

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 977**

51 Int. Cl.:

G21F 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2017 PCT/EP2017/054817**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.09.2017 WO17157668**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2017 E 17708242 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3430628**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de aguas residuales de la descontaminación de una superficie metálica, aparato de tratamiento de aguas residuales, y uso del aparato de tratamiento de aguas residuales**

30 Prioridad:

16.03.2016 DE 102016104846

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

04.12.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TOPF, CHRISTIAN y
SEMPERE BELDA, LUIS**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 797 977 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 el tratamiento de aguas residuales de la descontaminación de una superficie metálica, aparato de tratamiento de aguas residuales, y uso del aparato de tratamiento de aguas residuales

5 [0001] La invención se refiere a un procedimiento para tratar aguas residuales de la descontaminación de una superficie metálica en un circuito de refrigerante primario de un reactor nuclear, un aparato de tratamiento de aguas residuales de reactor nuclear, y el uso del aparato de tratamiento de aguas residuales de reactor nuclear en un procedimiento para descontaminar una superficie metálica en un circuito de refrigerante primario de un reactor nuclear.

10 [0002] Los reactores nucleares comprenden una vasija del reactor, en la que se disponen elementos combustibles que contienen combustible nuclear. Un sistema de tubos que forma el circuito de refrigerante primario está conectado a la vasija del reactor, dicho sistema de tubos está conectado al menos a una bomba de refrigerante y, en el caso de un reactor de agua a presión (PWR) o reactor de agua pesada, a un generador de vapor.

15 [0003] El sistema de tubos del circuito de refrigerante usualmente consiste en aceros inoxidable austeníticos de FeCrNi. Las superficies del intercambiador de calor del generador de vapor pueden formarse a partir de aleaciones de Ni. Además, se usan aceros de cobalto y/o los materiales de fundición para bombas de refrigerante y otros componentes. En las condiciones de la operación de potencia de un reactor nuclear, todos estos materiales muestran una cierta solubilidad en agua. Los iones metálicos disueltos de las aleaciones pasan con el flujo de refrigerante a la vasija del reactor, donde se convierten parcialmente en nucleidos radiactivos por la radiación de neutrones que prevalece allí. A su vez, los nucleidos se distribuyen por el flujo de refrigerante en todo el sistema de refrigerante y se incorporan en capas de óxido, que se forman durante el funcionamiento del reactor nuclear en las superficies metálicas del sistema de refrigerante.

25 [0004] Al aumentar el tiempo de operación, la cantidad de nucleidos activados depositados se suma, de modo que aumenta la radioactividad o la tasa de dosis de los componentes del sistema de refrigerante. Dependiendo del tipo de aleación utilizada para un componente, las capas de óxido contienen óxido de hierro con hierro divalente y trivalente como componente principal, y óxidos de otros metales como cromo y níquel, que están presentes en los materiales mencionados anteriormente como componentes de aleación.

35 [0005] Antes de que se puedan llevar a cabo medidas de control, mantenimiento, reparación y reensamblaje en los componentes de los sistemas del reactor, se requiere una reducción de la radiación radiactiva de los elementos o componentes respectivos, para reducir la exposición a la radiación del personal. Esto se logra mediante la eliminación de la capa de óxido presente en las superficies de los componentes lo más completamente posible mediante un procedimiento de descontaminación. La descontaminación se realiza como una descontaminación completa del sistema (FSD). Para este propósito, todo el sistema de refrigerante, o una parte del sistema separada por válvulas, se llena y se descontamina con una solución de limpieza acuosa. En el caso de una descontaminación parcial, los componentes individuales del sistema se pueden tratar en un contenedor separado que contiene la solución de limpieza.

45 [0006] En el caso de una descontaminación completa del sistema (FSD), puede tener sentido hacer circular las soluciones de tratamiento en el circuito de refrigerante primario por medio de las propias bombas de la central eléctrica, tal como, por ejemplo, las bombas de refrigerante principales, y utilizar los dispositivos de la propia planta de energía para controlar la presión y la temperatura, que están presentes en el circuito de refrigerante primario. Para operar las bombas de refrigerante, estas deben suministrarse con agua de sellado para el enfriamiento interno de las partes de sellado, cuya agua de sellado se libera en esta conexión en el refrigerante primario. El agua de sellado necesaria para esto se proporciona a través de los sistemas operativos de la central eléctrica en un circuito de agua de sellado interna o mediante un suministro externo con agua desionizada. El suministro de agua de sellado externa se realiza principalmente por razones de ingeniería de procesos durante la fase de oxidación del procedimiento de descontaminación. De este modo, el agua de sellado externa se suministra preferentemente al circuito de refrigerante primario en calidad de agua desionizada. Dado que solo puede alojarse una cantidad muy limitada del agua de sellado suministrada externamente durante la descontaminación del sistema en el circuito de refrigerante primario cerrado, una cantidad de la solución de tratamiento correspondiente a la cantidad de agua de sellado suministrada debe descargarse de nuevo del sistema como aguas residuales. La solución de tratamiento descargada usualmente se concentra operativamente en un evaporador, para mantener baja la cantidad de aguas residuales contaminadas radiactivamente.

60 [0007] La entrada de agua de sellado externa en el sistema de refrigerante durante la fase de oxidación de una contaminación completa del sistema puede ser de varios m³/h. Por lo tanto, se debe mantener una gran capacidad del evaporador para evaporar las cantidades generadas de hasta varios cientos de metros cúbicos. Además de los altos costes de inversión para los evaporadores, surgen costes adicionales debido al alto consumo energético durante el proceso de evaporación. En el caso de reactores de agua pesada, en los que se usa agua pesada como refrigerante, surgen costes adicionales porque solo se puede usar agua pesada costosa como agua de sellado y pueden producirse grandes pérdidas de agua pesada con la tecnología anterior cuando la solución de tratamiento se evapora. En el caso

de este tipo de reactor, por lo tanto, no puede realizarse económicamente una descontaminación completa del sistema.

[0008] El problema abordado por la invención es proporcionar un procedimiento para el tratamiento de las aguas residuales producidas durante la descontaminación de una superficie metálica en el circuito de refrigerante primario de un reactor nuclear, que sea más rentable y produzca menos residuos radiactivos.

[0009] Para resolver dicho problema, se proporciona un procedimiento para el tratamiento de aguas residuales de la descontaminación de una superficie metálica en un circuito de refrigerante primario de un reactor nuclear, que comprende las siguientes etapas:

- 10
- a) se introduce un agente oxidante en un refrigerante primario en el circuito de refrigerante primario para formar una solución de oxidación, y la solución de oxidación se hace circular en el circuito de refrigerante primario para poner la solución de oxidación en contacto con la superficie metálica, y
- 15
- b) durante o después de la etapa a), una cantidad predeterminada de la solución de oxidación se descarga desde el circuito de refrigerante primario en una zona de reducción conectada al circuito de refrigerante primario,
- 20
- c) en la zona de reducción, el agente oxidante se hace reaccionar con un agente reductor para formar una solución de reacción liberada del agente oxidante,
- d) la solución de reacción se pasa sobre una resina de intercambio iónico para formar una solución desalinizada, y
- 25
- e) la solución desalinizada se devuelve al refrigerante primario y/o se almacena temporalmente y/o se desecha.

[0010] La etapa a) del procedimiento de tratamiento de aguas residuales según la presente invención corresponde a la etapa de oxidación dentro de la aplicación habitual de un procedimiento de descontaminación. Mediante el procedimiento según la presente invención, la solución de oxidación descargada del circuito de refrigerante primario se prepara durante o después de la ejecución de la etapa de oxidación y se puede devolver al procedimiento de descontaminación, sin requerirse un complejo tratamiento posterior y/o evaporación. Además, mediante el procedimiento solo se generan pequeñas cantidades de residuos en comparación con la técnica anterior, por lo que el procedimiento ofrece no solo ventajas económicas, sino también ecológicas.

