



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 290 367**

(51) Int. Cl.:

C02F 1/461 (2006.01)

G21F 9/00 (2006.01)

C02F 1/42 (2006.01)

C02F 1/469 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02807159 .5**

(86) Fecha de presentación : **24.10.2002**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1487748**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **22.12.2004**

(54) Título: **Procedimiento electroquímico para la descontaminación de materiales radioactivos.**

(30) Prioridad: **25.03.2002 US 106481**

(73) Titular/es:
ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE
3412 Hillview Avenue
Palo Alto, California 94303, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

(72) Inventor/es: **Wood, Christopher, J.;**
Bradbury, David y
Elder, George, Richard

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

(74) Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 290 367 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 electroquímico para la descontaminación de materiales radioactivos.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la eliminación de contaminación radioactiva superficial de materiales metálicos y a la recolección de la contaminación eliminada en una forma apropiada para tratamiento y eliminación adecuados de residuos radiactivos. Más particularmente, la invención se refiere a la disolución de la contaminación de superficie con una solución de ácido, a la subsiguiente conversión de los iones disueltos en partículas metálicas mediante una celda electroquímica y a la eliminación de las partículas metálicas del sistema de descontaminación.

Antecedentes

15 La descontaminación química es un procedimiento establecido para la reducción de la exposición a la radiación de los trabajadores de plantas nucleares. En este procedimiento, se añaden sustancias químicas a una parte del circuito de agua refrigerante de la planta, y dichas sustancias químicas disuelven los sedimentos radioactivos de las superficies del circuito. Las sustancias químicas y los componentes radioactivos se eliminan de la solución refrigerante en circulación mediante intercambio iónico. En la patente USA Nº 4.705.573, titulada "Descaling Process" ("Procedimiento de desinrustado"), se da a conocer un ejemplo de un procedimiento de este tipo.

Más recientemente, se ha aplicado el mismo principio general al tratamiento de componentes que dejan de utilizarse en las plantas nucleares. La descontaminación de estos componentes no sólo reduce la exposición a la radiación de los trabajadores, sino que reduce el nivel radioactivo, de tal modo que los componentes descontaminados pueden tratarse como residuos radioactivos de una categoría inferior. Si el procedimiento de descontaminación reduce la radioactividad por debajo de un nivel determinado, los componentes pueden considerarse no radioactivos. A continuación, estos componentes tratados pueden reutilizarse como componentes en otras aplicaciones nucleares o no nucleares, o pueden reciclarse. A veces, este procedimiento de descontaminación se designa "descontaminación para desmantelamiento". Un ejemplo de este tipo de procedimiento se da a conocer en la patente USA Nº 6.147.274, titulada "Method for Decontamination Of Nuclear Plant Components" ("Procedimiento para la descontaminación de componentes de plantas nucleares").

35 Los procedimientos existentes de descontaminación para desmantelamiento someten a los componentes metálicos contaminados a una solución de descontaminación que elimina una capa de material. A continuación, los sólidos y 40 iones radioactivos se eliminan de la solución de descontaminación. Los procedimientos de descontaminación para desmantelamiento no generan residuos radiactivos líquidos, ya que el agua utilizada para preparar las soluciones de descontaminación se devuelve a una forma desionizada pura al final del procedimiento, y puede ser reciclada. Además, los procedimientos de descontaminación utilizan soluciones diluidas, evitando los peligros asociados a la utilización de sustancias químicas concentradas. Los procedimientos de descontaminación son particularmente útiles para lavar componentes de forma compleja (tales como intercambiadores de calor de coraza y tubos) en los que resulta difícil aplicar procedimientos mecánicos de descontaminación.

Un problema importante en los procedimientos existentes de descontaminación para desmantelamiento ha sido la 45 dificultad de manipulación de los residuos radioactivos secundarios. En algunos países, no existen cementerios radioactivos y todos los residuos secundarios generados deben almacenarse indefinidamente en el lugar. Para la eliminación de residuos radioactivos secundarios, los residuos deben trasladarse a una instalación de almacenamiento en la que 50 puedan garantizarse la integridad de los contenedores de almacenamiento y la protección contra la radiación. Además, los residuos radioactivos secundarios deben encontrarse en una forma adecuada para su transporte y enterramiento. En un procedimiento de este tipo, los residuos radioactivos secundarios se acondicionan como monolitos sólidos y se introducen en bidones fácilmente manejables. En todos los países es obligatorio maximizar la estabilidad y minimizar el volumen de los residuos radioactivos secundarios producidos.

