

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 377**

51 Int. Cl.:

G21F 9/00 (2006.01)

G21F 9/30 (2006.01)

G21F 9/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2013 E 13815419 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2923360**

54 Título: **Procedimiento para la descontaminación de superficies de componentes del circuito de medio refrigerante de un reactor nuclear**

30 Prioridad:

30.01.2013 DE 102013100933

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

12.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SEMPERE BELDA, LUIS;
MOREIRA DO AMARAL, JOSE PEDRO y
TOPF, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 582 377 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la descontaminación de superficies de componentes del circuito de medio refrigerante de un reactor nuclear

5 La invención se refiere a un procedimiento para la descontaminación de superficies de componentes del circuito de medio refrigerante de un reactor nuclear, es decir, de un reactor de agua a presión o de agua en ebullición. El núcleo del circuito de medio refrigerante es una vasija de presión del reactor, en la que hay dispuestos elementos de combustión que contienen combustible nuclear. A la vasija de presión del reactor hay conectados habitualmente varios bucles de refrigeración con respectivamente una bomba de medio refrigerante.

10 En las condiciones de funcionamiento de rendimiento de por ejemplo, un reactor de agua a presión con temperaturas en el rango de 300 °C, incluso los aceros FeCrNi austeníticos inoxidable, en los cuales consiste por ejemplo el sistema de tubos de los bucles de refrigeración, las aleaciones de Ni, en las que consisten por ejemplo los tubos de intercambiador de generadores de vapor y demás componentes usados para bombas de medio refrigerante, que contienen por ejemplo, cobalto, muestran una cierta solubilidad en agua. Los iones metálicos eluidos de las aleaciones mencionadas acceden con el flujo de medio refrigerante a la vasija de presión del reactor, donde son transformados parcialmente en núclidos radioactivos por la radiación por neutrones dominante allí. Los núclidos son distribuidos por su parte por el flujo de medio refrigerante por la totalidad del sistema de refrigeración y se incorporan en capas de óxido, las cuales se forman durante el funcionamiento sobre las superficies de componentes del sistema de medio refrigerante. Al aumentar el tiempo de funcionamiento, los núclidos activados se enriquecen en y/o sobre la capa de óxido, de manera que aumenta la radioactividad o la dosis por unidad de tiempo en los componentes del sistema de medio refrigerante. Las capas de óxido contienen dependiendo del tipo de la aleación usada para un componente, como componente principal, óxido de hierro con hierro bi o trivalente y óxidos de otros metales, sobre todo cromo y níquel, los cuales aparecen como componentes de aleación en los aceros mencionados anteriormente. En este caso el níquel se presenta siempre en forma bivalente (Ni^{2+}), el cromo en forma trivalente (Cr^{3+}).

15 Antes de poderse llevar a cabo medidas de control, de mantenimiento, de reparación y de desmantelamiento en el sistema de medio refrigerante, se requiere una reducción de la radiación radiactiva de las correspondientes partes o componentes, para reducir la carga de radiación del personal. Esto ocurre debido a que se retira lo más completamente posible la capa de óxido existente sobre las superficies de los componentes mediante un procedimiento de descontaminación. En el caso de una descontaminación de este tipo, o bien se llena la totalidad del sistema de refrigeración o una parte de éste separada por válvulas, con una solución de limpieza acuosa o se tratan componentes individuales del sistema en un contenedor separado que contiene la solución de limpieza.

20 La capa de óxido se trata en el caso de componentes que comprenden cromo, primeramente de manera oxidativa (etapa de oxidación) y a continuación se disuelve la capa de óxido en condiciones ácidas en una denominada etapa de descontaminación con la ayuda de un ácido, que se denomina en lo sucesivo ácido de descontaminación o descontaminador. Los iones metálicos que pasan durante el tratamiento con un ácido descontaminador a la solución, se extraen de la solución, en cuanto que ésta se conduce por un intercambiador de iones. Un excedente existente eventualmente tras la etapa de oxidación, de medio de oxidación, se neutraliza o se reduce en una etapa de reducción mediante la adición de un medio de reducción. La disolución de la capa de óxido o la elución de iones metálicos en la etapa de descontaminación se produce de esta manera en presencia de un medio de oxidación. La reducción del medio de oxidación excedente puede ser una etapa de tratamiento autónomo, dosificándose a la solución de limpieza un medio de reducción que sirve solo para el fin de la reducción, por ejemplo ácido ascórbico, ácido cítrico o ácido oxálico para la reducción de iones de permanganato y bióxido de manganeso. La reducción de medio de oxidación excedente puede producirse no obstante también, en el marco de la etapa de descontaminación, añadiéndose una cantidad de ácido de descontaminación orgánico, el cual es suficiente por un lado para neutralizar o reducir medio oxidante excedente y por otro lado para dar lugar a una disolución de óxido. Normalmente se lleva a cabo varias veces un ciclo de tratamiento o de descontaminación que comprende la secuencia de tratamiento "etapa de oxidación-etapa de reducción-etapa de descontaminación" o "etapa de oxidación-etapa de descontaminación con reducción simultánea" para lograr una descontaminación o reducción suficiente de la radioactividad de las superficies de componentes. Los procedimientos de descontaminación del tipo mencionado anteriormente se conocen por ejemplo, con la denominación CORD (por sus siglas en alemán, *chemische Oxidation, Reduktion und Dekontamination*, oxidación química, reducción y descontaminación).