[0011] Los inventores han reconocido que un tratamiento de aguas residuales después de la etapa de oxidación del procedimiento de descontaminación es adecuado para eliminar los volúmenes de agua de sellado del sistema que han entrado en el sistema de refrigeración durante el funcionamiento de las bombas de refrigerante, y para prepararlos de manera que sea posible un retorno al sistema de refrigeración o una eliminación rentable. El tratamiento del agente oxidante presente en la parte descargada del refrigerante primario con un agente reductor incluye una reacción redox generalmente rápida, que puede controlarse, de modo que se logra una reacción eficaz de los reactivos para formar productos de descomposición definidos en poco tiempo. La solución de reacción resultante es adecuada debido a la baja carga iónica para la preparación con intercambiadores iónicos, que son necesarios en cualquier caso para implementar el procedimiento de descontaminación y también están disponibles como un dispositivo propio de la planta de energía. Por lo tanto, se puede reducir o evitar el desarrollo de desechos adicionales contaminados radiactivamente, tales como, por ejemplo, el concentrado del evaporador.

[0012] Para los fines de la invención, "liberado del agente oxidante" significa que la concentración del agente oxidante en la solución de reacción tiene un valor que es aceptable para la resina de intercambio iónico y preferentemente es inferior a 5 mg/kg. Preferentemente, el agente reductor se usa en un ligero exceso, para asegurar la reacción completa del agente oxidante.

[0013] Pueden usarse Ce^{4+} , permanganatos, tal como ácido permangánico y sus sales de metales alcalinos $H_2S_2O_8$, y su sal u O_3 como agente oxidante. Según una realización preferida, el agente oxidante es un permanganato, preferentemente ácido permangánico. Los permanganatos están fácilmente disponibles y ya han sido probados técnicamente como agentes oxidantes para procedimientos de descontaminación.

[0014] Según una realización preferida, el agente reductor utilizado en el procedimiento de tratamiento de aguas residuales según la presente invención es un ácido dicarboxílico alifático, tal como ácido ascórbico, ácido cítrico o ácido oxálico y mezclas de los mismos, particularmente preferentemente ácido oxálico. El ácido oxálico es un buen agente complejante conocido para los iones metálicos desprendidos de las capas de óxido sobre la superficie del metal en la etapa de oxidación. Además, el ácido oxálico se puede eliminar de la solución de reacción sin dejar residuos, ya que solo se produce dióxido de carbono y agua como producto de reacción.

[0015] El circuito de refrigerante primario puede comprender al menos una bomba de refrigerante con un

suministro de agua de sellado. El agua de sellado suministrada a la bomba de refrigerante se libera en el refrigerante primario. La cantidad predeterminada de la solución de oxidación, que se descarga durante o después de la etapa de oxidación del circuito de refrigerante primario, corresponde preferentemente a la cantidad de agua de sellado suministrada al refrigerante primario. De manera particular, preferiblemente, un caudal volumétrico de la solución de oxidación descargada en la zona de reducción corresponde a un caudal volumétrico del agua de sellado liberada durante la etapa de oxidación por la bomba de refrigerante en el refrigerante primario. Como resultado, la cantidad de refrigerante primario en el sistema de enfriamiento se mantiene constante y se establece un caudal definido en la zona de reducción. Además, de esta manera se puede garantizar una preparación continua de la solución de oxidación descargada y, al mismo tiempo, una cantidad de llenado constante en el circuito de refrigerante primario.

10

[0016] En una realización alternativa, la solución de oxidación descargada en la zona de reducción puede almacenarse temporalmente en un contenedor tampón y prepararse en lotes en la zona de reducción.

[0017] Más preferentemente, el volumen de la zona de reducción se adapta a un tiempo de reacción de la reacción del agente oxidante con el agente reductor, para asegurar una reacción sustancialmente completa del agente oxidante con el agente reductor en la zona de reducción, antes de suministrar la solución de reacción liberada del agente oxidante al intercambiador iónico. De esta manera, la reacción sustancialmente completa del agente oxidante se puede asegurar con poco esfuerzo sin que se requiera una monitorización y control continuos de la zona de reducción.

20

[0018] La materia objeto de la invención es además un aparato de tratamiento de aguas residuales para tratar aguas residuales procedentes de la descontaminación de una superficie metálica en un circuito de refrigerante primario de un reactor nuclear, donde el dispositivo comprende lo siguiente:

- 25 - un dispositivo de descarga, que se proporciona para descargar una cantidad predeterminada del refrigerante primario que incluye un agente oxidante del circuito de refrigerante primario,
- una zona de reducción que está conectada al dispositivo de descarga y comprende una estación de dosificación para introducir un agente reductor en la cantidad predeterminada del refrigerante primario descargado y que se proporciona para la reacción del agente reductor con el agente oxidante en el refrigerante primario para formar una solución de reacción, y
- 30 - al menos un intercambiador iónico conectado a la zona de reducción para la desalinización de la solución de reacción.

[0019] El aparato de tratamiento de aguas residuales hace posible preparar y desalinizar la solución de oxidación utilizada en la descontaminación de superficies metálicas en un circuito de refrigerante primario de un reactor nuclear sin el uso de un evaporador, por lo que el requerimiento de energía y los desechos radiactivos producidos se reducen significativamente.

[0020] En una realización ventajosa, la zona de reducción comprende un contenedor de reacción opcionalmente de funcionamiento continuo. Al proporcionar un contenedor de reacción adicional, la reacción del agente oxidante con el agente reductor se puede monitorizar y controlar más fácilmente. Además, el aparato de tratamiento de aguas residuales puede diseñarse de manera más flexible y adaptarse a los requisitos del reactor nuclear respectivo. Un contenedor de reacción de funcionamiento continuo tiene además la ventaja de que la solución de oxidación puede prepararse constantemente y, por lo tanto, descargarse constantemente del circuito de refrigerante primario y almacenarse después de la preparación en el intercambiador iónico como agua desionizada o puede devolverse como agua de sellado.

[0021] El contenedor de reacción es un reactor de tanque agitado opcionalmente de funcionamiento continuo, que tiene la ventaja de que la cantidad de agente reductor introducida en la solución de oxidación y el tiempo de permanencia de la solución de reacción en el reactor de tanque agitado pueden controlarse, para asegurar una reacción sustancialmente completa del agente oxidante con el agente reductor.

[0022] Según una realización ventajosa, la zona de reducción comprende además un contenedor tampón, que está conectado a un reactor de tanque agitado. El contenedor tampón hace posible que la solución de oxidación también se pueda descargar continuamente del sistema de refrigeración cuando el reactor de tanque agitado se opera de manera intermitente. Como alternativa, el contenedor tampón también puede ser otro reactor de tanque agitado, que está conectado en paralelo al primer reactor de tanque agitado. Los volúmenes de los reactores de tanque agitado y/o el contenedor tampón se corresponden entre sí para que el volumen de la solución de oxidación descargada desde el sistema de refrigerante se pueda alojar completamente en uno de los contenedores, mientras que la reacción del agente oxidante con el agente reductor se realiza en el otro contenedor.

[0023] Según una realización ventajosa adicional, el contenedor de reacción comprende un reactor tubular de flujo, que permite una operación continua. En este caso, una sección de la zona de reducción puede diseñarse como un reactor tubular de flujo.

65

[0024] La longitud del reactor tubular de flujo se puede establecer en función del diámetro del reactor tubular de flujo y el caudal de la solución de reacción. La longitud del reactor tubular de flujo se dimensiona preferentemente, de modo que se alcanza un tiempo de permanencia de la solución de reacción en el reactor tubular de flujo, en el que tiene lugar una reacción sustancialmente completa del agente oxidante con el agente reductor con la formación de la solución de reacción liberada del agente oxidante. De esta manera, se puede prescindir de dispositivos de monitorización y control adicionales, por lo que la fiabilidad del procedimiento aumenta y los costes se reducen.