Habitualmente, los procedimientos de descontaminación por desmantelamiento generan resinas de intercambio iónico como residuo radioactivo secundario final. Toda la radioactividad de los componentes descontaminados y todas 55 las sustancias químicas residuales se recogen en este residuo de resina de intercambio iónico. En los Estados Unidos, los residuos de resina de intercambio iónico generalmente se deshidratan y se disponen en cementerios dentro de contenedores de alta integridad. En otros países, las regulaciones prohíben este modo de tratamiento de los residuos de resinas radioactivas de intercambio iónico. Además, el residuo de resina no es una forma de residuo conveniente, dado que sólo presenta una fracción de su propio peso en forma de contaminación radioactiva o metálica. De este modo, el residuo de resina radioactiva final no consiste sólo en la contaminación eliminada de las superficies de los componentes, sino que también contiene los materiales poliméricos orgánicos que constituyen la propia resina de intercambio iónico. Esta ineficacia en el procesamiento de los residuos de descontaminación basada en resinas 60 constituye una desventaja significativa en comparación con los procedimientos de descontaminación mecánica, en los que se elimina una capa fina de material contaminado de la superficie de los componentes. El único residuo producido por los procedimientos de descontaminación mecánica es el material eliminado del componente.

La patente USA Nº 5.078.842A, titulada "Process For Removing Radioactive Burden From Spent Nuclear Reactor Decontamination Solutions Using Electrochemical Ion Exchange" ("Procedimiento para eliminar carga radioactiva de

soluciones de descontaminación de reactores nucleares, utilizadas mediante intercambio iónico electroquímico”), da a conocer un procedimiento en el que la resina de intercambio iónico puede utilizarse como forma intermedia de residuo, y se incorpora al presente documento como referencia. La patente ’842 da a conocer una celda electroquímica de intercambio iónico de tres compartimientos utilizada para eliminar cationes radioactivos de una solución de descontaminación. Una solución de descontaminación pasa a través de un compartimiento central de la celda de intercambio iónico que contiene la resina de intercambio catiónico. La resina de intercambio catiónico elimina los contaminantes disueltos y los iones metálicos de la solución de descontaminación. A continuación, los iones que han permanecido en la resina migran por efecto de una corriente eléctrica hasta un compartimiento catódico y se reducen a un depósito metálico sobre un cátodo. En la patente USA Nº 5.306.399, titulada “Electrochemical Exchange Anions In Decontamination Solutions” (“Aniones de intercambio electroquímico en soluciones de descontaminación”), se da a conocer un equivalente aniónico de este procedimiento, y se incorpora asimismo al presente documento como referencia.

Aunque el procedimiento descrito en la patente ’842 ha sido ampliamente ensayado, no se ha aplicado a escala comercial para reactores nucleares. Una razón para esta falta de utilización es que el procedimiento se diseñó para formar parte de la descontaminación del reactor en funcionamiento, objeto de interés comercial en el pasado. La descontaminación durante el funcionamiento se lleva a cabo durante el paro de mantenimiento de la planta nuclear y debe realizarse en un período de tiempo muy corto. De hecho, los paros de mantenimiento en las plantas nucleares se han acortado tanto que, a menudo, no hay tiempo suficiente para llevar a cabo el procedimiento de descontaminación mediante una celda de intercambio iónico, y menos aún un sistema auxiliar de tratamiento con solución de descontaminación. Estas limitaciones de tiempo obligaban a que el procedimiento de migración eléctrica fuera muy rápido, lo que, a su vez, requería un gran aporte de corriente eléctrica a la celda de intercambio iónico, además de unos equipos pesados y caros que no resultaban atractivos desde el punto de vista comercial.

El procedimiento de descontaminación dado a conocer en la patente ’842 es mucho más adecuado para aplicaciones de descontaminación para desmantelamiento, en las que es obligatoria la reducción del volumen de residuos y las limitaciones de tiempo son menos onerosas. En este caso, el procedimiento eléctrico puede tener lugar a una corriente baja con un equipo modesto a lo largo de un período de tiempo más prolongado. La patente ’842, lo que tiene una importancia básica, no describe el modo en que debe ser tratado el depósito radioactivo formado sobre el cátodo. A escala de laboratorio, la celda descrita puede ser desmantelada y eliminarse el depósito mecánicamente de la superficie del electrodo. Este procedimiento no es factible a gran escala respetando las limitaciones adecuadas de protección a la radiación. Para poder comercializar completamente el procedimiento, sería necesario dar a conocer un nuevo procedimiento para extraer el depósito radioactivo depositado sobre el cátodo en la misma celda de intercambio iónico a efectos de eliminación.

