28 (2006.01)

B08B 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2011 E 11721251 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2564394**

54 Título: **Procedimiento para descontaminación de superficies**

30 Prioridad:

30.04.2010 DE 102010028457

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.02.2014

73 Titular/es:

**AREVA GMBH (100.0%)
Paul-Gossen-Strasse 100
91052 Erlangen , DE**

72 Inventor/es:

**GASSEN, RAINER y
ZEILER, BERTRAM**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 441 589 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 descontaminación de superficies

5 La invención se refiere a un procedimiento para la descontaminación de superficies de piezas o sistemas de una central nuclear, por ejemplo, de un reactor de agua a presión (DWR). El núcleo de una central nuclear es un recipiente de presión del reactor en el que están dispuestos los elementos combustibles que contienen la materia combustible. En el recipiente de presión del reactor está conectado un sistema de tubos que constituye el circuito del medio de refrigeración que, en el caso de un DWR, está unido, como mínimo, a una bomba de medio de refrigeración y a un generador de vapor.

10 En las condiciones de trabajo bajo potencia de un reactor nuclear con temperaturas hasta 288°C, incluso los aceros austeníticos inoxidables FeCrNi, de los que está construido, por ejemplo, el sistema de tubos del circuito de medio de refrigeración de un DWR, las aleaciones de Ni de las que están construidas, por ejemplo, los tubos de los intercambiadores de los generadores de vapor y otras piezas realizadas para bombas de medio de refrigeración que contienen, por ejemplo, cobalto, presentan una determinada solubilidad en el agua. Los iones metálicos desprendidos de las aleaciones mencionadas llegan con la corriente de medio de refrigeración al recipiente de presión del reactor, donde son transformados parcialmente en nucleídos radioactivos por la radiación de neutrones que existe en el mismo. Los nucleídos son distribuidos nuevamente por la corriente de medio de refrigeración en la totalidad del sistema de refrigeración y se depositan en capas de óxido, que se forman durante el funcionamiento, sobre las superficies de las piezas del sistema del medio de refrigeración. Al prolongarse el tiempo de funcionamiento, se suman las cantidades de nucleídos activados desprendidos, de manera que aumenta la radioactividad o bien la potencia de la dosis en las piezas que constituyen el sistema del medio de refrigeración. Las capas de óxido contienen, según el tipo de las aleaciones utilizadas para las piezas, óxido de hierro como componente principal, con hierro de dos y tres valencias u otros óxidos de otros metales, ante todo cromo y níquel, que existen en los componentes de aleación de los aceros antes citados. En ellos, el níquel se encuentra en forma bivalente (Ni^{2+}), el cromo en forma trivalente (Cr^{3+}).

30 Antes de que se puedan llevar a cabo trabajos de control, mantenimiento, reparación y de desmantelamiento en el sistema de medio de refrigeración, es necesaria una reducción de la radiación radioactiva de las piezas o bien de los componentes correspondientes para reducir la potencia de la radiación sobre las personas. Esto tiene lugar de manera que la capa de óxido que se encuentra sobre las superficies de las piezas es retirada de la manera más completa posible durante un procedimiento de descontaminación. En una descontaminación de este tipo se llena, o bien el conjunto del sistema de medio de refrigeración, o bien una parte separada del mismo mediante válvulas, con una solución acuosa de limpiezas, o bien se tratan las piezas individuales del sistema en un recipiente separado que contiene la solución de limpieza. La capa de óxido es tratada en primer lugar en las piezas que contienen cromo, por ejemplo, en el caso de un reactor de agua a presión, de forma oxidante (etapa de oxidación) y finalmente se elimina la capa de óxido en condiciones ácidas. Esta etapa del procedimiento, que a continuación será designada como etapa de descontaminación (por ejemplo de forma abreviada, etapa decont) se realiza además de manera frecuente en condiciones reductoras. El medio de oxidación utilizado anteriormente en la etapa de oxidación es, por lo tanto, eliminado o neutralizado, tal como se explicará más adelante de modo adicional. El tratamiento oxidante de la capa de oxidación es necesario porque los óxidos de cromo III y los óxidos mixtos que contienen cromo trivalente, ante todo de tipo espinela, se disuelven difícilmente en los medios ácidos de descontaminación que entran en consideración en una descontaminación, por ejemplo, ácido oxálico. Para aumentar la solubilidad, se trata en primer lugar la capa de óxido con una solución acuosa de un medio oxidante, tal como Ce^{4+} , HMnO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 ó O_3 . El resultado de este tratamiento es que el cromo III es oxidado a cromo VI, que se disuelve en forma de CrO_4^{2-} . La solución de limpieza resultante al final de un tratamiento oxidante es eliminada o preparada de manera tal que puede ser utilizada en la etapa decont. En este último caso, se debe eliminar todavía un residuo existente de medio de oxidación mediante un medio de reducción, o bien debe ser neutralizado por dichos medios, de manera que se utiliza, por ejemplo, un residuo correspondiente de ácido de descontaminación.