[0025] La materia objeto de la invención es, además, el uso del aparato de tratamiento de aguas residuales según la presente invención para implementar el procedimiento de tratamiento de aguas residuales según la presente invención y, preferentemente, el uso del aparato de tratamiento de aguas residuales en un procedimiento de descontaminación, en el que la superficie metálica en un circuito de refrigerante primario de un reactor nuclear se descontamina, que tiene una capa con uno o más óxidos metálicos y radioisótopos.

[0026] El procedimiento de descontaminación puede comprender uno o más ciclos de tratamiento, en cada caso con una etapa de oxidación, en la que un agente oxidante para formar una solución de oxidación se introduce en un refrigerante primario en el circuito de refrigerante primario y la solución de oxidación circula en el circuito de refrigerante primario, para poner la solución de oxidación en contacto con la superficie metálica; una etapa de reducción, en la que se introduce un agente reductor en la solución de oxidación y el agente oxidante se reduce en la solución de oxidación; y una etapa de descontaminación, donde la superficie metálica tratada en la etapa de oxidación se pone en contacto con un agente de descontaminación, para disolver al menos parte de los óxidos metálicos y radioisótopos en el refrigerante primario para formar una solución de descontaminación. Según la presente invención, una cantidad predeterminada de la solución de oxidación formada en la etapa de oxidación se descarga en el aparato de tratamiento de aguas residuales.

[0027] De manera particularmente preferida, el procedimiento según la presente invención y el aparato de tratamiento de aguas residuales son adecuados para su uso en la descontaminación completa del sistema de un reactor a presión, un reactor de agua en ebullición o un reactor de agua pesada. Dado que la calidad y composición química y el espesor de la capa de óxido en toda la región de descontaminación en el caso de una FSD pueden ser diferentes, y la superficie total a tratar de la región de descontaminación en el caso de una FSD es muy grande, son necesarios tiempos de oxidación particularmente largos para solubilizar las capas de óxido depositadas en las superficies metálicas. El procedimiento según la presente invención contribuye particularmente a reducir la cantidad de aguas residuales contaminadas radiactivamente producidas. En el caso de reactores de agua pesada, es posible recuperar el agua pesada costosa sin grandes pérdidas de evaporación y etapas de preparación adicionales con la ayuda del procedimiento según la presente invención.

[0028] Otras ventajas y características son resultado de la siguiente descripción junto con el dibujo adjunto. En el dibujo:

- La figura 1 muestra una vista esquemática de un aparato de tratamiento de aguas residuales según la presente invención con un reactor tubular de flujo; y
- La figura 2 muestra una realización adicional de un aparato de tratamiento de aguas residuales con un reactor de tanque agitado.

[0029] El aparato de tratamiento de aguas residuales 10 representado esquemáticamente en la figura 1 está conectado a un circuito de refrigerante primario 12 de un reactor nuclear 14 y sirve para procesar aguas residuales de la descontaminación de una superficie metálica en el circuito de refrigerante primario 12, que tiene una capa con uno o más óxidos metálicos y radioisótopos. El circuito de refrigerante primario 12 comprende todos los sistemas y componentes que están en contacto con el refrigerante primario en la operación de potencia del reactor nuclear 14. Estos incluyen en particular, pero no exclusivamente, las líneas tubulares de refrigerante, el contenedor de reactor, el generador de vapor y sistemas auxiliares tales como el sistema de eliminación de calor de emergencia y residual, el sistema de regulación de volumen y el sistema de limpieza del agua del reactor (no mostrados).

[0030] El circuito de refrigerante primario 12 comprende además la bomba de refrigerante principal 20, que se proporciona para la circulación del refrigerante primario y/o de la solución de oxidación en la etapa de oxidación. En lugar de una bomba de refrigerante principal 20, también se pueden operar varias bombas de refrigerante principales. Además, o como alternativa, a la bomba de refrigerante principal 20, las bombas de los sistemas auxiliares, en particular las bombas del sistema de eliminación de calor de emergencia y residual (ahora mostrado), también pueden usarse para la circulación de la solución de oxidación en el circuito de refrigerante primario 12. El calor residual generado por las bombas de refrigerante se puede utilizar para poner la solución de oxidación a la temperatura de reacción deseada. Al menos una de las bombas de refrigerante tiene un suministro de agua de sellado.

[0031] Aunque solo se muestra un bucle del circuito de refrigerante primario 12 en la figura 1, se puede suponer que el aparato de tratamiento de aguas residuales 10 según la presente invención también se puede usar en reactores nucleares, que tienen un circuito de refrigerante primario 12 con dos o más bucles.

[0032] El reactor nuclear 14 puede construirse, en particular, como un reactor de agua a presión, un reactor de agua en ebullición, o un reactor de agua pesada.

[0033] El aparato de tratamiento de aguas residuales 10 conectado al circuito de refrigerante primario 12 comprende una zona de reducción 16 y un dispositivo de descarga 18, donde parte de la solución de oxidación se descarga desde el circuito de refrigerante primario 12 a la zona de reducción 16 como aguas residuales. El dispositivo de descarga 18 puede comprender, por ejemplo, una válvula de tres vías y/o una pieza de conexión integrada directamente en la región de descontaminación del circuito de refrigerante primario 12, con o sin una válvula reguladora. Esto tiene la ventaja de que tanto el caudal volumétrico en el circuito de refrigerante primario 12 como el caudal volumétrico de la solución de oxidación descargada en la zona de reducción 16 pueden regularse.

[0034] Se proporciona una bomba 22 en la zona de reducción 16, con la ayuda de la cual la parte de la solución de oxidación descargada desde el circuito de refrigerante primario en el dispositivo de descarga 18 se bombea a través de la zona de reducción 16.

[0035] Se dispone un medidor de flujo 24 aguas abajo de la bomba 22, con el que se puede determinar y controlar el caudal volumétrico de la solución de oxidación en la zona de reducción 16.

[0036] Aguas abajo de la bomba 22 se proporciona una estación de dosificación 26, en la que se puede introducir un agente reductor desde un dispositivo de dosificación 28 en la zona de reducción 16 por medio de una bomba de dosificación 30.

[0037] En la dirección del flujo aguas abajo de la estación de dosificación 26, se proporciona una sección de reacción 32, en la que la reacción del agente reductor con el agente oxidante en la solución de oxidación tiene lugar para formar una solución de reacción.

[0038] La sección de reacción 32 tiene un reactor tubular de flujo 34 en la realización mostrada en la figura 1 con una longitud, que está dimensionada de manera que el tiempo de permanencia de la solución de reacción en el reactor tubular de flujo 34 sea suficiente para lograr la reacción sustancialmente completa del agente oxidante con el agente reductor, de modo que la solución de reacción a la salida del reactor tubular de flujo se libere del agente oxidante. La longitud del reactor tubular de flujo 34 se determina en función del diámetro del reactor y el caudal de la solución de reacción.

[0039] Al menos un intercambiador iónico 36 está conectado a la sección de reacción 32 de la zona de reducción 16, en la que el intercambiador iónico y al menos los componentes radiactivos contenidos en la solución de reacción liberada del agente oxidante, preferentemente, los iones metálicos contenidos en la misma, están unidos, y la solución de reacción se desaliniza y se limpia de este modo. De manera particularmente preferible, las aguas residuales preparadas por desalinización se proporcionan en calidad de agua desionizada.

