

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 087**

51 Int. Cl.:

**G21F 9/00** (2006.01)  
**G21C 17/022** (2006.01)  
**G21C 19/28** (2006.01)  
**G21F 9/28** (2006.01)  
**G21F 9/30** (2006.01)  
**C23G 1/02** (2006.01)  
**C23G 1/28** (2006.01)  
**G21F 9/12** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2015 PCT/EP2015/052372**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016 WO16124240**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2015 E 15705527 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3254289**

54 Título: **Método de descontaminación de superficies metálicas en un sistema de refrigeración de un reactor nuclear**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.06.2020**

73 Titular/es:  
**FRAMATOME GMBH (100.0%)  
Paul-Gossen-Strasse 100  
91052 Erlangen, DE**

72 Inventor/es:  
**SEMPERE-BELDA, LUIS y  
TOPF, CHRISTIAN GÜNTER**

74 Agente/Representante:  
**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 767 087 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 de descontaminación de superficies metálicas en un sistema de refrigeración de un reactor nuclear

5 **Campo técnico de la invención**

La invención se refiere a un método de descontaminación de superficies metálicas recubiertas con una capa de óxido que incluye núclidos radiactivos en un sistema de refrigeración de un reactor nuclear, y en particular a un método de descontaminación de superficies metálicas en un sistema de refrigeración de un reactor de agua a presión.

**Antecedentes de la invención**

En muchos tipos de reactores nucleares, se usa agua como refrigerante para transferir la energía del núcleo del reactor para generar electricidad. Por ejemplo, en un reactor de agua a presión (PWR), el agua circula a través del núcleo del reactor y un sistema de bucle primario que contiene una o más bombas de refrigerante del reactor y uno o más generadores de vapor de agua. En el generador de vapor de agua, el calor del refrigerante primario se transfiere a un bucle secundario de agua que forma vapor de agua que entonces hacer funcionar generadores eléctricos de turbina. En un reactor de agua en ebullición (BWR), el agua en el bucle primario está a menos presión formando vapor de agua que se pasa directamente desde el sistema primario hasta la turbina para generar electricidad.

La tubería del sistema de refrigeración del reactor está normalmente hecha de acero inoxidable y hasta cierto punto aleaciones de Co. Las principales superficies dentro de los bucles primarios de un PWR y los tubos del generador de vapor de agua están hechos de aleaciones de Ni, tales como Inconel™ o Incoloy 800. En condiciones de operación de un reactor nuclear a temperaturas superiores a 280 °C, iones metálicos son extraídos de las aleaciones de la tubería y se disuelven y transportan en el refrigerante. Cuando pasan al núcleo del reactor durante la operación, parte de los iones metálicos se activan formando radioisótopos. Durante la operación del reactor, estos iones metálicos y radioisótopos se depositan como una capa de óxido sobre superficies metálicas dentro del sistema de refrigeración del reactor.

Dependiendo del tipo de aleación usada para un componente o sistema, las capas de óxido que se forman contienen óxidos de hierro mixtos con hierro divalente y trivalente, así como otras especies de óxido metálico que incluyen espinelas de cromo (III) y níquel (II). Especialmente los depósitos de óxido formados sobre las superficies metálicas de los tubos del generador de vapor de agua tienen un alto contenido de cromo (III) o Ni (II), que los hace muy resistentes y difíciles de retirar de las superficies metálicas.

La necesidad de la retirada de estas capas de óxido surge de vez en cuando debido a la incorporación de materia radiactiva que tiene lugar durante la operación del reactor: Durante periodos de operación prolongados, se acumula la cantidad de los radioisótopos, tales como Co-60, Co-58, Cr-51, Mn-54, etc., depositada sobre las superficies internas del sistema de refrigeración del reactor. Esto da como resultado un aumento de la actividad superficial o velocidad de dosis de los componentes del sistema de refrigeración del reactor. La retirada de esta materia radiactiva es frecuentemente necesaria para reducir el nivel de exposición a radiación por el personal antes de que lleven a cabo procedimientos de inspección, mantenimiento, reparación y desmantelamiento en el sistema de refrigeración, según el principio de ALARA (tan bajo como sea razonablemente posible).

Se describen muchos procedimientos para retirar las capas de óxido que contienen radioisótopos de superficies metálicas del sistema de refrigeración en un reactor nuclear. Un método comercialmente satisfactorio comprende las etapas de tratar la capa de óxido con un oxidante tal como permanganato para convertir Cr (III) en Cr (VI), y posteriormente disolver la capa de óxido en condiciones ácidas usando una disolución de un ácido orgánico tal como ácido oxálico. El ácido orgánico sirve además para reducir un posible exceso de oxidante de la etapa de oxidación precedente, y para reducir el Cr (VI) disuelto en Cr (III) en la disolución de descontaminación. Se puede añadir un agente reductor adicional para retirar el oxidante y convertir Cr (VI) en Cr (III). Los iones metálicos y radionúclidos activados que se originan a partir de la capa de óxido y se disuelven en la disolución de descontaminación, tales como Fe (II), Fe (III), Ni (II), Co (II) y Cr (III), se retiran entonces de la disolución pasándolos a través de un intercambiador iónico. Después de la etapa de descontaminación, el ácido orgánico en la disolución se descompone por oxidación fotocatalítica formando dióxido de carbono y agua.

En general, se llevan a cabo una pluralidad de ciclos de tratamiento que comprenden una etapa de oxidación y una retirada de capa de óxido o etapa de descontaminación para lograr una reducción satisfactoria de la actividad sobre las superficies metálicas. La reducción de la actividad superficial y/o la reducción de dosis que se correlaciona con la reducción de actividad superficial se denomina "factor de descontaminación". El factor de descontaminación se calcula o por la actividad superficial en Bq/cm<sup>2</sup> antes del tratamiento por descontaminación dividido entre la actividad superficial en Bq/cm<sup>2</sup> después del tratamiento por descontaminación, o por la velocidad de dosis antes del tratamiento de descontaminación dividido entre la velocidad de dosis después del tratamiento de descontaminación.

