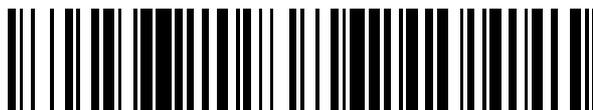


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 353**

51 Int. Cl.:

G21F 9/28 (2006.01)

G21F 9/00 (2006.01)

G21F 9/12 (2006.01)

G21F 9/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2014 E 14158346 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 2787509**

54 Título: **Proceso para descomponer una capa de óxido**

30 Prioridad:

08.03.2013 DE 102013102331

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

12.04.2016

73 Titular/es:

BERTHOLDT, HORST-OTTO (50.0%)

Leonhardstrasse 16-18

90443 Nürnberg, DE y

NIS INGENIEURGESELLSCHAFT MBH (50.0%)

72 Inventor/es:

BERTHOLDT, HORST-OTTO;

LOEB, ANDREAS;

RUNGE, HARTMUT;

STANKE, DIETER y

LÄNDNER, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 566 353 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

Proceso para descomponer una capa de óxido

5 La invención se refiere a un proceso para descomponer una capa de óxido que contiene cromo, hierro, níquel, zinc y radioisótopos, principalmente para descomponer capas de óxido depositadas sobre superficies internas de sistemas y componentes de una planta de energía nuclear por medio de una solución acuosa descontaminante que contiene un ácido.

La invención se refiere principalmente a un proceso para descomponer de manera completa los radioisótopos en el sistema primario y los sistemas auxiliares de una planta de energía nuclear utilizando el medio de operación existente y los sistemas operativos propios de la planta de energía.

10 Durante la operación de potencia de una planta de energía nuclear se forman capas protectoras de óxido a una temperatura operativa > 180°C sobre las superficies internas de los sistemas y componentes humedecidas por el medio. En tal caso se incorporan radioisótopos a la matriz del óxido. El objetivo de los procesos de descontaminación química es disolver esta capa de óxido a fin de poder retirar los radioisótopos enlazados. De esta manera debe lograrse que en caso de una revisión, la carga de radiación del personal de revisión se mantenga tan
15 baja como sea posible o que en caso de demolición del reactor nuclear, los materiales metálicos de los componentes puedan reciclarse sin problemas.

Debido a su composición y estructura ($\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, NiFe_2O_4), las capas protectoras de óxido se consideran químicamente insolubles. Mediante un tratamiento químico inicial de oxidación, estas últimas pueden romperse y la matriz de óxido poco soluble puede transferirse a óxidos metálicos muy solubles. Esta ruptura de la matriz de óxido se hace mediante oxidación de cromo trivalente con la formación de cromo hexavalente:

20 $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4 / \text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{oxidación} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}, \text{FeO}, \text{NiO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ Ecuación (1)

En todo el mundo se ha establecido la llamada "peroxidación de permanganato" de conformidad con la ecuación (2), en la cual se encuentran disponibles los siguientes tres tratamientos de oxidación:

25 Oxidación "NP" = ácido nítrico + permanganato de potasio (nitric acid, permanganate) (véase, por ejemplo, EP 0 675 973 B1)

Oxidación "AP" = hidróxido de sodio + permanganato de potasio (alkaline, permanganate)

Oxidación "HP" = ácido permangánico, (véase, por ejemplo, EP 0 071 336 A1, EP 0 160 831 B1)

$\text{Mn-VII} + \text{Cr-III} \rightarrow \text{Mn-IV} + \text{Cr-VI}$ $2 \text{MnO}_4^{1-} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Ecuación (2)

30 El ion manganeso en el permanganato está presente en estado de oxidación 7 y, de acuerdo con la ecuación (2), se reduce al estado de oxidación 4, mientras que, simultáneamente, el cromo que está presente en estado de oxidación trivalente se oxida al estado oxidación 6. De acuerdo con la ecuación (2), en condiciones ácidas, para la oxidación de 1 mol de Cr_2O_3 se necesitan 2 moles de MnO_4^- .

35 Una descontaminación química de todo un sistema primario que incluye todos los sistemas auxiliares que contienen actividad se ha llevado a cabo solamente en pocas plantas de energía nuclear. En años recientes, cerca de 50 procesos diferentes de descontaminación se han desarrollado en todo el mundo. De todos estos procesos, solamente se imponen aquellas tecnologías a base de una pre-oxidación adelantada con permanganatos (MnO_4^-).

En la actualidad los procesos de descontaminación química disponibles se llevan a cabo, en teoría, en el siguiente orden de etapas de procesamiento (= ciclo de descontaminación):

Etapas I: Etapa de pre-oxidación

40 Etapas II: Etapa de reducción

Etapas III: Etapa de descontaminación

Etapas IV: Etapa de descomposición

Etapas V: Etapa de purificación final.

45 En este caso, la secuencia de etapas I a V se lleva a cabo de tres a seis veces (tres a seis ciclos de descontaminación), una después de otra.

Todos los procesos utilizan permanganato (permanganato de potasio, ácido permangánico) para la pre-oxidación (I) y ácido oxálico para la reducción (II). Los procesos difieren solamente en la etapa de descontaminación (III). En este caso se utilizan diferentes productos químicos y mezclas de productos químicos.

5 Los procesos previos de descontaminación se basan en el concepto discutido previamente. Las capas protectoras de óxido poco solubles se convierten en compuestos de óxido más fácilmente solubles en el transcurso de la etapa de pre-oxidación y se quedan sobre la superficie del sistema. Durante la pre-oxidación, por lo tanto, no se efectúan descarga de actividad de los sistemas que van a descontaminarse. Hasta ahora no tiene lugar una disminución de la tasa de dosis en esta fase de tiempo de descontaminación.

10 Solamente después de la segunda etapa de proceso (II) de reducción de permanganatos y de los dióxidos de manganeso formados, se disuelven los óxidos por medio de ácido oxálico, así como en la etapa de descontaminación (III) se disuelven los óxidos y los cationes/radioisótopos sueltos se descargan se enlazan a las resinas de intercambio.

