

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 002**

51 Int. Cl.:

G21F 9/00 (2006.01)

G21F 9/12 (2006.01)

G21F 9/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2018 PCT/EP2018/050322**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.07.2018 WO18134067**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2018 E 18700978 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3446316**

54 Título: **Procedimiento para descontaminar superficies metálicas de una instalación nuclear**

30 Prioridad:

19.01.2017 WO PCT/EP2017/051043

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

20.11.2020

73 Titular/es:

**FRAMATOME 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:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 795 002 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 descontaminar superficies metálicas de una instalación nuclear

5 CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La invención se refiere a un procedimiento para descontaminar una superficie metálica expuesta a líquido o gas radiactivo durante el funcionamiento de una instalación nuclear, y en particular a un procedimiento para descontaminar una superficie metálica en el circuito primario de un reactor nuclear donde la superficie metálica está cubierta con una
10 capa de óxido metálico radiactivo que incluye cromo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La tubería de un reactor nuclear está hecha generalmente de acero inoxidable o acero al carbono. Los tubos del
15 generador de vapor y las superficies principales dentro del circuito primario pueden incluir aleaciones de níquel. Cuando el reactor nuclear esta en operación, los iones metálicos son liberados de estas superficies metálicas y transportados al refrigerante. Algunos de los iones metálicos son activados para formar radioisótopos al pasar por el núcleo del reactor. El sistema de limpieza de agua del reactor (RWCU por sus siglas en inglés) elimina una porción de los iones metálicos y los radioisótopos durante el funcionamiento del reactor. Otra porción se deposita en las
20 superficies metálicas dentro del sistema de refrigeración del reactor, y más tarde se incorpora a las capas de óxido metálico que crecen en las superficies metálicas. A través de la incorporación de radionúclidos, estas capas de óxido se vuelven radiactivas. La eliminación de las capas de óxido radiactivo es a menudo necesaria para reducir el nivel de exposición a la radiación del personal antes de llevar a cabo procedimientos de inspección, mantenimiento, reparación y desmantelamiento en el sistema de refrigeración del reactor.

25 Dependiendo del tipo de aleación utilizada para un componente o sistema, las capas de óxido metálico contienen óxidos de hierro mezclados con hierro bivalente y trivalente, así como otras especies de óxido metálico, incluidas las espinelas del cromo (III) y níquel (II). Especialmente los depósitos de óxido formados en las superficies metálicas de los tubos del generador de vapor pueden tener un alto contenido de Cr (III) o Ni (II), lo que los hace muy resistentes y
30 difíciles de eliminar de las superficies metálicas.

Se describen muchos procedimientos que contienen productos de corrosión radiactiva para eliminar capas de óxido metálico de las superficies metálicas en el sistema de refrigeración de un reactor nuclear. Un procedimiento comercialmente exitoso se conoce como HP CORD UV y comprende las etapas para tratar la capa de óxido metálico
35 con una solución acuosa de un oxidante de permanganato para convertir Cr(III) en Cr(VI), y posteriormente disolver la capa de óxido metálico bajo condiciones ácidas usando una solución acuosa de un ácido orgánico como el ácido oxálico. El ácido orgánico además sirve para reducir un posible exceso del oxidante de permanganato que se origina en la etapa de oxidación anterior y para reducir el Cr(VI) disuelto en la solución oxidante a Cr(III). Se pueden agregar agentes reductores adicionales o alternativos para eliminar el oxidante de permanganato y convertir Cr(VI) en Cr(III).

40 En una etapa de limpieza posterior, la solución de descontaminación que contiene el ácido orgánico y los productos de corrosión, incluidos iones metálicos y radioisótopos que se originan en la capa de óxido metálico, como Fe (II), Fe (III), Ni (II), Co (II), Co (III) y Cr (III), pasa a continuación por una resina de intercambio iónico para eliminar los radioisótopos, y algunos o todos los iones metálicos de la solución de descontaminación. El ácido orgánico en la
45 solución de descontaminación puede exponerse a la radiación UV y descomponerse por oxidación fotocatalítica para formar dióxido de carbono y agua, de esta manera minimizando la cantidad de desechos radiactivos generados por el tratamiento de descontaminación.

El residuo de resina de intercambio iónico se genera generalmente durante la etapa de limpieza como resultado de la
50 eliminación de los productos de corrosión de la solución de descontaminación. Dependiendo de los productos de corrosión, se utilizan resinas de intercambio catiónico y/o aniónico para purificar la solución de descontaminación. Si el cromo está presente en la solución de descontaminación, la solución contendrá inicialmente complejos de cromo aniónico como el oxalato de cromo Cr (III) $(C_2O_4)_3^{3-}$. Si la etapa de descomposición fotocatalítica se prolonga durante un tiempo suficiente, la solución de descontaminación también puede contener compuestos de cromo inorgánicos
55 tales como sales de cromato $Cr(VI) O_4^{2-}$. Sin embargo, el oxalato de cromo es un complejo de quelato extremadamente estable, y a menudo no es posible lograr una descomposición completa del oxalato dentro de las limitaciones de una aplicación de descontaminación química a escala industrial utilizando solo este procedimiento. La resina de intercambio aniónico recoge los complejos de cromo aniónico al final de la etapa de limpieza tan pronto como la solución de descontaminación se agota de ácido oxálico libre por oxidación fotocatalítica, pero antes de la
60 descomposición completa de la cantidad de ácido oxálico unido en el oxalato de cromo complejo. El ácido oxálico, u otros ácidos orgánicos y agentes quelantes empleados en procedimientos de descontaminación comparables al descrito anteriormente, también pueden ser absorbidos por la resina de intercambio aniónico, lo que da como resultado

la presencia de una cantidad sustancial del agente quelante en la matriz de resina de desecho final. Esto puede ser indeseable en algunas jurisdicciones por razones técnicas o debido a las regulaciones existentes.

5 Un análisis adicional de la técnica anterior publicada revela que se han propuesto procedimientos para la eliminación de cromo en un estado inorgánico no quelado durante un tratamiento de descontaminación química de una instalación nuclear. Muchos de estos procedimientos emplean ozono como agente oxidante para la oxidación del cromo en las capas de óxido.

10 Por ejemplo, el documento EP1 054413B1 hace referencia a un procedimiento de descontaminación química de componentes en una instalación de manipulación de material radiactivo. El gas ozono que tiene una alta concentración de ozono generado por un procedimiento electrolítico. Una solución de ozono es preparada inyectando el gas de ozono en una solución ácida de pH 6 o inferior. La solución de ozono calentada a una temperatura en el intervalo de 50 °C a 90 °C se suministra a un objetivo contaminado para oxidar y disolver una película de óxido de cromo mediante un procedimiento de disolución oxidante. La solución de ozono utilizada en el procedimiento de disolución oxidante es irradiada con rayos ultravioleta para descomponer el ozono contenido en la solución de ozono, y la solución se pasa a través de una resina de intercambio iónico para eliminar los iones de cromato contenidos en la solución de ozono. Posteriormente, se suministra una solución de ácido oxálico al objetivo contaminado para disolver una película de óxido de hierro mediante un procedimiento de disolución reductora. El ácido oxálico restante en la solución de ácido oxálico después del procedimiento de disolución reductora se descompone inyectando ozono en la solución de ácido oxálico e irradiando la solución de ácido oxálico con rayos ultravioleta, y los iones contenidos en la solución de ácido oxálico se eliminan mediante una resina de intercambio iónico.

25 El documento EP 1 220 233 B1 se dirige a un procedimiento de descontaminación química para disolver una película de óxido adherida a un componente contaminado. El procedimiento comprende las etapas de preparar una solución de descontaminación en la que se disuelve el ozono y se agrega un agente aditivo de oxidación, que suprime la corrosión de una base metálica del componente contaminado, y aplica la solución de descontaminación al componente contaminado, para de este modo eliminar la película de óxido por oxidación. Los iones de cromato formados en esta etapa se capturan en una resina de intercambio aniónico. Sin embargo, la etapa de oxidación se realiza solo después de una etapa de descontaminación de reducción usando ácido oxálico.

30 El documento EP 2 758 966 B1 se refiere a un procedimiento para descomponer una capa de óxido que contiene cromo, hierro, níquel y radionúclidos por medio de una solución acuosa de descontaminación oxidativa, que contiene ácido permangánico y un ácido mineral, y que fluye en un circuito, donde la solución de descontaminación oxidativa se ajusta a un valor de $\text{pH} \leq 2,5$. La solución de descontaminación se pasa repetidamente a través de un material de intercambio catiónico para eliminar la materia radiactiva disuelta en la capa de óxido, y posteriormente se pasa a través de una resina de intercambio aniónico para inmovilizar los iones de cromato formados durante la etapa de descontaminación oxidativa y regenerar el ácido mineral. El procedimiento no aprovecha ningún ácido orgánico para disolver depósitos de óxido de metal que no sean hematita.