Además, o todo el sistema de refrigeración entero del reactor que incluye sistemas auxiliares o porciones de los mismos que se pueden separar de los sistemas restantes, por ejemplo por válvulas, se puede someter a un tratamiento de descontaminación, o componentes individuales tales como las principales bombas de refrigerante se pueden poner en un recipiente separado y tratar para la retirada de la capa de óxido formada encima.

5 El documento de patente EP 2 564 394 desvela un proceso para la descontaminación de componentes o sistemas de una central nuclear, por ejemplo de un reactor de agua a presión (PWR). El método comprende varios ciclos de tratamiento, en donde cada ciclo incluye una etapa de oxidación en la que la capa de óxido formada sobre la superficie metálica se trata con una disolución acuosa que contiene un oxidante, y una etapa de descontaminación posterior, en la que la capa de óxido se trata con una disolución acuosa de un ácido orgánico. Al menos una etapa de oxidación se lleva a cabo en una disolución ácida, y al menos una etapa de oxidación se lleva a cabo en una disolución alcalina. El documento reivindica que el cambiar el valor de pH de la disolución de oxidante de ácido a alcalino o viceversa aumentará el factor de descontaminación global.

15 Sin embargo, se ha encontrado que el tratamiento de descontaminación anteriormente descrito todavía requiere una pluralidad (> 5) de ciclos de tratamiento que se realizan para lograr resultados satisfactorios para la reducción de dosis o la retirada de actividad, dando así como resultado una alta cantidad de residuo radiactivo producido con él.

### 20 Sumario de la invención

Por tanto, es un objeto de la invención proporcionar un proceso de descontaminación más eficaz que reduzca el número de ciclos de tratamiento y minimice la cantidad de residuo radiactivo resultante del tratamiento de descontaminación.

25 Según la invención, el objeto se resuelve por un método de descontaminación de superficies metálicas en un sistema de refrigeración de un reactor nuclear, en donde las superficies metálicas están recubiertas con óxidos metálicos que incluyen radioisótopos, y en donde el sistema de refrigeración comprende uno o más bucles primarios que incluyen una bomba de refrigerante del reactor, y un sistema de retirada de calor residual, el método comprende realizar una pluralidad de ciclos de tratamiento, comprendiendo cada uno de los ciclos de tratamiento:

- 30 a) una etapa de oxidación en donde los óxidos metálicos que incluyen radioisótopos se ponen en contacto con una disolución acuosa de un oxidante de permanganato;
- b) una etapa de descontaminación en donde los óxidos metálicos sometidos a la etapa de oxidación se ponen en contacto con una disolución acuosa de un ácido orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido picolínico, ácido glucónico, ácido glioxílico y mezclas de los mismos, para disolver al menos parte de los óxidos metálicos y los radioisótopos; y
- 35 c) una etapa de limpieza en donde al menos los radioisótopos se inmovilizan sobre una resina de intercambio iónico;

40 en donde la etapa de oxidación comprende al menos una etapa de oxidación ácida y al menos una etapa de oxidación alcalina llevadas a cabo la una después de la otra o en los mismos ciclos de tratamiento, o en ciclos de tratamiento diferentes, y

45 en donde la pluralidad de ciclos de tratamiento comprende al menos un ciclo de tratamiento que incluye una etapa de oxidación a alta temperatura en donde la disolución de oxidante se mantiene a una temperatura de al menos 100 °C y en donde la al menos una bomba de refrigerante del reactor se usa para circular y calentar la disolución de oxidación dentro del bucle primario y el sistema de retirada de calor residual se usa para controlar la temperatura de la disolución de oxidante durante la etapa de oxidación a alta temperatura.

50 Los inventores encontraron que el factor de descontaminación será significativamente incrementado en comparación con el proceso del documento de patente EP 2 564 394 si se lleva a cabo al menos una etapa de oxidación a una temperatura alta de al menos 100 °C, preferentemente en un intervalo de desde más de 100 hasta 150 °C. Así, se pueden reducir significativamente el número de ciclos de tratamiento, el tiempo de aplicación global y lo más importante el residuo radiactivo resultante. El método, por tanto, da como resultado un alto ahorro de costes, especialmente para la descontaminación del sistema completo.

55 La implementación de temperaturas más altas durante la etapa de oxidación de un proceso de descontaminación del estado de la técnica no es factible debido a limitaciones tecnológicas del equipo externo de descontaminación actualmente existente, cuyo uso se requiere para un tratamiento de descontaminación.

60 El resultado de lograr un factor de descontaminación significativamente incrementado por medio de una etapa de oxidación a alta temperatura usando temperaturas por encima de 100 °C de la disolución acuosa de oxidante era inesperado debido a que, en general, la etapa de oxidación es un proceso controlado por la difusión que está incluso más limitado por la formación de una capa de dióxido de manganeso semisólida sobre las superficies oxidadas cuando se usa el grupo anteriormente mencionado de permanganatos como oxidantes.

