

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 187**

51 Int. Cl.:

**G21F 9/00** (2006.01)

**G21F 9/28** (2006.01)

**G21F 9/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2012 E 12759480 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2758966**

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

30 Prioridad:

**20.09.2011 EP 11181978**

**26.09.2011 DE 102011083380**

**17.10.2011 DE 102011084607**

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

**06.07.2016**

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 y**

**STANKE, DIETER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 576 187 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

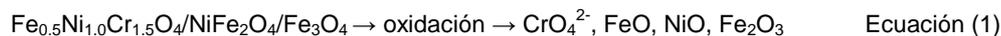
Método para descomponer una capa de óxido

5 La invención se refiere a un método para descomponer una capa de óxido que contiene cromo, hierro, níquel, opcionalmente zinc y radionucleidos por medio de una solución acuosa de descontaminación por oxidación que contiene ácido permangánico y un ácido mineral y dicha solución fluye en un circuito (K1), en cuyo caso la solución de descontaminación por oxidación se ajusta a un valor de  $\text{pH} \leq 2,5$ , principalmente para descomponer las capas de óxido depositadas en las superficies interiores de Arias o componentes de una central nuclear.

10 La invención se refiere principalmente a un método para descomponer de manera completa los radionucleidos en el sistema primario así como en el sistema auxiliar en una central nuclear utilizando el medio de operación disponible y el sistema de operación propio de la central nuclear.

15 Durante la operación de generación de una central nuclear a base de RAP (reactor de agua presurizada), con una temperatura de operación de  $> 180^\circ\text{C}$  y condiciones reductoras en las superficies internas de los sistemas y de los componentes mojados por el medio, se forman capas protectoras de óxido ( $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ). En este proceso se incorporan radionucleidos a la matriz de óxido. El objetivo del proceso de descontaminación química es disolver esta capa de óxido a fin de retirar los radionucleidos incorporados. El objetivo de este proceso es minimizar en cuanto sea posible la exposición a radiación del personal de mantenimiento en caso de una operación de mantenimiento, o en el caso de desmantelamiento del reactor nuclear permitir que los componentes retornen a un programa de reciclaje sin problemas.

20 Las capas protectoras de óxido no pueden disolverse químicamente debido a su composición y estructura. Por medio de un tratamiento químico previo de la estructura de óxido, ésta puede disolverse y la matriz de óxido de difícil resolución puede transferirse a óxidos metálicos fácilmente solubles. Esta disolución de la matriz de óxido ocurre mediante oxidación del cromo trivalente a cromo hexavalente:



25 En calidad de tratamiento de oxidación en todo el mundo se ha llevado a cabo la llamada "pre-oxidación por permanganato", en cuyo caso se encuentran disponibles los siguientes tres tratamientos de oxidación:

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

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

Oxidación "HP" = ácido permangánico (véase, por ejemplo, WO-A-2007/062743).

30  $\text{Mn-VII} + \text{Cr-III} \rightarrow \text{Mn-IV} + \text{Cr-VI}$  Ecuación (2)

El ion de manganeso se encuentra presente en el permanganato a un número de oxidación de 7 y se reduce a un número de oxidación de 4 de acuerdo con la ecuación (2), mientras que al mismo tiempo el cromo, presente en el estado de oxidación trivalente, se oxida hasta un número de oxidación de 6. Para la oxidación de 1 mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se necesitan 2 moles de  $\text{MnO}^4$  de conformidad con la ecuación (2).

35 Una descontaminación química de un sistema primario completo que incluye todos los sistemas auxiliares que conducen la actividad se llevó a cabo previamente solo en pocas centrales nucleares. A nivel mundial, en los últimos años, se desarrollaron los más diversos procesos de descontaminación. De todos estos métodos solamente se han llevado a cabo aquellos basados en una pre-oxidación inicial con permanganato ( $\text{MnO}^4$ ) (por ejemplo EP 0 071 336, EP 0 160 831 B1, EP 242 449 B1, EP 0 355 628 B1, EP 0753 196 B1, EP 1082 728 B1).

40 Los métodos de descontaminación química disponibles a la fecha se realizan fundamentalmente con la siguiente secuencia de proceso:

Paso I: Paso de pre-oxidación

Paso II. Paso de reducción

Paso III. Paso de descontaminación

45 Paso IV: paso de descomposición

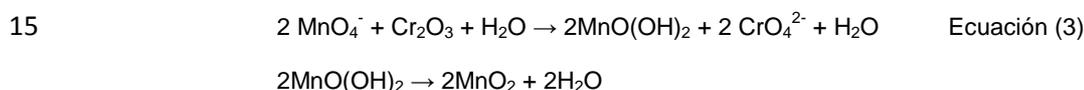
Paso V: paso de purificación final.

Todos los procesos utilizan permanganato (permanganato de potasio, ácido permangánico) para la pre-oxidación (I.) y ácido oxálico para la reducción (II.). Los métodos tienen diferencia solamente en el paso de descontaminación (III.). Aquí se utilizan diferentes productos químicos y mezclas de productos químicos.

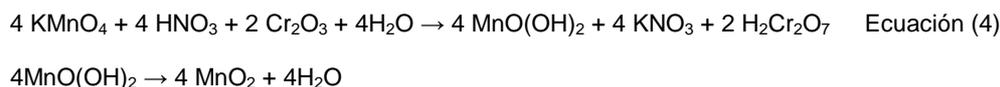
5 Los métodos de descontaminación a la fecha se basan en el concepto explicado previamente. Las capas protectoras de óxido, poco solubles, en un paso de pre-oxidación se convierten en compuestos de óxido más fácilmente solubles y permanecen en la superficie del sistema. Por lo tanto, durante la pre-oxidación no se efectúa una actividad de remoción en los sistemas que van a descontaminarse. Hasta ahora en esta fase de tiempo de una descontaminación no tiene lugar un decrecimiento del rendimiento de la dosis

10 Solamente después del segundo paso del método (II.) de la reducción del permanganato y del dióxido de manganeso formado con ácido oxálico en el paso de descontaminación (III.) se disuelven los óxidos y se descargan los cationes/radionucleidos disueltos y se enlazan a las resinas de intercambio iónico.

Durante la pre-oxidación (I.) en todas las tecnologías de descontaminación utilizadas hasta ahora se forman oxihidrato de manganeso  $[MnO(OH)_2]$  y dióxido de manganeso ( $MnO_2$ ), tal como se muestra claramente por medio de las ecuaciones (3) y (4).



(Oxidación AP/HP)



20 (Oxidación NP)

El dióxido de manganeso es insoluble y se deposita en la superficie interna de los componentes/sistemas. Con la deposición creciente de oxihidrato de manganeso/dióxido de manganeso, se impide la oxidación deseada de la capa protectora de óxido. Adicionalmente, los óxidos de hierro y de níquel convertidos permanecen sin disolverse sobre la superficie de modo que la capa de barrera sobre la superficie se espesa aún más.

25 Al final del paso de pre-oxidación, se encuentran presentes los siguientes nuevos compuestos químicos, introducidos formados paso del proceso (I.):

Sobre la superficie del sistema:  $MnO_2$ ,  $NiO$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$

En la solución de preoxidación:  $KMnO_4$ ,  $NaOH$  o  $HNO_3$ ,  $MnO(OH)_2$ ,  $CrO_4^{2-}$  y  $Cr_2O_4^{2-}$  coloidal

30 Por lo tanto, al final del paso de pre-oxidación en el sistema que va a descontaminarse todavía se encuentran presentes todos los óxidos de metales, incluidos los radionucleidos. Parte del oxihidrato de manganeso formado  $[MnO(OH)_2]$  se incorporó a áreas del sistema por las cuales no hay flujo y ya no puede descargarse/retirarse en los pasos del proceso subsiguientes.

35 Según el estado de la técnica, en el transcurso de la oxidación de la capa de óxido no ocurre una disminución en la radioactividad, es decir que no hay descontaminación, ya que prácticamente no se disuelven cationes de la capa de óxido, los cuales pueden retirarse con ayuda de un intercambiador de cationes. La disolución de la capa de óxido se efectúa más bien en un segundo paso de proceso con ayuda de ácido oxálico, precedido por un paso de reducción para reducir el exceso de ácido permangánico y oxihidrato de manganeso. Sólo después de estos pasos de proceso se retiran cationes de la solución de purificación (solución de descontaminación) por medio de intercambio iónico.

40 El objetivo de la presente invención es evitar las desventajas del estado de la técnica, principalmente hacer posible una simplificación de la secuencia del proceso, en cuyo caso debe impedirse la formación de dióxido de manganeso y oxalato. La formación de  $CO_2$  debe al menos reducirse. La liberación de partículas de óxido también debe impedirse en gran medida.

De la US-A-3 873 362 se deduce un proceso para reducir una capa de óxido en centrales nucleares por medio de un tratamiento previo con solución acuosa alcalina de permanganato.

45 La EP-A-1 054 413 describe en el estado de la técnica citado el uso de ácido permangánico sin ácido sulfúrico con el fin de descontaminar materiales radioactivos.

El objeto de la presente invención es evitar las desventajas del estado de la técnica, principalmente hacer posible una simplificación de la secuencia del proceso, en cuyo caso debe impedirse la formación de dióxido de manganeso y oxalato. La generación de CO<sub>2</sub> debe al menos reducirse. También debe impedirse en gran medida la liberación de partículas de óxido.

- 5 De acuerdo con la invención, el objeto se logra esencialmente efectuando la oxidación de la capa de óxido y su disolución en un solo paso de tratamiento con ayuda de la solución acuosa de descontaminación, empleando el ácido sulfúrico como el ácido mineral, por medio del cual se ajusta el valor de pH, y después de la descomposición del ácido permangánico, mientras se mantiene la circulación, haciendo fluir la solución por una línea de desvío del circuito (bypass) hacia un intercambiador de cationes en el cual se fijan los cationes bivalentes y los radionucleidos bivalentes presentes en la solución, con liberación simultánea de aniones sulfato y cromato

10 De acuerdo con la invención en este caso está previsto que al inicio de la secuencia del proceso que de predeterminedo el valor de pH mediante dosificación del ácido sulfúrico. Durante la descomposición oxidativa de la capa y los pasos de proceso realizados en este contexto no se requieren seguir adicionando ácido sulfúrico.