40 El documento US 4 756 768 A se refiere a un procedimiento adicional para descomponer una capa de óxido que contiene cromo usando ácido permangánico.

45 El documento US 4 287 002 A se refiere a un procedimiento para descontaminar y eliminar productos de corrosión, al menos algunos de los cuales son radiactivos, en superficies de reactores nucleares expuestos a refrigerante o moderador, dichas superficies que contienen óxidos metálicos insolubles en ácido, incluido óxido de cromo. Las superficies se descontaminan tratando la superficie con ozono para oxidar los óxidos metálicos insolubles en ácido a un estado más soluble, removiendo los óxidos metálicos solubilizados oxidados y removiendo otros óxidos superficiales usando bajas concentraciones de reactivos descontaminantes. El ácido crómico disuelto en las superficies se puede remover del agua en circulación poniéndolo en contacto con una resina de intercambio aniónico.

50 El documento EP 134 664 B1 se dirige a un procedimiento para oxidar cromo en depósitos en el sistema de refrigeración de un reactor nuclear usando una solución de ozono, que consiste en agregar a la solución de 0,01 a 0,5 % de un compuesto de cerio (IV) soluble en agua, de 0,1 a 0,5 % de un compuesto aromático soluble en agua que tiene al menos un grupo cetona anular aromático, o agregando ambos. Un procedimiento para descontaminar el sistema de refrigeración de los reactores nucleares comprende agregar una composición de descontaminación al refrigerante, circular el refrigerante entre el sistema de enfriamiento y una resina de intercambio catiónico, remover la composición de descontaminación pasándola a través de una resina de intercambio aniónico, ajustando la temperatura a 40 °C a 100 °C, agregando la composición de oxidación de ozono, circulando el refrigerante a través del sistema de refrigeración, elevando la temperatura al menos a 100 °C, pasando el refrigerante a través de una resina de intercambio aniónico o una resina mixta, ajustando la temperatura de 60 a 100 °C y repitiendo la adición de la composición de descontaminación y su eliminación.

Debido a la extremadamente limitada vida media del ozono en el agua, los procedimientos basados en el ozono han demostrado ser ineficaces para la descontaminación de capas de óxido rico en cromo a gran escala, como la descontaminación completa del sistema (FSD) de las plantas de energía nuclear del tipo PWR (reactor de agua a presión). Los procedimientos que intentan superar esta limitación del ozono mediante el uso de sustancias auxiliares, como el uso de cerio (IV) como intermediario de reacción, sufren una gran cantidad de desechos radiactivos producidos debido estos productos químicos auxiliares. Estos productos químicos también pueden incluir nitratos o sulfatos, que tampoco son deseables en los desechos radiactivos y/o generan problemas de compatibilidad con muchos de los materiales presentes en el circuito primario y los sistemas auxiliares de la planta de energía nuclear. Además, la mayoría de estos procedimientos implican un tratamiento posterior con ácidos orgánicos, en los que el cromo está presente en un estado quelado de todos modos.

Sin embargo, la principal desventaja de los procedimientos basados en el ozono es el uso del ozono mismo. El uso de ozono en la etapa de oxidación es costoso y requiere estaciones adicionales de dosificación y equipos adicionales, ya que el ozono debe prepararse en el sitio y no puede almacenarse en soluciones de reserva en la instalación nuclear. Otra desventaja del ozono es su naturaleza como un gas tóxico, incluso venenoso. Por lo tanto, el uso de ozono en la contención cerrada de una planta de energía nuclear se clasifica como un riesgo de seguridad y un peligro indeseable. Por esta razón, se prefieren las alternativas líquidas o no gaseosas, que reducen drásticamente o eliminan por completo el riesgo de intoxicación por gas para el personal involucrado. Los procedimientos de la técnica anterior que usan otros oxidantes presentes en la fase líquida son adecuados para evitar las desventajas del ozono gaseoso. Sin embargo, mientras se aprovecha la eliminación de cromo en una etapa inorgánica sin quelatos, estos procedimientos no están optimizados para la reducción de desechos en una aplicación a gran escala.

El documento EP 2 923 360 B1 describe un procedimiento para la descontaminación química de una superficie de componente metálico que tiene una capa de óxido en el sistema de refrigeración de una planta de energía nuclear. El procedimiento comprende al menos una etapa de oxidación donde la capa de óxido se trata con una solución oxidante acuosa, y una etapa de descontaminación posterior, donde la capa de óxido se trata con una solución acuosa de un ácido orgánico. El ácido orgánico es capaz de formar complejos con iones metálicos, especialmente iones de níquel, en forma de un precipitado difícilmente soluble. Antes de realizar la etapa de descontaminación, los iones metálicos como Ni(II) se remueven de la solución oxidante utilizando una resina de intercambio catiónico.

Si bien este procedimiento utiliza permanganato como agente oxidante, no se tiene en cuenta la eliminación de cromo en un estado inorgánico libre de quelatos. Por el contrario, el cromo liberado durante el tratamiento de oxidación se asimila al cromo liberado durante el tratamiento con ácido orgánico que en todos los casos está presente como un complejo de quelato.

El documento EP090 512A1 describe un procedimiento para oxidar productos de corrosión que contienen cromo depositado en las superficies internas de un sistema de tuberías a través del cual circula un fluido acuoso. El procedimiento comprende las etapas de añadir a dicho fluido circulante una sal de ferrato (VI) para formar una solución de ferrato diluida, mientras se mantiene un pH entre 7 y 14, dicho ferrato reacciona con los compuestos de cromo contenidos en dichos productos de corrosión para formar un cromato. El fluido se regenera *in situ* haciendo pasar el fluido a través de una resina de intercambio iónico para eliminar los productos formados en la reacción de oxidación y ferrato sin reaccionar (VI). Después de la regeneración del fluido, puede seguir un procedimiento de descontaminación CAN-DECON™.

Según este procedimiento, el cromo es eliminado en un estado inorgánico no quelado. Sin embargo, el procedimiento genera cantidades mucho mayores de desechos radiactivos que un procedimiento basado en permanganato, debido a la mayor cantidad de oxidantes empleados y los químicos auxiliares necesarios para mantener el pH de la solución de ferrato, mientras que proporciona resultados de descontaminación menos satisfactorios que los tratamientos a base de permanganato y es más corrosivo. El tratamiento posterior de las superficies con una solución CAN-DECON se propone como una opción, pero es necesario para lograr un efecto de descontaminación aceptable. El uso de la solución CAN-DECON nuevamente da como resultado la generación de cromo en un estado quelado.

Por lo tanto, los inventores contemplan que el procedimiento HP CORD UV, o procedimientos similares basados en soluciones de oxidación de permanganato, constituyen el punto de partida y punto de referencia para el desarrollo de la mejora de cualquier procedimiento para la descontaminación de superficies metálicas en una instalación nuclear, como es el circuito primario de un reactor nuclear, donde la superficie metálica está cubierta con una capa de óxido metálico radiactivo que incluye cromo. Un examen de la técnica anterior revela que no existe un procedimiento único para la eliminación del cromo en un estado inorgánico libre de quelato que esté optimizado para su aplicación a escala FSD. De hecho, los procedimientos de la técnica anterior son más corrosivos o más riesgosos mediante el uso de gas venenoso, o producen más desechos. Ninguno de estos procedimientos sería más efectivo y más rápido para una aplicación de descontaminación química que el conocido proceso HP CORD UV a base de permanganato, y ninguno

podría garantizar la eliminación eficiente de cromo en un estado libre de quelatos.

RESUMEN DE LA INVENCION

5 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de descontaminación rentable para una instalación nuclear y sus componentes adecuados para aplicaciones hasta una escala de descontaminación completa del sistema que permita ahorrar desechos radiactivos y también ahorrar tiempo para los ciclos de tratamiento de descontaminación.

10 Como un objetivo adicional, la invención persigue proporcionar un procedimiento de descontaminación que genere residuos de material del intercambio iónico libre de quelatos después de la descontaminación química del sistema de refrigeración primario o sus componentes de una planta de energía nuclear.

Estos objetivos se resuelven mediante un procedimiento de descontaminación según la reivindicación 1. Las realizaciones ventajosas y convenientes de la invención se indican en las reivindicaciones dependientes que se pueden combinar entre sí independientemente.