La patente USA Nº 4.828.759, titulada “Process For Decontaminating Radioactivity Contaminated Metallic Materials” (“Procedimiento para descontaminar materiales metálicos contaminados con radioactividad”), da a conocer otro procedimiento de descontaminación en el que se utiliza una solución de descontaminación ácida a efectos de eliminar los materiales radioactivos de los componentes. Los contaminantes e impurezas sólidas se eliminan sucesivamente de la solución de descontaminación mediante procesamiento con una celda de intercambio iónico a través de medios electroquímicos, y se depositan sobre un cátodo. Como en la patente ’842, la patente ’759 no describe el modo en el que los depósitos radioactivos se extraen del cátodo o el modo en el que se procesan los residuos radioactivos para su eliminación.

Características de la invención

La invención comprende un sistema y un procedimiento para la descontaminación química de objetos metálicos radioactivos. El sistema de descontaminación, según la invención, sólo produce materiales de desecho radioactivos sólidos en forma de pequeñas partículas metálicas, y todos los líquidos utilizados en el sistema de descontaminación, según la invención, pueden ser reciclados. Los objetos metálicos contaminados se exponen a una solución de descontaminación ácida que elimina una capa fina de material contaminado. A continuación, se utiliza una celda electroquímica de intercambio iónico a efectos de eliminar los componentes radioactivos de la solución de descontaminación.

A continuación, la contaminación radioactiva se elimina de la solución de descontaminación. Después de que la solución de descontaminación ha absorbido los materiales radioactivos, la solución de descontaminación fluye a través de un circuito de purificación. El circuito de descontaminación presenta una celda de intercambio iónico con un compartimiento central, un compartimiento anódico y un compartimiento catódico. Este circuito también puede tener un filtro que elimina sustancias sólidas de la solución de descontaminación liberadas por los componentes durante el procedimiento de descontaminación.

En una realización, la celda de intercambio iónico se configura de tal modo que los compartimentos anódico y catódico están separados, cada uno de ellos, del compartimiento central por membranas permeables a iones. El compartimiento central se llena con una resina de intercambio catiónico. La solución de descontaminación fluye a través del compartimiento central y los cationes metálicos radioactivos de la solución de descontaminación son capturados por la resina. A continuación, los cationes metálicos radioactivos retenidos migran por efecto de la corriente eléctrica hacia el compartimiento catódico, en el que se depositan sobre el cátodo en forma de pequeñas partículas metálicas. La solución de descontaminación purificada fluye hacia afuera del compartimiento central y puede reciclarse para una descontaminación de componentes adicional.

En una realización alternativa, la celda de intercambio iónico descrita anteriormente no se llena con una resina de intercambio catiónico, y los cationes de la solución de descontaminación que fluye a través de la cámara central no son retenidos por la resina. En esta realización, los cationes metálicos radioactivos migran por efecto de la corriente eléctrica desde la solución de descontaminación, a través de una membrana permeable a iones, hacia el compartimiento 5 catódico. A continuación, los cationes metálicos se depositan en forma de pequeñas partículas metálicas sobre un cátodo. No todos los cationes radioactivos pueden eliminarse de la solución de descontaminación, sin embargo, se elimina una cantidad suficiente de contaminación, de tal modo que la solución de descontaminación que sale de la celda de intercambio iónico puede reutilizarse para descontaminar otros componentes.

10 En las dos realizaciones, una solución catódica fluye por encima del cátodo y elimina las partículas metálicas contaminadas del cátodo. La solución catódica y las partículas metálicas fluyen hacia afuera del compartimiento catódico y hacia un contenedor de recogida de residuos, en el que las partículas metálicas se separan de la solución por sedimentación. Después de que la solución catódica queda libre de contaminantes radioactivos, puede ser reciclada.

15 En otra realización, el compartimiento central de la celda electroquímica de intercambio iónico no se llena con resina de intercambio iónico, y el compartimiento catódico no está separado del compartimiento central mediante una membrana permeable a iones. La solución de descontaminación fluye desde el compartimiento central al compartimiento catódico. En esta realización, la solución de descontaminación no fluye hacia afuera del compartimiento central. Los cationes metálicos radioactivos migran directamente al cátodo y se depositan sobre el mismo en forma 20 de pequeñas partículas metálicas. La solución catódica fluye por encima del cátodo y elimina las partículas metálicas depositadas. Tanto la solución catódica como la solución de descontaminación fluyen hacia el contenedor de recogida de residuos. Nuevamente, las partículas metálicas se separan de la solución mixta por sedimentación. La solución del contenedor de recogida de residuos se recicla como solución catódica y como solución de descontaminación.