- 15 Principalmente está previsto que después de enriquecer la solución con ácido dicrómico a una concentración predeterminedada, principalmente 300 ppm o menos, preferiblemente 100 ppm o menos, la solución fluye por una línea de bypass hacia un intercambiador aniónico en el cual se fijará el dicromato con liberación simultánea de iones SO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

En este proceso la cantidad de resina de intercambio aniónico utilizada se adapta a la cantidad de iones dicromato que van a fijarse.

- 20 De acuerdo con la invención está previsto que la concentración de permanganato en la solución oxidativa de descontaminación se ajuste de tal modo que al alcanzar la concentración predeterminedada de dicromato los iones permanganato se consuman por las reacciones de oxidación químicas, en cuyo caso principalmente es aplicable la relación:

$$\text{Consumo total de HMnO}_4[\text{kg}] = \text{carga de Cr-III} [\text{kg}] \times U$$

con  $1,35 \leq U \leq 1,40$ , principalmente  $U = 1,38$ .

- 25 De acuerdo con la invención, está previsto un método para descomponer la carga de actividad en componentes y sistemas, en cuyo caso las capas de óxido de las superficies internas mojadas con el medio se retiran con una solución oxidativa de descontaminación. En este proceso, la descontaminación oxidativa puede realizarse con los sistemas propios de la central de energía sin la ayuda de sistemas de descontaminación auxiliares externos; la reducción de la actividad puede tener lugar sin formación de dióxido de manganeso y precipitación de otros cationes, así como también sin producción de CO<sub>2</sub> y sin liberación de partículas de óxido y los óxidos de metal pueden disolverse químicamente de manera simultánea y fijarse como cationes/aniones conjuntamente con el manganeso y los nucleidos (Co-60, Co-58, Mn-54, etc.) sobre resinas de intercambio iónico.

- 30 En contraste con los conceptos de descontaminación descritos previamente, de acuerdo con la invención la transformación química de los óxidos poco solubles en óxidos fácilmente solubles, la disolución de los óxidos/radionucleidos y el retiro y la fijación de los cationes disueltos sobre intercambiadores catiónicos tiene lugar en un solo paso de proceso que es conocido como el paso de descontaminación por oxidación.

Además y en contraste con el estado de la técnica, de acuerdo con la invención en el transcurso del paso de pre-oxidación el ácido permangánico introducidos se convierte completamente en el catión Mn<sup>2+</sup>. No tiene lugar una precipitación del oxihidrato de manganeso.

- 40 Por medio de la reacción de Mn-VII a Mn-II se encuentran disponibles 5 equivalentes (electrones) para la oxidación de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto significa que en comparación con los métodos de descontaminación de hasta ahora, en correspondencia con las enseñanzas de la invención, casi dos veces la cantidad de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede oxidarse en cromato/dicromato.

- 45 En el caso de los conceptos previos de descontaminación a base de permanganato, por cada 100 g de iones permanganato utilizados:

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

se precipitan 72,5 g de MnO(OH)<sub>2</sub>.

En el caso del concepto de descontaminación de acuerdo con la presente invención por 100 g de iones permanganato utilizados se oxidan 73 g de Cr-III a Cr-VI. No ocurren precipitaciones de MnO(OH)<sub>2</sub> / MnO<sub>2</sub>.

En contraste con los métodos de descontaminación anteriores, sólo los siguientes compuestos químicos que resultan del “paso de descontaminación por oxidación” permanecen en el sistema:

en la superficie del sistema:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

en la solución de preoxidación:  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

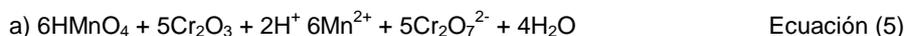
- 5 La permanencia de  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es ventajosa puesto que ambos compuestos se consumen en la secuencia de proceso que siguen y de esta manera son deseados en la tecnología del proceso. El dicromato protege al material básico del sistema y a los componentes frente a ataques químicos y el ácido sulfúrico garantiza el valor de pH bajo requerido en todo el proceso, tal como se ilustra también por medio de la figura 1.

- 10 La hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que permanece en el sistema no puede disolverse con ácidos minerales que presentan propiedades oxidantes (por ejemplo, ácido nítrico). Por lo tanto, en un paso subsiguiente llamado paso de hematita, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se disuelve y luego el ion de Fe se enlaza a los intercambiadores catiónicos.

De acuerdo con la enseñanza de la invención tanto el pH como el ácido permangánico y la fuente de protones (ácido sulfúrico) se balancean uno con respecto del otro de acuerdo con un esquema logístico fijado de tal manera que durante la realización del “paso de descontaminación por oxidación”:

- 15
- no puede formarse dióxido de manganeso
  - los óxidos individuales ( $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ) formados por la descomposición de óxidos de espinela/magnetita de baja solubilidad se disuelven químicamente de manera simultánea
  - las sales formadas de hierro y de níquel presentan una alta solubilidad
  - los cationes disueltos ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ) se fijan sobre intercambiadores iónicos.

- 20 La formación descrita previamente de dióxido de manganeso por oxidación NP, AP o HP se impide de acuerdo con la invención usando ácido permangánico en la región ácida ( $\text{pH} \leq 2,5$ , preferiblemente  $\text{pH} \leq 2,2$ , principalmente  $\text{pH} \leq 2$ ). El  $\text{Mn}^{2+}$  formado en medio ácido de manera correspondiente con la invención se retira ya por medio de intercambiadores catiónicos durante el “paso de descontaminación por oxidación” de acuerdo con la ecuación (5):



- 25 b)  $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{KIT} [\text{Mn}^{2+}\text{-KIT}] + 2 \text{H}^+$

De acuerdo con la invención, la reacción química correspondiente a la ecuación (5) conduce de manera segura a la formación de  $\text{Mn}^{2+}$ . La reacción se controla por medio de protones (iones de  $\text{H}^+$ ).

- 30 Si en el transcurso del paso de descontaminación por oxidación no se encuentran disponibles de manera suficiente protones ( $\text{H}^+$ ), la reacción química procede de acuerdo con las ecuaciones (3) y (4). Como producto final se forma oxihidrato de manganeso/dióxido de manganeso.

La figura 1 muestra la correlación entre el pH (= concentración de ácido) y el contenido de permanganato. Si el valor de pH se excede en la curva representada, durante la reacción de oxidación se forma dióxido de manganeso [ecuaciones (3) y (4)]. Si el valor cae por debajo de la curva, la reacción procede hacia el catión  $\text{Mn}^{2+}$  [ecuación (5)].

- 35 De acuerdo con la presente invención, el pH requerido  $< 2,5$ , preferiblemente  $\leq 2,2$ , de preferencia  $\text{pH} \leq 2,0$  se ajusta con ácido sulfúrico adicional. De todos los ácidos minerales disponibles el ácido sulfúrico cumple las condiciones requeridas para el proceso de descontaminación según la invención, tales como que

- el ácido sulfúrico es resistente frente al permanganato, no se degrada mediante oxidación ni se altera químicamente
  - el ácido permangánico no se reduce por el ácido sulfúrico; no tiene lugar una formación de dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ )
  - los óxidos de metal se disuelven y forman sulfatos fácilmente solubles
  - los cationes disueltos se enlazan a resina de intercambio catiónico y el ácido sulfúrico se vuelve disponible nuevamente para el proceso
  - no tiene lugar un ataque al material básico.
- 40

Debido a las características listadas antes, el ácido sulfúrico permanece disponible al final del “paso de descontaminación por oxidación” para usarse en los pasos sucesivos.

Los óxidos (NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO) que se generan en el transcurso del “paso de descontaminación por oxidación” se disuelven por el ácido sulfúrico ya durante el paso de oxidación.

- 5 De acuerdo con la presente invención para el ajuste del pH se utiliza ácido sulfúrico. La cantidad del ácido sulfúrico que se requiere para impedir la formación de MnO(OH)<sub>2</sub> depende de la concentración de permanganato. Con una concentración creciente de permanganato tiene que reducirse el pH, es decir debe establecerse una concentración de ácido más alta (véase figura 1).

Como valor guía se aplican los siguientes valores de pH:

- 10 • a 0,1 MOL de ácido permangánico por litro, un valor de pH aproximado de 1,  
• a 0,01 MOL de permanganato por litro, un valor de pH aproximado de 2.

De acuerdo con la presente invención, dependiendo del contenido de permanganato de la solución, la demanda de ácido sulfúrico puede calcularse tal como sigue por medio del pH:

- 15 El cálculo de la demanda de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sin incluir los cationes disueltos se efectúa de acuerdo con las ecuaciones (6 y 7):

$$\text{pH} = X - [(\text{mg/kg de HMnO}_4 \text{ usado}) \times 9\text{E-}05] \quad \text{Ecuación (6)}$$

con  $2,0 \leq X \leq 2,2$ , principalmente  $X = 2,114$

$$\text{mg /kg H}_2\text{SO}_4 = Y \times \text{pH} - z \quad \text{Ecuación (7)}$$

con  $16 \leq Y \leq 18$ , principalmente  $Y = 16,836$

- 20 y  $4,5 \leq Z \leq 6,5$ , principalmente  $Z = 5,296$ .

Durante la realización del “paso de descontaminación por oxidación”, la concentración de protones libres (H<sup>+</sup>) se reduce por la formación de sulfatos de metal. La cantidad de los cationes de Fe, Ni, Zn, Mn disueltos se incluyen por lo tanto en la determinación de la demanda adicional de ácido mineral de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{MgSO}_4^{-2}/\text{litro} = [\text{mg de catión /litro}] * [\text{factor específico de cationes}].$$

- 25 El cálculo de la demanda de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que incluye los cationes disueltos se realiza de acuerdo con la ecuación (7').

$$\text{mg/kg de H}_2\text{SO}_4 = [y \times \text{pH}^{-z}] + [(K_1 * F_1) + (K_2 * F_2) + \dots + (K_n * F_n)] \quad \text{Ecuación (7')}$$

donde K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> ... K<sub>n</sub> representan respectivamente mg de catión/litro y F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> ... F<sub>n</sub> son el factor específico del catión respectivo.