En un aspecto, la invención proporciona un procedimiento para descontaminar una superficie metálica expuesta a líquido o gas radiactivo durante el funcionamiento de una instalación nuclear, donde la superficie metálica está cubierta con una capa de óxido metálico que incluye cromo y material radiactivo, el procedimiento comprende:

25 a) una etapa de oxidación donde la capa de óxido metálico está en contacto con una solución de oxidación acuosa para convertir el cromo en un compuesto de Cr(VI) y disolver el compuesto de Cr(VI) en la solución de oxidación, donde la solución de oxidación acuosa comprende un oxidante de permanganato pero sin ácido mineral adicional;

b) una primera etapa de limpieza donde la solución de oxidación acuosa que contiene el compuesto de Cr(VI) se pasa directamente sobre un material de intercambio aniónico y el compuesto de Cr(VI) se inmoviliza sobre el material de intercambio aniónico;

30 c) una etapa de descontaminación que sigue a la primera etapa de limpieza donde la capa de óxido metálico sometida a la etapa de oxidación se pone en contacto con una solución acuosa de un ácido orgánico para disolver la capa de óxido metálico, formando así una solución de descontaminación que contiene el ácido orgánico, los iones metálicos y el material radiactivo, y donde la solución de descontaminación se pasa sobre un material de intercambio catiónico para inmovilizar los iones metálicos y la materia radiactiva;

35 d) una segunda etapa de limpieza donde el ácido orgánico contenido en la solución de descontaminación se descompone; y

40 e) opcionalmente, repetir las etapas a) a d).

La presente invención proporciona un procedimiento químico de descontaminación seguro y confiable que se puede aplicar a escala industrial hasta la descontaminación completa del sistema (FSD), incluido el tratamiento simultáneo de un circuito de refrigerante primario completo que incluye los sistemas auxiliares de una planta de energía nuclear, y que garantiza la ausencia de agentes quelantes procedentes de los productos químicos de descontaminación en los 45 residuos radiactivos resultantes, así como la ausencia de ácidos minerales corrosivos. Además, la cantidad de desechos radiactivos generados como resultado del tratamiento de descontaminación se mantiene lo más baja posible para reducir los altos costos de eliminación involucrados.

Los inventores contemplan que uno de los factores clave para resolver el problema anterior consiste en lograr un estado químico para el cromo, en el que se pueda eliminar completamente de la solución del procedimiento en un estado inorgánico no quelado. Una opción viable es la remoción del cromo como un compuesto de Cr(VI) como el cromato.

El procedimiento de descontaminación de la presente invención evita la presencia de una cantidad sustancial de complejos de cromo aniónico orgánicos en la segunda etapa de limpieza en la que tendrían que ser recogidos por un material de intercambio aniónico, y que luego crearían residuos de resina adicionales debido a la presencia de un agente quelante tal como un ácido orgánico. Dado que el cromo ya se ha eliminado al final o durante la etapa de oxidación, solo una cantidad residual de complejos de cromo como el oxalato de cromo está presente en la segunda etapa de limpieza al final del ciclo de tratamiento de descontaminación. Esta cantidad residual de complejos de cromo 60 aniónico orgánico puede descomponerse en un tiempo considerablemente más corto usando tecnología adecuada tal como la descomposición fotocatalítica descrita, o preferentemente puede transferirse al siguiente ciclo de tratamiento que comienza con la etapa de oxidación, donde el agente quelante se descompone completamente de manera muy

efectiva y en muy poco tiempo por el oxidante de permanganato. Durante el mismo procedimiento, cualquier Cr(III) quelado se convierte en un compuesto de Cr(VI), que a continuación se puede eliminar de la solución en un estado libre de quelatos en la siguiente etapa de limpieza.

- 5 También se puede emplear una combinación de ambas técnicas, donde la cantidad de ácido orgánico se reduce primero usando tecnología tal como la descomposición fotocatalítica, y la cantidad residual de complejos de cromo se descompone posteriormente al agregar la solución de oxidación que comprende un oxidante de permanganato. Esta combinación resulta en un tratamiento más rápido que la tecnología de descomposición fotocatalítica sola, y produce menos desechos adicionales como si los complejos de quelato de cromo se descompusieran agregando solo la
- 10 solución de oxidación basada en permanganato. En consecuencia, la posible presencia de complejos de cromo aniónico orgánico al final del ciclo de tratamiento de descontaminación tiene un impacto mínimo en los desechos producidos durante el ciclo de tratamiento.

- El procedimiento según la invención garantiza que no hay ácidos orgánicos o agentes quelantes presentes en los desechos del material de intercambio iónico gastado. Según una realización preferida de la invención, esto puede garantizarse mediante la extracción del material de intercambio iónico inmediatamente después de su uso y antes de que haya tenido lugar cualquier inyección de sustancias quelantes, o mediante otros procedimientos o restricciones técnicas tales como la colocación adecuada de la válvula, de modo que el ion el material de intercambio no está expuesto a una solución de ácido orgánico en una etapa posterior del procedimiento de descontaminación.

- 20 Además, cuando el cromo se remueve del procedimiento en forma de un compuesto de Cr(VI) como un cromato o dicromato al final o durante la etapa de oxidación, el consumo de material de intercambio aniónico es considerablemente menor en comparación con la eliminación de los complejos de cromo. El compuesto de Cr(VI) es recogido por el material de intercambio aniónico como un solo equivalente por átomo de cromo, en lugar de tres
- 25 equivalentes en el caso, por ejemplo, del trioxalato de cromo(III). En un ejemplo práctico, esto significa un consumo de solo 100 L de material de intercambio aniónico en comparación con hasta 300 L según el procedimiento de descontaminación de la técnica anterior, para la misma cantidad de cromo eliminado.

- Además, dado que las disposiciones reglamentarias en algunos países limitan la cantidad total de agentes quelantes en los desechos radiactivos, el procedimiento comercial de la técnica anterior puede requerir una descomposición de los complejos de cromo durante la etapa de limpieza final, por ejemplo por oxidación fotocatalítica. Esta etapa de descomposición adicional requiere una cantidad de tiempo considerable que puede variar de horas a días por ciclo de tratamiento. En contraste con esto, el procedimiento de la invención permite un considerable ahorro de tiempo porque la cantidad de complejos de cromo en esta etapa es menor debido a la eliminación de una gran fracción del cromo
- 35 como un compuesto de Cr(VI) antes de la inyección de los ácidos quelantes, y porque cualquier cantidad residual de cromo presente en la solución de descontaminación después de la etapa de limpieza puede transferirse al siguiente ciclo de descontaminación. Al comienzo del siguiente ciclo, el cromo se oxida nuevamente en cuestión de minutos para formar un compuesto Cr(VI), que luego se captura en un estado inorgánico libre de quelatos.

- En un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para reducir la cantidad de desperdicio de material de intercambio iónico gastado por la descontaminación de una superficie metálica expuesta a líquido o gas radiactivo, donde la superficie metálica está cubierta con una capa de óxido metálico que incluye cromo y materia radiactiva, y donde la descontaminación comprende una pluralidad de ciclos de tratamiento, cada ciclo de tratamiento comprende:

- 45 una etapa de oxidación para convertir el cromo en la capa de óxido metálico en un compuesto Cr(IV);
- una primera etapa de limpieza donde una cantidad sustancial del compuesto de Cr(VI) se inmoviliza sobre un material de intercambio aniónico sin poner en contacto el material de intercambio aniónico con un ácido orgánico quelante; y
- 50 una etapa de descontaminación que sigue a la primera etapa de limpieza donde una solución de descontaminación que comprende un ácido orgánico e iones metálicos disueltos de la capa de óxido metálico pasan sobre una resina de intercambio catiónico para inmovilizar los iones metálicos;
- donde cualquier cromo quelado contenido en la solución de descontaminación se lleva a la etapa de oxidación de
- 55 un siguiente ciclo de tratamiento.

- Los inventores contemplan que el procedimiento de descontaminación de la invención da como resultado una reducción del desperdicio de material de intercambio iónico gastado de más del 20 por ciento en volumen en comparación con un procedimiento de descontaminación que incluye una etapa de contacto del compuesto de Cr(VI)
- 60 con un ácido orgánico quelante, preferentemente mayor del 30 por ciento, y más preferentemente del 30 al 40 por ciento.

Preferentemente, en ambos aspectos de la invención, el material de intercambio aniónico es un material inorgánico. El uso de un material de intercambio aniónico inorgánico es posible mediante la remoción de cromo en un estado inorgánico no quelado y por la ausencia de un ácido orgánico. El uso de un material de intercambio aniónico inorgánico no se ha informado hasta ahora para ninguna aplicación de descontaminación química a gran escala debido a su
5 incompatibilidad con ácidos orgánicos.