Durante la pre-oxidación (I) en todas las tecnologías de descontaminación utilizadas hasta ahora se forma oxihidrato de manganeso $[\text{MnO}(\text{OH})_2]$ o dióxido de manganeso (MnO_2), tal como se ilustra en la ecuación (2).

15 El oxihidrato de manganeso/dióxido de manganeso insoluble y se deposita sobre la superficie interior de los componentes/sistemas. El incremento de la deposición de oxihidrato de manganeso/dióxido de manganeso interfiere con la oxidación deseada de la capa protectora de óxido. Adicionalmente, el hierro y los óxidos de níquel convertidos permanecen sin disolverse sobre la superficie de tal manera que la capa de barrera sobre la superficie sigue incrementándose.

20 Al final de la tapa de pre-oxidación se encuentran presentes los siguientes compuestos químicos nuevos en el sistema que va a descontaminarse, o se introducen o se forman en la etapa procedimental (I):

sobre la superficie de sistema: MnO_2 , NiO , FeO , Fe_2CO_3 , Fe_3O_4

en la solución de pre-oxidación: KMnO_4 , NaOH o HNO_3 , $\text{MnO}(\text{OH})_2$ coloidal, CrO_4^{2-} o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

25 Por consiguiente, al final de la etapa de pre-oxidación todos los óxidos metálicos que incluyen radioisótopos todavía están presentes en el sistema que va a descontaminarse. El oxihidrato de manganeso/dióxido de manganeso formado se introduce parcialmente a zonas del sistema que no están inundadas y ya no puede descargarse/retirarse en otras etapas del proceso.

30 Según el estado de la técnica, la radioactividad no disminuye durante la oxidación de la capa de óxido, es decir no se efectúa una descontaminación ya que prácticamente no se disuelven cationes de la capa de óxido que puedan retirarse con ayuda de un intercambiador de cationes. Más bien, la disolución de la capa de óxido se lleva a cabo por medio de ácido oxálico en una segunda etapa de proceso, con una etapa de reducción previamente conectada para la reducción del exceso de ácido permangánico y de oxihidrato de manganeso. Solamente después de estas etapas procedimentales se retiran los cationes de la solución de purificación (solución de descontaminación) mediante intercambio iónico.

35 El objetivo de la presente invención es evitar las desventajas del estado de la técnica, principalmente en hacer posible una simplificación del procedimiento, en cuyo caso se impida la formación de dióxido de manganeso y oxalatos metálicos. Se excluye la formación de CO_2 . También se impide en gran medida la liberación de partículas de óxido.

40 Para lograr este objetivo, se prevé esencialmente que la disolución de la capa de óxido se efectúe en una sola etapa de tratamiento con ayuda de una solución acuosa de descontaminación que fluye en un primer circuito (K1) con ácido metanosulfónico en calidad de ácido, que durante toda la realización de la descontaminación el ácido metanosulfónico permanezca en la solución de descontaminación, tanto como donante de protones para ajustar la solución de descontaminación a un $\text{pH} \leq 2,5$, como también en calidad de solvente de óxido, que la disolución de las capas de óxido que contienen cromo se haga con ácido permangánico y que después de descomponer el ácido permangánico la solución fluya, mientras se mantiene la operación del primer circuito (K1), por medio de una línea de bypass (desviación) en un segundo circuito (K2) a través de un intercambiador iónico (IT), en el cual se fijen los cationes 2- y 3-valentes y los radioisótopos disueltos que están presentes en la solución de descontaminación, simultáneamente con la liberación de ácido metanosulfónico.

De acuerdo con la invención, el objetivo se logra esencialmente

- 50
- efectuando la oxidación de la capa de óxido y su disolución en una sola etapa de tratamiento, usando una solución acuosa de descontaminación,
 - empleando el ácido metanosulfónico como ácido de descontaminación,

- utilizando el ácido metanosulfónico tanto para ajustar el valor de pH como también para disolver los óxidos de metal, y

5 • haciendo fluir los sulfonatos de metano solubles, después de la descomposición del ácido permangánico, a través de una línea de bypass (desviación) por un intercambiador iónico en el cual se fijan los cationes y radioisótopos disueltos, con la liberación simultánea de ácido metanosulfónico.

10 De acuerdo con la invención se prevé que al comienzo del procedimiento se especifica el pH mediante la adición dosificada de ácido metanosulfónico. Durante la descomposición de la capa por oxidación y las etapas procedimentales realizadas en este contexto, no se necesita más adición de ácido metanosulfónico. De acuerdo con la invención se proporciona un proceso para reducir el inventario de actividad en componentes y sistemas, en cuyo caso las capas de óxido de las superficies internas humedecidas por el medio se retiran con una solución de descontaminación. En tal caso la descontaminación puede llevarse a cabo con los propios sistemas de la planta de energía sin la ayuda de sistemas externos de soporte de descontaminación; la disminución de actividad puede tener lugar sin formación de dióxido de manganeso y otras precipitaciones de cationes y sin producir CO₂ sin liberación alguna de partículas de óxido y al mismo tiempo los óxidos de metal se disuelven químicamente y se fijan como

15 cationes/aniones conjuntamente con el manganeso y los isótopos (Co-60, Co-58, Mn-54 etc.) sobre resinas de intercambio iónico.

El proceso puede realizarse usando el circuito o una parte del circuito que está presente en una instalación nuclear, tal como una planta de energía nuclear. En este sentido se utilizan los propios, tales como los sistemas propios de la planta de energía.

20 En contraste a los conceptos de descontaminación de hasta ahora, descritos antes, de acuerdo con la invención la conversión química de óxidos poco solubles en óxidos muy solubles, la disolución de los óxidos/radioisótopos y la descarga y fijación de los cationes disueltos en intercambiadores iónicos se realizan en una sola etapa de proceso.