55 Etapa de descontaminación que sigue a la oxidación sirve para disolver la capa de óxido previamente tratada de forma oxidante con ayuda de un ácido o de mezclas de ácidos orgánicos formadores de complejos. Este ácido de descontaminación puede servir simultáneamente, tal como se ha explicado anteriormente, también para la neutralización del medio de oxidación utilizado en la etapa de oxidación. No obstante, es también posible utilizar un medio de oxidación, tal como, por ejemplo, HMnO_4 , con ayuda de un medio de reducción añadido al ácido de descontaminación, por ejemplo, ácido ascórbico, ácido cítrico o peróxido de hidrógeno, a efectos de reducción o bien de neutralización. De esta manera, se reduce también el Cr-VI generado en la etapa de oxidación nuevamente en Cr-III. Al final de una etapa de descontaminación se encuentran en la solución de limpieza, entre otros, Cr-III, Fe-II, Fe-III, Ni-II, y además isótopos radiactivos, por ejemplo Co-60. Estos iones metálicos pueden ser eliminados de la solución de limpieza con un cambiador de iones.

65 Habitualmente se llevan a cabo varios ciclos de tratamiento que comprenden una etapa de oxidación y una etapa de descontaminación para conseguir un resultado satisfactorio de la limpieza, es decir, para conseguir un factor de descontaminación lo más elevado posible. El factor de descontaminación es la relación del valor inicial medido antes de la realización de un ciclo de limpieza, y el valor final existente de las radiaciones radioactivas al final del ciclo de

limpieza que se generan de la superficie de una pieza o del sistema, o bien de la capa de óxido existente sobre aquellas.

5 Es un objetivo de la invención dar a conocer un procedimiento que presenta una mejor efectividad para la descontaminación de superficies.

10 Este objetivo se consigue mediante un procedimiento del tipo indicado en la parte inicial que corresponde a la reivindicación 1, en el que se llevan a cabo, como mínimo, una etapa de oxidación en solución ácida y, como mínimo, una etapa de oxidación en una solución alcalina. Se ha demostrado que un cambio de este tipo, del valor del pH de la solución de oxidación de ácido a valores alcalinos o inversamente, un cambio de este tipo se designará a continuación como cambio del valor del pH, provoca un aumento del factor de descontaminación. El cambio del valor del pH puede tener lugar en este caso en un único ciclo de limpieza. No obstante, de modo preferente, en un ciclo de limpieza, se llevará a cabo una etapa de oxidación en solución ácida o en solución alcalina y en un ciclo de limpieza a continuación se llevará a cabo una etapa de oxidación en medio alcalino o bien en solución ácida. Si después de un cambio del valor del pH se conservan las condiciones ácidas o alcalinas en las siguientes etapas de oxidación, se observa un aumento significativo del factor de descontaminación. Ello es también el caso cuando en una etapa de oxidación siguiente tiene lugar un cambio del valor del pH. Se alcanza un aumento especialmente sensible del factor de descontaminación después de un cambio del valor del pH cuando en el caso de oxidación ácida se mantiene un valor del pH de menos de 6, preferentemente de menos de 4, y en la oxidación alcalina un valor del pH de más de 8, preferentemente de más de 10.

20 Como medio de oxidación, se utilizan preferentemente O_3 , en forma disuelta o en forma gaseosa, $S_2O_8^{2-}$, por ejemplo, como sal Na y compuesto de Cer-IV, ante todo no obstante (preferentemente nitrato sódico) en una solución ácida de $HMnO_4$, así como $KMnO_4$ y una solución alcalina de $KMnO_4$, en especial con NaOH, como medio de alcalinización.

La invención será explicada a continuación en base a un ejemplo de realización y teniendo en cuenta el diagrama que se ha adjuntado.