25 El metal radioactivo depositado sobre el cátodo tiene forma de pequeñas partículas, en vez que como capa adherente, controlando la acidez de la solución presente en el compartimiento catódico. En una realización, el valor de pH en el compartimiento catódico se mantiene aproximadamente entre 2,5 y 5,0, lo que provoca que se formen pequeñas partículas sobre el cátodo. Estas partículas pequeñas se separan fácilmente del cátodo mediante un líquido que fluye sobre el cátodo, y además son lo suficientemente grandes para separarse fácilmente de la solución catódica. Tal como 30 se ha descrito, las partículas metálicas sedimentan al fondo del contenedor de recogida de residuos, permitiendo que la solución se extraiga por la parte superior del contenedor y se recicle.

Un objeto de la presente invención consiste en minimizar la cantidad de residuos radioactivos generados por el procedimiento de descontaminación. Los contaminantes metálicos procedentes de los componentes se convierten en 35 pequeñas partículas metálicas que se acumulan en un contenedor de recogida de residuos. Produciendo únicamente residuos en forma de partículas metálicas sólidas se genera el mínimo volumen de residuos posible.

A continuación, las partículas metálicas pueden desplazarse desde el contenedor de recogida de residuos a otro lugar por fluidización hidráulica, de modo similar al modo en el que se trata convencionalmente la resina de intercambio 40 de iones radioactivos. Esta característica de la invención proporciona un método práctico para eliminar la contaminación radioactiva del aparato. Si se formara un depósito de metal coherente sobre el cátodo, el único modo práctico de eliminar la contaminación sería extraer físicamente el cátodo del aparato, lo que sería difícil de conseguir de un modo radiológicamente seguro.

45 El procedimiento, según la invención, para eliminar residuos metálicos radioactivos de un electrodo también es compatible con otros procedimientos de descontaminación en celdas de intercambio iónico, tal como se describen en la patente USA Nº 6.147.274, así como con otros tipos de procedimientos de descontaminación con ácido diluido.

Breve descripción de los dibujos

50 A continuación, la invención se describe, únicamente a título de ejemplo, haciendo referencia a realizaciones de la presente invención ilustradas en los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 es un diagrama de una realización del sistema de descontaminación que utiliza resina en el compartimiento central de la celda de intercambio iónico; y

la figura 2 es un diagrama de una realización del sistema de descontaminación en el que no se utiliza resina en el compartimiento central de la celda de intercambio iónico y el compartimiento central no está separado del compartimiento catódico mediante una membrana permeable a los iones.

60 Descripción detallada

La presente invención es un sistema de descontaminación basado en ácido que limpia componentes metálicos expuestos a radiación en un reactor nuclear. El sistema de descontaminación incluye una solución de descontaminación, que se utiliza a efectos de eliminar contaminación radioactiva de los componentes metálicos, y un circuito de purificación, que elimina los contaminantes radioactivos de la solución de descontaminación. Los componentes contaminados están expuestos a la solución de descontaminación, que disuelve metales y óxidos metálicos radioactivos de la superficie de un objeto contaminado. La concentración de ácido en la solución de descontaminación es baja y,

ES 2 290 367 T3

en circunstancias normales, la capacidad de la solución de descontaminación para disolver contaminantes se agotaría rápidamente. Sin embargo, en la presente invención, la capacidad de disolución de la solución de descontaminación se regenera continuamente en el circuito de purificación, que recicla la solución de descontaminación. Más particularmente, el circuito de purificación incluye una celda de intercambio iónico que sustituye los iones metálicos radioactivos de la solución de descontaminación por iones hidrógeno, antes de reciclar la solución de descontaminación, y un sistema de eliminación de contaminación sólida que produce únicamente residuos radioactivos sólidos.

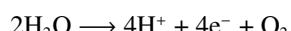
La figura 1 ilustra una realización del sistema de descontaminación (100), que presenta un depósito de almacenamiento de solución de descontaminación (121) y una celda de intercambio iónico (109). Los componentes pueden colocarse en el depósito de almacenamiento (121) y sumergirse en la solución de descontaminación a efectos de eliminar una capa de material contaminado. Alternativamente, la solución de descontaminación puede hacerse circular a través de superficies internas de los componentes contaminados o ponerse en contacto con los componentes contaminados de cualquier otro modo. La velocidad de eliminación de material de los componentes depende de diversos factores, incluyendo: la composición química de la solución de descontaminación, la duración del contacto con la solución de descontaminación y la temperatura de la solución de descontaminación. Los cationes radioactivos y los contaminantes sólidos en partículas se eliminan de la solución de descontaminación en un circuito de purificación.