25 Además, y en contraste con el estado de la técnica, de acuerdo con la invención, el ácido permangánico utilizado se convierte completamente en el catión Mn²⁺ en el transcurso de la etapa de pre-oxidación. No tiene lugar una precipitación de oxihidrato de manganeso/dióxido de manganeso.

Mediante la reacción de Mn-VII en Mn-II se encuentran disponibles 5 equivalentes (electrones) para la oxidación de Cr₂O₃. Esto significa que en comparación con los procesos de descontaminación anteriores, de acuerdo con las enseñanzas de la invención casi el doble de la cantidad de Cr₂O₃ puede oxidarse en cromato/dicromato.

30 En los conceptos anteriores de descontaminación a base de permanganato por 100 g de iones de permanganato utilizado:

se oxidan 43 g de Cr-III a Cr-VI

se precipitan 72,5 g de MnO(OH)₂.

En el concepto de descontaminación de acuerdo con la presente invención, por 100 g de iones permanganato utilizado

se oxidan 73 g de Cr-III en Cr-VI

35 no se presentan precipitaciones de MnO(OH)₂ / MnO₂.

De acuerdo con la enseñanza de la presente invención, tanto el pH como también el ácido permangánico y el donante de protones (ácido metanosulfónico) se ajustan de tal manera de acuerdo con un esquema logístico fijado para que durante la realización de la descontaminación:

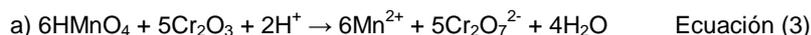
- no pueda surgir dióxido de manganeso

40 • los óxidos de hierro (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, NiO) que se forman por la descomposición de los óxidos poco solubles de espinela / de magnetita se disuelven químicamente de manera simultánea

- los metanosulfonatos de manganeso, de hierro y de níquel que se forman tienen una alta solubilidad

- los cationes disueltos (Fe³⁺, Fe²⁺, Ni²⁺ y Mn²⁺) así como los radioisótopos se fijan en intercambiadores iónicos.

45 La formación previamente descrita de dióxido de manganeso de acuerdo con la oxidación NP, AP o HP se impide de acuerdo con la invención utilizando ácido permangánico en la región ácida (pH < 2,5, preferentemente pH ≤ 2,2, principalmente pH ≤ 2). El Mn²⁺ que se forma en medio ácido se retira de la solución mediante el intercambio iónico incluso durante la "etapa de descontaminación" de conformidad con la invención, según la ecuación (3):



5 La figura 1 muestra la interacción entre el pH (= concentración de ácido) y el contenido de permanganato. Si el pH se excede en la curva mostrada, se forma dióxido de manganeso en la reacción de oxidación [ecuaciones (2) y (3)]. Debajo de la curva la reacción procede a formarse el catión Mn^{2+} [Ecuación (4)].

De acuerdo con la presente invención, el pH requerido de $< 2,5$, principalmente $\leq 2,2$, preferiblemente $\text{pH} \leq 2,0$ se ajusta adicionando ácido metanosulfónico. De los ácidos disponibles, el ácido metanosulfónico cumple los requisitos necesarios para el proceso de descontaminación según la invención, ya que

- el ácido metanosulfónico es estable frente al permanganato
- 10 • no se degrada por oxidación ni se modifica químicamente
- el ácido permangánico no se reduce por parte del ácido metanosulfónico, no tiene lugar formación de dióxido de manganeso (MnO_2)
- los óxidos de metales se disuelven y forman metanosulfonatos muy solubles
- 15 • no se requiere una adición extra de ácidos minerales (ácido sulfúrico, ácido nítrico), ácidos carboxílicos orgánicos (ácido oxálico, ácido ascórbico, etc.) y agentes formadores de complejos
- los cationes disueltos se enlazan a la resina de intercambio catiónico, el ácido metanosulfónico vuelve a quedar disponible para el proceso
- no tiene lugar un impacto a las materias primas.

20 Debido a las propiedades listadas antes, al final de la "etapa de descontaminación por oxidación", el ácido metanosulfónico todavía está disponible para las siguientes etapas.

Los óxidos resultantes (NiO , Ni_2O_3 , FeO) en el transcurso de la "etapa de descontaminación por oxidación" se disuelven por el ácido metanosulfónico incluso durante la "fase de HMnO_4 ".

25 De acuerdo con la presente invención, para ajustar el pH se utiliza ácido metanosulfónico. La cantidad de ácido metanosulfónico que es necesaria para evitar la formación de $\text{MnO}(\text{OH})_2$ depende de la concentración de permanganato. Incrementando la concentración de permanganato el pH tiene que disminuirse, es decir tiene que ajustarse una concentración de ácido más alta (Fig. 1).

Como valor guía se aplican los siguientes valores de pH:

- a 0,1 mol de ácido permangánico por litro, un valor de pH de aproximadamente 1
 - a 0,01 mol de permanganato por litro, un valor de pH de aproximadamente 2.
- 30 Durante la realización de la "fase de HMnO_4 ", se reduce la concentración de los protones libres (H^+) por la formación de metanosulfonatos de metal. La cantidad de cationes disueltos de Fe, Ni, Zn, Mn se incluyen, por lo tanto, en el cálculo de la demanda adicional de ácido metanosulfónico de conformidad con las siguientes fórmulas:

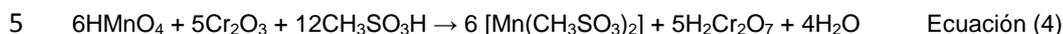
$$\text{mg CH}_3\text{SO}_3^{-1}/\text{litro} = [\text{mg catión}/\text{litro}] \times [\text{factor específico de catión}].$$

35 Dependiendo de la composición de Fe/Cr/Ni/Zn de la capa protectora, de acuerdo con la presente invención es posible calcular exactamente la cantidad de cationes individuales que se liberan en cada "fase de HMnO_4 " respectiva, de manera precisa y de antemano, en función del HMnO_4 utilizado. Esto es posible debido a que el 100% de la cantidad utilizada de HMnO_4 se convierte en Mn^{2+} y en tal caso se genera una cantidad estequiométrica de dicromato. La cantidad del Cr-III oxidado, a su vez, predetermina la cantidad de los óxidos de Fe/Cr/Ni/Zn convertidos y con esto de los iones de Fe/Ni/Zn/Mn que se generan en la "fase de HMnO_4 ".