25 El tratamiento oxidativo de la capa de óxido es necesario, dado que los óxidos de cromo III y los óxidos mixtos con contenido de cromo trivalente, sobre todo del tipo espinela, en el caso de los ácidos de descontaminación que se tienen en cuenta para una descontaminación, solo se disuelven muy difícilmente. Para aumentar la solubilidad, se trata por lo tanto en primer lugar la capa de óxido con una solución acuosa de un medio oxidante como Ce^{4+} , $HMnO_4$, $H_2S_2O_8$, $KMnO_4$, $MMnO_4$ con ácido o solución alcalina u ozono. El resultado de este tratamiento es que se oxida Cr-III a Cr-VI, que entra en solución como CrO_4^{2-} .

30 Debido a la presencia de un medio de reducción en la etapa de descontaminación, lo cual es siempre el caso, cuando se usa un ácido de descontaminación orgánico, se vuelve a reducir a Cr-III el Cr-VI resultante en la etapa de

oxidación, que se presenta como un cromato en la solución acuosa. Al final de una etapa de descontaminación, en la solución de limpieza se encuentran esencialmente Cr-III, Fe-II, Fe-III, Ni-II y además, isotopos radioactivos como por ejemplo, Co-60. Estos iones metálicos pueden eliminarse con un intercambiador de iones de la solución de limpieza. Un ácido de descontaminación usado habitualmente en la etapa de descontaminación es ácido oxálico, dado que con éste pueden disolverse de manera efectiva las capas de óxido a eliminar de las superficies de los componentes.

Es desventajoso no obstante, que algunos ácidos de descontaminación, particularmente también el ácido oxálico, con iones metálicos bivalentes como Ni^{2+} , Fe^{2+} , y Co^{2+} den lugar a precipitaciones escasamente soluble, en el caso del ácido oxálico, al que se hará referencia en lo sucesivo a modo de ejemplo, precipitaciones de oxalato. Las precipitaciones mencionadas pueden distribuirse por la totalidad del sistema de medio refrigerante, depositándose en las superficies interiores de conducciones de tubos y de componentes, por ejemplo, de generadores de vapor. A ello se suma que las precipitaciones dificultan la totalidad de la realización del procedimiento.

Es desventajoso además de ello, que durante la conformación particularmente de precipitaciones de oxalato, resulta la precipitación simultánea de radionúclidos contenidos en la solución acuosa y con ello una recontaminación de las superficies de los componentes. Es particularmente alto el riesgo de una recontaminación en el caso de componentes con una alta proporción de superficie frente a volumen. Este es particularmente el caso de los generadores de vapor, los cuales presentan una gran cantidad de tubos de intercambio con diámetro reducido. Además de ello resultan recontaminaciones preferiblemente en zonas con una etapa de flujo reducido.

Una desventaja adicional de la conformación de precipitaciones de oxalato y demás, consiste en que pueden atascar instalaciones de filtro, por ejemplo los filtros preconectados a un intercambiador de iones y bases de filtro o los filtros de protección de bombas de recirculación. Otra desventaja resulta finalmente cuando se repite un ciclo de tratamiento descrito, que comprende una etapa de oxidación y una etapa de descontaminación, es decir, cuando a una etapa de descontaminación le sucede un nuevo etapa de oxidación. Cuando han resultado precipitaciones en la etapa de descontaminación anterior, entonces no pueden eliminarse los correspondientes iones metálicos, como Ni en el caso de un precipitado de oxalato de níquel, con la ayuda de intercambiadores de iones de la solución de limpieza. La consecuencia es que en la etapa de oxidación siguiente, el resto de oxalato de las precipitaciones se oxida a dióxido de carbono y agua y debido a ello se gasta inútilmente medio de oxidación. Si por el contrario el oxalato se encuentra en solución, es decir, no está ligado en forma de un precipitado, el oxalato puede destruirse de una manera sencilla, por ejemplo, antes de que se conduzca la solución de limpieza a un intercambiador de iones, de una manera sencilla y económica por ejemplo con la ayuda de luz UV, es decir, a dióxido de carbono y agua.