Además, el uso de un material de intercambio aniónico inorgánico también permite la eliminación del permanganato de la solución del procedimiento a través de mecanismos de intercambio iónico, en lugar de requerir la reducción del permanganato a manganeso en un estado de oxidación inferior que luego se filtra o se elimina de la solución del
10 procedimiento a través de intercambio catiónico. La eliminación de permanganato antes de la etapa de descontaminación utilizando un material de intercambio aniónico inorgánico da como resultado un ahorro adicional de desechos de más del 30 por ciento en comparación con la eliminación de manganeso a través del intercambio catiónico. De esta forma, se pueden lograr ahorros adicionales de desperdicio de preferentemente mayor al 40 por ciento, y mayor al 60 por ciento y más. Además, la eliminación del permanganato residual en un material de intercambio
15 iónico en lugar de reducirlo mediante la adición de un ácido orgánico también puede evitar las emisiones gaseosas de dióxido de carbono por la descomposición del ácido orgánico.

Preferentemente, el compuesto de Cr(VI) tiene una mayor afinidad hacia dicho material de intercambio aniónico que el permanganato. Más preferentemente, la afinidad del compuesto de Cr(VI) por el material de intercambio aniónico,
20 preferentemente inorgánico, es entre cinco y diez veces mayor que la afinidad del permanganato. La mayor afinidad del compuesto de Cr(VI) permite separar el Cr(VI) del permanganato durante el curso del procedimiento de descontaminación, al limitar la cantidad de material de intercambio aniónico disponible para unir el cromo.

Esta característica del procedimiento de descontaminación puede ser de particular interés para las plantas de energía
25 nuclear en operación, o cercanas al período operativo, debido a los mayores contenidos de cromo-51 radiactivo presente en ese momento. La posibilidad de separar los compuestos de cromo radiactivos en una fracción de desechos que tienen un alto contenido de actividad de una fracción de desechos de permanganato teniendo un contenido de actividad mucho menor puede tener ventajas considerables con respecto a la eliminación de desechos, dependiendo de las regulaciones aplicables en el sitio.
30

La cantidad de material de intercambio aniónico requerida para unir la cantidad total de cromo presente en la etapa de oxidación puede determinarse en base a la cantidad de cromo analizado en la solución de oxidación. El permanganato fijado inicialmente en el material de intercambio aniónico es desplazado por el compuesto de Cr(VI) cuando llega al intercambiador de iones. La selectividad del material de intercambio aniónico hacia el compuesto de
35 cromo hace posible eliminar el compuesto de Cr(VI) de la solución de oxidación mientras se mantiene una concentración de permanganato a un nivel suficientemente alto para permitir que el procedimiento de oxidación continúe.

Por lo tanto, en una realización preferida de la invención, la primera etapa de limpieza puede iniciarse ya durante la
40 etapa de oxidación de modo que la etapa de oxidación y la primera etapa de limpieza se realicen al menos parcialmente simultáneamente. Esto se puede utilizar para lograr un ahorro de tiempo adicional.

Preferentemente, la solución de oxidación que contiene el compuesto de Cr(VI) y el oxidante de permanganato pasa sobre el material de intercambio aniónico, preferentemente un material de intercambio aniónico inorgánico, y al menos
45 el compuesto de Cr(VI) se inmoviliza sobre el material de intercambio aniónico. Más preferentemente, la solución de oxidación se pasa sobre el material de intercambio aniónico antes de que una concentración del Cr(IV) en la solución de oxidación se haya estabilizado a un nivel esencialmente constante.

La construcción y el procedimiento de operación de la invención junto con objetivos adicionales y ventajas de los
50 mismos se entenderán mejor a partir de la siguiente descripción de realizaciones específicas que se proporcionan solo con fines ilustrativos y que no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

55 Según el procedimiento de la presente invención, una capa de óxido metálico que contiene radioisótopos se elimina efectivamente de las superficies metálicas de una instalación nuclear, y en particular de las superficies metálicas ubicadas en el sistema de refrigeración primario de un reactor nuclear. Se entiende que el sistema de refrigeración primario comprende todos los sistemas y componentes que están en contacto con el refrigerante primario durante la operación del reactor, incluidos, entre otros, el recipiente del reactor, las bombas de refrigerante del reactor, las
60 tuberías y los generadores de vapor, y también los sistemas auxiliares como el sistema de control de volumen, estación reductora de presión y el sistema de limpieza de agua del reactor.

El procedimiento de descontaminación en la presente invención es particularmente útil para la descontaminación del sistema de refrigeración primario o componentes del mismo en un reactor de agua a ebullición o un reactor de agua a presión, y preferentemente un reactor nuclear que comprende tuberías de generador de vapor con superficies metálicas de aleaciones de níquel como Inconel™ 600, Inconel™ 690 o Incoloy™ 800, y/o materiales con un alto contenido de cromo, o grandes superficies de materiales que contienen cromo.

Los inventores contemplan que el procedimiento de la presente invención también se puede usar para la descontaminación del refrigerante y/o el circuito moderador de un reactor de agua pesada como un reactor nuclear CANDU™ o cualquier otro reactor de agua pesada, pero no se limita a estos tipos de reactores.

El tratamiento de descontaminación puede llevarse a cabo en subsistemas y componentes del reactor. Preferentemente, el procedimiento de descontaminación de la presente invención se lleva a cabo como descontaminación completa del sistema. Durante la descontaminación completa del sistema, la capa de óxido metálico contaminado se elimina de todas las superficies metálicas en el sistema de refrigeración del reactor que están en contacto con el refrigerante primario durante la operación del reactor. Típicamente, la descontaminación completa del sistema involucra todas las partes del circuito de refrigerante primario y el generador de vapor, y también el sistema de control de volumen, la estación reductora de presión y posiblemente otros sistemas que están contaminados en cierta medida.

Según una realización preferida de la invención, el procedimiento de descontaminación se puede aplicar usando un equipo de descontaminación externo para la inyección de productos químicos descontaminantes, para monitorear este tratamiento, para así aumentar la tasa de intercambio iónico disponible y para lograr los objetivos de descontaminación en forma más rápida, económica y segura. Las temperaturas del procedimiento se mantienen preferentemente por debajo del punto de ebullición del agua a presión atmosférica para eliminar la necesidad de usar componentes prueba de presión complejos y costosos para el equipo de descontaminación externo.

Los productos químicos utilizados para el tratamiento de descontaminación pueden inyectarse dentro del circuito de refrigerante primario del reactor nuclear en una estación de dosificación ubicada en una parte con baja presión del circuito de refrigerante. Preferentemente, el equipo de descontaminación externo se usa para dosificar los productos químicos de descontaminación.

Los materiales de intercambio iónico y los productos químicos utilizados en el procedimiento de descontaminación de la presente invención están comercialmente disponible y pueden almacenarse en las instalaciones de la planta de energía nuclear.

En general, se llevan a cabo uno o más ciclos de tratamiento de descontaminación para lograr una satisfactoria reducción de la actividad en las superficies metálicas. La reducción de la actividad superficial y/o la reducción de la dosis correlacionada con la reducción de la actividad superficial se denomina «factor de descontaminación». El factor de descontaminación se calcula ya sea por la actividad superficial específica antes del tratamiento de descontaminación dividido por la actividad superficial específica después del tratamiento de descontaminación, o mediante la tasa de dosis antes del tratamiento de descontaminación dividida por la tasa de dosis después del tratamiento de descontaminación.

Preferentemente, el factor de descontaminación de un tratamiento de descontaminación técnicamente satisfactorio es mayor que 10.

Las diversas etapas del procedimiento de descontaminación de la presente invención se describen con mayor detalle a continuación.

50 Etapas de oxidación

Para llevar a cabo la etapa de oxidación, se inyecta una solución acuosa del oxidante de permanganato en el refrigerante primario dentro del circuito de refrigerante primario o el subsistema que se va a descontaminar, y la solución de oxidación acuosa que comprende el oxidante de permanganato es circulada a través del sistema. Preferentemente, el oxidante de permanganato es inyectado en una sección de baja presión del sistema de refrigeración y/o moderador. Ejemplos de posiciones de inyección adecuadas son el sistema de control de volumen, el sistema de limpieza de agua del reactor y/o un sistema de eliminación de calor residual. Más preferentemente, la solución del oxidante de permanganato se puede introducir en el sistema de refrigeración primario o el sistema moderador mediante un dispositivo de descontaminación externo.