65 El aumento de la eficacia del tratamiento de oxidación a alta temperatura va mucho más allá del mero efecto sobre

- la cinética química que se podría esperar de un aumento de temperatura como se muestra en los modelos teóricos publicados, tales como la ecuación de Arrhenius. La etapa de oxidación en una aplicación de descontaminación química, que se considera la etapa crucial para lograr altos factores de descontaminación, está fuertemente afectada por los procesos de difusión. Estos procesos llegan a ser el factor limitante para el progreso del tratamiento de oxidación durante cada ciclo de tratamiento. El aumento de la difusión del oxidante a través de la capa de óxido debida al aumento de la temperatura no solo afecta la velocidad a la que se afecta el óxido y se transforma por el tratamiento de oxidación, sino que también influye en la profundidad global de la capa de óxido que es afectada por cada tratamiento de oxidación. El aumento de la penetración del oxidante en la capa de óxido da como resultado una reducción de los ciclos de tratamiento requeridos, que no solo da como resultado un tiempo de aplicación más corto, sino también una menor cantidad de productos químicos consumidos y, por tanto, una menor cantidad de volúmenes de residuos radiactivos generados en el proceso, como se puede explicar por los siguientes mecanismos químicos.
- Los metales presentes en la capa de óxido en las superficies del sistema de refrigeración no se oxidan homogéneamente y se solubilizan durante un tratamiento de oxidación. El cromo (III) se transforma en cromato soluble (Cr (VI)) y se disuelve en la disolución de oxidante. Además, durante la oxidación en condiciones ácidas se solubiliza una cierta cantidad de níquel (II) por mecanismos que no necesariamente implican un cambio del estado de oxidación del níquel.
- Se puede mostrar la disolución de Cr (VI) y Ni (II) analizando la disolución de oxidante durante la etapa de oxidación. Se puede medir un aumento de la cantidad de cromo (VI) en disolución en tanto las etapas de oxidación alcalinas como ácidas, y se puede medir un aumento de la cantidad de níquel en disolución durante la etapa de oxidación ácida en relación con la cantidad de cromo liberado.
- Además, el hierro presente como Fe (II) también se oxida a Fe (III), pero prácticamente no se solubiliza durante la etapa de oxidación. Esto también se confirma por un análisis de la disolución de oxidante.
- Las estructuras de óxido metálico sometidas al tratamiento de oxidación son, por tanto, selectivamente disueltas. Algunos componentes quedan sobre las superficies metálicas y otros componentes abandonan las estructuras y se transportan en la disolución de oxidante, dejando sitios vacantes en las estructuras de óxido metálico. Las estructuras de óxido que quedan sobre la superficie metálica se pueden metafóricamente considerar, por tanto, como un tipo de esponja. La estructura de óxido de espinela una vez muy densa y compacta llega a ser menos densa y más porosa.
- El cambio de las estructuras de óxido se afecta además por la transición entre estados de oxidación de hierro (II) y el hierro (III) más voluminoso.
- La creación y el ensanchamiento de los poros formados en las estructuras de óxido es un proceso continuo durante la etapa de oxidación. Por tanto, el oxidante puede penetrar cada vez más profundo dentro de la estructura de óxido restante durante la etapa de oxidación, y a su vez solubilizar cromo y níquel adicionales.
- Sin embargo, cuanto más profundos sean estos poros, más tiempo se necesita para que las especies solubilizadas lleguen al cuerpo de líquido fuera de las estructuras de óxido, y más difícil es para la disolución de oxidante nuevo ponerse en contacto con superficies sin tratar de óxido metálico.
- Además, los productos de reducción del oxidante de permanganato se acumulan sobre las superficies de óxido tratadas en forma de óxidos e hidróxidos de manganeso hidratados. Esta capa limita nuevamente el transporte de masa y el intercambio de oxidante nuevo entre las estructuras de óxido y la disolución de oxidante.
- Todos estos factores influyen en las velocidades de disolución de cromo y níquel y pueden ralentizar la velocidad de la reacción global de la etapa de oxidación. Como la solubilidad de Cr (VI) como ácido crómico en agua es casi ilimitada, la concentración de cromo se puede eliminar como un factor que influye sobre la velocidad de reacción.
- Los inventores encontraron ahora que la difusión del oxidante a través de los poros en las estructuras de óxido llega a ser más eficaz aumentando la temperatura, que a su vez aumenta el espesor de la capa de óxido que se puede retirar durante cada ciclo de tratamiento y, por tanto, reduce el número total de ciclos requeridos para una retirada completa de las estructuras de óxido sobre las superficies metálicas.
- Los procesos de descontaminación del estado de la técnica se aplican normalmente en combinación con un equipo externo de descontaminación para lograr los objetivos de la descontaminación. Las temperaturas de proceso se mantienen por debajo del punto de ebullición del agua para eliminar la necesidad de usar componentes resistentes a la presión incluso más complejos y caros para el diseño y la instalación del equipo externo de descontaminación. Ningún equipo externo de descontaminación actualmente existente es capaz de operar en estas condiciones.
- Según la invención, si el equipo de descontaminación del estado de la técnica se usa para el tratamiento de descontaminación, se puede separar del sistema de refrigeración durante la etapa de oxidación a alta temperatura

en donde la disolución de oxidante se calienta y se mantiene a una temperatura de al menos 100 °C, y la disolución de oxidación se circula operando solo los sistema internos de la planta tales como el sistema de bucle primario que incluye una o más bombas de refrigerante del reactor, el sistema de retirada de calor residual, y si es posible, otros sistemas auxiliares tales como el sistema de control de volumen de productos químicos. El calentamiento de la disolución de oxidante hasta la temperatura de proceso de al menos 100 °C o más se puede lograr usando el calor residual de las bombas de refrigerante del reactor en los bucles o circuitos primarios. El control de la temperatura se logra por operación del sistema de retirada de calor residual.

Los productos químicos para llevar a cabo la etapa de oxidación se pueden inyectar en el sistema de refrigeración usando o el equipo externo de descontaminación o los sistemas internos de la central, tales como el sistema de inyección de productos químicos común antes de elevar la temperatura de la disolución de oxidante hasta los valores objetivo de al menos 100 °C.

La duración del tratamiento de oxidación no está necesariamente predefinida, pero se puede ajustar dinámicamente basándose en una monitorización analítica de diferentes parámetros de la disolución, tales como evolución de la salida de metal, concentración de oxidante, pH, conductividad, ORP y otros. Las muestras necesarias para analizar la disolución pueden ser fácilmente adquiridas mediante el sistema de muestreo de productos químicos de la planta.

Aunque puede ser suficiente llevar a cabo solo un ciclo de tratamiento que comprende una etapa de oxidación a alta temperatura, la invención también comprende realizar más de uno o incluso todos los ciclos de tratamiento usando la oxidación de alta temperatura a 100 °C o más.

Preferentemente, la disolución de oxidante se mantiene a una presión superior a 1 bar durante la etapa de oxidación a alta temperatura.

La construcción y el método de operación de la invención, sin embargo, junto con objetos y ventajas adicionales de la misma, serán mejor entendidos a partir de la siguiente descripción de realizaciones específicas cuando se lean a propósito de los dibujos adjuntos.