Para los cationes siguientes aplica los siguientes:

- 30 - F1 (Fe-II) entre 1,70 y 1,74, principalmente 1,72  
- F2 (Fe - III) entre 2,55 y 2,61, principalmente 2,58  
- F3 (Ni-II) entre 1,62 y 1,66, principalmente 1,64  
- F4 (Zn-II) entre 1,45 y 1,50, principalmente 1,47  
- F5 (Mn-II) entre 1,70 y 1,80, principalmente 1,75 .

- 35 Las fracciones apreciables de Zn se encuentran presentes en la capa protectora cuando se lleva a cabo el llamado modo operativo de Zn en la operación de rendimiento de la central nuclear.

Dependiendo de la composición de Fe/Cr/Ni/Zn de la capa protectora, de acuerdo con la presente invención, dependiendo de la cantidad de HMnO<sub>4</sub> utilizada, en cada caso es posible calcular de antemano las cantidades exactas de los cationes individuales liberados en el “paso de descontaminación por oxidación”. Esto es posible puesto que la cantidad empleada de HMnO<sub>4</sub> es de 100% convertida en Mn<sup>2+</sup> y en tal caso la cantidad de dicromato generada se forma de modo estequiométrico. La cantidad de Cr-III oxidado a su vez fija [páginas de la descripción

- 40

modificadas el 6 de noviembre de 2014/54066] la cantidad convertida de óxidos de Fe/Cr/Ni/Zn y de esta manera de los iones de Fe/Ni/Zn/Mn que se producen en el paso de descontaminación por oxidación.

5 La figura 2 muestra como un ejemplo la degradación cronológica del ácido permangánico y la formación simultánea asociada de los cationes (Fe-II, Ni-II, Mn-II) y el anión  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en la “solución de descontaminación por oxidación” en un sistema con un alto contenido de cromo.

10 Durante la conversión de óxido por oxidación y la disolución que transcurre simultáneamente de las nuevas estructuras de óxido, el sistema que va a descontaminarse se opera en un circuito sin involucrar intercambiador iónico. Esto debe aclararse en principio por medio de la figura 6. El paso de descontaminación por oxidación que se realiza en un circuito hasta el momento en que la cantidad de  $\text{HMnO}_4$  es de 100% convertido en  $\text{Mn}^{2+}$  (operación de circuito K1), sin que la solución pase a través de un intercambiador catiónico (KIT).

El cálculo de la cantidad del catión disuelto y del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  restante se lleva a cabo de acuerdo con las siguientes fórmulas dependiendo de la cantidad de ácido permangánico utilizado y de la composición de la matriz de óxido:

Cationes disueltos en el “paso de descontaminación por oxidación” por dosificación de  $\text{HMnO}_4$ :

$$[g] \text{ Fe-II} = [g \text{ de cantidad utilizada de HMnO}_4] \times 0,72 \times [\% \text{ en peso de Fe}] / [\% \text{ en peso de Cr}] \times 0,33$$

$$15 [g] \text{ Ni-II} = [g \text{ de cantidad utilizada de HMnO}_4] \times 0,72 \times [\% \text{ en peso de Ni}] / [\% \text{ en peso de Cr}]$$

$$[g] \text{ Zn-II} = [g \text{ de cantidad utilizada de HMnO}_4] \times 0,72 \times [\% \text{ en peso de Zn}] / [\% \text{ en peso de Cr}]$$

$$[g] \text{ Mn-II} = [g \text{ de cantidad utilizada de HMnO}_4] \times 0,46.$$

Óxido de hierro transformado en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en el “paso de descontaminación por oxidación” por dosificación de  $\text{HMnO}_4$  se disuelve en el “paso de hematita”:

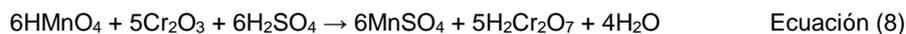
$$20 [g] \text{ Fe}_2\text{O}_3 = [\text{cantidad utilizada de HMnO}_4] \times 0,72 \times [\% \text{ en peso de Fe}] / [\% \text{ en peso de Cr}^*] \times 0,67 \times 1,43$$

25 De acuerdo con la invención, la cantidad utilizada de  $\text{HMnO}_4$  determina la cantidad de la capa de óxido que puede liberarse desde la matriz de óxido de la capa protectora de Fe/Cr/Ni. La figura 7 muestra esta correlación con base en un ejemplo de una descontaminación del sistema realizada. El espesor medio de la capa protectora de óxido fue de aproximadamente 5.5  $\mu\text{m}$ . En total, el “paso de descontaminación por oxidación” que incluye el “paso de hematita” se llevó a cabo 11 veces. El diagrama representado en la figura 7 muestra que la degradación media de la capa de óxido por dosificación de  $\text{HMnO}_4$  se encontraba de manera reproducible dentro de un orden de aproximadamente 0.5  $\mu\text{m}$ .

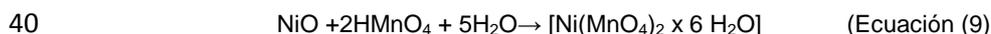
30 De acuerdo con la presente invención, debe usarse una concentración máxima de ácido permangánico de 150 ppm por paso de descontaminación por oxidación, la cual se repite de manera correspondiente dependiendo de la concentración de cromo previamente determinada o estimada, tal como se explicó previamente.

Con el fin de minimizar el uso requerido de ácido sulfúrico – llamado también en lo sucesivo ácido mineral, el “paso de descontaminación por oxidación” se efectúa preferiblemente con una concentración de  $\text{HMnO}_4$  de  $\leq 50$  ppm de  $\text{HMnO}_4$ . Durante el “paso de descontaminación por oxidación” tienen lugar las siguientes reacciones químicas parciales:

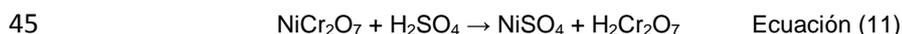
35 Oxidación y disolución de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  enlazado en la capa protectora ( $\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{1,0}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ ):



Mediante la oxidación del óxido de Cr-III en dicromato hidrosoluble, se libera Ni de la capa protectora composite y luego se presenta como óxido de Ni-II (NiO) u óxido de Ni-III ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ). Luego los óxidos de Ni se disuelven en un paso intermedio por parte de  $\text{HMnO}_4$  y mediante la formación de  $\text{Ni}(\text{MnO}_4)_2$  de acuerdo con la ecuación (9):

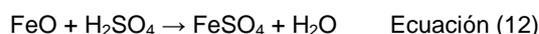


Con el consumo creciente de  $\text{HMnO}_4$  se efectúa una relocalización del Ni-II desde el permanganato de Ni hacia el dicromato de Ni (Ecuación 10) o el sulfato de Ni (Ecuación 11).



Mediante la oxidación de óxido de Cr-III con la formación de dicromato hidrosoluble, se libera adicionalmente Fe desde la matriz de óxido y luego se presenta como óxido de Fe-II (FeO) u óxido de Fe-III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). FeO se disuelve fácilmente por el ácido sulfúrico (Ecuación 12). Por lo contrario, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se disuelve de modo suficiente por el ácido sulfúrico y permanece por lo tanto en el sistema y se disuelve en el siguiente paso de proceso que se mencionó, el "paso de hematita" (véase más adelante) y se fija sobre resinas de intercambio catiónico.

5



Para acelerar el "paso de descontaminación por oxidación", se ajusta una temperatura de proceso preferiblemente de 60 °C a 120 °C.

10 De acuerdo con la presente invención, la descontaminación por oxidación tiene lugar preferiblemente en un intervalo de temperatura de 95 °C a 105 °C.

Después de efectuada la conversión del permanganato de acuerdo con las ecuaciones (8) a (12), se efectúa principalmente la conexión del intercambiador iónico de cationes (KIT) propio de la central de energía.

15

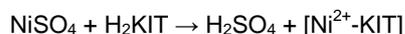
Esto también se ilustrará por medio de la figura 6. Durante la transformación del permanganato en Mn<sup>2+</sup> la solución se hace circular en el sistema (K1) que va a descontaminarse. Después de la conversión del permanganato, la solución se hace pasar a través del intercambiador catiónico KIT en el bypass sobre un circuito de purificación K2.

El prerrequisito para conectarse al intercambiador catiónico es que el permanganato haya sido convertido completa o de manera esencialmente completa en Mn<sup>2+</sup> y la solución se libere de iones MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> (valor guía < 2 ppm de MnO<sub>4</sub>).

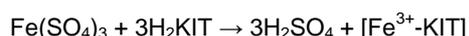
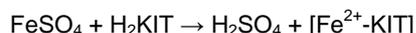
20

Durante la operación del intercambiador de cationes KIT, los cationes bivalentes (Mn-II, Fe-II, Zn-II y Ni-II) así como los radionucleidos bivalentes (Co-58, Co-60, Mn-54) se retiran de la solución. Al mismo tiempo, se liberan los aniones correspondientes (sulfato y dicromato) y se encuentran disponibles nuevamente para el proceso. Véanse las ecuaciones (13) y (14).

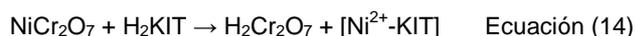
Liberación del sulfato con la formación de ácido sulfúrico:



25



Liberación del dicromato con formación de ácido dicrómico:



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

30 La operación del intercambiador catiónico KIT se efectúa hasta que todos los cationes disueltos se fijen sobre la resina de intercambio catiónico.

De acuerdo con la presente invención, después de realizada la purificación de los cationes, se adiciona nuevamente ácido permangánico y se repiten los pasos de proceso previamente ilustrados hasta que la concentración de ácido dicrómico haya alcanzado un valor predeterminado tal como 300 ppm o menos.