La etapa de oxidación se lleva a cabo como una simple etapa de preoxidación. Por lo tanto, durante la etapa de oxidación, la capa de óxido metálico permanece sustancialmente sobre la superficie metálica para ser

descontaminada, y no se elimina ninguna actividad del sistema para descontaminar. Más bien, el ácido oxidante de permanganato reacciona con óxidos metálicos de tipo espinela en la capa de óxido del metal que son casi inertes a los ácidos orgánicos para romper la estructura del óxido y convertir los óxidos metálicos de tipo espinela en óxidos más solubles. El Cr(III) en la capa de óxido metálico es oxidado para formar compuestos solubles de Cr(VI), y los compuestos de Cr(VI) se disuelven en la solución de oxidación basada en permanganato. Dependiendo del valor de pH de la solución de oxidación, el compuesto de Cr(VI) puede comprender ácido crómico, ácido dicromático y/o sus sales.

Preferentemente, el oxidante de permanganato se selecciona de entre ácido permangánico, HMnO_4 y permanganato de metal alcalino, opcionalmente en combinación con un hidróxido de metal alcalino. Se prefiere el ácido permangánico sobre las sales de permanganato de metal alcalino porque producen menos desperdicio. Sin embargo, dependiendo de la naturaleza de la capa de óxido metálico, de la misma manera también se puede usar una solución de oxidación alcalina para oxidar la capa de óxido metálico. La solución de oxidación alcalina puede incluir una sal de permanganato de metal alcalino tal como permanganato de sodio o potasio, así como un hidróxido de metal alcalino. También puede ser útil cambiar entre las condiciones de oxidación ácida y las condiciones de oxidación alcalina en las etapas de oxidación de los ciclos de tratamiento de descontaminación posteriores.

Aún más preferentemente, el ácido permangánico se prepara bajo demanda por reacción de intercambio iónico entre una sal de permanganato de metal alcalino y una resina de intercambio catiónico. El ácido permangánico puede prepararse en el mismo lugar, o puede proporcionarse como una solución madre acuosa que tiene una concentración de 1 a 45 g/L, preferentemente una concentración de 30 a 40 g/L.

Según la invención, no se agregan adicionalmente ácidos minerales tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico a la solución de oxidación. Preferentemente, el pH de la solución de oxidación se mantiene en 2,5 o mayor, que se puede lograr usando ácido permangánico como único oxidante. Llevando a cabo la etapa de oxidación a un $\text{pH} > 2,5$ se puede evitar la corrosión sustancial de la superficie metálica a descontaminar. Además, la ausencia de un ácido mineral adicional en la solución de oxidación evita una disolución a velocidades demasiado altas de la capa de óxido metálico que podrían ser perjudiciales en las operaciones de FSD.

Preferentemente, la etapa de oxidación se lleva a cabo a una temperatura de entre aproximadamente 20 a 120 °C, más preferentemente a una temperatura de 80 a 95 °C. La etapa de oxidación es más rápida a altas temperaturas. Por lo tanto, se prefieren temperaturas de oxidación más altas. Además, el punto de ebullición a presión atmosférica de una solución acuosa de ácido permangánico es superior a 95°C, lo que facilita la circulación de la solución de oxidación a través del sistema de refrigeración mediante las bombas del dispositivo de descontaminación externa.

Sin embargo, también es posible llevar a cabo la etapa de oxidación a temperaturas de hasta 120 °C a una presión superior a la atmosférica, con o sin el uso de un dispositivo de descontaminación externo.

Preferentemente, la concentración del oxidante de permanganato en la solución de oxidación dentro del sistema de refrigeración primario se controla dentro de un intervalo de 10 a 800 mg/kg durante la etapa de oxidación, y preferentemente en un rango de 50 a 200 mg/kg. Si la concentración del oxidante de permanganato en la solución de oxidación es inferior a 10 mg/kg, la velocidad de reacción de la oxidación puede ser demasiado baja y pueden ser requeridas varias inyecciones adicionales. Si la concentración del oxidante de permanganato en la solución oxidante sobrepasa los 800 mg/kg, puede haber un gran exceso de oxidante al final de la etapa de oxidación que puede generar una cantidad innecesaria de desechos.

Preferentemente, la cantidad de oxidante de permanganato se controla para que sea lo más baja posible al final de la etapa de oxidación ya que la eliminación del exceso de oxidante de permanganato aumentará la cantidad de residuos secundarios.

Preferentemente, el progreso de la etapa de oxidación se monitorea controlando la cantidad de oxidante de permanganato que queda en la solución de oxidación, y monitoreando la concentración de Cr(VI) disuelto en la solución de oxidación basada en permanganato. Mientras que la reacción de oxidación continúe y la oxidación de la capa de óxido metálico este incompleta, el oxidante de permanganato se seguirá consumiendo y, en la mayoría de los casos, aumenta la concentración de compuestos de Cr(VI).

El tiempo de residencia de la solución de oxidación en el sistema de refrigeración durante la etapa de oxidación puede comprender una pluralidad de horas, preferentemente 30 horas o más en aplicaciones grandes y complejas, tales como descontaminaciones completas del sistema. Se desea que la oxidación de la capa de óxido metálico esté prácticamente completa, de modo que reaccione en la medida posible del espesor de la capa de óxido metálico durante la etapa de oxidación.

Preferentemente, la etapa de oxidación finaliza cuando no se puede determinar un aumento adicional de la concentración de Cr(VI) en la solución de oxidación, más preferentemente cuando la concentración de permanganato en la solución de oxidación se ha estabilizado además a un nivel de concentración esencialmente constante y el oxidante de permanganato deja de consumirse, y más preferentemente cuando el oxidante de permanganato se ha consumido por completo.

En lugar de, o además de, monitorear la concentración de Cr(VI) y/o permanganato, también es posible monitorear la presencia del radioisótopo Cr-51 en la solución de oxidación mediante espectroscopía gamma.

10 Primera etapa de limpieza

En la primera etapa de limpieza, la solución de oxidación acuosa que contiene el compuesto Cr(VI) el cual se pasa directamente sobre un material de intercambio aniónico, antes o después de la eliminación del oxidante de permanganato, para capturar al menos los iones de cromato o dicromato presentes en la solución de oxidación y adicionalmente cualquier exceso de iones de permanganato que todavía están contenidos en la solución de oxidación. Pasar la solución de oxidación directamente sobre un material de intercambio aniónico significa que no se realiza un intercambio catiónico durante la primera etapa de limpieza o la etapa de oxidación. No es necesario dividir la solución de oxidación pasando un material de intercambio catiónico en esta etapa del procedimiento de descontaminación, ya que la cantidad de iones metálicos bivalentes o la actividad disuelta de la capa de óxido metálico en la solución de oxidación es bastante baja.

Los materiales de intercambio aniónico adecuados para su uso en el procedimiento de descontaminación de la presente invención son resistentes a la oxidación severa y, opcionalmente, a condiciones ácidas presentes en la solución de oxidación. También es posible el uso de diferentes materiales de intercambio aniónico o combinaciones de estos, cada uno optimizado para las condiciones específicas en las diferentes etapas del procedimiento. Los materiales de intercambio aniónico adecuados para su uso en el procedimiento de descontaminación de la presente invención están disponibles comercialmente, tales como Levatite™ M800 de Lanxess, Diaion SA 10AOH de Mitsubishi Chemicals o NRW 8000 de Purolite. Los materiales de intercambio aniónico pueden incluirse en el dispositivo de descontaminación externo, y pueden configurarse como membranas o columnas de intercambio iónico llenas de material de intercambio aniónico. Alternativamente o adicionalmente, los inventores contemplan el uso de los materiales de intercambio aniónico que están presentes en el sistema de limpieza del agua del reactor o en cualquier otro sistema interno adecuado de la instalación nuclear.

En una realización preferida de esta invención, el material de intercambio aniónico está contenido dentro de un módulo externo que está configurado preferentemente para una carga y descarga rápida de diferentes cantidades de dicho material. Más preferentemente, el módulo externo es una parte integral del equipo de descontaminación externo.

La primera etapa de limpieza se controla monitoreando la eliminación del compuesto de Cr(VI) y/o el oxidante de permanganato de la solución de oxidación, preferentemente mediante mediciones fotométricas, determinando el potencial de oxidación de la solución de oxidación en relación con un electrodo de referencia, y/o determinando una concentración de cromo y manganeso a través de una técnica de análisis instrumental como la espectrometría de absorción atómica (AAS) o la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

El material de intercambio aniónico puede ser una resina de intercambio aniónico. Preferentemente, el material de intercambio aniónico es una resina de intercambio aniónico que se emplea durante la operación de generación de energía en la instalación nuclear.