[0040] La solución que sale del intercambiador iónico 36 y liberada por la desalinización al menos de los componentes radiactivos se puede descargar opcionalmente en un punto de conexión 38 y se puede suministrar directamente a las aguas residuales 40, y/o se puede pasar como agua desionizada a un contenedor de almacenamiento intermedio 42 para la bomba de agua de sellado 44 u otro contenedor de almacenamiento para agua desionizada (no mostrado). El agua desionizada recogida en el otro contenedor de almacenamiento puede usarse, por ejemplo, para compensar las pérdidas de refrigerante primario. Esta realización es particularmente adecuada para la descontaminación de reactores de agua pesada, en los que las pérdidas de agua pesada ya deben mantenerse tan bajas como sea posible por razones económicas.

[0041] La solución desalinizada puede suministrarse desde el contenedor intermedio 42 por medio de una bomba de agua de sellado 44 a la bomba de refrigerante principal 20 como agua de sellado externa y de esta manera está disponible de nuevo para el circuito de refrigerante primario 12 como refrigerante primario o disolvente para productos químicos de tratamiento adicionales.

[0042] Un sistema de descontaminación externo adicional 46, con el que las etapas individuales del procedimiento de descontaminación pueden monitorizarse y controlarse, puede conectarse al circuito de refrigerante primario 12 a través de los puntos de conexión 48, 50. El sistema de descontaminación externo 46 puede ser de construcción modular y en particular, puede contener uno o más contenedores de almacenamiento para productos químicos de tratamiento, tales como agentes oxidantes y agentes de descontaminación para realizar la descontaminación, dispositivos de dosificación para suministrar los productos químicos de tratamiento en el circuito de refrigerante primario 12, bombas, calentadores, dispositivos de filtro, sistemas de muestreo, uno o más intercambiadores iónicos, y un reactor UV para la descomposición fotocatalítica del agente de descontaminación e interfaces para la monitorización remota y diversos sensores para determinar las concentraciones específicas de la sustancia, el valor del pH, la actividad de la solución de tratamiento y otros parámetros del procedimiento. A través de los puntos de conexión 48, 50, el sistema de descontaminación externo 46 se puede conectar o desconectar opcionalmente del circuito de refrigerante primario 12. El diseño y montaje del sistema de descontaminación externo

46 depende de si los dispositivos de la propia planta de energía pueden usarse y en qué medida durante la descontaminación.

5 **[0043]** En una realización preferida, el aparato de tratamiento de aguas residuales 10 según la presente invención también puede integrarse en el sistema de descontaminación externo 46. Preferentemente, uno de los puntos de conexión 48, 50 puede servir adicionalmente como dispositivo de descarga 18.

10 **[0044]** En la realización mostrada en la figura 2, se usan los mismos signos de referencia para componentes con la misma función que en la figura 1. A este respecto, se hace referencia a la descripción anterior.

15 **[0045]** En la realización de la figura 2, la sección de reacción 32 tiene un primer reactor de tanque agitado 52, en el que tiene lugar la reacción del agente oxidante con el agente reductor. Además del primer reactor de tanque agitado 52, se proporciona un segundo reactor de tanque agitado 54, que está conectado en paralelo al primer reactor de tanque agitado 52. Esta disposición hace posible una operación intermitente de los reactores de tanque agitado 52, 54, donde, en uno de los reactores tiene lugar la reacción del agente oxidante con el agente reductor, mientras que el otro reactor de tanque agitado se llena con la solución de oxidación descargada desde el circuito de refrigerante primario 12. Los volúmenes de los reactores de tanque agitado 52, 54 coinciden, de modo que el tiempo de permanencia de la solución de reacción en un reactor requerido para una reacción sustancialmente completa del agente oxidante con el agente reductor es más corto que el tiempo que se requiere para llenar el otro reactor con la
20 reacción solución.

25 **[0046]** Como alternativa, el segundo reactor de tanque agitado 54 puede formarse como un contenedor tampón simple, que está conectado al primer reactor de tanque agitado 52 y recibe la solución de oxidación descargada desde el circuito de refrigerante primario 12, hasta que se completa la reacción del agente oxidante con el agente de reacción en el reactor de tanque agitado 52. En esta realización, el agente reductor puede dosificarse directamente en el reactor de tanque agitado 52.

30 **[0047]** Además, el reactor de tanque agitado 52 puede funcionar continuamente. En este caso, se puede omitir el contenedor tampón o el segundo reactor de tanque agitado 52. El reactor de tanque agitado 52 se diseña entonces de modo que el caudal volumétrico de la solución de reacción a través del reactor de tanque agitado 52 dé como resultado un tiempo de permanencia que sea suficiente para la reacción sustancialmente completa del agente oxidante con el agente reductor y dé como resultado una solución de reacción liberada del agente oxidante.

35 **[0048]** A continuación, se describe primero un procedimiento de descontaminación, en el que se puede usar el aparato de tratamiento de aguas residuales 10 según la presente invención.

40 **[0049]** La descontaminación de una superficie metálica en el circuito de refrigerante primario 12 de un reactor nuclear 14, que tiene una capa con uno o más óxidos metálicos y radioisótopos, puede tener lugar en uno o más ciclos de tratamiento, en cada caso con una etapa de oxidación, una etapa de reducción y una etapa de descontaminación y opcionalmente etapas de tratamiento adicionales.

45 **[0050]** Para llevar a cabo la etapa de oxidación, se introduce un agente oxidante en el refrigerante primario en el circuito de refrigerante primario 12 para formar una solución de oxidación, y la solución de oxidación se hace circular en el circuito de refrigerante primario 12, para poner la solución de oxidación en contacto con la superficie metálica. La alimentación del agente oxidante en el refrigerante primario puede realizarse utilizando el sistema de descontaminación externo 46 o el sistema de regulación de volumen de la propia central eléctrica.

50 **[0051]** Para la circulación de la solución de oxidación, se puede utilizar al menos la bomba de refrigerante principal 20 y/o bombas de refrigerante adicionales presentes en el circuito de refrigerante primario 12, que sirven al mismo tiempo como fuente de calor. La estanqueidad de la bomba de refrigerante principal 20 y/o las bombas de refrigerante adicionales se garantiza en la etapa de oxidación mediante el suministro de agua de sellado externa a través de la bomba de agua de sellado 44. El agua desionizada sirve como agua de sellado en la etapa de oxidación, cuya agua desionizada se libera desde la bomba de refrigerante principal 20 y/o las bombas de refrigerante adicionales hacia el refrigerante primario y, por lo tanto, el volumen del refrigerante primario aumenta durante la etapa de oxidación.
55

[0052] En la etapa de descontaminación y, opcionalmente, en otras etapas de tratamiento, la propia solución de tratamiento puede servir como agua de sellado, o la circulación de la solución de tratamiento puede realizarse con bombas externas, por ejemplo, el sistema de descontaminación externo 46.

60 **[0053]** La concentración del agente oxidante en la solución de oxidación está preferentemente en un intervalo entre 10 y 800 mg/l, preferentemente en un intervalo de 100 a 300 mg/l.

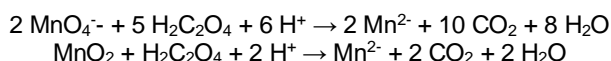
65 **[0054]** Las capas de óxido depositadas en la superficie metálica generalmente contienen Cr(III), Fe(II) y Fe(III), así como Ni(II) en una estructura de espinela poco soluble. Como resultado del contacto con el agente oxidante, el Cr(III) y el Fe(II) en la capa de óxido en la superficie del metal se oxidan para formar Cr(VI) y Fe(III) y, por lo tanto, la

estructura de espinela de la capa se rompe. El permanganato (MnO_4^-) utilizado como agente oxidante se reduce así a dióxido de manganeso (MnO_2). Mientras que el $Cr(VI)$ pasa a la solución en esta fase como cromato fácilmente soluble, el $Fe(III)$ y el $Ni(II)$ permanecen, en su mayor parte como un hidrato de óxido, en la superficie metálica.