35 La figura 3 muestra de una manera puramente teórica las fases individuales del "paso de descontaminación por oxidación", en cuyo caso las fases individuales D1 a D3 se definen tal como sigue:

- D1 = ruptura y disolución de la matriz de óxido
- D2 = fijación de los cationes disueltos sobre el intercambiador catiónico KIT y
- D3 = fijación del dicromato al intercambiador aniónico AIT .

40 En la figura 5 están representados los cambios de la concentración de cationes de un "paso de descontaminación por oxidación" en el tiempo a manera de ejemplo con base en una dosificación de tres veces de HMnO<sub>4</sub>.

Esta secuencia (Fig. 3 y Fig. 5, fase D1 y D2) puede repetirse hasta que la concentración de ácido dicrómico haya alcanzado un valor de aproximadamente 300 ppm.

La concentración máxima de ácido dicrómico está limitada preferiblemente a 100 ppm.

Una vez la concentración especificada de ácido dicrómico haya sido alcanzada, se retira el dicromato de la solución por medio de un intercambiador aniónico AIT (véase fig. 6 -circuito de purificación K3).

5 El prerequisite para inclusión del intercambiador aniónico es que todos los iones permanganato hayan sido consumidos por la reacción química de oxidación y la solución esté libre de iones permanganato (véase fig. 6 - circuito de purificación K3).

10 La cantidad del intercambiador aniónico empleado se basa en la carga de dicromato en la solución que va a purificarse. Solamente una cantidad de intercambiador aniónico se hace disponible cuya capacidad es suficiente para absorber el dicromato. De esta manera se asegura que no cambie la concentración de ácido sulfúrico en la solución.

15 En la primera fase de purificación del intercambiador aniónico, tanto los iones sulfatos del ácido sulfúrico como los iones dicromato del ácido dicrómico se enlazan a las resinas de intercambio aniónico. Una vez la resina de intercambio aniónico esté cargada en un 100% con dicromato y sulfato, en caso de seguir cargando el intercambiador aniónico con iones sulfatos y iones dicromato se desplazan los iones sulfato ya fijados por parte de los iones dicromato. Este proceso continúa hasta que el intercambiador aniónico esté cargado en un 100% con iones dicromato y todos los iones sulfato se encuentren disponibles una vez más para descontaminación por oxidación.

Si los iones dicromato se retiran de la solución, el ácido permangánico se adiciona una vez más y el proceso comienza de nuevo tal como se ha descrito previamente (Fig. 3, fases D1, D2 y D3).

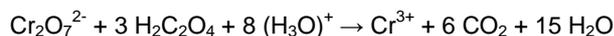
20 La repetición de las secuencias del paso continúa hasta que ya no tenga lugar más expulsión del catión. Si, después de efectuar las secuencias previas, todos los cationes y aniones se fijan sobre intercambiadores iónicos, en la solución solamente se encuentra presente ácido sulfúrico.

Según el estado de la técnica es habitual que después de que se complete la pre-oxidación se reduzca el exceso de permanganato con ácido oxálico (paso II.) y a continuación se inicie el paso de descontaminación (paso III.) adicionando más productos químicos para descontaminación.

25 En el momento de la reducción (paso II) en estos métodos, en la solución todavía se encuentran presentes todos los ingredientes del paso de preoxidación (permanganato residual,  $MnO(OH)_2$  coloidal, cromato y permanganato de níquel) así como también todos los óxidos de metal transformados sobre las superficies del sistema y de los componentes.

30 Puesto que los iones metálicos pueden estar presentes, parcialmente en forma disuelta ( $MnO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ) como también en calidad de óxidos de metal fácilmente solubles ( $NiO$ ,  $FeO$ ,  $Mn_2/MnO(OH)_2$ ), ya en el transcurso del segundo paso del proceso de la reducción (paso II.) en la solución aparecen altos contenidos de cationes.

35 Al mismo tiempo, como resultado de reducción del permanganato, cromato y dióxido de manganeso con el ácido oxálico, se forman grandes cantidades de  $CO_2$  (véanse ecuaciones (15)). Esta formación de  $CO_2$  que ocurre en la superficie conduce a la movilización de partículas de óxido que luego se depositan en regiones del sistema con poco flujo y conducen a un incremento allí en la velocidad de dosificación.



40 La liberación de partículas de óxido descrita anteriormente no ocurre con la invención. En el momento de la dosificación de ácido oxálico, tanto la solución como la superficie del sistema están libres de permanganato, dióxido de manganeso y cromato/dicromato. No tiene lugar el desarrollo no deseado de  $CO_2$  y la liberación de partículas de óxido

45 Los compuestos de oxalato que se forman a partir de cationes bivalentes y de los productos químicos para reducción "ácido oxálico" tienen solamente una solubilidad limitada en el agua. Según la temperatura del proceso, la solubilidad de los cationes bivalentes se encuentra en:

	50°C	80°C	Unidad
$NiC_2O_4$	Aprox. 3	Aprox. 6	mg Ni-II/ Litro
$FeC_2O_4$	Aprox.15	Aprox. 45	mg Fe-II/Litro
$MnC_2O_4$	Aprox.120	Aprox. 170	mg Mn-II/Litro

Puede calcularse que grandes cantidades de cationes se liberan durante una descontaminación primaria del sistema usando los métodos de descontaminación anteriores en cada ciclo de descontaminación. En el paso de reducción, esto conduce ya a precipitaciones de oxalato sobre las superficies internas del sistema.

5 Las capas protectoras de óxido de un sistema primario de una central nuclear de agua presurizada usualmente dan lugar a un total de carga de óxido de 1.900 kg hasta 2.400 kg [óxido de Fe, Cr, Ni].

En la descontaminación de un sistema primario de un reactor de agua presurizada, tiene que contarse por lo tanto con la siguiente liberación máxima de cationes:

Cromo → 70 a 80 kg de Cr

Níquel → 100 a 120 kg de Ni

10 Hierro → 190 a 210 kg de Fe

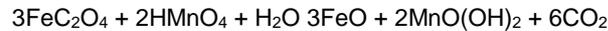
Durante la descontaminación del sistema primario habitualmente se realizan 3 ciclos de descontaminación. A un volumen total de aproximadamente 600 m<sup>3</sup> y una distribución uniforme de cationes de más de 3 ciclos, se esperan las siguientes concentraciones de cationes bivalentes por ciclo:

Níquel → 67 ppm de Ni

15 Hierro → 117 ppm de Fe

Este cálculo aproximado muestra que en todos los métodos previos de descontaminación que usan ácido oxálico para reducción y/o descontaminación, no puede impedirse una formación de Fe<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>.

20 Tal como se ha descrito previamente, si después de terminar un ciclo de descontaminación permanecen residuos de oxalato en el sistema, tiene que usarse más permanganato en el siguiente ciclo, tal como muestran las ecuaciones (16):

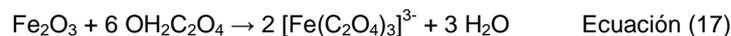


25 Sin mejoramiento en el resultado de descontaminación, esto conduce a una demanda superior de permanganato y, en consecuencia, a una deposición incrementada de MnO(OH)<sub>2</sub> sobre las superficies y últimas a una mayor producción de residuo radioactivo. Adicionalmente se incrementa la entrada de cationes al siguiente ciclo, crece el riesgo de una formación adicional de oxalato y la cantidad de resinas de intercambio iónico se incrementa nuevamente.

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

30 Como ya se ha descrito antes, de acuerdo con la presente invención los cationes bivalentes liberados (Ni, Mn, Fe, Zn) así como el dicromato se encuentran presentes en forma disuelta en el "paso de descontaminación por oxidación" y la fijación de los cationes y de los aniones tiene lugar sin demora sobre la resina intercambiadora de iones. Las deposiciones de oxalato hasta ahora habituales durante la realización de una descontaminación química ya no tienen lugar.

35 Al final del paso de descontaminación por oxidación se realiza el "paso de hematita". En este paso de proceso se disuelve la hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de acuerdo con la ecuación (17):



Debido al ácido sulfúrico subyacente, la solubilidad de los oxalatos de Me-II en el "paso de hematita" es ostensiblemente más alta que en las otras tecnologías de descontaminación.

40 Entre las condiciones químicas de la presente invención, el límite de solubilidad para el oxalato de Ni-II y el oxalato de Fe-II se encuentra en los siguientes valores:

Oxalato de Ni<sup>2+</sup> → aproximadamente 80 mg de Ni-II /litro

Oxalato de Fe<sup>2+</sup> → aproximadamente 150 mg de Fe-II /litro.

La formación de oxalatos y su deposición sobre las superficies internas del sistema no tiene lugar debido a las bajas concentraciones del catión Me-II así como a la solubilidad ostensiblemente superior de los oxalatos de Me.

La concentración de ácido oxálico en el paso de hematita debe ser de 50 a 1000 ppm de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Preferiblemente debe establecerse una concentración de ácido oxálico ≤ 100 ppm.

- 5 Durante el “paso de hematita” los cationes disueltos se enlazan al intercambiador de cationes, en cuyo caso la disolución de la hematita y la fijación de los iones de Fe disueltos se realizan simultáneamente (véase la figura 4-fases del “paso de hematita”).

El “paso de hematita” se realiza hasta ya no se retire más hierro del sistema.

- 10 Después de terminar el “paso de hematita”, el ácido oxálico que permanecen la solución se descompone con ácido permangánico formando dióxido de carbono (ecuación (18)).



Después de realizar el “paso de hematita”, se repite toda la secuencia de pasos de la “descontaminación por oxidación”. Esta repetición está dirigida a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> residual que aún debe diferirse del sistema. Después de realizar el segundo “paso de descontaminación por oxidación”, a continuación vuelve realizarse un “paso de hematita”.