### Breve descripción de los dibujos

- La Figura 1 es un diagrama esquemático del sistema de descontaminación de la presente invención;
- la Figura 2 muestra un gráfico que ilustra el aumento del factor de descontaminación según la invención; y
- la Figura 3 muestra un gráfico que compara el factor de descontaminación de un proceso a baja temperatura con un proceso a alta temperatura.

### Descripción detallada de realizaciones preferidas

Según el método de la presente invención, se retiran eficazmente capas de óxido que contienen radioisótopos de las superficies metálicas en el sistema de refrigeración de un reactor nuclear. El sistema de refrigeración del reactor se entiende como que comprende todos los sistemas y componentes que están en contacto con el refrigerante primario durante la operación del reactor, que incluyen, pero no se limitan a, el (los) bucle(s) o circuito(s) primario(s) que incluyen la vasija a presión del reactor, bombas de refrigerante del reactor y generador(es) de vapor de agua, y sistemas auxiliares tales como el sistema de retirada de calor residual, sistema de control del volumen de productos químicos y sistema de limpieza de agua del reactor.

Con referencia a la realización mostrada en la Fig. 1, el sistema de refrigeración del reactor de un reactor de agua a presión comprende al menos dos bucles primarios 10, 12 para la circulación de un refrigerante primario a través de la vasija a presión del reactor 14 y generadores de vapor de agua 16 y 18. El refrigerante primario se circula por medio de bombas de refrigerante del reactor 20 y 22.

Los sistemas de retirada de calor residual (RHR) 24 y 26 que incluyen bombas del sistema de RHR (no mostradas) se acoplan a los bucles primarios 10, 12. El sistema de refrigerante comprende además un sistema de control del volumen de productos químicos (CVCS) 28 y un sistema de limpieza de agua del reactor 30 que están conectados a los bucles primarios 10, 12 y que también están en contacto con el refrigerante primario durante la operación de generación de potencia del reactor.

Un bucle del equipo externo de descontaminación 32 se conecta a al menos uno de los bucles primarios 10, 12 y/o los sistemas de RHR 24 y 26. El bucle de descontaminación 32 es preferentemente de un diseño modular y comprende un reactor de UV 34 y al menos una bomba de circulación, calentadores, columnas de intercambio iónico, filtros, módulos de muestreo, sistemas de monitorización, controles de automatización y remotos y equipo de inyección de productos químicos (no mostrados). El bucle del equipo externo de descontaminación 32 se puede conectar a diferentes componentes del sistema de refrigeración en diferentes posiciones, en donde una posibilidad es conectar en dos sistemas de RHR diferentes, como se muestra en la Figura 1. El reactor de UV 34 se usa para la

descomposición UV de productos químicos de descontaminación, los dispositivos de muestreo se usarán durante los ciclos de tratamiento para el control de procesos, y la filtración mecánica se puede realizar durante la etapa de descontaminación.

- 5 Se entiende por los expertos en la técnica que el diseño del reactor mostrado esquemáticamente en la Fig. 1 puede variar y no se limita a la presente invención.

10 El método de la presente invención es adecuado para una descontaminación del sistema completo, en donde las capas de óxido metálico contaminadas se retiran de todas las superficies en el sistema de refrigeración del reactor que están en contacto con el refrigerante primario durante la operación del reactor. Normalmente, una descontaminación del sistema completo implica todas las partes del circuito primario, así como los sistemas de RHR, los sistemas de control de volumen de productos químicos y posiblemente otros sistemas que están contaminados hasta un cierto grado.

15 El método de descontaminación de la presente invención es particularmente útil para la descontaminación del sistema de refrigeración en un reactor de agua a presión (PWR), preferentemente un PWR que comprende tubería del generador de vapor de agua que tiene superficies metálicas de aleaciones de níquel tales como Inconel™ 600, Inconel™ 690 o Incoloy™ 800.

20 Para retirar los óxidos metálicos contaminados con radioisótopos de las superficies metálicas en el sistema de refrigeración del reactor, el método de descontaminación comprende realizar una pluralidad de ciclos de tratamiento, en donde cada uno de los ciclos de tratamiento comprende una etapa de oxidación en donde los óxidos metálicos que incluyen radioisótopos se ponen en contacto con una disolución acuosa de un oxidante de permanganato. La etapa de oxidación se lleva a cabo para oxidar el cromo (III) insoluble presente en la capa de óxido metálico en cromo (VI) soluble.

25 Para llevar a cabo la etapa de oxidación, los componentes del sistema de refrigeración a descontaminar se cargan con la disolución acuosa que comprende el oxidante de permanganato, y la disolución de oxidante se circula a través del sistema de refrigeración. La disolución de oxidante se puede introducir en el sistema de refrigeración por medio del sistema de CVC del reactor 28 o el bucle del equipo externo de descontaminación 32.

30 Preferentemente, el oxidante se selecciona del grupo que consiste en  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4/\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4/\text{KOH}$  y  $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$  u otras sales metálicas de permanganato y/o hidróxidos metálicos. Estos oxidantes son capaces de oxidar cromo (III) en cromo (VI).

35 Después de un tiempo de residencia de, por ejemplo, una pluralidad de horas, la disolución de oxidante se sustituye o trata de tal forma que se pueda usar en la etapa de descontaminación posterior. Preferentemente, la etapa de oxidación termina cuando no se puede determinar aumento adicional en la concentración de cromo (VI).

40 Tras la etapa de oxidación, se lleva a cabo una etapa de descontaminación en donde las capas de óxido metálico se ponen en contacto con una disolución acuosa de un ácido orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido picolínico, ácido glucónico, ácido glioxílico y/o mezclas de los mismos, para disolver al menos parte de los óxidos metálicos y los radioisótopos formando así una disolución de descontaminación que contiene los radioisótopos e iones metálicos que se originan del óxido metálico. Un residuo de oxidante todavía presente en la disolución de la etapa de oxidación se neutraliza por un exceso apropiado de ácido orgánico.

Preferentemente, el ácido orgánico es ácido oxálico.

50 La etapa de descontaminación termina tan pronto como no se pueda determinar aumento de actividad en la disolución de descontaminación.