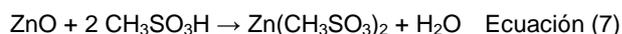
40 Durante la conversión por oxidación a la "fase de HMnO_4 " y la disolución simultánea de las nuevas estructuras de óxido, el sistema que va a descontaminarse se opera en el circuito K1 sin integración del intercambiador iónico, es decir sin el circuito K2. Esto se ilustra en principio por medio de la figura 3. Durante toda la realización de la descontaminación, el circuito K1 se encuentra en operación. El circuito K2 se conecta en bypass al circuito 1, si la conversión de la cantidad de HMnO_4 a Mn^{2+} se completa al 100%.

A fin de minimizar la utilización necesaria de ácido metanosulfónico, la "fase de oxidación de HMnO₄" se realiza preferiblemente a una concentración de HMnO₄ de ≤ 50 ppm de HMnO₄. Durante la "fase de HMnO₄" tienen lugar las siguientes reacciones químicas parciales (Ecuaciones (4) a (7)):

oxidación y disolución de Cr₂O₃ incorporado a la capa protectora (Fe_{0.5}Ni_{1.0}Cr_{1.5}O₄):



Mediante la oxidación del óxido de Cr-III con la formación de dicromato hidrosoluble, se liberan el óxido de Ni-II (NiO), el óxido de Fe-III (Fe₂O₃) y el óxido de Zn-II (ZnO) de la matriz de óxido y se disuelven en el ácido metanosulfónico (Ecuación (5) a (7)).



Las reacciones químicas representadas arriba (ecuaciones (4) a (7)) tiene lugar simultáneamente.

Para acelerar la "reacción de HMnO₄", así como las "reacciones del ácido metanosulfónico" se ajusta una temperatura de proceso preferentemente de 60°C a 120°C.

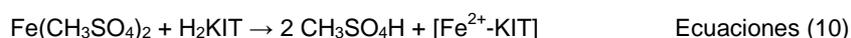
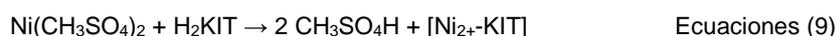
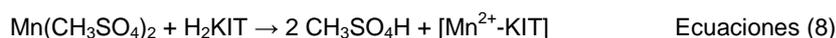
15 De acuerdo con la presente invención, la descontaminación se efectúa preferentemente en un intervalo de temperaturas de 85 °C a 105 °C.

20 Esto se ilustra mediante el diagrama en la figura 3. Durante la conversión del permanganato a Mn²⁺, la solución se hace circular en el sistema que va a descontaminarse (circuito K1). Después de la conversión de permanganato, la solución se hace pasar a través de un intercambiador de iones IT en el bypass (desviación) por medio de un circuito K2 de limpieza.

Un requisito para la inclusión de un intercambiador iónico es que el permanganato se haya convertido completa o sustancialmente en Mn²⁺ y la solución quede libre de iones MnO₄⁻ (valor de referencia < 2 ppm de MnO₄).

25 Durante la operación del intercambiador iónico IT, los cationes di- y tri-valentes (Mn-II, Fe-II, Fe-III, Zn-II y Ni-II) así como los radioisótopos (Co-58, Co-60, Mn-54 etc.) se retiran de la solución. Al mismo tiempo se libera ácido metanosulfónico pone nuevamente en disponibilidad para usarse en el proceso. Véanse las ecuaciones (8) a (11).

Liberación del ácido metanosulfónico



La operación del intercambiador iónico IT se efectúa a una temperatura de proceso ≤ 100°C.

La operación del intercambiador iónico IT se efectúa en el bypass, hasta que todos los cationes, aniones y radioisótopos disueltos se fijan en la resina de intercambio iónico.

35 De acuerdo con la presente invención, después de efectuada la purificación del intercambiador iónico se cierra el circuito K2 del bypass y se adicionan más ácido permangánico al circuito K1. Las etapas procedimentales descritas previamente se repiten hasta que no ocurra más descarga de actividad desde el sistema K1 que va a descontaminarse.

La figura 2 muestra las dos etapas del proceso de descontaminación en el cual las fases individuales se define tal como sigue:

- 40
- fase de HMnO₄ = ruptura y disolución de la matriz de óxido, operación de circuito K1 ácido metanosulfónico + ácido permangánico
 - operación de IT = fijación de los cationes y radioisótopos disueltos en la resina de intercambio iónico

operación del circuito K1 + operación de circuito paralelo K2 ácido metanosulfónico/sulfonatos de metano

La figura 2 muestra a manera de ejemplo los desarrollos de las concentraciones de cationes a una dosificación de cuatro veces HMnO₄ en el transcurso de una descontaminación del sistema primario de DWR (reactor de agua a presión).

- 5 De acuerdo con el estado de la técnica es habitual reducir el permanganato excesivo con ácido oxálico (etapa II) después de transcurrida la pre-oxidación y a continuación iniciar la etapa de descontaminación (etapa III) mediante la adición de más productos químicos para descontaminación.

- 10 En el momento de la reducción (etapa II) en el caso de estos procesos convencionales, todos los componentes de la etapa de pre-oxidación (permanganato residual, MnO(OH)₂ coloidal, cromato y níquel-permanganato) se encuentran todavía en la solución y todos los óxidos de metal convertidos están en la superficie del sistema o del componente.