30 En un procedimiento del tipo de la invención, se elimina, por lo menos parcialmente, tal como se ha descrito al principio, una capa de óxido que se encuentra sobre una pieza de una central nuclear, de manera que dicha capa de óxido, o bien la pieza, son tratadas con varios ciclos de limpieza. Para la descontaminación de un sistema completo, por ejemplo, un sistema de medio de refrigeración de un reactor de agua a presión o de agua hirviendo, dicho sistema es llenado con las correspondientes soluciones de limpieza. El sistema actúa casi como su propio recipiente. Por el contrario, si se tratan piezas individuales para su descontaminación, se utilizará además un recipiente en el que se trata la pieza con las correspondientes soluciones de limpieza. En primer lugar, se lleva a cabo una oxidación de la capa de óxido para oxidar el cromo III que se encuentra en la misma pasando a cromo VI. Como medio de oxidación, se pueden utilizar en principio todos los medios de oxidación que están en condiciones de oxidar cromo III a cromo VI, por ejemplo, ozono, peroxodisulfato, óxido de cer IV y ácido permangánico o permanganato. La oxidación tiene lugar de manera apropiada a temperatura elevada, aproximadamente de 80-95°C. Después de un tiempo de actuación, por ejemplo, de varias horas, la solución de limpieza será cambiada, o bien tal como se explicará más adelante, será tratada de manera que pueda ser utilizada en la siguiente etapa de descontaminación. Para la descontaminación, se utilizarán ante todo ácidos orgánicos, tales como ácido oxálico, ácido cítrico, ácido ascórbico y otros similares. El resto de la solución de la etapa de oxidación existente todavía en el medio de oxidación será neutralizado mediante un sobrante correspondiente de ácido de descontaminación. Los iones metálicos liberados de la capa de óxido serán eliminados, de manera conocida, con ayuda de un intercambiador de iones. Cuando esto ocurre en la medida suficiente, se inicia un nuevo ciclo de limpieza, de manera que en este o en otro ciclo de limpieza más adelante tiene lugar un intercambio del valor del pH de la solución de oxidación de ácido a alcalino o de forma inversa. En el rango ácido, se mantienen de esta forma valores de pH desde menos de 6, preferentemente menos de 4. En el rango básico, los valores del pH son mayores de 8, preferentemente mayores de 10. Las consecuencias de este intercambio de diferentes etapas de oxidación del tipo antes mencionado son que con respecto a la radioactividad de la capa de óxido, el ciclo antes mencionado consigue un aumento significativo del factor de descontaminación. Si este cambio del valor del pH es llevado a cabo dentro de un ciclo de limpieza, se realiza, por ejemplo, después de una etapa de oxidación en solución ácida, una etapa de oxidación en solución alcalina, de manera que la solución ácida es intercambiada por una solución alcalina que contiene el medio de oxidación, o bien que se transforma en dicha solución, de manera que se produce una elevación del factor de descontaminación con respecto a un ciclo de limpieza en el que se llevan a cabo varias etapas de oxidación pero sin cambio del valor del pH.

60 El diagrama que se adjunta muestra el resultado de una investigación en la que se ha descontaminado una muestra de acuerdo con la invención. La muestra procedía de un tubo de medio de refrigeración que ha estado varios años en utilización. Para la toma de la muestra, se ha retirado del tubo un cilindro radial y en este se ha dotado al lado anteriormente externo del tubo y su superficie periférica de una capa de protección, de manera que solamente quedaba accesible para las soluciones de limpieza la cara frontal del cilindro radial, que corresponde al anterior lado interno del tubo. El tubo, o bien la muestra, estaba realizado a base de acero de tipo AISI 316 L. La capa de óxido contenía aproximadamente 50% de hierro, 40% de cromo y 10% de níquel, referidos al contenido total de metales.

La radioactividad, que se basaba esencialmente en la existencia de cobalto-60 en la capa de óxido, ascendió a $2,4 \cdot 10^5$ Becquerel. La capa de óxido, o bien la cara frontal de la muestra tenía una superficie que la soportaba de $5,3 \text{ cm}^2$. En recipientes con una capacidad de aproximadamente un litro, se llevaron a cabo en total 9 ciclos de limpieza. En los primeros tres ciclos tuvo lugar una oxidación en medio ácido con la utilización de ácido permangánico con una concentración de 0,3 g/l y a una temperatura de 95°C. En este caso, se estableció un valor del pH de aproximadamente 3. La duración de la oxidación ascendió a unas 17 horas. Después de ello, la solución de reacción restante se cambió por una solución de ácido oxálico con una concentración de 2 g/l y de manera que la capa de óxido permaneció durante unas 5 horas a una temperatura de 95°C. Posteriormente, se llevaron a cabo otros dos ciclos adicionales del tipo descrito.