55 En una etapa de limpieza tras la etapa de descontaminación, los iones metálicos y radioisótopos extraídos de la capa de óxido y disueltos en la disolución de descontaminación se retiran de la disolución y se inmovilizan sobre una resina de intercambio iónico.

60 Preferentemente, la etapa de limpieza incluye una descomposición del ácido orgánico por oxidación fotocatalítica, mientras que pasa simultáneamente la disolución de descontaminación a través de una columna de intercambiador iónico. La oxidación fotocatalítica del ácido orgánico comprende preferentemente la etapa de exponer el ácido orgánico a radiación UV por lo que el ácido orgánico se hace reaccionar para formar dióxido de carbono y agua.

65 Según el método de la presente invención, la pluralidad de ciclos de tratamiento comprende preferentemente al menos un ciclo de tratamiento que comprende una etapa de oxidación ácida y otro ciclo de tratamiento que comprende una etapa de oxidación alcalina. En la etapa de oxidación ácida, el valor de pH de la disolución acuosa del oxidante está controlado para ser inferior a aproximadamente 6, preferentemente inferior a aproximadamente 4, más preferentemente 3 o menos. En la etapa de oxidación alcalina, el valor de pH de la disolución acuosa de

oxidante está controlado para ser al menos 8, preferentemente al menos 10.

5 El orden de los ciclos de tratamiento no está particularmente limitado. Es decir, el ciclo de tratamiento que comprende la etapa de oxidación ácida se puede realizar después del ciclo de tratamiento que comprende la etapa de oxidación alcalina, o viceversa. Además, puede haber varios ciclos de tratamiento posteriores cada uno usando una etapa de oxidación ácida o alcalina, sin un cambio entre ácido y alcalina, seguido por uno o más ciclos de tratamiento posteriores usando la otra de una etapa de oxidación ácida o alcalina.

10 Preferentemente, existe al menos un cambio entre un ciclo de tratamiento que comprende una etapa de oxidación ácida y un ciclo de tratamiento que comprende una etapa de oxidación alcalina. El efecto de cambiar entre una etapa de oxidación ácida y una etapa de oxidación alcalina es que se observa un aumento en el factor de descontaminación cuando se compara con el factor de descontaminación del ciclo precedente.

15 El cambio entre una etapa de oxidación ácida y una etapa de oxidación alcalina también se puede llevar a cabo en el mismo ciclo de tratamiento. Si se lleva a cabo un cambio de pH dentro de un único ciclo de tratamiento, por ejemplo llevando a cabo una etapa de oxidación en disolución ácida después de una etapa de oxidación en disolución alcalina sustituyendo la disolución ácida por una disolución alcalina que contiene el oxidante o convirtiendo la disolución alcalina de oxidante *in situ* en una disolución ácida, o viceversa, también se logra un aumento en el factor de descontaminación en comparación con un ciclo de tratamiento en el que se lleva a cabo una pluralidad de etapas de oxidación sin un cambio de pH.

20 Sin embargo, se da preferencia a llevar a cabo un ciclo de tratamiento que incluye una etapa de oxidación en disolución ácida y un ciclo de tratamiento posterior que incluye una etapa de oxidación en disolución alcalina, o viceversa.

25 La temperatura de la disolución de oxidante en una o más de las etapas de oxidación puede estar en el intervalo de desde 60 hasta 95 °C.

30 Según el método de la invención, al menos una de la pluralidad de los ciclos de tratamiento comprende una etapa de oxidación a alta temperatura, en donde la disolución de oxidante se calienta y se mantiene a una temperatura de al menos 100 °C, preferentemente al menos 120 °C, y más preferentemente hasta una temperatura en el intervalo de desde 120 hasta 150 °C.

35 En una realización, la etapa de oxidación a alta temperatura es una etapa de oxidación ácida en donde el valor de pH de la disolución acuosa del oxidante de permanganato es inferior a aproximadamente 6, preferentemente inferior a aproximadamente 4, más preferentemente 3 o menos.

40 En otras realizaciones, la etapa de oxidación a alta temperatura es una etapa de oxidación alcalina en donde el valor de pH de la disolución acuosa de oxidante de permanganato se controla para ser al menos 8, preferentemente al menos 10, o ambas de la etapa de oxidación ácida y la etapa de oxidación alcalina se llevan a cabo como una etapa de oxidación a alta temperatura.

45 Más preferentemente, más de uno de la pluralidad de ciclos de tratamiento comprende una etapa de oxidación a alta temperatura, y lo más preferentemente, todos los ciclos de tratamiento comprenden la etapa de oxidación a alta temperatura.

50 Para llevar a cabo la etapa de oxidación a alta temperatura, el bucle externo de descontaminación 32 se separa del sistema de refrigerante, y la disolución de oxidante se circula a través del sistema de refrigeración operando al menos una de las bombas de los sistemas de RHR 24, 26 y/o las bombas de refrigerante del reactor 20, 22 en los bucles primarios 10, 12.

55 El calor residual generado por las bombas de refrigerante del reactor se usa para calentar la disolución del oxidante hasta la temperatura de proceso deseada de al menos 100 °C o más. Los sistemas de RHR 24, 26 son operados para controlar y mantener la temperatura de proceso de la disolución de oxidante en el valor predeterminado. Por consiguiente, la temperatura de proceso de la etapa de oxidación a alta temperatura se puede controlar fácilmente para estar en el intervalo de desde 120 hasta 150 °C operando solo el equipo de sistemas de la central sin plantear ninguna cuestión de seguridad.

60 Después de terminar la etapa de oxidación a alta temperatura, se enfría la disolución de oxidante y se puede (re)conectar el bucle del equipo externo de descontaminación 32 al sistema de refrigerante del reactor. La etapa de descontaminación empieza entonces reduciendo el exceso de oxidante y disolviendo la capa de óxido en la disolución de ácido orgánico, como se ha descrito anteriormente, formando así la disolución de descontaminación que contiene radioisótopos e iones metálicos que se originan a partir de las capas de óxido metálico sobre las superficies metálicas. Alternativamente, la disolución de ácido orgánico puede ser alimentada al sistema de refrigeración usando el sistema de CVCS 28.