- 15 Cada central nuclear tiene su propia estructura de óxido, composición de óxido, comportamiento de disolución de los óxidos y carga de óxido/actividad. Para la planificación de una descontaminación solamente pueden hacerse suposiciones. Solamente en el transcurso de la realización de la descontaminación se muestra entonces si la suposiciones hechas inicialmente eran correctas.

- 20 Por lo tanto, un concepto de descontaminación tiene que ser capaz de adaptarse a los cambios respectivos durante su realización.

Con la presente invención es posible reaccionar de manera dirigida a todos los nuevos requisitos concebibles. Los pasos detallados mostrados previamente pueden repetirse según sea necesario dependiendo del tipo y de la cantidad de la carga de óxido/actividad presente en el sistema.

- 25 Una descontaminación de acuerdo con la presente invención requiere solamente bajas concentraciones químicas en comparación con las tecnologías de proceso anteriores.

Las cantidades requeridas de productos químicos pueden adicionarse por lo tanto mediante los sistemas de dosificación incorporados, ya presentes en las centrales nucleares (CN) y los cationes obtenidos pueden retirarse utilizando el sistema de purificación ya presente en la CN (intercambiador catiónico). No es necesario instalar un gran equipo de descontaminación externo.

- 30 Controlando el proceso general del cuarto de control de la central nuclear, los parámetros de proceso pueden adaptarse rápidamente a cualquier nuevo requisito (velocidad de adición de producto químico, concentraciones de productos químicos, temperatura de proceso, tiempo de conexión de intercambiadores KIT y AIT al circuito, secuencia de pasos, etcétera).

- 35 En caso de necesidad pueden realizarse las variaciones del proceso hasta que se haya logrado de manera dirigida el retiro de actividad deseada o la reducción deseada en la velocidad de dosificación.

El ácido sulfúrico presente en la solución permanece en la solución durante la realización de todos los pasos de proceso. La concentración no cambia. Solamente al final de la realización de la descontaminación total los iones sulfato se enlazan al intercambiador aniónico AIT durante la purificación final (véase la figura 4, paso de purificación de AIT D6).

- 40 Detalles adicionales, ventajas y características de la invención pueden obtenerse no solamente a partir de las reivindicaciones, de manera individual y/o en combinación, sino también de los dibujos descritos previamente y también explicados aún más a continuación los cuales se explican por sí mismos.

En la figura se muestra lo siguiente:

Fig. 1 muestra el intervalo de trabajo de pH de acuerdo con la invención en comparación con el estado de la técnica,

- 45 Fig. 2 muestra el cambio en la concentración de ácido permangánico y la concentración de los cationes y del ácido dicrómico como una función de la duración del proceso,

Fig. 3 muestra la secuencia de proceso en el paso de descontaminación por oxidación,

Fig. 4 muestra la secuencia de proceso para el paso de hematita que incluye el paso final de purificación,

Fig. 5 muestra los pasos secuenciales de descontaminación por oxidación y el incremento en el ácido dicrómico dependiendo del número de pasos secuenciales de descontaminación por oxidación en el caso de ácido dicrómico remanente en la solución,

Fig. 6 muestra la representación teórica del circuito de descontaminación así como también el circuito de purificación de intercambio iónico y

Fig. 7 muestra la remoción de una capa de óxido dependiendo del número de pasos realizados de descontaminación por oxidación.

10 A partir de la figura 1 se ilustra que cuando el pH dependiendo de la concentración del ácido permangánico se encuentra por debajo de la línea oblicua dibujada en la figura 1, definitivamente no puede formarse dióxido de manganeso. De acuerdo con el estado de la técnica, el proceso se realiza a un pH y a una concentración de ácido permangánico que se encuentra por encima de la línea recta. Como resultado se forma dióxido de manganeso. La línea recta se determina por lo tanto de acuerdo con las ecuaciones (6) y (7) o (7').

15 La figura 2 muestra que dependiendo del tiempo de proceso y de la conversión del permanganato en  $Mn^{2+}$  se incrementa la concentración de los cationes y del ácido dicrómico.

20 La descontaminación por oxidación según la invención puede deducirse de manera puramente teórica de la figura 3. En el paso de proceso D1 se adiciona ácido permangánico a la solución dependiendo del pH establecido por el ácido sulfúrico según las ecuaciones (6, 7, 7') para disolver los óxidos de metal y formar sulfatos fácilmente solubles. El óxido de Cr-III se oxida a Cr-VI y está presente en la solución como ácido dicrómico. Después que el permanganato ha sido convertido completamente o de manera esencialmente completa en  $Mn^{2+}$  y la solución está sustancialmente libre de iones  $MnO_4^-$ , la solución fluye por un bypass hacia el intercambiador catiónico KIT, en el cual se fijan los cationes. El ácido sulfúrico y el ácido dicrómico permanecen en la solución.

25 Luego, una vez más, se adiciona ácido permangánico a la solución la cual ya no fluye a través del intercambiador catiónico, de manera correspondiente al óxido de  $Cr^{3+}$  que va a oxidarse. No es necesaria la adición de ácido sulfúrico, si la cantidad por kg de solución ácido calculada de acuerdo con las ecuaciones (7) o (7'). Después que la concentración de ácido dicrómico ha alcanzado un valor predeterminado, la solución fluye por el bypass a través del intercambiador aniónico AIT, en el cual se fijan los iones de dicromato de la manera previamente descrita. Luego el ácido sulfúrico y la hematita permanecen en la solución.

30 La hematita se retira de la solución de acuerdo con la figura 4. Para este propósito primero se adiciona ácido oxálico (paso de proceso de D4). La solución fluye a través de un intercambiador catiónico KIT, en cuyo caso la disolución de la hematita y la fijación de los iones de Fe se realizan simultáneamente. El paso de proceso D4 se realiza hasta que ya no se retire más hierro. Luego se adiciona ácido permangánico en el paso de proceso D5 para descomponer el ácido oxálico, formar dióxido de carbono y el sulfato de manganeso que se forma se retira con intercambiadores catiónicos. Luego solamente permanece ácido sulfúrico en la solución.

35 La figura 7 muestra de modo puramente teórico que la capa de óxido puede retirarse de manera reproducible capa por capa, específicamente dependiendo de la cantidad de pasos de descontaminación por oxidación que se han realizado, es decir de la dosificación de  $HMnO_4$ . Se reconoce que las capas de óxido a espesores aproximadamente de 0.3  $\mu m$  a 0.6  $\mu m$  se retiran por paso de descontaminación por oxidación.

40 En el paso de proceso D1 se efectúa una conversión química de la estructura de Fe, Cr, Ni de baja solubilidad en formas de óxidos fácilmente solubles por medio de ácido permangánico. La disolución de las formas de óxido convertidas se logra con ácido sulfúrico. En términos de tecnología de proceso esto se realiza en una operación de circuito K1 (figura 6) en una solución de ácido sulfúrico-ácido permangánico. La operación de circuito K1 se mantiene hasta que el ácido permangánico se consume completamente y se convierte en  $Mn^{2+}$ . Habitualmente la transformación del ácido permangánico en  $Mn^{2+}$ , cuando al inicio del proceso la concentración de ácido permangánico se ajusta a menos de 50 ppm, principalmente en el intervalo entre 30 y 50 ppm, dura de 2 a 4 horas. La transformación de la estructura de óxido así como la disolución de los óxidos transformados se efectúa simultáneamente. Los productos finales del proceso de disolución son sales de sulfato. Después del final de la fase D1, inicia la fase D2. En este proceso los cationes de metal presentes como sales de sulfato se pasan por el intercambiador catiónico IT y se fijan allí. En este proceso de intercambio se libera nuevamente el sulfato y se hace nuevamente disponible a la solución de descontaminación.

50 Durante la fase D2 -tal como durante la fase D1 -la operación de circuito K1 se mantiene sin modificar y la conexión de los intercambiadores catiónicos se hace en operación de bypass. La velocidad de purificación (velocidad de flujo) a través del intercambiador catiónico ( $m^3/h$ ) relativa al volumen total del sistema que va a descontaminarse [ $m^3$ ] es

predeterminada a partir del diseño del sistema respectivo de la central nuclear. La operación de bypass K2 con operación de circuito K1 en marcha del intercambiador catiónico continúa hasta que todos los cationes se enlazan al intercambiador catiónico KIT. El tiempo total requerido para esto se predetermina por la velocidad de purificación disponible.

5 Después del fin de las fases D1 y D2, se proporciona una parada tecnológica. Los otros pasos de proceso se dirigen hacia el contenido total de óxido del sistema que va a descontaminarse. Si en la matriz de óxido se encuentran presentes grandes cantidades de cromo, es aconsejable repetir las fases D1 y D2. Esta operación de repetición D1 + D2 puede continuarse hasta que la concentración de dicromato en la solución de descontaminación ha alcanzado un valor por ejemplo de 100 ppm de dicromato. Luego se efectúa el paso de proceso D3. En el momento de la fase D3, el ácido sulfúrico y el ácido dicrómico están presentes en la solución de descontaminación. El ácido dicrómico se retira de la solución por medio de una operación de bypass de un intercambiador aniónico. Durante la fase D3 la operación de circuito K1 del sistema que va a descontaminarse se opera más adelante sin cambio. La adición del circuito de intercambio aniónico K3 se hace en operación de bypass. La operación de bypass K3 del intercambiador aniónico continúa hasta que los iones dicromato se enlazan al intercambiador aniónico AIT. El tiempo requerido para esto se determina por la velocidad de purificación disponible. La reducción de la concentración de dicromato continúa ventajosamente hasta una concentración final de menos de 10 ppm. Por la permanencia de pequeñas cantidades de dicromato en la solución se mantienen las propiedades de dicromato para proteger el material de base.