Cuando han resultado por lo tanto precipitaciones del tipo descrito arriba durante un procedimiento de descontaminación, se requiere un gran esfuerzo de tiempo y de costes para volver a retirar éstas al menos parcialmente de una solución acuosa o de un sistema de medio refrigerante a descontaminar y para poder retomar el procedimiento de descontaminación. Hasta ahora se ha intentado para ello aumentar la velocidad de la eliminación de níquel de la solución acuosa durante la etapa de descontaminación mediante una capacidad de intercambiador correspondientemente alta. Durante la limpieza o la descontaminación de sistemas mayores, como por ejemplo del circuito de medio refrigerante completo, esta posibilidad solo se encuentra a disposición de manera limitada debido a motivos técnicos.

Partiendo de ello es tarea de la invención proponer un procedimiento de descontaminación que esté mejorado en lo que se refiere a las desventajas explicadas.

Esta tarea se soluciona en un procedimiento de descontaminación del tipo mencionado inicialmente, en cuanto que se eliminan de la solución iones metálicos, los cuales han pasado a la solución acuosa durante la etapa de oxidación, antes de llevar a cabo la etapa de descontaminación, es decir, antes de añadir un ácido de descontaminación orgánico, con la ayuda de un intercambiador de cationes. Para ello se procede de manera ventajosa en términos de técnica de procedimiento de tal manera, que la solución acuosa se pasa por un intercambiador de iones. Es particularmente ventajosa en este caso, la eliminación de níquel, dado que éste da lugar con ácidos orgánicos a sales de particularmente difícil disolución o a precipitaciones.

Cuando se trata entonces en una etapa de descontaminación posterior, como ya se ha indicado anteriormente, la capa de óxido con un ácido de descontaminación y se eluyen en este caso masivamente iones metálicos de la capa de óxido, las concentraciones de iones metálicos resultantes son menores que en procedimientos de descontaminación convencionales, ya que al menos una parte de los iones metálicos disueltos en la etapa de oxidación ya se retiraron previamente, es decir, ya no se encuentran en la solución. El riesgo de que el producto de solubilidad de una sal metálica de un ácido de descontaminación (el producto de las actividades del catión metálico y del anión ácido) se supere y se conforme un precipitado escasamente soluble, de esta manera se reduce. Particularmente en el caso de níquel y ácido de oxalato es crítica la formación de precipitaciones de oxalato de níquel escasamente soluble, dado que el oxalato de níquel presenta un producto de solubilidad relativamente reducido.

Dado que los intercambiadores de iones son por regla de naturaleza orgánica, son sensibles frente a medios de oxidación, particularmente frente a ácido permangánico o sus sales alcalinas, el cual se utiliza preferiblemente en el procedimiento según la invención, que son medios de oxidación muy fuertes. Por lo tanto es conveniente particularmente en el caso de intercambiadores de iones orgánicos, neutralizar un medio de oxidación aún presente en la solución acuosa con la ayuda de un medio de reducción, antes de que la solución se conduzca por el intercambiador de cationes para la eliminación de iones metálicos.

Preferiblemente se utiliza como medio de reducción el ácido de descontaminación utilizado en la etapa de descontaminación posterior. En este caso es ventajoso que este ácido esta a mano de por sí, de manera que se suprime un esfuerzo adicional, por ejemplo, de consecución y almacenamiento y un permiso adicional, que sería necesario al usarse un medio de reducción diferente del ácido de descontaminación, por ejemplo, ácido glioxílico.

Un procedimiento según la invención puede usarse por ejemplo para la descontaminación de la totalidad o de una parte del sistema de medio refrigerante de un reactor nuclear, por ejemplo, de un reactor de agua en ebullición.

En la ilustración de la Fig. 1 que acompaña se representa esquemáticamente el sistema de medio refrigerante o el circuito primario de un reactor de agua a presión. Comprende además del contenedor de agua a presión 1, en el que al menos durante el funcionamiento hay presentes una pluralidad de elementos de combustión 2, un sistema de conducción 3, el cual está conectado al contenedor de presión 1, así como diversas instalaciones, como por ejemplo, un generador de vapor 4 y una bomba de medio refrigerante 5. El circuito secundario 11, que comprende entre otros, turbinas de vapor 13 que impulsan un generador 12, se representa también en la Fig. 1. El objetivo de la limpieza o de la descontaminación de la que se habla, es disolver una capa de óxido presente en las superficies 7 interiores de los componentes del circuito y eliminar sus componentes disueltos de la solución acuosa. La totalidad del sistema de medio refrigerante se llena con una solución acuosa, que contiene por ejemplo, un ácido orgánico complejante, como ácido oxálico, al que se hace referencia a modo de ejemplo en lo sucesivo. Cuando se habla aquí de un llenado, ha de entenderse por lo tanto también, un procedimiento en el cual, tras interrumpir el funcionamiento de rendimiento, es decir, tras desconectar la instalación, el medio refrigerante presente en el sistema de medio refrigerante conforma la solución acuosa de la que se habla, añadiéndose a ésta para llevar a cabo el etapa de oxidación, un medio de oxidación, preferiblemente ácido permangánico o permanganato de potasio. En el caso de una descontaminación completa se llena la totalidad del sistema de refrigeración, por lo demás también pueden tratarse solo partes, por ejemplo, solo una sección del sistema de conducción.