65

El ciclo de tratamiento se completa inmovilizando al menos los radioisótopos y preferentemente otros iones metálicos en un intercambiador iónico (no mostrado).

5 Los siguientes ejemplos de laboratorio ilustran adicionalmente la invención, pero no se deben entender en un sentido limitante.

Ejemplo 1

10 En este experimento, se usaron secciones de tubería contaminada de un generador de vapor de agua de un reactor nuclear de agua a presión. Cada sección se cortó longitudinalmente para proporcionar dos muestras que tenían dimensiones de 4 x 3,5 cm y un área superficial de 14 cm<sup>2</sup>. La tubería y las muestras consistieron en Inconel™ 600. La actividad superficial inicial de las muestras era 2,7 x 10<sup>3</sup> Bq/cm<sup>2</sup>.

15 Se dispusieron las muestras en recipientes separados y se sometieron a un total de diez (10) ciclos de tratamiento que incluyeron etapas de oxidación ácidas y alcalinas alternas. La disolución ácida de oxidante era una disolución acuosa de ácido permangánico HMnO<sub>4</sub> que tenía una concentración de 0,15 g/l y un pH inferior a 3. La disolución alcalina de oxidante era una disolución acuosa de 0,2 g/l de permanganato de potasio y 0,2 g/l de hidróxido sódico. Las muestras se mantuvieron en las disoluciones de oxidación durante aproximadamente 17 horas con agitación.

20 Después de cada etapa de oxidación, las muestras se dispusieron en una disolución de ácido oxálico que tenía una concentración de 1 g/l en agua desionizada. Las muestras se mantuvieron en la disolución de ácido orgánico durante aproximadamente 5 horas a una temperatura de 95 °C.

25 Las etapas de oxidación de los primeros siete ciclos de tratamiento se llevaron a cabo a una temperatura de 95 °C. Para determinar el efecto de una oxidación a alta temperatura, en donde la disolución de oxidante se calienta hasta una temperatura más allá del punto de ebullición de la disolución, una de las muestras se sometió a un ciclo de tratamiento que comprendía una etapa de oxidación todavía a 95 °C, seguido por dos ciclos de tratamiento que comprendían una oxidación a alta temperatura a 125 °C en un autoclave, mientras que la otra muestra se sometió a tres ciclos de tratamiento que comprendían oxidación a alta temperatura a 125 °C.

30 La siguiente Tabla 1 da los resultados de probar las muestras usando diferentes condiciones de temperatura durante las etapas de oxidación.

Tabla 1

Tamaño de muestra 4 x 3,5 cm	Muestra 1			
Superficie de la muestra 14 cm <sup>2</sup>	Valor del pH de oxidación	Temperatura de oxidación	Factor de descontaminación	Actividad superficial
	[-]	[°C]	[-]	[Bq/cm <sup>2</sup> ]
Actividad inicial			-	2,74E+03
1º ciclo	8	95	1,3	2,13E+03
2º ciclo	3	95	1,4	1,93E+03
3º ciclo	8	95	2,0	1,38E+03
4º ciclo	3	95	4,1	6,64E+02
5º ciclo	8	95	5,3	5,21 E+02
6º ciclo	3	95	6,9	3,99E+02
7º ciclo	8	95	7,5	3,64E+02
8º ciclo	3	95	11,0	2,48E+02
9º ciclo	8	125	20,8	1,31 E+02
10º ciclo	3	125	61,4	4,46E+01

35

Tabla 1 (continuación)

Tamaño de muestra 4 x 3,5 cm	Muestra 2			
Superficie de la muestra 14 cm <sup>2</sup>	Valor del pH de oxidación	Temperatura de oxidación	Factor de descontaminación	Actividad superficial
	[-]	[°C]	[-]	[Bq/cm <sup>2</sup> ]
Actividad inicial			-	2,73E+03
1º ciclo	8	95	1,3	2,11E+03
2º ciclo	3	95	1,5	1,87E+03
3º ciclo	8	95	2,0	1,34E+03
4º ciclo	3	95	4,0	6,81 E+02
5º ciclo	8	95	5,6	4,84E+02
6º ciclo	3	95	7,1	3,84E+02

Tamaño de muestra 4 x 3,5 cm	Muestra 2			
Superficie de la muestra 14 cm <sup>2</sup>	Valor del pH de oxidación	Temperatura de oxidación	Factor de descontaminación	Actividad superficial
7º ciclo	8	95	7,6	3,60E+02
8º ciclo	3	125	20,4	1,34E+02
9º ciclo	8	125	26,3	1,04E+02
10º ciclo	3	125	151,0	1,81E+01

El efecto de la etapa de oxidación a alta temperatura es evidente de una comparación de los factores de descontaminación del 8º ciclo de tratamiento. Usando la etapa de oxidación a alta temperatura en este ciclo, se retiró aproximadamente dos veces la cantidad de la actividad superficial en comparación con una etapa de oxidación llevada a cabo por debajo del punto de ebullición de la disolución de oxidante.

El 9º y 10º ciclo de tratamiento se llevaron a cabo con una etapa de oxidación a alta temperatura para ambas muestras para confirmar los resultados encontrados para la muestra 2 y en la muestra 1. El aumento del factor de descontaminación para ambas muestras es evidente.

Los resultados del Ejemplo 1 también se ilustran en la Fig. 2 que muestra el desarrollo del factor de descontaminación después de cada ciclo de tratamiento para las muestras 1 y 2.

### Ejemplo 2

Se realizó un experimento similar para mostrar la eficiencia de ciclos de tratamiento que comprenden etapas de oxidación a alta temperatura con respecto a una reducción del número de ciclos de tratamiento. Se sometieron dos muestras como se describe en el Ejemplo 1 a un total de tres ciclos de tratamiento en las mismas condiciones como se muestra en el Ejemplo 1, con la excepción de que todos los ciclos de tratamiento se llevaron a cabo usando una etapa de oxidación a alta temperatura. Además, la muestra 1 se sometió a un primer ciclo de tratamiento que comprendía una etapa de oxidación alcalina seguida por dos ciclos de tratamiento que cada uno comprendía una etapa de oxidación ácida. La muestra 2 se sometió a ciclos de tratamiento usando etapas de oxidación alcalinas y ácidas alternas, empezando con un ciclo de tratamiento que comprendía una oxidación de los óxidos metálicos en condiciones alcalinas, seguido por un ciclo de tratamiento que comprendía una etapa de oxidación ácida y un posterior ciclo de tratamiento que comprendía una etapa de oxidación alcalina.