El circuito de purificación incluye una celda electroquímica de intercambio iónico (111) y también puede incluir un filtro (141) en la parte anterior, con respecto a la dirección de flujo, de la celda electroquímica de intercambio iónico (111), a efectos de eliminar partículas sólidas de la solución de descontaminación. La solución de descontaminación líquida fluye a través del filtro (141) y las partículas sólidas son retenidas por el filtro (141). El filtro (141) puede lavarse periódicamente haciendo fluir agua a través del filtro (141) en dirección contraria, a efectos de eliminar los sólidos radioactivos. Las partículas sólidas eliminadas por el filtro pueden combinarse con las partículas metálicas eliminadas del contenedor de recogida de residuos (151) (descrito, con mayor detalle, a continuación). Los residuos del filtro (141) y del contenedor de recogida de residuos (151) pueden eliminarse del mismo modo.

La celda de intercambio iónico (111) incluye tres compartimientos, un compartimiento anódico (105), un compartimiento catódico (107) y un compartimiento central (109), cada uno de ellos separado por membranas de intercambio catiónico (131). El compartimiento anódico (105) se llena con una solución anódica y contiene un ánodo (133). El compartimiento catódico (107) contiene un ánodo (135) y se llena con una solución catódica. El compartimiento catódico (107) y el compartimiento anódico (105) no contactan directamente entre sí, sino que mantienen una relación de comunicación de iones a través del compartimiento central (109). Tanto el compartimiento anódico (105) como el compartimiento catódico (107) pueden presentar sistemas de recirculación que hacen circular las soluciones anódica y catódica. Los sistemas de recirculación facilitan la sustitución química, el lavado y la modificación durante el procesamiento.

Los principios fundamentales de funcionamiento del procedimiento de descontaminación, según la invención, se describen mejor haciendo referencia a la figura 1. En una primera realización, el compartimiento central (109) se llena con una resina de intercambio catiónico (151). La solución de descontaminación utilizada para limpiar los componentes se hace pasar a través de la resina de intercambio catiónico (151) del compartimiento central (109) de la celda de intercambio iónico (111). La resina de intercambio catiónico (151) elimina los contaminantes radioactivos y las impurezas metálicas de la solución de descontaminación.

Se aplica una corriente entre el ánodo (143) y el cátodo (141) de la celda electroquímica de intercambio iónico (111). Dado que el compartimiento anódico (105) contiene una solución ácida, la corriente eléctrica aplicada a los electrodos de la celda de intercambio iónico (111) provoca que se formen iones hidrógeno en el ánodo (143). Los iones hidrógeno se generan según las reacciones siguientes:



50

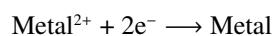
o, si está presente ácido fórmico,



55

A continuación, los iones hidrógeno migran desde el compartimiento anódico (105), a través de la membrana catiónica (131), hacia el compartimiento central (109), por efecto de la corriente eléctrica (131). En una primera realización, el compartimiento central (109) se llena con una resina de intercambio iónico (151). La solución de descontaminación fluye a través del compartimiento central (109) y los cationes metálicos de la solución son retenidos por la resina de intercambio iónico (151). Los iones hidrógeno del compartimiento anódico sustituyen los cationes metálicos retenidos presentes en la resina de intercambio catiónico (151). A continuación, los cationes metálicos liberados de la resina (151) migran desde el compartimiento central (109), a través de la membrana permeable a iones (131), hacia el compartimiento catódico (107).

65 Los cationes metálicos se desplazan hacia el cátodo (141) y se depositan en forma de pequeñas partículas metálicas (161) sobre el cátodo (141), tal como se describe en la reacción química siguiente:



ES 2 290 367 T3

Una solución catódica del compartimiento catódico (107) fluye por encima del cátodo (141) y separa las partículas metálicas depositadas (161) del cátodo (141). La solución catódica y las partículas metálicas (161) separadas fluyen hacia afuera del compartimiento catódico (107) y hacia un contenedor de recogida de residuos (151). Las partículas metálicas residuales (161) son más densas que la solución catódica, y sedimentan en el fondo del contenedor de recogida de residuos (151). La solución catódica del contenedor de recogida de residuos (151) está libre de partículas metálicas (161) y puede reciclarse bombeando la solución catódica nuevamente al compartimiento catódico.

Las partículas metálicas residuales sedimentadas pueden transportarse fuera del contenedor de recogida de residuos (151) por suspensión en agua fluyente o cualquier otro medio adecuado de eliminación y transporte. Después de transportarse el material residual, el líquido utilizado para transportar los residuos metálicos sólidos se separa y puede reutilizarse. El único producto del sistema de descontaminación, según la invención, son pequeñas partículas metálicas contaminadas con un volumen mínimo que simplifica su eliminación.