5 **[0055]** La etapa de oxidación es un procedimiento controlado por difusión, que está limitado por el transporte de agente oxidante nuevo a la superficie metálica y, por lo tanto, solo puede solubilizar un cierto espesor de la capa de óxido. Cuando se usa permanganato, la difusión del agente oxidante a la superficie metálica se vuelve además más lenta debido a la formación de dióxido de manganeso sobre la superficie con un tiempo de oxidación progresivo. Esto da como resultado una disminución continua en la formación de $Cr(VI)$ con el tiempo de tratamiento. La etapa de oxidación usualmente dura varias horas y se completa, si ya no se puede detectar un aumento en la concentración de $Cr(VI)$ en la solución de oxidación.

15 **[0056]** La etapa de oxidación va seguida de una etapa de reducción en la etapa del procedimiento de descontaminación, en la que se reduce el resto del agente de oxidación contenido en la solución de oxidación y opcionalmente el dióxido de manganeso formado cuando se usa permanganato en el circuito de refrigerante primario 12. Se usa un ácido dicarboxílico alifático, preferentemente ácido oxálico, como agente reductor.

20 **[0057]** Cuando se usa ácido oxálico como agente reductor, las ecuaciones de reacción generales son las siguientes:



25 **[0058]** La reducción con ácido oxálico produce exclusivamente CO_2 y H_2O , donde se producen cinco moles de CO_2 por mol de permanganato y dos moles de CO_2 por mol de dióxido de manganeso. El CO_2 producido en la etapa de reducción puede recogerse, por ejemplo, en un contenedor de compensación del sistema de descontaminación externo o en una región de baja presión del circuito de refrigerante primario 12 y desde allí puede suministrarse al aire de escape operativo del reactor nuclear a través de un filtro correspondiente.

30 **[0059]** La etapa de reducción ha finalizado tan pronto como la concentración del agente oxidante ya no disminuye más y/o ha caído por debajo de un valor límite predeterminado.

35 **[0060]** En la etapa de descontaminación que sigue a la etapa de reducción, la superficie metálica tratada en la etapa de oxidación se pone en contacto con un agente de descontaminación, para disolver al menos parte de los óxidos metálicos y radioisótopos en el refrigerante primario para formar una solución de descontaminación.

[0061] El ácido oxálico puede usarse nuevamente como agente de descontaminación. La transición entre la etapa de reducción y la etapa de descontaminación en el circuito de refrigerante primario 12 es, por lo tanto, suave.

40 **[0062]** Cuando se usa ácido oxálico como agente de descontaminación, el $Cr(VI)$ se reduce a $Cr(III)$ y permanece como un complejo de oxalato en la solución de descontaminación. Cualquier $Ni(III)$ presente se reduce a $Ni(II)$ y pasa a la solución como complejo de $Ni(II)$ -oxalato, mientras que el hierro pasa a la solución como complejo de $Fe(III)$ -oxalato. Además, la solución de descontaminación también contiene los radioisótopos disueltos de la capa de óxido.

45 **[0063]** La solución de descontaminación que contiene iones metálicos se pasa sobre una resina de intercambio catiónico, para unir los productos de corrosión Fe y Ni y el Mn procedentes de la etapa de oxidación y los radioisótopos. Se pueden retener pequeñas cantidades de radioisótopos y complejo de $Cr(III)$ -oxalato en una resina de intercambio aniónico. Por medio de la limpieza permanente de la solución de descontaminación en las resinas de intercambio iónico, se evita una recirculación de la radiactividad en el sistema de refrigerante y se logra una reducción eficaz de la carga de dosis en el ciclo de tratamiento actual. La etapa de descontaminación dentro de un ciclo de tratamiento finaliza tan pronto como ya no se pueda detectar una disminución en la actividad de la solución de descontaminación.

50 **[0064]** En la etapa de limpieza posterior, el agente de descontaminación se elimina de la solución de descontaminación limpiada de los iones metálicos. Cuando se usa ácido oxálico como agente de descontaminación, se puede realizar una descomposición del ácido oxálico mediante oxidación húmeda fotocatalítica por medio de luz UV para formar CO_2 y agua. Paralelamente a esto, la solución de descontaminación se pasa más continuamente sobre intercambiadores iónicos para la eliminación de la actividad residual y los productos de corrosión. La eliminación de los componentes reductores de la solución de descontaminación sirve para preparar el siguiente ciclo de tratamiento y asegura la estabilidad del agente oxidante utilizado en la siguiente etapa de oxidación.

60 **[0065]** Al final del último ciclo de tratamiento, tan pronto como se logra la reducción deseada de la tasa de dosis de la superficie metálica, la solución de descontaminación se limpia y se libera de los agentes de descontaminación residuales a través de filtros de lecho mixto hasta que se alcanza un límite de conductividad definido.

[0066] El procedimiento según la presente invención para tratar aguas residuales de la descontaminación de una superficie metálica en el circuito de refrigerante primario de un reactor nuclear que usa el aparato de tratamiento de aguas residuales 10 se describe a continuación en detalle.

5 **[0067]** Según la presente invención, una cantidad predeterminada de la solución de oxidación formada en la etapa de oxidación del procedimiento de descontaminación descrito anteriormente se descarga desde el circuito de refrigerante primario 12 y se hace reaccionar con un agente reductor en la zona de reducción 16 del aparato de tratamiento de aguas residuales 10 según la presente invención, cuya zona de reducción está conectada al circuito de refrigerante primario. La reacción de la solución de oxidación en el aparato de tratamiento de aguas residuales 10 puede iniciarse, incluso cuando la etapa de oxidación tiene lugar en el circuito de refrigerante primario 12.

[0068] La cantidad predeterminada de la solución de oxidación, que se descarga desde el circuito de refrigerante primario 12, corresponde a la cantidad de agua de sellado, que se suministra a las bombas de refrigerante durante la etapa de oxidación, en particular, a la bomba de refrigerante principal 20, y se libera en el refrigerante primario. En particular, el caudal volumétrico de la solución de oxidación en la zona de reducción 16 puede corresponder al caudal volumétrico del agua de sellado introducida en el refrigerante primario durante la etapa de oxidación. El caudal de la solución de oxidación en la zona de reducción 16 puede controlarse con la ayuda de la bomba 22 y el medidor de flujo 24.

20 **[0069]** El agente reductor se introduce por el dispositivo de dosificación 28 en la estación de dosificación 26 a la solución de oxidación en la zona de reducción 16 y reduce el agente oxidante en la sección de reacción 32 conectada a la estación de dosificación 26 para formar una solución de reacción, que se libera del agente oxidante.

25 **[0070]** El agente reductor utilizado en la zona de reducción 16 y en la etapa de reducción del procedimiento de descontaminación descrito anteriormente puede ser el mismo o diferente. Preferentemente, se usa el mismo agente reductor en ambas etapas. Preferentemente, se usa un ácido dicarboxílico alifático, preferentemente ácido oxálico, como agente reductor en la zona de reducción 16.

30 **[0071]** Por medio del agente reductor, la cantidad residual de agente oxidante contenida en la solución de oxidación en la zona de reducción 16, tal como permanganato (MnO_4^-) y opcionalmente dióxido de manganeso (MnO_2) se reduce a Mn^{2+} .

35 **[0072]** Al usar un poco más de las cantidades estequiométricas de ácido oxálico es posible reducir y complejar el permanganato y, opcionalmente, el dióxido de manganeso en la sección de reacción 32 completamente en $Mn(II)$, para que este último permanezca en solución. El agente reductor reduce el $Cr(VI)$ disuelto de la capa de óxido en $Cr(III)$ y permanece como complejo de oxalato en la solución de reacción. El ácido oxálico se hace reaccionar mediante la reacción con el agente oxidante para formar dióxido de carbono CO_2 y agua.