Los resultados de este experimento se dan en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

Tamaño de muestra 4 x 3,5 cm	Muestra 1			
Superficie de la muestra 14 cm <sup>2</sup>	Temperatura de oxidación	Valor del pH de oxidación	Factor de descontaminación	Actividad superficial
	[°C]		[-]	[Bq/cm <sup>2</sup> ]
Actividad inicial			-	2,58E+03
1º ciclo	125	8	1,4	1,86E+03
2º ciclo	125	3	2,2	1,17E+03
3º ciclo	125	3	4,6	5,63E+02

Tabla 2 (continuación)

Tamaño de muestra 4 x 3,5 cm	Muestra 2			
Superficie de la muestra 14 cm <sup>2</sup>	Temperatura de oxidación	Valor del pH de oxidación	Factor de descontaminación	Actividad superficial
	[°C]		[-]	[Bq/cm <sup>2</sup> ]
Actividad inicial			-	2,64E+03
1º ciclo	125	8	1,4	1,87E+03
2º ciclo	125	3	2,3	1,16E+03
3º ciclo	125	8	5,7	4,66E+02

Una comparación de los resultados de prueba para la Muestra 2 del Ejemplo 2 con la Muestra 2 del Ejemplo 1, ambos de los cuales son usando condiciones de oxidación alcalinas y ácidas alternas, muestra la eficiencia de una oxidación a alta temperatura. La oxidación a alta temperatura usada en el Ejemplo 2 produjo un factor de descontaminación global de 5,7 después de solo tres ciclos de tratamiento. La Muestra 2 del Ejemplo 1 requirió aproximadamente 5 - 6 ciclos de tratamiento para lograr un resultado comparable, usando condiciones de oxidación a baja temperatura inferiores a 100 °C. La comparación anterior de los resultados de los Ejemplos 1 y 2 también se ilustra en la Fig. 3.

- Los resultados de la prueba muestran que el uso de la etapa de oxidación a alta temperatura según la presente invención puede dividir a la mitad el número de ciclos de tratamiento requeridos para la descontaminación del sistema completo. Un cálculo aproximado muestra que la eliminación de un ciclo de tratamiento da como resultado una reducción de residuos en el orden de entre 2 l y 38 l de resina de intercambio iónico por metro cúbico de volumen del sistema. Dependiendo del sistema del reactor, el volumen del sistema total puede variar de 120 a 800 m<sup>3</sup>. Es inmediatamente evidente que una reducción del número de ciclos de tratamiento da como resultado menores costes de proceso, así como una reducción de la cantidad de residuo radiactivo.
- 5
- 10 Aunque la invención se ilustra y describe en el presente documento como integrada en un método para la descontaminación superficial, sin embargo, no se prevé limitar a los detalles mostrados, puesto que se pueden hacer en ella diversas modificaciones y cambios estructurales en su interior sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de descontaminación de superficies metálicas en un sistema de refrigeración de un reactor nuclear, en donde las superficies metálicas están recubiertas con óxidos metálicos que incluyen radioisótopos, y en donde el sistema de refrigeración comprende uno o más bucles primarios que incluyen al menos un bomba de refrigerante del reactor, y un sistema de retirada de calor residual, el método comprende realizar una pluralidad de ciclos de tratamiento, comprendiendo cada uno de los ciclos de tratamiento:
- una etapa de oxidación en donde los óxidos metálicos que incluyen radioisótopos se ponen en contacto con una disolución acuosa de un oxidante de permanganato;
  - una etapa de descontaminación en donde los óxidos metálicos sometidos a la etapa de oxidación se ponen en contacto con una disolución acuosa de un ácido orgánico seleccionado del grupo que consiste en ácido oxálico, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido picolínico, ácido glucónico, ácido glioxílico y mezclas de los mismos, para disolver al menos parte de los óxidos metálicos y los radioisótopos; y
  - una etapa de limpieza en donde al menos los radioisótopos se inmovilizan sobre una resina de intercambio iónico;
- en donde la etapa de oxidación comprende al menos una etapa de oxidación ácida y al menos una etapa de oxidación alcalina llevadas a cabo la una después de la otra o en los mismos ciclos de tratamiento o en ciclos de tratamiento diferentes, y en donde la pluralidad de ciclos de tratamiento comprende al menos un ciclo de tratamiento que incluye una etapa de oxidación a alta temperatura, en donde la disolución de oxidante de permanganato se mantiene a una temperatura de al menos 100 °C y en donde la al menos una bomba de refrigerante del reactor se usa para circular y calentar la disolución de oxidación dentro del bucle primario y el sistema de retirada de calor residual se usa para controlar la temperatura de la disolución de oxidante durante la etapa de oxidación a alta temperatura.
2. El método según la reivindicación 1, en donde el oxidante de permanganato se selecciona del grupo que consiste en  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4/\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4/\text{KOH}$  y  $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$ .
3. El método según la reivindicación 1 o 2, en donde la disolución acuosa del oxidante de permanganato tiene un valor de pH inferior a aproximadamente 6, preferentemente inferior a aproximadamente 4, en la etapa de oxidación ácida.
4. El método según la reivindicación 1 o 2, en donde la disolución acuosa del oxidante de permanganato tiene un valor de pH de al menos 8, preferentemente al menos 10, en la etapa de oxidación alcalina.
5. El método según la reivindicación 3, en donde el oxidante de permanganato en la etapa de oxidación ácida se selecciona del grupo que consiste en  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4/\text{HNO}_3$  o  $\text{KMnO}_4/\text{HNO}_3$  u otras sales metálicas de permanganato.
6. El método según la reivindicación 4, en donde el oxidante de permanganato en la etapa de oxidación alcalina es  $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$  o  $\text{KMnO}_4/\text{KOH}$  u otras sales metálicas de permanganato e hidróxidos metálicos.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la pluralidad de ciclos de tratamiento comprende una secuencia alterna de ciclos de tratamientos en donde un primer ciclo de tratamiento que comprende una etapa de oxidación ácida va seguido por un segundo ciclo de tratamiento que comprende una etapa de oxidación alcalina, o viceversa.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde toda la pluralidad de ciclos de tratamiento comprende una etapa de oxidación a alta temperatura en donde la disolución de oxidante se mantiene a una temperatura de al menos 100 °C.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la disolución de oxidante se mantiene a una temperatura en un intervalo de desde 120 hasta 150 °C.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde al menos una etapa de oxidación ácida comprende una etapa de oxidación a alta temperatura en donde la disolución de oxidante se mantiene a una temperatura de al menos 100 °C.
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde al menos una etapa de oxidación alcalina comprende una etapa de oxidación a alta temperatura en donde la disolución de oxidante se mantiene a una temperatura de al menos 100 °C.
12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el ácido orgánico es ácido oxálico.
13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la disolución de oxidante se mantiene a