En una realización preferida de la invención, el material de intercambio aniónico es un material de intercambio aniónico inorgánico. El uso de un material de intercambio aniónico inorgánico es ventajoso porque es resistente a las fuertes condiciones de oxidación y es químicamente estable durante largos periodos de disposición.

Más preferentemente, el material de intercambio aniónico tiene una afinidad por el compuesto Cr(VI) que es mayor a la afinidad por el permanganato. Más preferentemente, la afinidad del material de intercambio aniónico por el compuesto Cr(VI) es por lo menos entre cinco y diez veces mayor que la afinidad por el permanganato. La mayor afinidad hacia el compuesto Cr(VI) hace posible separar el compuesto de Cr(VI) del oxidante de permanganato durante el transcurso de la primera etapa de limpieza.

La primera etapa de limpieza se puede iniciar cuando se termina la etapa de oxidación, es decir, cuando no se puede determinar un aumento adicional de la concentración de Cr(VI) en la solución de oxidación.

Según una realización preferida de la invención, sin embargo, la primera etapa de limpieza se inicia ya durante la etapa de oxidación. Preferentemente, la solución de oxidación acuosa que contiene el compuesto Cr(VI) y el oxidante

de permanganato se pasa sobre el material de intercambio aniónico preferentemente antes de que la concentración de cromo se haya estabilizado en la solución de oxidación, es decir, mientras la concentración de cromo todavía está aumentando. En consecuencia, la etapa de oxidación y la primera etapa de limpieza se llevan a cabo simultáneamente al menos parcialmente. Esto se puede utilizar para lograr un ahorro de tiempo adicional.

5 Más preferentemente, se determina una cantidad del compuesto de Cr(VI) en la solución de oxidación, y la cantidad de material de intercambio aniónico usado en la primera etapa de limpieza se controla en base a la cantidad del compuesto de Cr(VI) determinado en la solución de oxidación. Aún más preferentemente, la cantidad del material de intercambio aniónico se controla para inmovilizar sustancialmente solo el compuesto de Cr(VI), y retener al menos
10 parte, o sustancialmente todo, del oxidante de permanganato en la solución de oxidación. Usando ligeramente menos del material de intercambio aniónico que es requerido para unir todo el compuesto de Cr(VI) contenido en la solución de oxidación garantiza que el oxidante de permanganato no se elimine de la solución de oxidación. Debido a la mayor afinidad del material de intercambio aniónico por el compuesto de Cr(VI), cualquier permanganato capturado inicialmente en el material de intercambio aniónico es desplazado por el compuesto Cr(VI) cuando pasa el material de
15 intercambio aniónico. Por lo tanto, el compuesto de Cr(VI) se elimina selectivamente de la solución de oxidación mientras que una concentración del oxidante de permanganato en la solución de oxidación permanece suficientemente alta para oxidar aún más la capa de óxido metálico. Más preferentemente, la cantidad de material de intercambio aniónico se controla para inmovilizar aproximadamente el 80 al 95 por ciento en peso, preferentemente 85 a 100 por ciento en peso, del compuesto de Cr(VI) contenido en la solución de oxidación.

20 El oxidante de permanganato se elimina preferentemente de la solución de oxidación después de inmovilizar el compuesto de Cr(VI) mediante la inmovilización sobre un material de intercambio aniónico, antes de iniciar la etapa de descomposición.

25 Según una realización preferida de la invención adicional, la primera etapa de limpieza se inicia cuando se termina la etapa de oxidación y el oxidante de permanganato se elimina sustancialmente por completo de la solución de oxidación. En esta realización, la solución de oxidación que contiene el compuesto de Cr(VI) se pasa sobre el material de intercambio aniónico después de la eliminación completa del oxidante de permanganato.

30 Preferentemente, la eliminación completa del oxidante de permanganato se efectúa reaccionando el permanganato con una cantidad estequiométrica o subestequiométrica de un agente reductor sin cambiar el estado de oxidación del compuesto de Cr(VI). El agente reductor puede ser un agente reductor inorgánico u orgánico.

Más preferentemente, el agente reductor es un compuesto que no libera ningún catión metálico cuando es reaccionado
35 con el oxidante de permanganato. Aún más preferentemente, el agente reductor se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, peróxido de hidrógeno, hidrazina, ácidos monocarboxílicos no quelantes, ácidos dicarboxílicos no quelantes y derivados de los mismos.

Según una realización alternativa, el agente reductor comprende un catión metálico que cambia su estado de oxidación
40 cuando reacciona con permanganato, y más preferentemente un catión seleccionado de entre el grupo que consiste en hierro(II) y cromo(III). Esta realización es menos preferida porque se generan residuos adicionales.

La eliminación completa del oxidante de permanganato también puede realizarse mediante reducción electroquímica usando un electrodo u otro medio electroquímico.

45 Los agentes reductores y/o la reducción electroquímica descritos anteriormente también pueden ser usados para eliminar el oxidante de permanganato de la solución oxidante después de la inmovilización del compuesto de Cr(VI) en un material de intercambio aniónico, antes de iniciar la etapa de descomposición. Sin embargo, preferentemente, la solución de oxidación que contiene el compuesto de Cr(VI) no entra en contacto con ningún ácido orgánico antes
50 de la siguiente etapa de descontaminación.

En una realización preferida adicional de la invención, el material de intercambio aniónico usado para eliminar el compuesto Cr(VI) y / o el oxidante de permanganato nunca se expone a una solución de ácido orgánico, ni en la primera etapa de limpieza, ni en una etapa posterior del tratamiento de descontaminación.

55 La exposición del material de intercambio aniónico a un ácido orgánico eliminaría el manganeso del material. Además, el cromo se eliminaría del material de intercambio aniónico y, adicionalmente, se formaría un complejo de quelato de cromo, que debe evitarse. Por lo tanto, el material de intercambio aniónico utilizado en la primera etapa de limpieza preferentemente se desecha directamente después de su uso, o se impide que cualquier solución de procedimiento
60 que contenga ácido orgánico fluya a través del material de intercambio aniónico utilizado en la primera etapa de limpieza mediante el posicionamiento apropiado de la válvula en el circuito de descontaminación, de modo que el uso del material de intercambio aniónico se pueda reanudar en un ciclo de tratamiento posterior si su capacidad no se ha

agotado todavía.

Además, evitar que el material de intercambio aniónico se exponga al ácido orgánico facilita y/o permite el uso de materiales de intercambio aniónico inorgánicos. Estos materiales son adecuados para la primera etapa de limpieza de la presente invención, pero no se han empleado para ninguna aplicación de descontaminación química reportada debido a su incompatibilidad general con los ácidos orgánicos utilizados en la etapa de descontaminación.

Tan pronto como se completa la eliminación del compuesto de Cr(VI) o la concentración del compuesto de Cr(VI) está por debajo de un valor objetivo predeterminado, se inicia la etapa de descontaminación.

10 Etapas de descontaminación

En la etapa de descontaminación, la capa de óxido metálico sometida a la etapa de oxidación se pone en contacto con una solución acuosa de un ácido orgánico. El ácido orgánico sirve como reactivo de descontaminación y reacciona con los óxidos metálicos y la materia radiactiva incorporada en la capa de óxido metálico, formando así una solución de descontaminación que contiene el reactivo de descontaminación, uno o más iones metálicos disueltos de la capa de óxido metálico y la materia radiactiva.

Preferentemente, el ácido orgánico es un ácido que puede ser tratado *in situ* en una etapa posterior para minimizar o eliminar por completo el volumen de residuos asociados a él.

Según una realización preferida de la invención adicional, el ácido orgánico usado en la etapa de descontaminación se selecciona del grupo formado por ácidos monocarboxílicos tales como ácido fórmico y ácido glioxílico, ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido oxálico, sales de metales alcalinos de ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos alifáticos y mezclas de los mismos.

Más preferentemente, el ácido orgánico es un ácido dicarboxílico alifático seleccionado de ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales que tienen de 2 a 6 átomos de carbono. Más preferentemente, el ácido orgánico es ácido oxálico.

La etapa de descontaminación comprende también el paso de la solución de descontaminación sobre un material de intercambio catiónico para inmovilizar los iones metálicos y los radioisótopos disueltos en el mismo. Durante esta etapa, todos los cationes se disuelven en la solución de descontaminación, incluyendo el Mn(II) generado a partir de los productos de descomposición del oxidante de permanganato consumido durante la etapa de oxidación, así como los radioisótopos disueltos en la solución de descontaminación, se eliminan de la solución de descontaminación y se capturan permanentemente en el material de intercambio catiónico.