Puesto que se encuentran presentes iones de metal, parcialmente en forma disuelta (MnO₄⁻, CrO₄²⁻), como también óxidos de metal de fácil disolución (NiO, FeO, MnO₂/MnO(OH)₂), ya en el transcurso de la segunda etapa procedimental de la reducción (etapa II) se presentan altos contenidos de cationes en la solución.

- 15 Al mismo tiempo, por la reducción del permanganato, del cromato y del dióxido de manganeso con el ácido oxálico se generan grandes cantidades de CO₂ (véanse ecuaciones (12 a 14)). Esta formación de CO₂ que tiene lugar sobre la superficie conduce a una movilización de las partículas de óxido las cuales después se precipitan en zonas de bajo flujo del sistema por lo cual se incrementa la tasa de dosis en esos sitios.



- 20 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8 (\text{H}_3\text{O})^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{CO}_2 + 15 \text{H}_2\text{O} \quad \text{Ecuación (14)}$

La formación de CO₂ descrita previamente y la liberación de partículas de óxido no ocurren en la presente invención. Los compuestos de oxalato que se forman a partir de cationes bivalentes y el agente reductor "ácido oxálico" tienen solubilidad solamente limitada en agua. Dependiendo de la temperatura del proceso, la solubilidad de los cationes bivalentes se encuentra en:

| | 50 °C | 80 °C | Unidad |
|---------------------------------|--------------|--------------|-----------------|
| NiC ₂ O ₄ | cerca de 3 | cerca de 6 | mg Ni-II/ Litro |
| FeC ₂ O ₄ | cerca de 15 | cerca de 45 | mg Fe-II/Litro |
| MnC ₂ O ₄ | cerca de 120 | cerca de 170 | mg Mn-II/Litro |

- 25 Al usar el proceso de descontaminación conocido hasta ahora, en el caso de una descontaminación del sistema primario, por cálculo se liberan grandes cantidades de cationes por ciclo de descontaminación. Esto conduce ya en la etapa de reducción a precipitaciones de oxalato sobre las superficies internas de los sistemas.

- 30 Las capas protectoras de óxido de un sistema primario de una planta de energía nuclear con agua presurizada usualmente da lugar, en suma, a un inventario total de óxidos de 1.900 kg hasta 2.400 kg [óxidos de Fe, Cr, Ni].

En el caso de la descontaminación de un sistema primario de un reactor de agua presurizada, puede esperarse por lo tanto la siguiente liberación máxima de cationes:

Cromo → 70 a 80 kg de Cr

Níquel → 100 a 120 kg de Ni

- 35 Hierro → 190 a 210 kg de Fe

En la descontaminación del sistema primario habitualmente se realizan tres ciclos de descontaminación. A un volumen total de aproximadamente 600 m³ y una distribución uniforme de los cationes por tres ciclos, pueden esperarse las siguientes concentraciones de cationes bivalentes por ciclo:

Níquel → 67 ppm de Ni

- 40 Hierro → 117 ppm de Fe

Este cálculo aproximado indica que en todos los procesos previos de descontaminación, los cuales usan ácido oxálico para reducción y/o descontaminación, no puede impedirse la formación de oxalato de Fe²⁺ y Ni²⁺.

Sí, tal como se ha descrito antes, después de completar un ciclo de descontaminación aún queda oxalato residual en el sistema, tiene que usarse más permanganato en el siguiente ciclo, tal como muestran las ecuaciones (15), (16):



Sin mejorar el resultado de la descontaminación, esto conduce a un requerimiento más alto de permanganato y, como resultado, a una deposición incrementada de $\text{MnO}(\text{OH})_2$ sobre las superficies y, en últimas, a una acumulación más alta de desecho radioactivo. Adicionalmente, más cationes entran en el ciclo siguiente, se incrementa el riesgo de más formación de oxalato y sigue incrementándose la acumulación de resinas de intercambio iónico.

10 Los radioisótopos ya disueltos (Co-58, Co-60, Mn-54) se incorporan a la capa de oxalato. Esto conduce a una recontaminación en los sistemas.

15 Como ya se ha descrito antes, de acuerdo con la invención, en la "fase de HMnO_4 " de oxidación de la descontaminación se encuentran disueltos todos los cationes liberados (Ni-II, Mn-II, Fe-II, Fe-III, Zn-II) así como el dicromato y la fijación de los cationes y aniones se efectúa conectando el bypass (circuito K2) rápidamente a la resina de intercambio iónico.

20 Cada planta de energía nuclear [DWR (reactor de agua presurizada), SWR (reactor de agua en ebullición), etc.] tiene una estructura de óxidos propia específica, composición de óxidos, características de disolución de los óxidos y un inventario de óxidos/actividad. Para la planeación previa de una descontaminación, sólo pueden hacerse suposiciones. Solamente en el transcurso de la descontaminación se averiguará si las suposiciones hechas previamente eran correctas.

Por lo tanto, un concepto de descontaminación tiene que estar en capacidad de adaptarse a las modificaciones respectivas durante la realización.

25 Con la presente invención puede reaccionarse de manera dirigida a todos los nuevos requisitos concebibles. Las etapas detalladas señaladas antes pueden repetirse cualquier cantidad de veces dependiendo del tipo y de la cantidad del inventario de óxidos/actividad presente en el sistema.

30 En comparación con las técnicas de los procesos anteriores, una descontaminación de acuerdo con la presente invención requiere una muy baja concentración de productos químicos. Las cantidades necesarias de productos químicos pueden dosificarse, por lo tanto, con sistemas de dosificación existentes en las plantas de energía nuclear (PEN) y los cationes resultantes pueden retirarse por medio de los sistemas de purificación (intercambiadores iónicos) propios de las PENs. No hay necesidad de instalar grandes instalaciones externas de descontaminación.

Controlando el proceso entero por el mantenimiento de la planta de energía, los parámetros de proceso pueden ajustarse rápidamente a cualquier requerimiento (dosificación de productos químicos, concentraciones de productos químicos, temperatura de proceso, momento de integración del intercambiador IT, secuencias de la etapa, etc.).