una presión superior a 1 bar durante la etapa de oxidación a alta temperatura.

Fig. 1

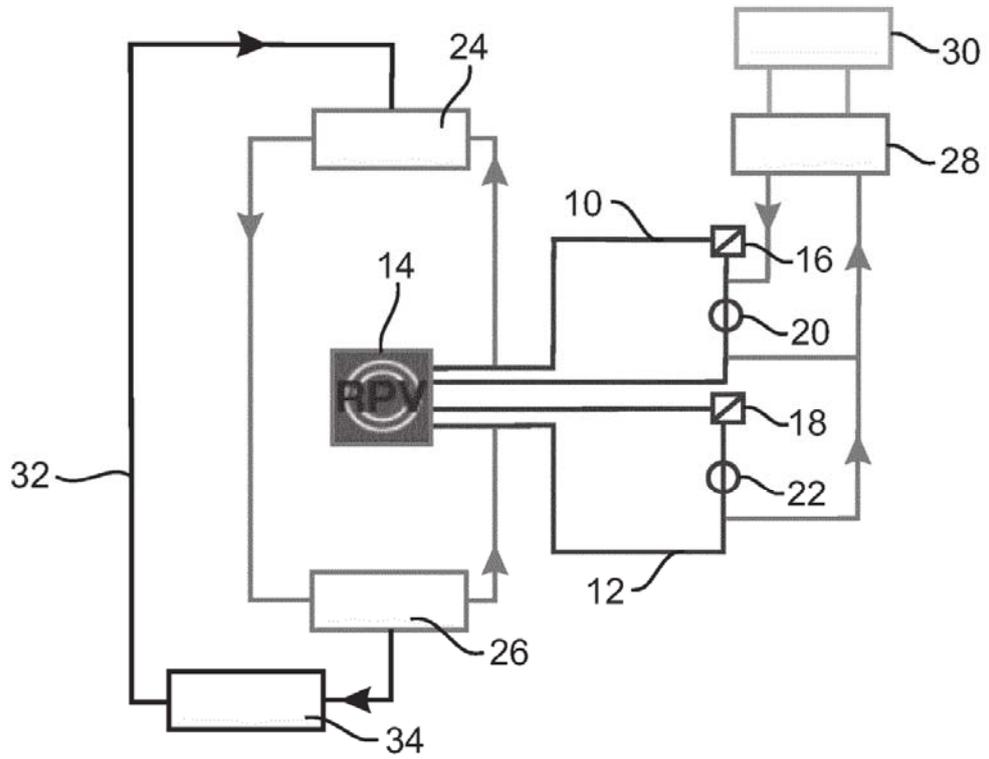


Fig. 2

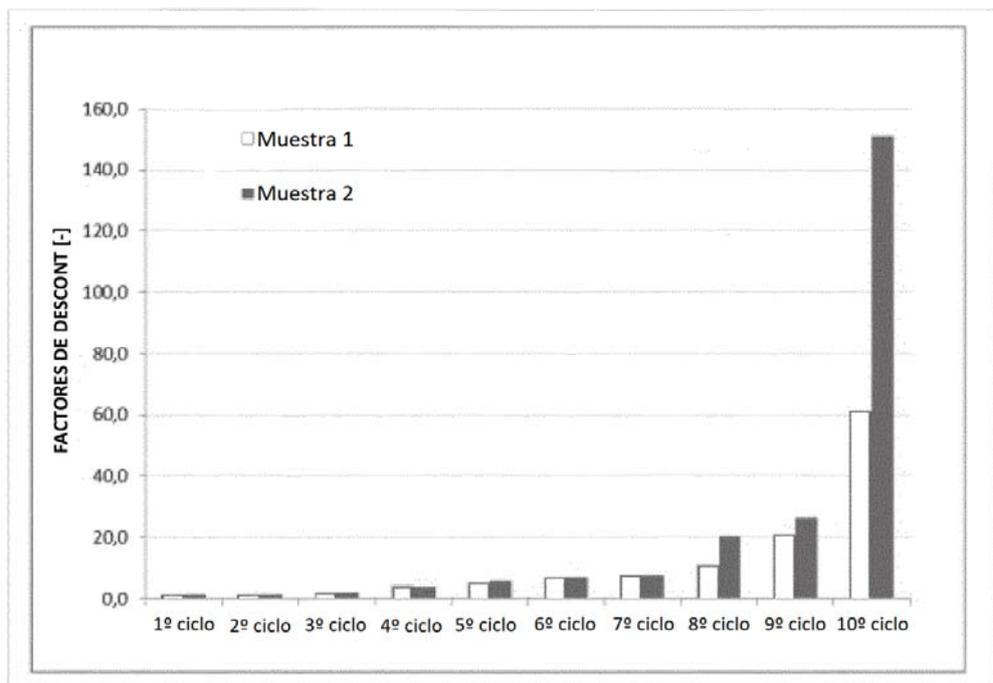


Fig. 3