El material de intercambio catiónico puede ser una resina de intercambio catiónico del tipo empleado en la planta de energía nuclear durante la operación de generación de energía, o cualquier otro material de intercambio catiónico adecuado. Preferentemente, el material de intercambio catiónico usado en la etapa de descontaminación es una resina de intercambio catiónico que está presente en el sistema de limpieza de agua del reactor nuclear.

El ácido orgánico disuelto en la solución de descontaminación se regenera mediante la liberación de iones de hidrógeno durante la reacción de intercambio catiónico. Por lo tanto, el ácido orgánico no se agota en la etapa de descontaminación, y puede usarse continuamente para la disolución de la capa de óxido metálico. Por consiguiente, es posible emplear cantidades subestequiométricas del ácido orgánico. La descontaminación de la superficie metálica cubierta con la capa de óxido metálico solo está limitada por una disminución de la solubilidad de esta capa, lo que se debe al hecho de que la capa de óxido metálico que reaccionó en la etapa de oxidación se elimina por completo al final de la etapa de descontaminación. Por lo tanto, a menudo se requiere una oxidación adicional de la capa de óxido metálico restante para disolver iones metálicos adicionales de la capa de óxido metálico en la solución de descontaminación.

El progreso de la etapa de descontaminación y la reacción de intercambio catiónico se pueden monitorear midiendo la concentración de radioisótopos e iones metálicos seleccionados. Se pueden tomar muestras de la solución de descontaminación y analizarlas mediante procedimientos espectroscópicos como la espectroscopía de absorción atómica (AAS) y la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP). La cantidad de radioisótopos disueltos en la solución de descontaminación se puede determinar mediante diferentes procedimientos de espectroscopía gamma, tales como detectores de germanio de alta pureza, detectores de yoduro de sodio u otros procedimientos adecuados según la naturaleza de los radioisótopos presentes.

La etapa de descontaminación se termina tan pronto como no se determine un aumento sustancial de la cantidad de iones metálicos eliminados de la solución de descontaminación e inmovilizados en el material de intercambio catiónico, y/o no se puede medir ningún otro aumento de la actividad de los radioisótopos inmovilizados en los materiales de

intercambio de iones.

Segunda etapa de limpieza (intermedio o final)

- 5 Antes de comenzar una etapa de oxidación adicional para solubilizar la capa de óxido metálico ahora expuesta por la solución de descontaminación, el ácido orgánico debe eliminarse de la solución de descontaminación.

Por ejemplo, el sistema puede drenarse y enjuagarse con agua adicional hasta que el ácido orgánico se elimine por completo. Sin embargo, esta es la opción menos propicia, ya que generaría una gran cantidad de residuos líquidos

- 10 radiactivos. El agua tendría que ser tratada en una etapa posterior de tal manera que no se generen quelatos.

El ácido orgánico también puede eliminarse mediante mecanismos de intercambio iónico, pero esto generaría residuos no deseados que contienen quelatos.

- 15 Según otra opción, el ácido orgánico puede eliminarse de la solución de descontaminación reaccionando el ácido orgánico con ácido permangánico u otro permanganato o compuesto oxidante. El procedimiento de descomposición del ácido orgánico reaccionando con permanganato puede usarse preferentemente para sistemas de descontaminación que tienen volúmenes pequeños, por ejemplo, durante la descontaminación de intercambiadores de calor aislados y similares. Sin embargo, esta reacción requiere una cantidad sustancial de ácido permangánico u
- 20 otro compuesto de permanganato y también genera residuos secundarios adicionales en forma de, iones de manganeso que deben eliminarse de la solución mediante intercambio iónico, de manera comparable a los otros cationes metálicos generados de la capa de óxido de metal.

- Por lo tanto, la realización preferida de la invención para el procedimiento de descontaminación comprende una etapa
- 25 de descomposición que usa otro procedimiento para la reducción del ácido orgánico presente en la solución de descontaminación, tal como la oxidación fotocatalítica del ácido orgánico.

Una oxidación del ácido orgánico en sí, fotocatalíticamente o de otro modo, no genera necesariamente desechos radiactivos adicionales ya que la descomposición de la materia orgánica da como resultado la formación de agua y dióxido de carbono. Por lo tanto, la selección de un procedimiento de descomposición apropiado hace posible evitar

- 30 la formación de cualquier residuo radiactivo secundario innecesario en esta etapa.

Según una realización preferida de la invención, el ácido orgánico es reaccionado con un oxidante que no contribuye a la cantidad de desechos radiactivos generados durante el procedimiento de descontaminación. Preferentemente, el ácido orgánico se descompone para formar dióxido de carbono y agua. Más preferentemente, el ácido orgánico se

35 descompone reaccionando el ácido orgánico con un oxidante tal como peróxido de hidrógeno, lo más preferentemente mientras que simultáneamente se expone la solución de descontaminación a radiación UV.

- El uso de peróxido de hidrógeno es ventajoso porque es un químico industrial que está disponible comercialmente y puede almacenarse en soluciones de stock en las instalaciones de la planta nuclear. El oxígeno o el ozono también
- 40 podrían usarse para descomponer el ácido orgánico, pero son menos preferidos porque estos oxidantes requieren equipo adicional y están asociados con otros riesgos, especialmente en el caso del ozono. Preferentemente, se emplea una oxidación fotocatalítica para aumentar la velocidad de reacción.

- Preferentemente, la temperatura de la solución de descontaminación durante la descomposición del ácido orgánico
- 45 se mantiene entre los 20 y 95 °C.

Un reactor UV se sumerge preferentemente en la solución de descontaminación para maximizar el área de exposición a la luz ultravioleta, y se inyecta peróxido de hidrógeno en la solución de descontaminación aguas arriba del reactor UV de manera que el peróxido de hidrógeno para que se mezcle completamente con la solución de descontaminación

50 antes de llegar al reactor UV.

La inyección de peróxido de hidrógeno en la solución de descontaminación se controla preferentemente de modo que no se determine peróxido de hidrógeno aguas abajo del reactor UV.

- 55 Preferentemente, el peróxido de hidrógeno aguas abajo del reactor UV se monitorea continuamente, y la velocidad de la inyección de peróxido de hidrógeno se ajusta en consecuencia.

- Mediante la aplicación de la invención, la duración de la etapa de descomposición se puede reducir en comparación con la técnica anterior. Esto es una consecuencia de la cantidad significativamente menor de complejos de cromo
- 60 presentes en la solución. En el procedimiento de descontaminación de la técnica anterior, tanto el cromo liberado durante la fase de oxidación como el cromo liberado durante la disolución de la capa de óxido metálico en la etapa de descontaminación están comúnmente presentes en esta etapa. Según la invención, solo los compuestos de cromo

liberados de la capa de óxido metálico durante la etapa de descontaminación están presentes en la solución del procedimiento en el momento de la descomposición del ácido orgánico.

5 La descomposición del ácido orgánico se termina preferentemente si la solución de descontaminación se agota completamente de ácido orgánico, incluido el ácido orgánico unido en los complejos de quelatos. Aunque menos preferido, pero también es posible dependiendo de los objetivos del proyecto y las consideraciones específicas locales, la solución de descontaminación se puede agotar a una concentración del ácido orgánico libre en la solución de hasta 50 mg/kg o menos. También son posibles concentraciones más altas de ácido orgánico libre, pero aun así menos recomendable, debido al aumento del consumo de permanganato en un ciclo de tratamiento posterior.

10 El cromato resultante de la descomposición del ácido orgánico y cualquier complejo de cromo todavía presente en la solución de descontaminación después de la descomposición del ácido orgánico, tal como los complejos de oxalato de Cr(III), se llevan preferentemente a la siguiente etapa de oxidación. En la etapa de oxidación, cualquier cantidad de ácido orgánico quelante restante, si está presente, se descompone por la acción del oxidante de permanganato, y
15 eventualmente los compuestos de Cr(III) restantes se oxidan para formar compuestos de Cr(VI). Por lo tanto, no se transfiere ácido orgánico u otro agente quelante a los desechos del material de intercambio iónico como resultado de la segunda etapa de limpieza.

20 En una etapa de limpieza final, cuando la capa de óxido metálico se elimina por completo de la superficie metálica y/o se logre el factor de descontaminación deseado, la conductividad del refrigerante primario puede controlarse para que sea de 10 mS/cm a 25 °C o menor, aunque los criterios finales de calidad del agua pueden variar de una instalación a otra. Preferentemente, la etapa de limpieza final se realiza a una temperatura de 70 °C o menor, o preferentemente de 60 °C o menor.

25 La segunda etapa de limpieza ya puede comenzar durante la etapa de descontaminación. La solución de descontaminación luego es pasada sobre una resina de intercambio catiónico mientras el ácido orgánico se descompone simultáneamente, por ejemplo por oxidación fotocatalítica.