35 Las variaciones del proceso pueden realizarse, cuando es necesario, hasta que se logra la descarga deseada de actividad o la reducción deseada de tasa de dosificación.

El ácido metanosulfónico presente en la solución permanece en la solución durante la ejecución de todas las etapas del proceso. Su concentración no cambiará. Solamente al final de todo el proceso de descontaminación el ácido metanosulfónico se enlazará a la resina de intercambio iónico en el transcurso de la purificación final.

40 Otros detalles, ventajas y características de la invención serán evidentes no solamente a partir de las reivindicaciones, per se y/o en combinación, sino también a partir de las figuras 1 a 3 que ya se han descrito antes y se describirán adicionalmente más adelante, las cuales se explican por sí mismas.

Las figuras muestran:

Fig. 1: el intervalo de operación del pH según la invención en comparación con el estado de la técnica,

45 Fig. 2: modificación de la concentración de ácido permangánico y de la concentración de cationes y ácido dicrómico dependiendo de la duración del proceso,

Fig. 3: diagrama esquemático del circuito de descontaminación (K1) y del circuito de purificación de IT (K2)

Por medio del gráfico en la figura 1 se ilustra que cuando el valor de pH en dependencia de la concentración de ácido permangánico se encuentra por debajo de la línea recta que corre en dirección oblicua, mostrada en la figura

1, se asegura que no puede formarse el dióxido de manganeso. De acuerdo con el estado de la técnica, el proceso se realiza a un valor de pH y a una concentración de ácido permangánico que está por encima de la línea recta. Debido a esto, se forma dióxido de manganeso. Aquí, la línea recta se determina mediante las ecuaciones (2) y (3).

- 5 La descontaminación según la invención se muestra solamente de modo teórico en la figura 2. Durante todas las fases de la descontaminación, la solución de descontaminación contiene ácido metanosulfónico para asegurar un valor de $\text{pH} \leq 2,5$. En la etapa procedimental "fase de HMnO_4 ", se adiciona ácido permangánico a la solución para convertir la composición insoluble de óxido de Fe, CrNi en óxidos de metal muy solubles, para disolver los óxidos de metal al mismo tiempo y formar sulfonatos de metano de alta solubilidad. El óxido de Cr-III se oxida hasta Cr-VI y se encuentra presente en la solución como ácido dicrómico. Después que el permanganato ha reaccionado completamente o de manera esencialmente completa con la formación de Mn^{2+} y la solución se encuentra sustancialmente libre de iones MnO_4^- , en la etapa procedimental "operación de IT" la solución fluye a través de un bypass por un intercambiador iónico IT (circuito K2), en el cual se fijan los cationes y los radioisótopos disueltos. En el transcurso de la operación de IT se libera ácido metanosulfónico y nuevamente se encuentra disponible para el proceso.
- 10
- 15 Entonces, nuevamente se adiciona ácido permangánico a la solución que ya no fluye por el intercambiador de cationes, en correspondencia con el Cr^{3+} que se va a oxidar en el material compuesto de óxido de Fe, CrNi.

- En la etapa procedimental "fase de HMnO_4 " se efectúa una conversión química de la estructura poco soluble de Fe, Cr, Ni a formas de óxido de fácil disolución por medio de ácido permangánico. Las formaciones de óxido convertidas se disuelven con ácido metanosulfónico. A nivel de proceso industrial, este proceso se lleva a cabo en una solución de ácido metanosulfónico/ácido permangánico en un circuito de operación (circuito K1) (Fig. 3). La operación del circuito K1 se mantiene hasta que se consume completamente el ácido permangánico y se convierte en Mn^{2+} . La conversión de ácido permangánico en Mn^{2+} habitualmente dura de 2 a 4 horas cuando al principio del proceso la concentración de ácido permangánico ha sido ajustada en el intervalo entre 30 y 50 ppm. La conversión de la estructura de óxido y la disolución de los óxidos convertidos tienen lugar simultáneamente. Los productos finales del proceso de disolución son sales metálicas de ácido metanosulfónico. Después de completar la "fase de HMnO_4 " comienza la "fase de IT". De esta manera, los cationes de metal que están presentes como sulfonatos de metano y los isótopos se hacen pasar en el bypass (circuito K2) por la resina de intercambio iónico y se fijan allí. Durante la "fase de IT" ambos circuitos K1 y K2 se encuentran en operación. En el proceso de intercambio, se libera ácido metanosulfónico y nuevamente se encuentra disponible para la solución de descontaminación.
- 20
- 25