En el cuarto ciclo tuvo lugar un intercambio de condiciones en la etapa de oxidación. Se trabajó entonces en un rango alcalino con 1,6 g/l de permanganato potásico y 1,6 g/l de lejía sódica. La duración del tratamiento y la temperatura de las soluciones de tratamiento eran las mismas que las anteriormente indicadas. Al contrario que en el ciclo 3, se pudo observar en este caso una sensible elevación del factor de descontaminación hasta el valor 10. Los ciclos 5-8 se llevaron a cabo en las mismas condiciones que el ciclo 4. En este caso, se observó que los factores de descontaminación alcanzados se encontraban muy por debajo de los del ciclo 4. En el ciclo 9, tuvo lugar finalmente un cambio a una etapa de oxidación en el rango ácido, de manera que se mantuvieron las condiciones antes mencionadas. En este caso, se observó un aumento todavía más sensible del factor de descontaminación con respecto al correspondiente ciclo 8, hasta un valor de 21

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la descontaminación química de una superficie que presenta una capa de óxido de una pieza o sistema metálico de una central nuclear con varios ciclos de limpieza, que comprende, como mínimo, una etapa de oxidación, en el que la capa de oxidación es tratada con una solución acuosa que contiene un medio de oxidación y una etapa subsiguiente de descontaminación, en el que la capa de óxido es tratada con una solución acuosa de un ácido, en el que, como mínimo, se llevan a cabo una etapa de oxidación en solución ácida y, como mínimo, una etapa de oxidación en solución alcalina, de manera que se utiliza, como mínimo, un medio de oxidación del grupo O_3 , $S_2O_8^{2-}$ y un compuesto cer-IV en la etapa de oxidación.
- 10
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por un valor del pH < 6 de la solución ácida y un valor del pH > 8 de la solución alcalina.
- 15
3. Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado por un valor del pH < 4 de la solución ácida y un valor del pH > 10 de la solución alcalina.
- 20
4. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque para la etapa de oxidación en solución ácida se utilizan $HMnO_4$ ó $HMnO_4$ con HNO_3 ó $KMnO_4$ con HNO_3 como medio de oxidación.
5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque para la etapa de oxidación en solución alcalina se utiliza $KMnO_4$ junto con un medio de alcalinización.
- 25
6. Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque se utiliza NaOH como medio de alcalinización.

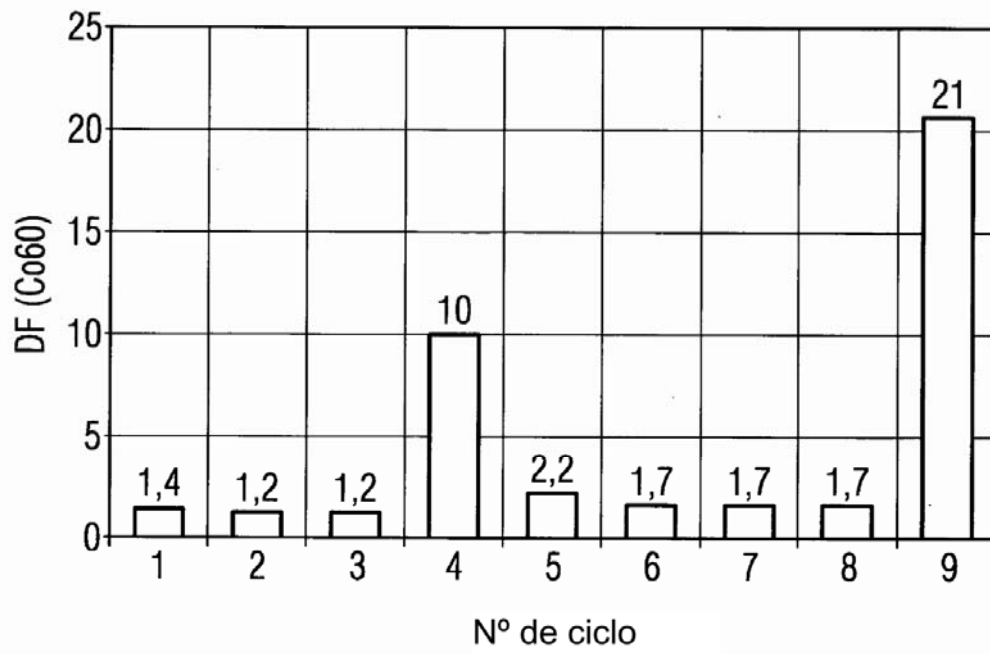


FIG. 1