20 Después de terminar la fase D3, se programa una segunda parada tecnológica de proceso. En el transcurso de la parada 2, se determina el otro procedimiento que incluye las consideraciones descritas más adelante. Los pasos de proceso adicionales se dirigen hacia la carga de óxido total del sistema que va a descontaminarse. Si una gran carga de óxido está presente, la secuencia de proceso D1 a D3 tiene que repetirse varias veces antes que inicie el paso de hematita, en cuyo caso la cantidad de secuencias D1 a D3 se limita preferiblemente a un máximo de 4 veces. En el paso de hematita, denominada como fase D4, la hematita  $Fe_2O_3$  producida en el paso de descontaminación por oxidación se disuelve en una solución de ácido sulfúrico-ácido oxálico. Al mismo tiempo, se efectúa la fijación del hierro disuelto sobre el intercambiador catiónico KIT. El ácido sulfúrico y el ácido oxálico se liberan nuevamente desde el inicio mediante retiro de los cationes y se encuentran disponibles continuamente para el proceso de disolución de hematita. Durante toda la fase D4, se operan tanto la operación de circuito K1 del sistema que va a descontaminarse como el circuito de intercambio catiónico K2. La conexión del circuito de intercambio catiónico K2 en el cual se fija el hierro tiene lugar en operación de bypass. La fase de disolución de hematita, es decir la fase D4, se realiza hasta que ya no se efectúe una remoción de hierro significativa.

35 En el paso de proceso subsiguiente D5, en el cual se encuentran presentes ácido sulfúrico y ácido oxálico, el ácido oxálico se degrada por oxidación hasta  $CO_2$ . La degradación por oxidación se efectúa por medio de  $HMnO_4$ . En este proceso solamente opera el circuito K1, sin haya flujo a través del intercambiador catiónico K2 o del intercambiador aniónico K3. Después de la degradación del ácido oxálico, el ácido sulfúrico y el sulfato de Mn se encuentran presentes en la solución. Sólo después de efectuada la degradación, el  $Mn^{2+}$  se enlazará al intercambiador catiónico mediante conexión del circuito K2.

40 Después de finalizar el paso de hematita se programa una parada tecnológica 3. Durante la parada 3 se determina el otro procedimiento. Los pasos continuos de proceso se basan en la carga total de óxido del sistema que va a descontaminarse. Si se encuentra presente una gran carga de óxido los pasos de proceso D1 a D5 tienen que repetirse hasta que el resultado de descontaminación deseado (reducción de la velocidad de dosificación) se haya alcanzado. Cuando esto ocurre, se realizará el paso final de purificación. Químicamente esto significa que el ácido sulfúrico se retira del sistema. Esto se realiza por medio de resinas de intercambio aniónico D6. Durante el paso del proceso D6 se operan tanto la gran operación de circuito K1 del sistema que va a descontaminarse como el circuito de intercambio aniónico K3. La operación de bypass K3 del intercambiador aniónico continúa hasta que los iones sulfato estén enlazados al intercambiador aniónico ATT. El tiempo total requerido para esto se predetermina por la velocidad de purificación disponible.

La repetición de las fases individuales D1 a D6 no ocurre por sí sola. En lugar de esto, se repiten varias veces los pasos de proceso D1 + D2 o D1 + D2 + D3 o D1 + D2 + D3 + D4 o D1 + D2 + D3 + D4 + D5.

**REIVINDICACIONES**

5 1. Método para descomponer una capa de óxido que contiene cromo, hierro, níquel, opcionalmente zinc y radionucleidos por medio de una solución acuosa de descontaminación por oxidación que contiene ácido permangánico y un ácido mineral, la cual fluye en un circuito (K1), en cuyo caso la solución de descontaminación por oxidación se ajusta a un valor de pH  $\leq 2,5$ , principalmente para descomponer capas de óxido depositadas sobre las superficies internas de áreas o componentes de una central nuclear, caracterizado porque

10 la oxidación de la capa de óxido y su disolución se efectúa en un único paso de tratamiento con ayuda de la solución acuosa de descontaminación, porque se emplea ácido sulfúrico en calidad de ácido mineral, por medio del cual se ajusta el valor de pH, y porque después de la descomposición del ácido permangánico la solución fluye por una línea de desviación (bypass) del circuito hacia un intercambiador catiónico mientras se mantiene la operación de circuito; en el intercambiador catiónico se fijan los cationes bivalentes y radionucleidos bivalentes presentes en la solución mientras que simultáneamente se liberan aniones sulfato y dicromato.

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque

15 después de enriquecer la solución con ácido dicrómico de una concentración predeterminada, principalmente 300 ppm o menos, preferiblemente 100 ppm o menos, la solución fluye por una línea de desviación hacia un intercambiador aniónico en el cual se fija el dicromato mientras se liberan simultáneamente los iones  $SO_4$ .

3. Método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque

20 la cantidad de resina de intercambiador iónico utilizado selecciona con base en la cantidad de iones dicromato que van a fijarse.

4. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque

25 la concentración de permanganato en la solución de descontaminación por oxidación se ajusta de tal manera que al alcanzar la concentración predeterminada de dicromato, se consumen los iones permanganato mediante reacciones químicas de oxidación, en cuyo caso se aplica principalmente la relación:

$$\text{demanda total de HMnO}_4[\text{kg}] = \text{carga de Cr-III} [\text{kg}] \times U$$

con  $1,35 \leq U \leq 1,40$ , principalmente  $U = 1,38$ .

30 5. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque

la cantidad del ácido sulfúrico que va a utilizarse se calcula según el valor de pH en la solución de descontaminación por oxidación dependiendo del ácido permangánico a utilizarse y la cantidad de demanda del ácido permangánico con base en la cantidad esperada de cromo que va a oxidarse en la capa de óxido a degradarse según las ecuaciones

35

$$\text{pH} = X - [(\text{mg/kg de HMnO}_4 \text{ empleado}) \times 9E-05] \quad \text{Ecuación (6)}$$

con  $2,0 \leq X \leq 2,2$ , principalmente  $X = 2,114$

y

$$\text{mg/kg de H}_2\text{SO}_4 = Y \times \text{pH}^Z \quad \text{Ecuación (7)}$$

40 con  $16 \leq Y \leq 18$ , principalmente  $Y = 16,836$

y  $4,5 \leq Z \leq 6,5$ , principalmente  $Z = 5,296$ ,

si los cationes disueltos en la solución de descontaminación por oxidación permanecen sin ser tomados en consideración, o

$$\text{mg/kg de H}_2\text{SO}_4 = [Y \times \text{pH}^Z] + [(K_1 * F_1) + (K_2 * F_2) + \dots + (K_n * F_n)] \quad \text{Ecuación (7')}$$

si los cationes disueltos en la solución de descontaminación por oxidación se toman en consideración,

en cuyo caso  $16 \leq Y \leq 18$ , principalmente  $Y = 16,836$  y  $4,5 \leq Z \leq 6,5$ , principalmente  $Z = 5,296$  y  $F_1, F_2, \dots, F_n$  es factor específico de los cationes a disolverse.

6. Método según la reivindicación 5,

5 caracterizado porque

el factor específico (F) para los siguientes cationes se fija tal como sigue:

- F1 (Fe-II) entre 1,70 y 1,74, principalmente 1,72

- F2 (Fe - III) entre 2,55 y 2,61, principalmente 2,58

- F3 (Ni-II) entre 1,62 y 1,66, principalmente 1,64

10 - F4 (Zn-II) entre 1,45 y 1,50, principalmente 1,47

- F5 (Mn-II) entre 1,70 y 1,80, principalmente 1,75 .

7. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque

15 en la solución de descontaminación por oxidación el ácido permangánico se ajusta a una concentración máxima de 150 ppm, preferiblemente de 50 ppm.

8. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque

20 después de fijar el dicromato en el intercambiador aniónico, la hematita presente en la solución de descontaminación por oxidación se disuelve adicionando un ácido carboxílico o dicarboxílico, principalmente ácido oxálico, y los cationes de Fe disueltos se enlazan en un intercambiador catiónico.

9. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque

la concentración de ácido oxálico se ajusta a un valor entre 50 ppm y 1000 ppm, principalmente a un valor máximo de 100 ppm.

25 10. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque

después de retirar completamente los iones de Fe, el ácido oxálico que permanece en la solución de descontaminación por oxidación se descompone por medio del ácido permangánico con la formación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{Mn}^{2+}$  y los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  se fijan en el intercambiador catiónico.

30 11. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque

la concentración de ácido permangánico se ajusta de tal manera que una capa de óxido con un espesor entre 0.3  $\mu\text{m}$  y 0.6  $\mu\text{m}$  se retira hasta el consumo completo del ácido permangánico, en cuyo caso el espesor a retirarse de la capa de óxido se controla por medio de la cantidad del ácido permangánico empleado.

35 12. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado porque

el paso de descontaminación por oxidación (D1, D2, D3) se realiza a una temperatura entre 60 °C y 120 °C, particularmente preferible entre 95 °C y 105 °C.

13. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes,  
caracterizado porque  
el retiro de la hematita se realiza a una temperatura entre 60 °C y 120 °C, particularmente preferible entre 95 °C y 105 °C.
- 5 14. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes,  
caracterizado porque  
en el paso de descontaminación por oxidación el ácido sulfúrico se regenera sacando los iones de Mn-II/ Fe-II/ Fe-III /Ni-II por medio de un intercambiador catiónico.
15. Método según al menos una de las reivindicaciones precedentes,  
10 caracterizado porque  
el ácido dicrómico que se forma durante la degradación de la capa de óxido se incorpora activamente al proceso de descontaminación.
16. Método de acuerdo con al menos la reivindicación 1,  
caracterizado porque  
15 la capa de óxido que se deposita en las superficies internas del circuito refrigerante de una central nuclear o de sus componentes se oxida y se disuelve capa a capa por el ácido permangánico y el ácido sulfúrico circulantes (D1), porque después del consumo completo del ácido permangánico durante una operación adicional del circuito la solución de descontaminación por oxidación se conduce por una desviación (bypass) a través de un intercambiador catiónico para enlazar los cationes bivalentes de Fe, Ni, Zn, Mn presentes en la solución (D2), porque a continuación  
20 a la solución de descontaminación por oxidación se introduce nuevamente ácido permangánico principalmente para ajustar la concentración inicial, porque los pasos anteriores del método (D1, D2) se repiten en una extensión hasta que se presente un valor predeterminado de ácido dicrómico en la solución de descontaminación por oxidación, porque después durante la operación adicional del circuito la solución se conduce por una línea de desviación hacia un intercambiador aniónico para enlazar el dicromato (D3), porque los pasos anteriores del método (D1, D2, D3) se repiten en una extensión hasta que se retira un espesor predeterminado de la capa de óxido, porque a continuación,  
25 en otro paso del método (D4) dosificando un ácido carboxílico o dicarboxílico como ácido oxálico, la solución de ácido sulfúrico circulantes que contiene ácido carboxílico o ácido dicarboxílico tal como ácido oxálico se conduce por una desviación a través de un intercambiador catiónico en el cual están enlazados los iones de hierro simultáneamente con la liberación de carbonato o de bicarbonato o de iones oxalato y sulfato.
- 30 17. Método según la reivindicación 16,  
caracterizado porque  
como ácido dicarboxílico se emplea ácido oxálico y porque después de retirar completamente los iones de hierro se oxida el ácido oxálico a dióxido de carbono por medio de permanganato y los iones  $Mn^{2+}$  que se forman se fijan sobre intercambiadores de cationes.
- 35 18. Método de acuerdo con al menos la reivindicación 1 o la reivindicación 16,  
caracterizado porque  
al inicio de la degradación de la capa de óxido, el valor de pH se ajusta por medio del ácido sulfúrico y porque durante la degradación de la capa de óxido y la realización de los otros pasos del método no tiene lugar más adición de ácido sulfúrico, en cuyo caso el valor de pH se ajusta preferiblemente por medio del ácido sulfúrico a un valor <  
40 2,2, principalmente  $\leq 2,0$ .