REIVINDICACIONES

1. Proceso para descomponer una capa de óxido que contiene cromo, hierro, níquel, zinc y radioisótopos, principalmente para descomponer capas de óxido depositadas sobre superficies internas de sistemas y componentes de una planta de energía nuclear, por medio de una solución acuosa de descontaminación que contiene un ácido,
- 5 caracterizado porque
- la disolución de la capa de óxido se efectúa en una única etapa de tratamiento con ayuda de una solución acuosa de descontaminación con ácido metanosulfónico en calidad de ácido, la cual fluye en un primer circuito (K1), porque el ácido metanosulfónico permanece en la solución de descontaminación durante toda la realización de la descontaminación tanto como donante de protones para ajustar la solución de descontaminación a un valor de pH \leq 2,5, como también como agente disolvente de óxido, porque la desintegración de las capas de óxido que contienen cromo se efectúa con óxido permangánico y después de la descomposición del óxido permangánico, mientras se mantiene la operación del primer circuito (K1), la solución fluye en una línea de bypass (desviación) en un segundo circuito (K2) a través de un intercambiador iónico (IT) en el cual se fijan los cationes 2- y 3-valentes, así como los radioisótopos disueltos, presentes en la solución de descontaminación, al mismo tiempo que se libera ácido metanosulfónico.
- 10
- 15
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1,
- caracterizado porque
- en la solución de descontaminación se ajusta una concentración de ácido metanosulfónico de \leq 3.500 ppm, preferentemente de 500 a 1000 ppm.
- 20
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2,
- caracterizado porque
- en la fase de oxidación del proceso de descontaminación, en la cual la solución de descontaminación fluye en el primer circuito (K1), el ácido permangánico se ajusta a una concentración máxima de 200 ppm, preferentemente de 50 ppm.
- 25
4. Proceso según al menos una de las reivindicaciones precedentes,
- caracterizado porque
- el espesor de la capa de óxido que va a retirarse se controla por la cantidad del ácido permangánico empleado.
5. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes,
- 30 caracterizado porque
- todas las fases de la descontaminación se realizan a una temperatura entre 60 °C y 120 °C, particularmente preferible entre 85 °C y 105 °C.
6. Proceso de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones precedentes,
- caracterizado porque
- 35 durante el flujo de la solución de descontaminación a través de la resina de intercambio iónico en el segundo circuito (K2) el ácido metanosulfónico se regenera retirando los iones de Mn-II/ Fe-II/ Fe-III /Ni-II por medio de la resina de intercambio iónico.
7. Proceso de acuerdo con al menos preferiblemente la reivindicación 1,
- caracterizado porque
- 40 la capa de óxido depositada sobre las superficies internas de un circuito refrigerante de una planta de energía nuclear o de sus componentes se oxida y se disuelve por capas por la solución descontaminante que contiene ácido permangánico y ácido metanosulfónico que circula en un primer circuito (K1), de tal modo que después de consumirse completamente el ácido permangánico, en otra operación de circuito la solución de descontaminación se conduce por un bypass a través de un intercambiador iónico para enlazar los cationes de Fe, Ni, Zn, Mn y radioisótopos presentes en la solución en un segundo circuito (K2), de modo que después de que se haya
- 45

introducido nuevamente ácido permangánico a la solución de ácido metanosulfónico, se repiten las etapas previas del proceso (fase de HMnO_4 , fase de IT) en una extensión tal, hasta que ya no sea detectable más descarga de actividad (liberación de radioisótopos) desde el sistema que va a descontaminarse (circuito K1).

8. Proceso de acuerdo con al menos la reivindicación 1 o la reivindicación 7,

5 caracterizado porque

al inicio de la descomposición de la capa de óxido, el valor de pH se ajusta por medio del ácido metanosulfónico y porque durante la descomposición de la capa de óxido y la realización de las otras etapas del proceso se acaba la adición extra de ácido metanosulfónico.

9. Proceso de acuerdo con al menos la reivindicación 1 o la reivindicación 7,

10 caracterizado porque

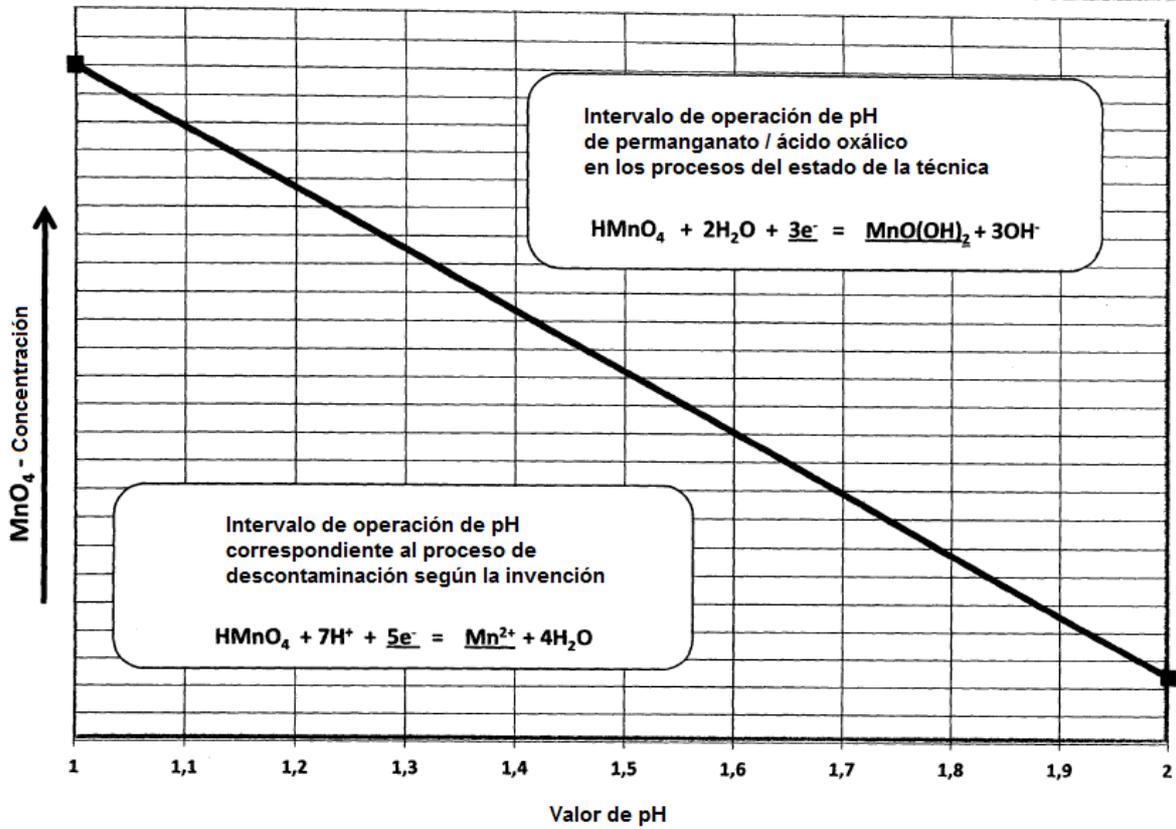
el valor de pH se ajusta por medio de ácido metanosulfónico a un valor $< 2,5$, preferentemente $< 2,2$, principalmente $\leq 2,0$.