30 La eliminación de los iones metálicos y los radioisótopos en la segunda etapa de limpieza y/o la etapa de descontaminación puede tener lugar en un conducto de desviación en la parte de baja presión del reactor, más preferentemente usando columnas de intercambio catiónico presentes en el sistema de limpieza de agua del reactor nuclear. También es posible operar módulos externos de intercambio iónico, solos o en paralelo a las columnas de intercambio iónico del sistema de limpieza de agua del reactor.

35 La etapa de oxidación, la primera etapa de limpieza, la etapa de descontaminación y la segunda etapa de limpieza formarán un ciclo de tratamiento de descontaminación. Estas etapas pueden repetirse opcionalmente para que el procedimiento de descontaminación pueda comprender dos o más ciclos de tratamiento de descontaminación, preferentemente de dos a cinco ciclos de tratamiento. Se ha encontrado que se puede lograr un factor de descontaminación satisfactorio con este número de ciclos de tratamiento en la descontaminación completa del sistema
40 y/o la descontaminación de subsistemas o componentes de un reactor de agua a presión. Sin embargo, el número de ciclos de tratamiento de descontaminación no se limita a los números dados anteriormente, sino que también puede depender del diseño del reactor, el nivel de contaminación radiactiva y los objetivos de descontaminación.

45 El procedimiento de descontaminación de la presente invención se aplica preferentemente a la descontaminación del circuito de refrigerante primario de un reactor nuclear. El circuito de refrigerante primario se proporciona para enfriar el núcleo del reactor, incluidos los haces de combustible, y para transferir el refrigerante caliente al generador de vapor, donde la energía se transfiere del refrigerante primario a un circuito de enfriamiento secundario que pasa a través del generador de vapor.

50 Se han realizado cálculos sobre la contaminación del sistema completo de un sistema de refrigerante primario con un volumen de 360 m³ y el uso de ácido oxálico como ácido orgánico y de resina de intercambio aniónico convencional igual a la utilizada durante el funcionamiento de una planta de energía nuclear como único material de intercambio aniónico durante 5 ciclos de tratamiento de descontaminación. Los cálculos muestran que el consumo de resina para capturar el cromo y manganeso adicional gastado para oxidar el oxalato de cromo residual en la etapa de oxidación,
55 según la presente invención, dará como resultado un consumo de aproximadamente 1560 litros de resina de intercambio aniónico convencional y aproximadamente 1400 litros de convencional resina de intercambio catiónico, que suma un total de aproximadamente 2960 litros de resina residual convencional gastada. Un tratamiento de descontaminación del mismo sistema usando un procedimiento comercial con técnica anterior daría como resultado un consumo de aproximadamente 4460 litros de resina de intercambio aniónico convencional para capturar oxalato
60 de cromo en la etapa de limpieza. Por lo tanto, el ahorro de residuos asciende a un total de aproximadamente 1500 litros de resinas de intercambio iónico convencionales para ser utilizadas en el procedimiento de descontaminación, correspondiente a un ahorro de residuos de aproximadamente el 34 por ciento en volumen.

Además, dado que la resina de intercambio aniónico gastada no contiene agentes quelantes, la eliminación de la resina se simplifica significativamente, e incluso solo es posible mediante la aplicación de este procedimiento.

- 5 Aunque la invención es ilustrada y descrita en esta solicitud como realizada en un procedimiento para la descontaminación de la superficie, no pretende limitarse a los detalles mostrados, ya que pueden realizarse diversas modificaciones y cambios estructurales sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para descontaminar una superficie metálica expuesta a líquido o gas radiactivo durante el funcionamiento de una instalación nuclear, donde la superficie metálica está cubierta con una capa de óxido metálico que incluye cromo y material radiactivo, comprendiendo el procedimiento:
- 5 a) una etapa de oxidación donde la capa de óxido metálico está en contacto con una solución de oxidación acuosa para convertir el cromo en un compuesto de Cr(VI) y disolver el compuesto de Cr(VI) en la solución de oxidación, donde la solución de oxidación acuosa comprende un oxidante de permanganato pero sin ácido mineral adicional;
- 10 b) una primera etapa de limpieza donde la solución de oxidación que contiene el compuesto Cr(VI) se pasa directamente sobre un material de intercambio aniónico y el compuesto Cr(VI) se inmoviliza sobre el material de intercambio aniónico;
- 15 c) una etapa de descontaminación que sigue a la primera etapa de limpieza donde la capa de óxido metálico sometida a la etapa de oxidación se pone en contacto con una solución acuosa de un ácido orgánico para disolver la capa de óxido metálico, formando así una solución de descontaminación que contiene el ácido orgánico, los iones metálicos y el material radiactivo, y donde la solución de descontaminación se pasa sobre un material de intercambio catiónico para inmovilizar los iones metálicos y la materia radiactiva;
- 20 d) una segunda etapa de limpieza donde el ácido orgánico contenido en la solución de descontaminación se descompone; y
- e) opcionalmente, repetir las etapas a) a d).
2. El procedimiento de la reivindicación 1, donde el progreso de la etapa de oxidación se monitorea controlando la cantidad de oxidante de permanganato que queda en la solución de oxidación, y/o monitoreando una concentración del compuesto de Cr(VI) disuelto en la solución de oxidación.
- 25 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, donde el material de intercambio aniónico está contenido dentro de un módulo externo configurado para cargar y descargar diferentes cantidades del material de intercambio aniónico.
- 30 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la primera etapa de limpieza se controla monitoreando la eliminación del compuesto de Cr(VI) y/o el oxidante de permanganato de la solución de oxidación.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material de intercambio aniónico es un material de intercambio aniónico inorgánico.
- 35 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material de intercambio aniónico tiene una afinidad por el compuesto de Cr(VI) que es mayor a la afinidad por el oxidante de permanganato, y preferentemente, donde la afinidad del material de intercambio aniónico por el compuesto de Cr(VI) es entre cinco y diez veces mayor que la afinidad por el oxidante de permanganato.
- 40 7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el oxidante de permanganato se elimina de la solución de oxidación inmovilizando en un material de intercambio aniónico, preferentemente después de inmovilizar el compuesto de Cr(VI).
- 45 8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la primera etapa de limpieza se inicia durante la etapa de oxidación, y preferentemente donde la solución de oxidación acuosa que contiene el compuesto de Cr(VI) y el oxidante de permanganato se pasa sobre el material de intercambio aniónico antes de que una concentración del compuesto de Cr(VI) se haya estabilizado en la solución de oxidación.
- 50 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde se determina una cantidad del compuesto de Cr(VI) en la solución de oxidación, y una cantidad de material de intercambio aniónico usado en la primera etapa de limpieza se controla en base a la cantidad del compuesto de Cr(VI) determinado en la solución de oxidación.
- 55 10. El procedimiento de la reivindicación 9, donde la cantidad del material de intercambio aniónico se controla para inmovilizar sustancialmente solo el compuesto de Cr(VI) y retener al menos parte, o sustancialmente todo, del oxidante de permanganato en la solución de oxidación.
- 60 11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la primera etapa de limpieza se inicia cuando finaliza la etapa de oxidación, y donde el oxidante de permanganato se elimina de la solución de oxidación antes de la primera etapa de limpieza.

12. El procedimiento de la reivindicación 11, donde el oxidante de permanganato se elimina de la solución de oxidación mediante la reacción del oxidante de permanganato con una cantidad estequiométrica o subestequiométrica de un agente reductor sin cambiar el estado de oxidación del compuesto de Cr(VI),
5 preferentemente donde el agente reductor es un compuesto que no libera ningún catión metálico cuando se le hace reaccionar con el oxidante de permanganato, o preferentemente donde el agente reductor se selecciona de entre el grupo que consiste en hidrógeno, peróxido de hidrógeno, hidracina, ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y derivados del mismo.
- 10 13. El procedimiento de la reivindicación 11, donde el oxidante de permanganato se elimina de la solución de oxidación por medio de reducción electroquímica.
14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la solución de oxidación que contiene el compuesto de Cr(VI) no se pone en contacto con un ácido orgánico antes de la etapa de descontaminación.
15
15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material de intercambio aniónico usado para inmovilizar el compuesto de Cr(VI) y/o el oxidante de permanganato nunca se expone a una solución de ácido orgánico.
- 20 16. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la solución de descontaminación después de la descomposición del ácido orgánico en la segunda etapa de limpieza incluye una cantidad de complejo de cromo, y el complejo de cromo se lleva a la etapa de oxidación de un ciclo de descontaminación posterior.