En lo sucesivo se describe ahora el uso del procedimiento según la invención durante la descontaminación del sistema de medio refrigerante completo de un reactor de agua a presión, teniéndose en consideración solo el primer ciclo de limpieza.

La oxidación se produjo en solución ácida con ácido permangánico como medio de oxidación con una concentración de aproximadamente 200 ppm a una temperatura de aproximadamente 90 °C. Como se desprende del diagrama que acompaña, la concentración o la cantidad de iones de níquel creció durante la etapa de oxidación (I) en un periodo de aproximadamente 10 horas a un valor en el rango de 6000 g y se mantuvo entonces esencialmente igual. Transcurridas aproximadamente 17 horas desde el inicio del etapa de oxidación se dosificó a la solución acuosa para la neutralización de ácido permangánico no utilizado, ácido oxálico como medio de reducción en una cantidad ligeramente sobreestequiométrica. Tras un tiempo de actuación de aproximadamente 3 horas, se comenzó en el momento de 20 h con la eliminación de iones de níquel (II) y naturalmente también de otros iones metálicos mediante la conexión del intercambiador de cationes 8, es decir, se abrió la válvula 10 de la desviación 9, de manera que un flujo parcial de la solución acuosa circulante en el sistema de medio refrigerante se condujo por el intercambiador de cationes 8, lo cual se indica de una manera técnicamente muy esquematizada y técnicamente representada de manera sencilla en la Fig. 1.

Como puede verse en el diagrama, el intercambiador de iones retiene el níquel, de manera que su cantidad presente en la totalidad del sistema o su concentración se reducen correspondientemente. En el presente ejemplo la cantidad de níquel disuelta en la solución acuosa se aproximó durante la eliminación de níquel (II) asintóticamente a un valor inferior de aproximadamente 500 g.

Aproximadamente a partir de este momento, es decir, aproximadamente transcurridas 35 horas desde el inicio del ciclo de limpieza, se inició la etapa de descontaminación (III) mediante adición por dosificación de ácido oxálico. La adición por dosificación se produjo de tal manera, que en la solución no se superó una concentración de ácido oxálico de 2000 ppm. En el diagrama puede reconocerse que la cantidad de níquel aumentó en primer lugar fuertemente debido a la disolución de la capa de óxido, se redujo después no obstante debido al intercambiador de cationes 8 conectado. Si no se hubiese eliminado de la forma conforme a la invención la cantidad de níquel acumulada en la fase I, en la fase III hubiese resultado en lugar de una cantidad de níquel de aproximadamente 7000 g, una cantidad de níquel total esencialmente mayor en la solución, de aproximadamente 13000 g, lo cual habría conducido a problemas de solubilidad y al riesgo de precipitaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la descontaminación química de una superficie, que presenta una capa de óxido, de un componente metálico del sistema de medio refrigerante de una central nuclear, comprendiendo al menos una etapa de oxidación, en la que la capa de óxido se trata con una solución acuosa que contiene un medio de oxidación, y una etapa de descontaminación posterior, en la que la capa de óxido se trata con una solución acuosa de un ácido de descontaminación que tiene la propiedad de formar con iones metálicos, particularmente con iones de níquel, un precipitado escasamente soluble, caracterizado por que, antes de llevarse a cabo la etapa de descontaminación, se eliminan de la solución acuosa los iones metálicos que se han disuelto durante la etapa de oxidación, con la ayuda de un intercambiador de cationes.
- 10
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, antes de la eliminación de los iones metálicos, se lleva a cabo una etapa de reducción en la que se neutraliza un medio de oxidación presente en la solución acuosa con la ayuda de un medio de reducción.
- 15
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que como medio de reducción se usa el ácido de descontaminación utilizado en la etapa de descontaminación posterior.
- 20
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos una parte de la solución acuosa se conduce por un intercambiador de cationes e iones y se eliminan en este caso iones metálicos contenidos en la solución acuosa.
- 25
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la etapa de oxidación se utiliza ácido permangánico o una sal de ácido permangánico.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el uso de ácido oxálico como ácido de descontaminación.

Fig. 7