40 **[0073]** La desgasificación de CO_2 de la solución de reacción se puede evitar presurizando la zona de reducción 16 y/o la sección de reacción 32. Por lo tanto, se logra una solución completa del CO_2 en la solución de reacción.

[0074] Cuando se usa un reactor tubular de flujo 34 (figura 1) en la sección de reacción 32, preferentemente se establece una sobrepresión suficiente hasta después del intercambiador iónico 36.

45 **[0075]** Si se usa un contenedor de reacción, tal como, por ejemplo, un reactor de tanque agitado 5 (figura 2), la desgasificación puede tener lugar en el contenedor de reacción y la cantidad principal de CO_2 se puede suministrar a través de un filtro HEPA correspondiente al aire de escape operativo de la central nuclear.

50 **[0076]** El volumen de la zona de reducción 16 está adaptado preferentemente al tiempo de reacción de la reacción del agente oxidante con el agente reductor, de modo que el tiempo de permanencia de la solución de reacción en la sección de reacción 32 sea suficiente para asegurar una reacción sustancialmente completa del agente oxidante con el agente reductor en la zona de reducción 16. El tiempo de reacción de la reacción del agente oxidante con el agente reductor puede determinarse experimentalmente. El volumen de la zona de reducción 16 y el tiempo de permanencia de la solución de reacción en la sección de reacción 32 se establecen en función de la cantidad y/o el caudal volumétrico del agua de sellado externa introducida durante la etapa de oxidación en el refrigerante primario, por lo que se puede mantener una cantidad sustancialmente constante de refrigerante.

60 **[0077]** Cuando se usa un reactor tubular de flujo 34, el tiempo de permanencia del agente oxidante y del agente reductor en el reactor tubular de flujo 34 puede controlarse a lo largo de la longitud del reactor tubular de flujo 34 y/o el caudal de la solución de reacción con el fin de asegurar una reacción sustancialmente completa del agente oxidante con el agente reductor en el reactor tubular de flujo 34. Una solución de reacción liberada del agente oxidante está presente entonces a la salida del reactor tubular de flujo 34.

[0078] Si se usa un reactor de tanque agitado 52, el volumen del reactor de tanque agitado puede diseñarse de modo que el tiempo de permanencia de la solución de reacción en el reactor sea suficiente para una reacción

substancialmente completa del agente oxidante con el agente reductor. El reactor de tanque agitado 52 funciona preferentemente de forma continua. En el caso de una operación intermitente, se puede proporcionar adicionalmente un contenedor tampón o un reactor de tanque agitado adicional 54, cuyos volúmenes coinciden entre sí para que en el reactor 52 se logre la reacción completa del agente oxidante, mientras que el otro reactor 54 o el contenedor tampón se llenan con la solución de oxidación descargada desde el circuito de refrigerante primario 12 a la zona de reducción 16.

[0079] La solución de reacción liberada del agente oxidante se pasa para limpiar sobre una resina de intercambio iónico en el intercambiador iónico 36, para formar una solución desalinizada. El Mn de la etapa de oxidación y, opcionalmente, los productos de corrosión Fe y Ni disueltos en la solución de reacción y el material radiactivo se unen a la resina de intercambio catiónico-iónico. Pequeñas cantidades de material radiactivo y el Cr(III) pueden unirse a la resina de intercambio aniónico. La desalinización puede tener lugar completamente con la formación de agua desionizada o parcialmente, preferentemente, al menos hasta que se alcanza una actividad predeterminada de la solución preparada, lo que permite la eliminación de la solución en las aguas residuales.

[0080] La solución de reacción liberada del medio de oxidación puede limpiarse opcionalmente de posibles partículas antes de la entrada en el intercambiador iónico 36 o posteriormente a través de un filtro.

[0081] La solución desalinizada limpiada de este modo puede pasar al suministro de agua de sellado, donde está disponible como agua de sellado para la bomba de refrigerante principal 20 o bombas de refrigerante adicionales, y puede devolverse al circuito de refrigerante primario 12. Además, o como alternativa, la solución desalinizada limpiada puede eliminarse total o parcialmente.

Realización

[0082] Para implementar un tratamiento de aguas residuales a escala de laboratorio, se supuso que la concentración máxima de ácido permangánico en la solución de oxidación era de aproximadamente 300 ppm (mg/kg). Esta concentración está en el límite superior de la cantidad de agente oxidante que se usa usualmente en los procedimientos de descontaminación con permanganato y, por lo tanto, representa una suposición conservadora.

[0083] La cantidad de la solución de oxidación a tratar corresponde a la cantidad de agua de sellado necesaria en la etapa de oxidación y depende del número de bombas de refrigerante que están en funcionamiento durante la fase de oxidación. La entrada de agua de sellado durante la operación simultánea de las cuatro bombas de refrigerante principales en el circuito de refrigerante primario es de 6 m³/h como máximo.

[0084] El suministro del ácido oxálico en la zona de reducción tiene lugar preferentemente en forma de una solución. La concentración de una solución madre de ácido oxálico utilizada para los procedimientos de descontaminación es de aproximadamente 100 g de ácido oxálico dihidrato por 1 kg de agua, por consiguiente, 100 kg de ácido oxálico dihidrato por metro cúbico de agua. A esta concentración, se excluye una precipitación de ácido oxálico a una temperatura $T \geq 15$ °C.

[0085] La velocidad de alimentación de la solución de ácido oxálico en la zona de reducción depende de la concentración de ácido permangánico de la solución de oxidación y la cantidad de agua de sellado. En las condiciones máximas supuestas anteriormente, es de aproximadamente 63,5 litros/h. Esto corresponde a la cantidad de ácido oxálico, que se requiere estequiométricamente, para reducir y formar complejos de ácido permangánico en la solución de oxidación para dar Mn(II). Por lo tanto, se evita la formación de precipitados después de la reducción. La velocidad de alimentación del ácido oxálico puede determinarse de nuevo y/o adaptarse en caso de desviación de los parámetros de salida indicados anteriormente. Además, se puede realizar un ajuste preciso de la velocidad de alimentación durante la implementación del tratamiento de aguas residuales por medio de mediciones de conductividad antes de la columna de intercambio iónico.

[0086] La longitud requerida de los tubos, que sirve como un reactor tubular de flujo continuo, depende del diámetro del tubo utilizado, del tiempo de permanencia requerido para el proceso de reacción completo, y del caudal. Se estableció un diámetro habitual para tubos de descontaminación, DN 80, como el diámetro del tubo. El tiempo de reacción para la reacción de ácido permangánico con ácido oxálico en las condiciones indicadas y a temperaturas $T \geq 85$ °C a 95 °C es de 2 minutos como máximo. Teniendo en cuenta la entrada máxima de agua de sellado de 6 m³/h, se requiere una longitud de tubo de aproximadamente 40 m.

[0087] Los parámetros calculados anteriormente se probaron en la escala técnica. En lugar de un diámetro de tubo de DN 80, se usó un tubo con un diámetro de DN 25 para las pruebas técnicas. Se mantuvo la longitud del tubo de 40 m. Para lograr el mismo tiempo de permanencia de la solución de reacción, el caudal se ajustó a 500 litros/h. El tiempo de permanencia medido de la solución de reacción en el tubo fue de dos minutos y tres segundos (02:03), con una desviación estándar de nueve segundos (00:09). La velocidad de alimentación de la solución de ácido oxálico adaptada al caudal fue de 5,25 litros/h. Otros parámetros del procedimiento, como la concentración del ácido permangánico o la temperatura de reacción, permanecieron sin cambios. Se obtuvo una solución incolora liberada de

permanganato a la salida del tubo utilizado como reactor tubular de flujo.