En una realización alternativa, el compartimiento central (109) no incluye una resina de intercambio iónico (151) y la solución de descontaminación fluye directamente a través del compartimiento central (109). En esta realización, los cationes metálicos son arrastrados hacia afuera de la solución de descontaminación, a través de la membrana permeable a cationes (131), hacia el compartimiento catódico (107). En esta realización, puede ser deseable controlar la velocidad de flujo de la solución de descontaminación a través del compartimiento central (109). La velocidad de flujo de la solución de descontaminación puede ralentizarse colocando restrictores de flujo en el recorrido de flujo a través del compartimiento central (109). Los restrictores de flujo pueden ser dispositivos mecánicos, tales como elementos en cruz en el contenedor central (109), que desvíen los recorridos de flujo de la solución de descontaminación, o un restrictor de flujo en la salida del compartimiento central (109).

La figura 2 ilustra una realización alternativa del sistema de descontaminación (200) que también utiliza una celda de intercambio iónico (211) a efectos de eliminar los cationes metálicos radioactivos de la solución de descontaminación. En esta realización, la celda de intercambio iónico (211) tiene tres compartimientos: un compartimiento catódico (107), un compartimiento anódico (105) y un compartimiento central (109). Una membrana permeable a iones (131) separa el compartimiento anódico (105) y el compartimiento central (109). Una membrana permeable a iones no separa el compartimiento central (109) del compartimiento catódico (107), y la solución de descontaminación fluye libremente desde el compartimiento central (109) al compartimiento catódico (107). En esta realización, el compartimiento central (109) de la celda electroquímica de intercambio iónico (211) no se llena con resina de intercambio catiónico, y el fondo del compartimiento central (109) no tiene una salida. De este modo, la solución de descontaminación que fluye hacia el compartimiento central (109) debe salir a través de la salida del compartimiento catódico (107).

El funcionamiento de esta realización alternativa se describe haciendo referencia a la figura 2. La solución de descontaminación utilizada para limpiar los componentes fluye hacia la cámara central (109) de la celda de intercambio iónico (211) y, a continuación, hacia el compartimiento catódico (107), en el que se combina con la solución catódica. Se aplica un voltaje entre el cátodo (135) y el ánodo (133), y los cationes metálicos radioactivos de la solución de descontaminación son atraídos al cátodo (135) y se depositan en forma de pequeñas partículas metálicas sobre el cátodo (135), según la reacción química descrita anteriormente. Las soluciones de descontaminación y catódica fluyen por encima del cátodo (135) y eliminan las pequeñas partículas metálicas (161) depositadas. Las soluciones y partículas fluyen hacia afuera de la cámara catódica (107) y hacia el contenedor de recogida de residuos (151), en el que las pequeñas partículas metálicas (161) sedimentan hacia el fondo del contenedor de recogida de residuos (151). Las soluciones del contenedor de recogida de residuos (151) pueden reciclarse y bombardearse nuevamente al compartimiento catódico (107) y al depósito de almacenamiento de solución de descontaminación (121).

Tal como se ha descrito, la solución del compartimiento catódico (107) debe tener unas características químicas específicas que provocan que los cationes se depositen sobre el cátodo (135) en forma de pequeñas partículas metálicas (161). El metal depositado debe tener un tamaño apropiado de partículas (por ejemplo, 100 micras de diámetro), de tal modo que el metal puede eliminarse fácilmente del cátodo (135) y separarse de la solución (de descontaminación) del cátodo (135) en un depósito de sedimentación de residuos (151). El tamaño de partículas no debe ser tan pequeño que el material se mantenga suspendido en el líquido sin sedimentar al fondo del depósito de sedimentación de residuos (151). En la realización preferente, las partículas metálicas depositadas (161) tienen un diámetro de aproximadamente 100 micras.