10. Proceso de acuerdo con al menos la reivindicación 1 o la reivindicación 7,

caracterizado porque

15 en calidad del primer circuito (K1) se utiliza un circuito o un circuito parcial del mismo de una planta nuclear industrial, principalmente un circuito refrigerante o parte de este.

Fig. 1



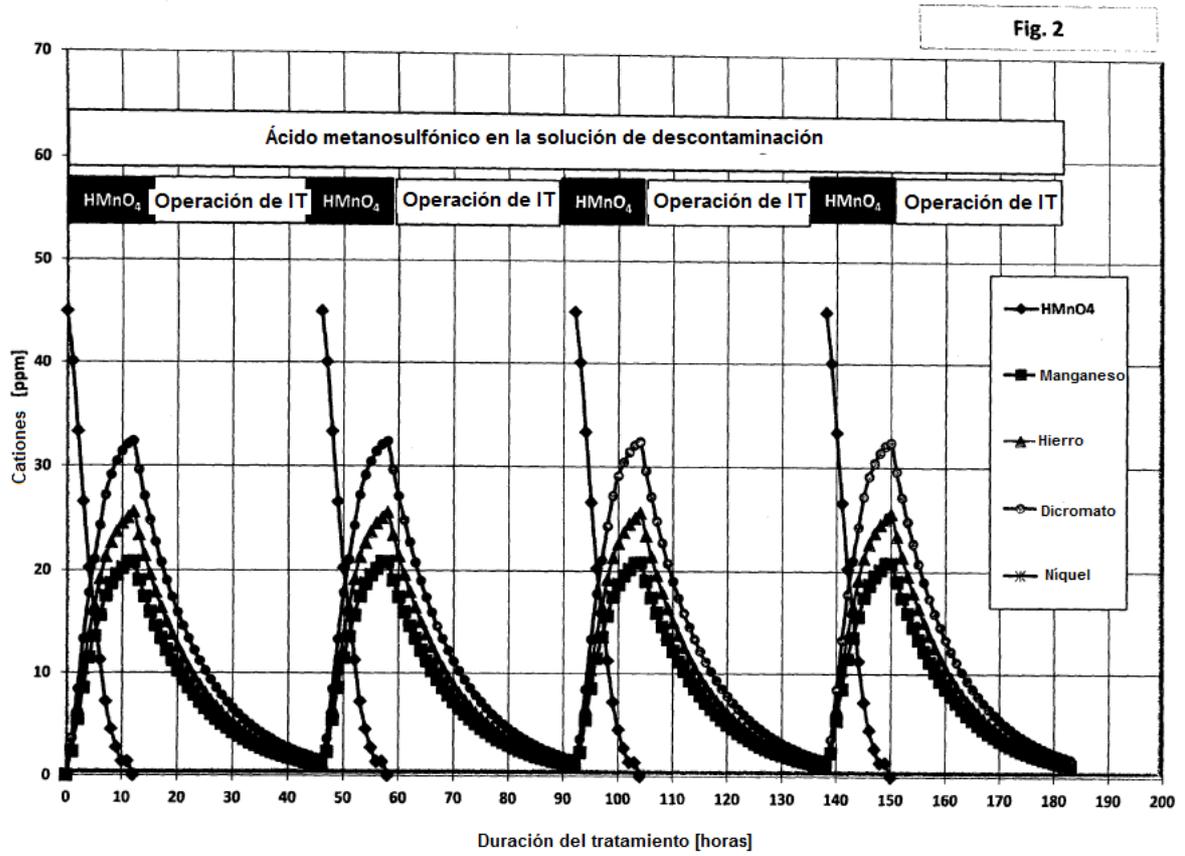
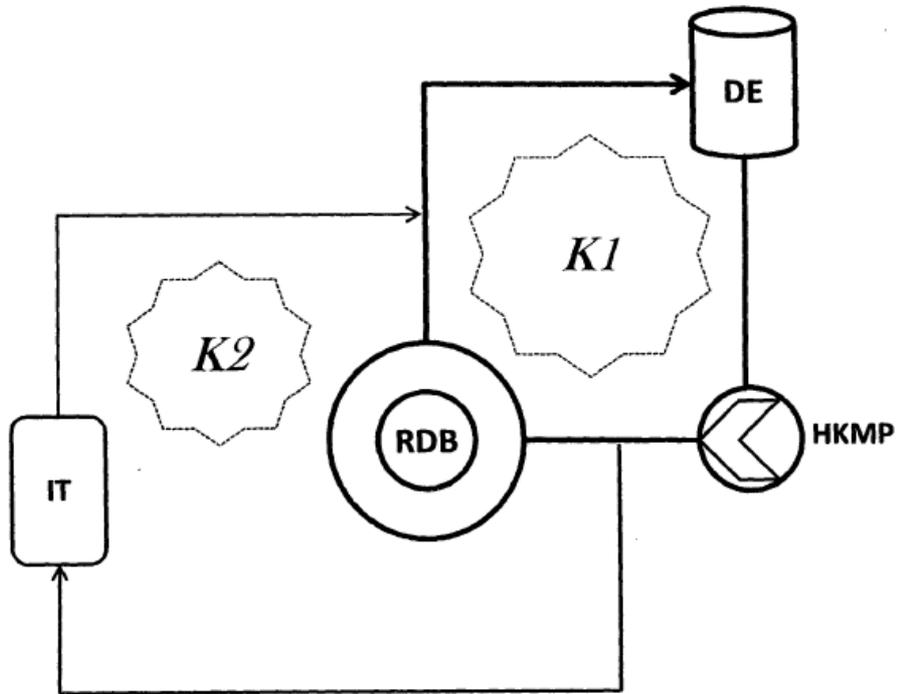


Fig. 3



K1 = Circuito descont. del sistema primario
DE = Generador de vapor
RDB = Recipiente presurizado de reactor
HKMP = Bomba de refrigerante principal

K2 = Bypass-circuito para retirar los cationes, aniones y radioisótopos disueltos
IT = Contenedor de resina de intercambio iónico