[0088] La capacidad de implementar la reducción de ácido permangánico en un tubo que sirve como un reactor tubular de flujo podría demostrarse de este modo. Se confirmó que el tiempo de permanencia calculado era suficiente para lograr una reducción completa del ácido permangánico. Los iones restantes en la solución dan como resultado un requisito de intercambio iónico de aproximadamente 250 litros por cada 100 metros cúbicos de solución de ácido permangánico al final de la etapa de oxidación.

[0089] La ventaja del acondicionamiento de la solución de oxidación descrita aquí por reducción con ácido oxálico en un reactor tubular de flujo radica en el hecho de que el volumen de los desechos generados y el gasto para implementar la reacción de reducción es bajo en comparación con el tratamiento de las aguas residuales de los procedimientos de descontaminación por medio de evaporadores según la técnica anterior.

[0090] Por lo tanto, la invención es particularmente útil para instalaciones nucleares que no tengan una capacidad de evaporación suficiente para gestionar la cantidad de aguas residuales producidas durante una descontaminación completa del sistema, y para reactores de agua pesada, en los que una descarga de grandes cantidades de agua pesada durante la descontaminación del sistema en el rango de varios cientos de metros cúbicos no es económica.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para tratar aguas residuales de la descontaminación de una superficie metálica en un circuito de refrigerante primario (12) de un reactor nuclear (14) caracterizado porque el procedimiento comprende las siguientes etapas:
- 5 a) se introduce un agente oxidante en un refrigerante primario en el circuito de refrigerante primario (12) para formar una solución de oxidación y la solución de oxidación se hace circular en el circuito de refrigerante primario (12) para poner en contacto la solución de oxidación con la superficie metálica;
- 10 b) durante o después de la etapa a), una cantidad predeterminada de la solución de oxidación se descarga desde el circuito de refrigerante primario (12) en una zona de reducción (16) conectada al circuito de refrigerante primario (12);
- c) en la zona de reducción (16), el agente oxidante se hace reaccionar con un agente reductor para formar una solución de reacción liberada del agente oxidante;
- d) la solución de reacción se pasa sobre una resina de intercambio iónico para formar una solución desalinizada; y
- 15 e) la solución desalinizada se devuelve al refrigerante primario y/o se almacena temporalmente y/o se desecha.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente oxidante es un permanganato, preferentemente ácido permangánico.
- 20 3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente reductor es un ácido dicarboxílico alifático, preferentemente ácido oxálico.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el circuito de refrigerante primario (12) comprende al menos una bomba de refrigerante (20) con un suministro de agua de sellado
- 25 (42), y porque la solución de oxidación se hace circular por medio de la bomba de refrigerante (20) en el circuito de refrigerante primario (12).
5. El procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el agua de sellado se suministra a la bomba de refrigerante (20) y se libera en el refrigerante primario, donde la cantidad predeterminada de la solución de oxidación, que se descarga desde el circuito de refrigerante primario, corresponde a la cantidad de agua de sellado, que se libera en el refrigerante primario.
- 30 6. El procedimiento según la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque un caudal volumétrico de la solución de oxidación descargada en la zona de reducción (16) corresponde a un caudal volumétrico del agua de sellado liberada durante la etapa a) en el refrigerante primario.
- 35 7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiempo de permanencia en la zona de reducción (16) se adapta a un tiempo de reacción de la reacción del agente oxidante con el agente reductor, con el fin de lograr una reacción sustancialmente completa del agente oxidante con el agente reductor en la zona de reducción (16).
- 40 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la zona de reducción (16) comprende un reactor tubular de flujo (34), donde el tiempo de permanencia del agente oxidante y del agente reductor en el reactor tubular de flujo (34) se controla para lograr una reacción sustancialmente completa del agente oxidante con el agente reductor en el reactor tubular de flujo (34).
- 45 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la zona de reducción (16) se somete a presión según se requiera, para evitar una desgasificación de dióxido de carbono.
- 50 10. Un aparato de tratamiento de aguas residuales de reactor nuclear (10) para tratar aguas residuales de la descontaminación de una superficie metálica en un circuito de refrigerante primario (12) de un reactor nuclear (14), comprendiendo dicho aparato (10):
- un dispositivo de descarga (18) adaptado para descargar una cantidad predeterminada del refrigerante primario que incluye un agente oxidante del circuito de refrigerante primario (12),
 - 55 - una zona de reducción (16) que está conectada al dispositivo de descarga (18) y comprende una estación de dosificación (26) para introducir un agente reductor en la cantidad predeterminada del refrigerante primario descargado y que se proporciona para la reacción del agente reductor con el agente oxidante en el refrigerante primario para formar una solución de reacción, y
 - un intercambiador iónico (36) conectado a la zona de reducción (16) para desionizar la solución de reacción.
- 60 11. El aparato de tratamiento de aguas residuales de reactor nuclear según la reivindicación 10, caracterizado porque el circuito de refrigerante primario (12) comprende al menos una bomba de refrigerante (20) con un suministro de agua de sellado (42).
- 65 12. El aparato de tratamiento de aguas residuales de reactor nuclear según la reivindicación 10 u 11,

caracterizado porque la zona de reducción (16) comprende un contenedor de reacción opcionalmente operado continuamente (34; 52, 54).

13. El aparato de tratamiento de aguas residuales de reactor nuclear según la reivindicación 12, 5 caracterizado porque el contenedor de reacción es un reactor de tanque agitado (52, 54).

14. El aparato de tratamiento de aguas residuales de reactor nuclear según la reivindicación 13, caracterizado porque la zona de reducción (16) comprende además un contenedor tampón, que está conectado al reactor de tanque agitado (52).

10

15. El aparato de tratamiento de aguas residuales de reactor nuclear según la reivindicación 12, caracterizado porque el contenedor de reacción comprende un reactor tubular de flujo (34).

16. El aparato de tratamiento de aguas residuales de reactor nuclear según la reivindicación 15, 15 caracterizado porque el reactor tubular de flujo (34) tiene una longitud, que está dimensionada, de modo que se alcance un tiempo de permanencia de la solución de reacción en el reactor tubular de flujo (34), en el que tiene lugar una reacción sustancialmente completa del agente oxidante con el agente reductor.

17. El aparato de tratamiento de aguas residuales de reactor nuclear según cualquiera de las 20 reivindicaciones 10 a 16, caracterizado porque el reactor nuclear (14) está construido como un reactor de agua a presión, un reactor de agua en ebullición o un reactor de agua pesada.

18. Un uso del aparato de tratamiento de aguas residuales de reactor nuclear (10) según cualquiera de las 25 reivindicaciones 10 a 17 para implementar un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9.

19. El uso del aparato de tratamiento de aguas residuales de reactor nuclear (10) según cualquiera de las 30 reivindicaciones 10 a 17 en un procedimiento para la descontaminación de una superficie metálica en un circuito de refrigerante primario (12) de un reactor nuclear (14), que tiene una capa con uno o más óxidos metálicos y radioisótopos, donde el procedimiento de descontaminación comprende uno o más ciclos de tratamiento, en cada caso con una etapa de oxidación, en la que se introduce un agente oxidante en un refrigerante primario en el circuito de refrigerante primario para formar una solución de oxidación, y la solución de oxidación se hace circular en el circuito de refrigerante primario, para poner el agente oxidante en contacto con la superficie metálica; una etapa de reducción, en la que se introduce un agente reductor en la solución de oxidación y el agente oxidante se reduce en la solución de oxidación; y una etapa de descontaminación, en la que la superficie metálica tratada en la etapa de oxidación se 35 pone en contacto con el agente descontaminante, con el fin de disolver al menos algunos de los óxidos metálicos y radioisótopos en el refrigerante primario para formar una solución de descontaminación, donde una cantidad predeterminada de la solución de oxidación formada en la etapa de oxidación se descarga en el aparato de tratamiento de aguas residuales (10).