Se ha puesto de manifiesto que las partículas metálicas pequeñas (100 micras de diámetro) se depositan sobre el cátodo (135) cuando la solución del compartimiento catódico (107) tiene un pH inicial aproximadamente de 2,5-5,0. Las partículas metálicas residuales (161) con un tamaño uniforme, aproximadamente de 100 micras de diámetro, se eliminan fácilmente del cátodo (135) y se separan fácilmente de la solución (de descontaminación) del cátodo. Si el valor de pH es demasiado bajo, el metal radioactivo puede depositarse sobre el cátodo (135) como capa unitaria. A efectos de eliminar la capa unitaria, el cátodo (135) debe extraerse completamente de la celda de intercambio iónico (111), (211) a efectos de eliminar la capa metálica depositada en el cátodo (135). Alternativamente, si el valor de pH es demasiado bajo, puede no producirse ningún depósito sobre el cátodo (135). En cambio, si el valor de pH es demasiado alto, las partículas radioactivas (161) depositadas sobre el cátodo (135) pueden ser demasiado pequeñas para separarse fácilmente de la solución catódica. Las partículas (161) que son demasiado pequeñas permanecerán suspendidas en el líquido circundante y no sedimentarán en el contenedor de recogida de residuos (151). Si bien estas partículas pequeñas (161) pueden filtrarse en la solución, este componente adicional añade una complejidad

ES 2 290 367 T3

innecesaria al sistema de descontaminación. El valor de pH especificado no es necesariamente la única condición que permite una formación adecuada de las partículas, sin embargo, es un ejemplo de una condición que produce resultados satisfactorios.

- 5 A continuación, se describen con mayor detalle las sustancias químicas utilizadas en la celda de intercambio iónico (211). Tanto la solución anódica como la solución catódica contienen electrolitos. En una realización preferente, los electrolitos utilizados en el compartimiento anódico (105) y el compartimiento catódico (107) son ácido fórmico, formiato sódico o sus mezclas. Las soluciones electrolíticas tanto del compartimiento anódico (105) como del compartimiento catódico (107) se recirculan a través de depósitos mediante bombas de líquido (no mostradas). El contenedor de recogida de residuos (151) puede ser el depósito de solución catódica. El depósito de solución anódica no se muestra en las figuras 1 y 2, pero es bien conocido en la técnica. La solución de descontaminación que fluye a través del compartimiento central (109) también es un electrolito.
- 10

El ácido utilizado en la solución de descontaminación puede ser cualquier ácido mineral u orgánico. Son ejemplos de ácidos minerales: ácido nítrico, ácido fluorobórico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. La selección del ácido depende de diversos factores, tales como su eficacia al disolver la contaminación, la solubilidad de los contaminantes en el ácido en cuestión, la compatibilidad de materiales (idealmente, el ácido clorhídrico no debe utilizarse con sistemas de acero inoxidable, por ejemplo) y la compatibilidad de procesamiento flujo abajo. En las aplicaciones en las que los materiales de los componentes son particularmente sensibles a la corrosión, puede utilizarse un ácido orgánico. Dado que los ácidos orgánicos son generalmente ácidos débiles, el pH de la solución será más alto que el de las soluciones descontaminantes basadas en ácido mineral descritas anteriormente. Son ejemplos de ácidos orgánicos: ácido fórmico, ácido cítrico, ácido oxálico y ácido etilendiaminotetraacético.

25 La concentración de ácido de la solución de descontaminación no está exclusivamente sujeta a mantenerse dentro de límites particulares. Sin embargo, el intervalo más preferente de concentración de ácido en la solución de descontaminación es entre 10^{-3} y 10^{-2} M. En este intervalo, el ácido está suficientemente concentrado para permitir que la contaminación radioactiva se disuelva en un período corto de tiempo, pero está suficientemente diluido para permitir que los procedimientos del circuito de purificación funcionen de modo efectivo.

30 El procedimiento de descontaminación puede utilizarse a cualquier temperatura a la que el agua se encuentra en estado líquido. La temperatura de la solución de descontaminación es uno de los parámetros que controla la velocidad de reacción a la que se disuelve la contaminación de metales y óxidos metálicos radioactivos. Esta velocidad debe ser equivalente a la velocidad a la que el circuito de purificación elimina los iones metálicos de la solución de descontaminación. En la realización preferente, el procedimiento de descontaminación se lleva a cabo a temperatura ambiente, de tal modo que no se requiere calentamiento o refrigeración. Aunque es deseable mantener el sistema lo más simple posible, la solución de descontaminación puede calentarse inherentemente por la energía eléctrica utilizada por la celda electroquímica de intercambio iónico. Tal como se ha descrito, se aplica un voltaje entre el ánodo y el cátodo, lo que provoca la reacción iónica electroquímica. La alimentación de energía a la celda de intercambio iónico provoca que la temperatura de las soluciones anódica y catódica aumente durante el procedimiento de purificación de la solución de descontaminación. En consecuencia, la solución de descontaminación también se calienta al circular a través de la celda de intercambio iónico. A efectos de mantener la solución de descontaminación dentro de un intervalo óptimo de temperatura, puede ser necesario refrigerar las soluciones anódica y catódica. Se ha puesto de manifiesto que la eficacia óptima de la celda se da cuando las temperaturas de las soluciones catódica y anódica son cercanas al punto de ebullición del agua, 100°C.