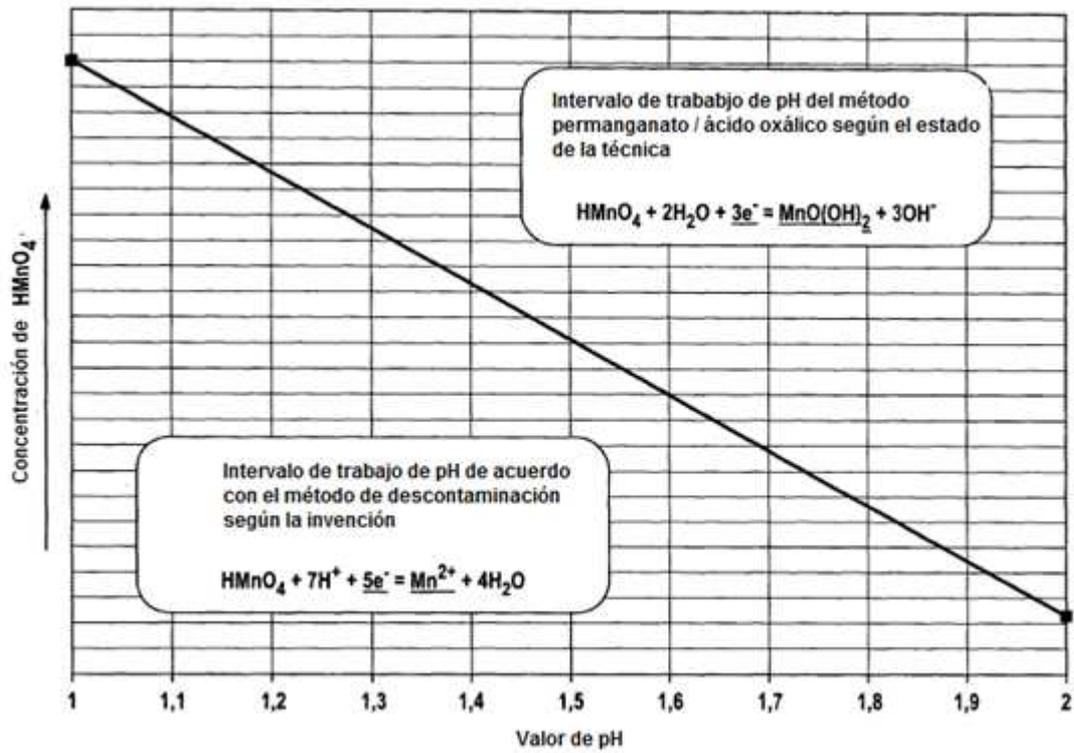


Fig. 1

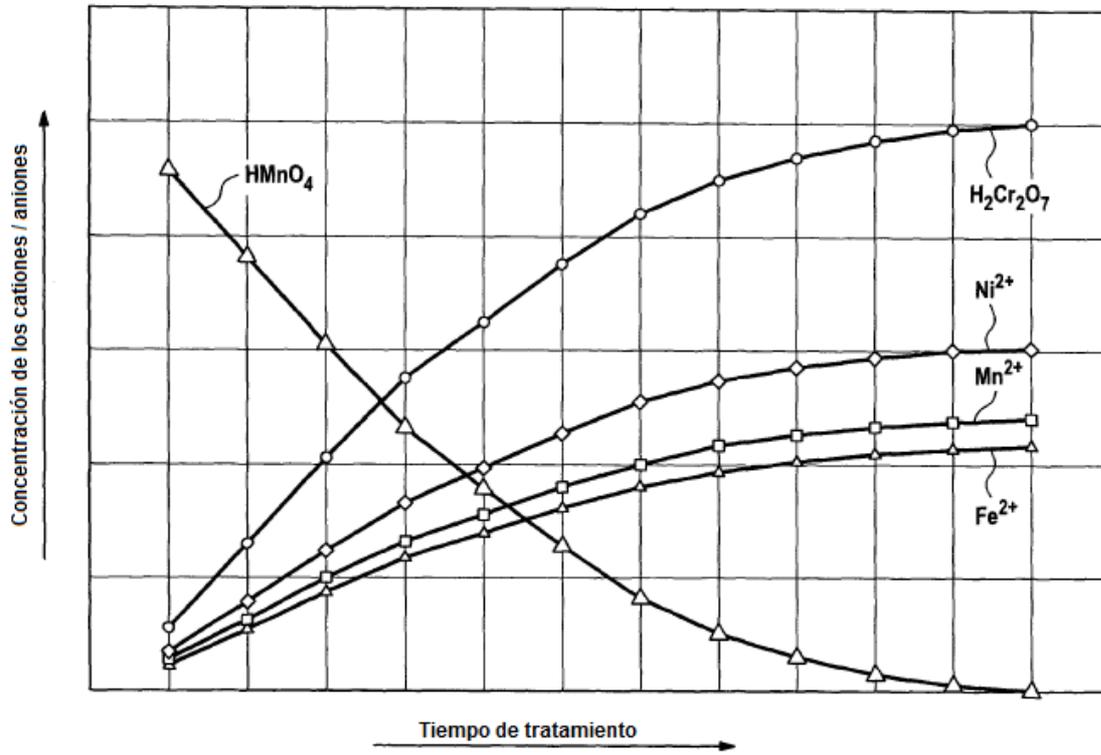


Fig. 2

Fig. 3

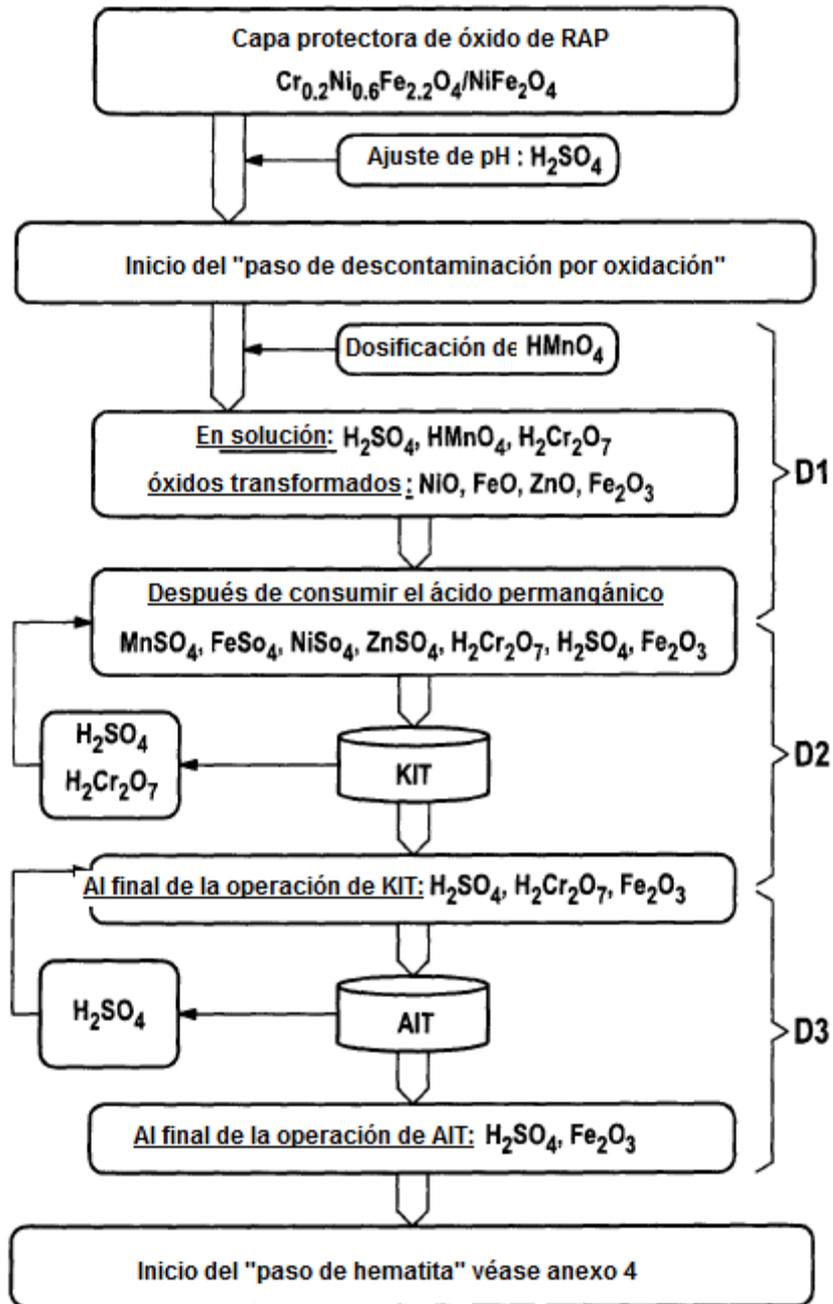


Fig. 4

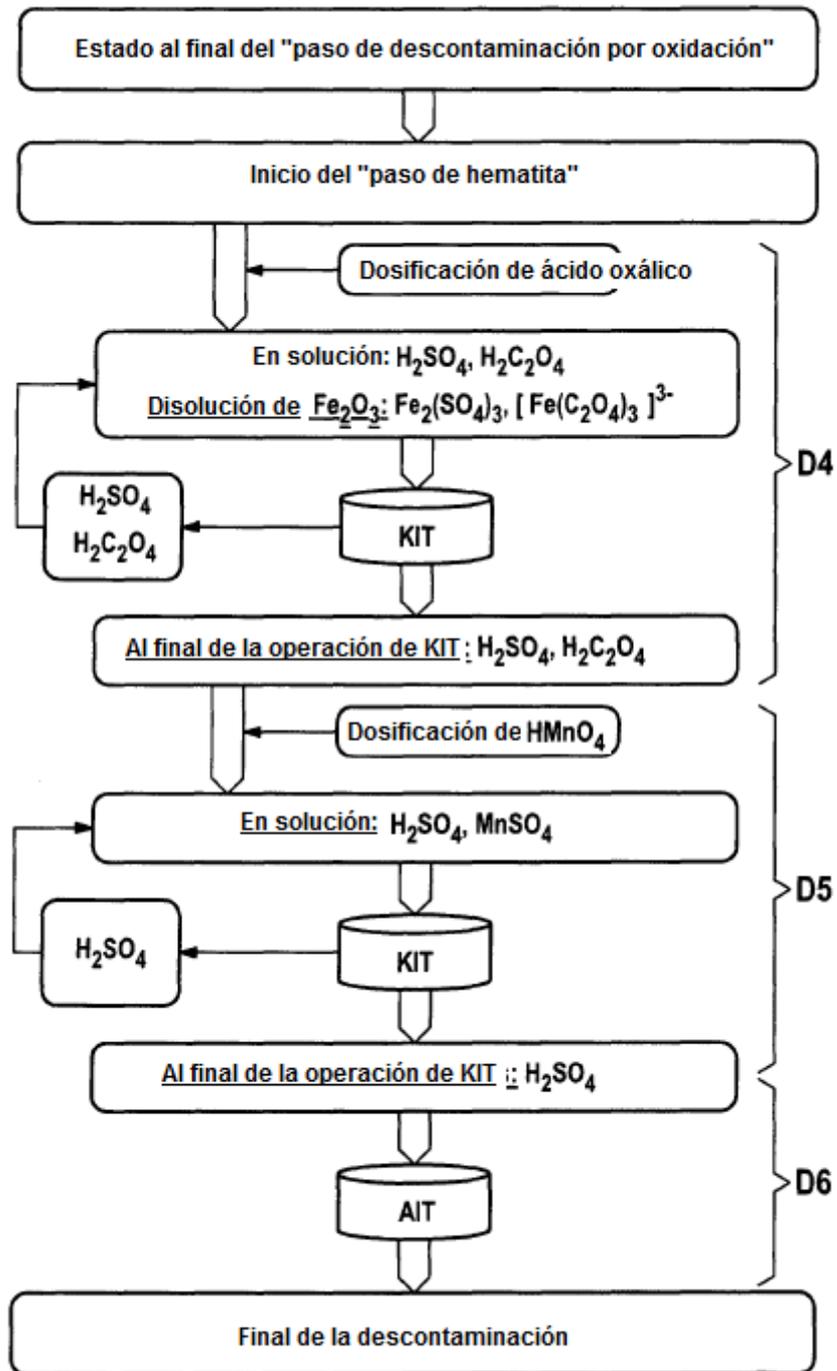
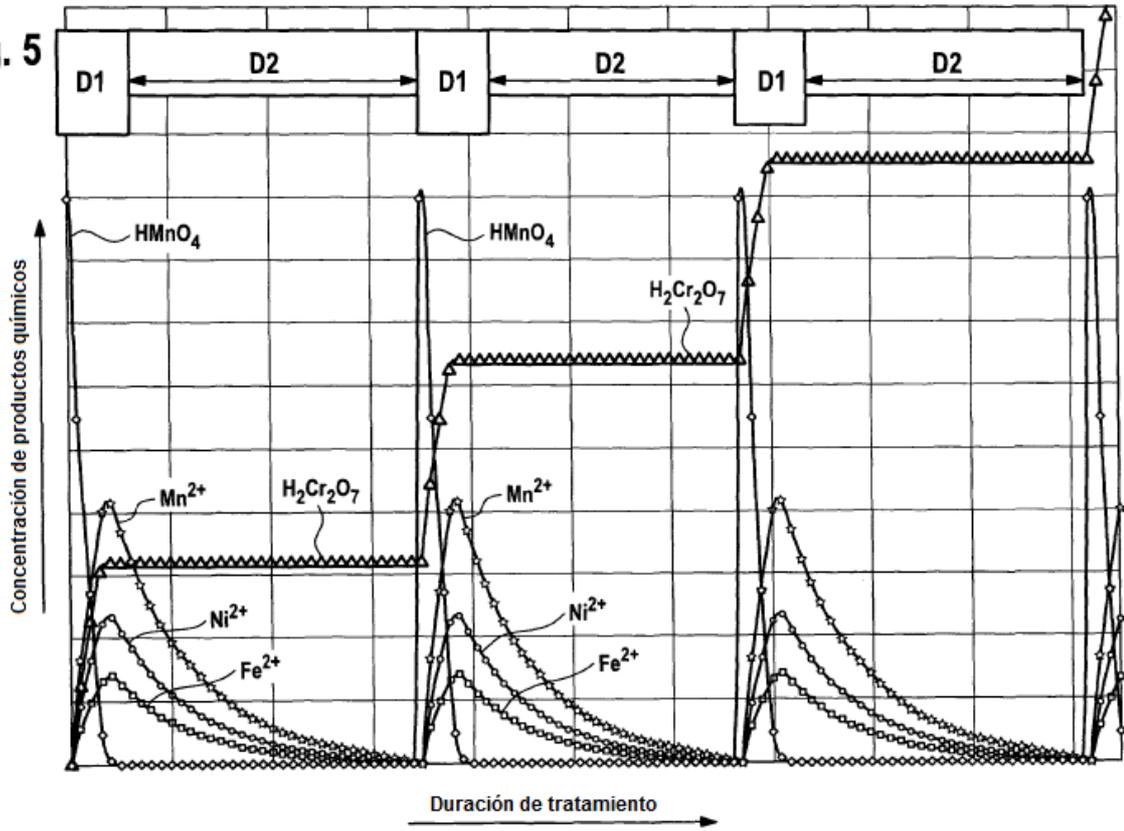
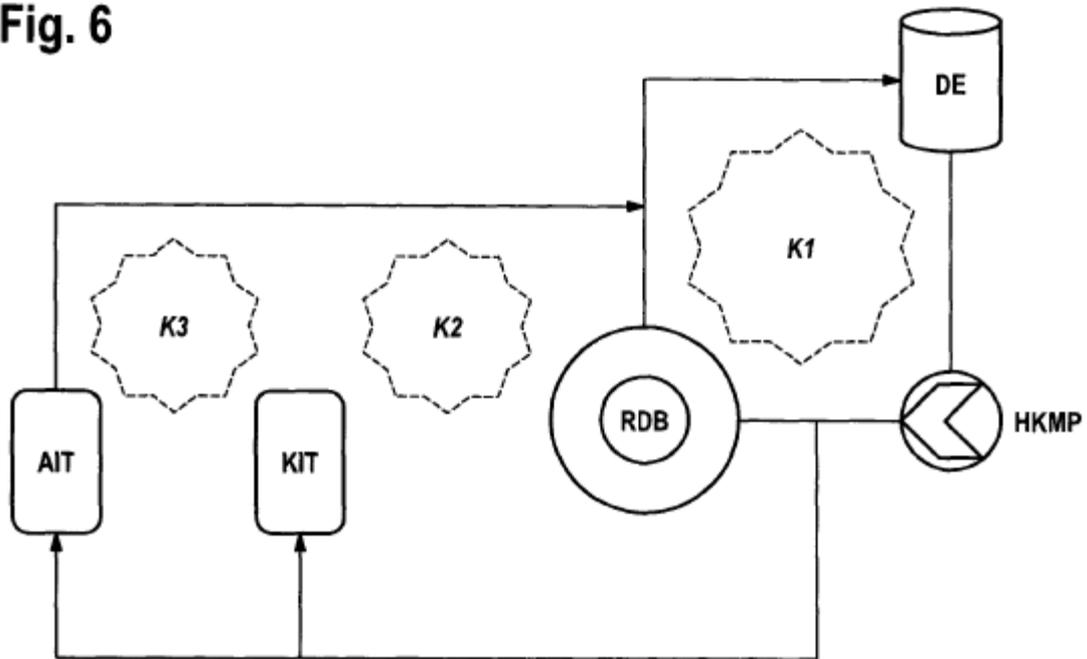


Fig. 5



**Fig. 6**



K1 = circuito del sistema primario	K2 = circuito de bypass para retirar los cationes disueltos
DE = generador de vapor	K3 = circuito de bypass para retirar los aniones disueltos
RDB = envase de presión de reactor	KIT = recipiente de resina intercambiadora catiónica
HKMP = bomba de refrigerante principal	AIT = recipiente de resina intercambiadora aniónica

Fig. 7