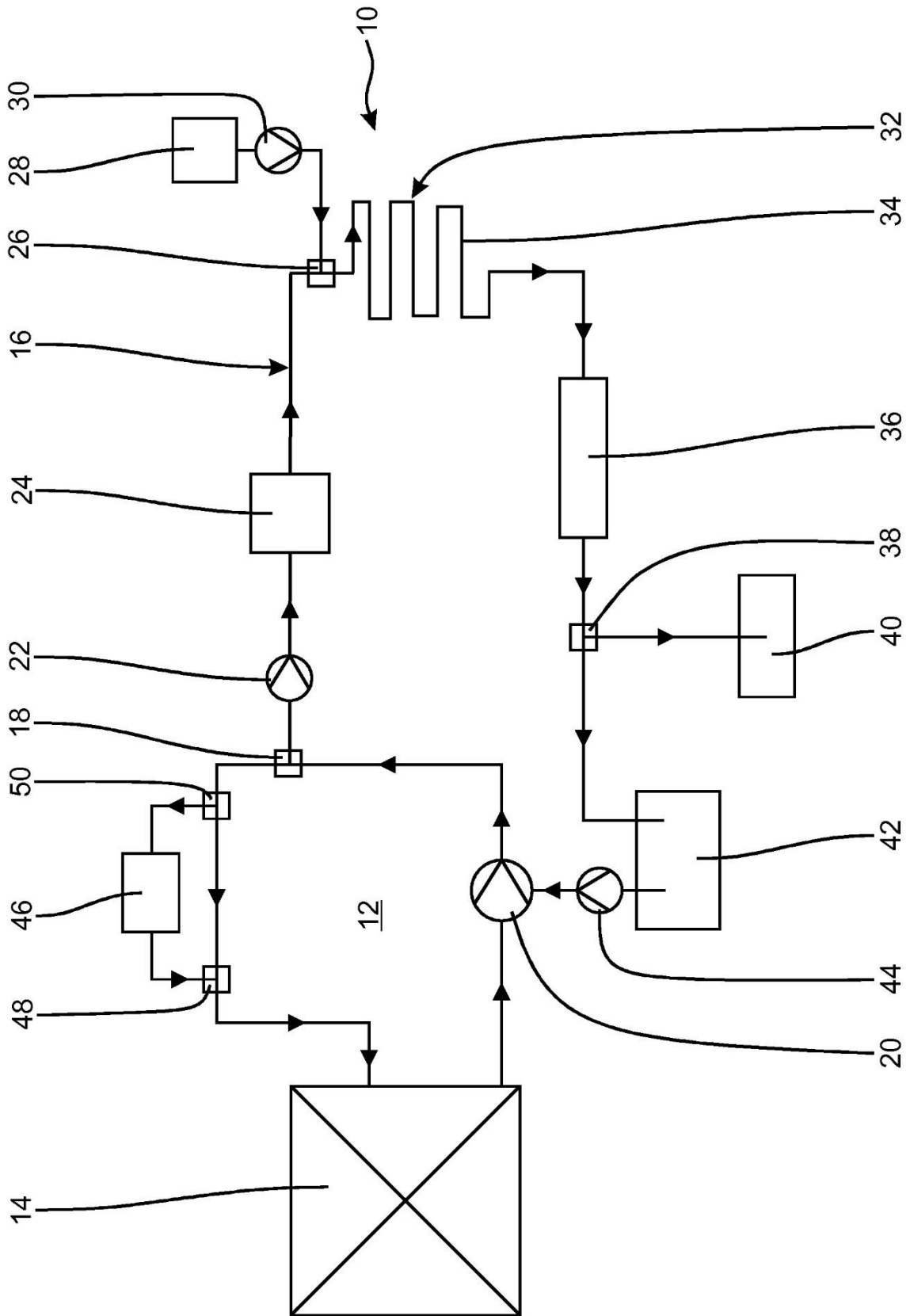


Fig. 1

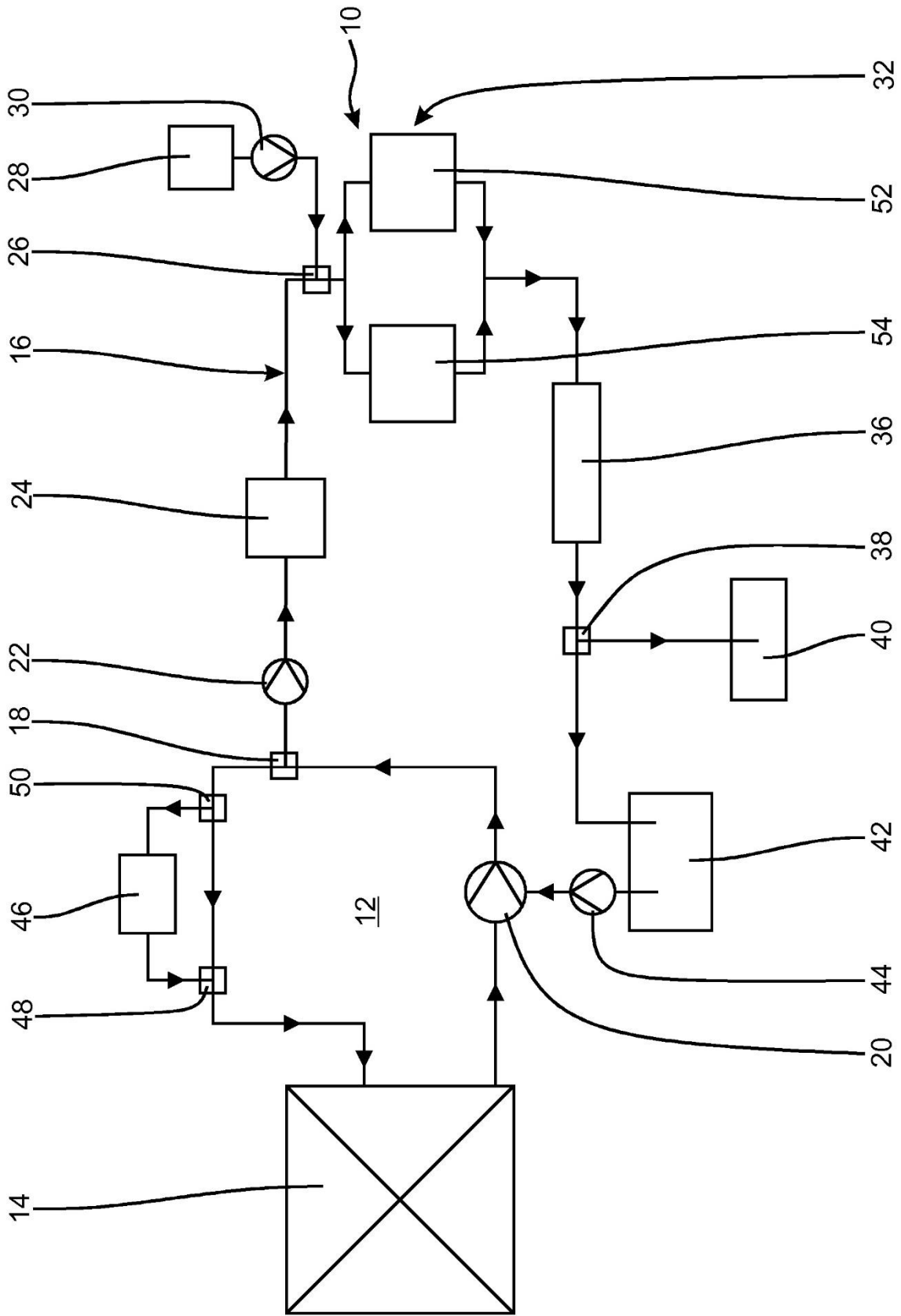


Fig. 2