35

40 45 En la realización preferente, la celda electroquímica de intercambio iónico tiene características específicas. Las membranas permeables a cationes (131) permiten que los iones se desplacen entre compartimentos adyacentes, pero impide que los líquidos de cada compartimento se mezclen. Las características de transporte de iones y la durabilidad de los materiales de la membrana son características importantes a considerar en la selección de una membrana permeable a cationes (131). La selección de la membrana permeable a cationes (131) entra dentro de los conocimientos de la persona experta en la materia. Los materiales representativos incluyen membranas de intercambio de cationes BDH y membranas Nafion, comercialmente disponibles.

50 En una realización preferente, el ánodo (133) se construye con un metal precioso o se recubre con el mismo. Son particularmente preferentes ánodos de platino u otros ánodos industriales habitualmente disponibles, tales como de titanio recubierto con dióxido de platino o rutenio. El cátodo (135) se construye preferentemente con un metal conductor poco costoso, tal como acero inoxidable. La superficie del cátodo (135) debe además ser muy lisa a efectos de mejorar la eliminación de las partículas metálicas depositadas.

55 60 La selección de la resina de intercambio catiónico (151) específica para utilizarse en el compartimiento central (109) también entra dentro de los conocimientos de la persona experta en la materia. El procedimiento de selección de la resina de intercambio catiónico (151) está guiado por factores que incluyen: la composición del flujo de residuos a tratar, la capacidad enlazante de la resina, el coste de la resina y la capacidad de la resina de liberar los cationes capturados a efectos de permitir su sustitución por iones hidrógeno. En una realización particularmente preferente, la resina de intercambio catiónico (151) es Amberlyte 120(H), utilizada habitualmente en procedimientos de descontaminación de este tipo. Otra resina de cationes de ácido fuerte adecuada para esta aplicación es la Amberlyte 120(H).

ES 2 290 367 T3

Si en el sistema se encuentran presentes impurezas aniónicas menores que deben ser eliminadas, esto puede llevarse a cabo disponiendo una columna de intercambio aniónico (en la misma forma iónica que el ácido utilizado para la descontaminación) en el circuito de purificación. Si se desea utilizar de forma discontinua el fluido de descontaminación, esto puede alcanzarse haciendo circular la solución a través de una resina de intercambio aniónico en la forma hidróxido. Esto convierte la solución de ácido del sistema de descontaminación en agua de calidad desionizada. Opcionalmente, puede alcanzarse una mayor calidad de agua utilizando una columna de intercambio iónico de lecho mixto.

Muchos procedimientos de descontaminación que utilizan ácidos diluidos también utilizan las así designadas "etapas de preoxidación". Típicamente, estas etapas de preoxidación incluyen la oxidación de especies de cromo con iones permanganato. Habitualmente, el intercambio iónico a través de un circuito de purificación no tiene lugar durante el funcionamiento de las etapas de preoxidación. En una realización, las etapas de preoxidación descritas pueden utilizarse juntamente con la presente invención, aunque el circuito de purificación no debe estar en funcionamiento durante la aplicación de las etapas de preoxidación.

La eficacia del sistema de descontaminación, según la invención, se describe a continuación sobre la base de los resultados experimentales de dos realizaciones:

Ejemplo 1

Intercambio iónico electroquímico de la solución de descontaminación utilizando una celda de intercambio iónico con membranas de intercambio iónico que separan el compartimiento catódico y el compartimiento aniónico del compartimiento central, y una resina de intercambio catiónico en el compartimiento central

Los resultados del ejemplo 1 se obtuvieron utilizando la celda electroquímica de intercambio iónico mostrada en la figura 1. El cátodo era una placa de acero inoxidable y el ánodo era titanio recubierto con óxido de rutenio. Las membranas catiónicas eran Nafion 324 (fabricada por Dupont) con unas superficies de trabajo de 9 x 4,5 cm. El compartimiento central se llenó con 80 ml de resina de intercambio catiónico en forma hidrógeno. La solución del compartimiento anódico era ácido fórmico 0,1 N. La solución catódica era ácido fluorobórico 10 mM ajustada a pH 3 con hidróxido sódico. Se preparó una solución de simulación, equivalente a la disolución de acero inoxidable en ácido fluorobórico 10 mM. Esta solución contenía hierro (255 ppm), cromo (71 ppm) y níquel (45 ppm) en ácido fluorobórico 10 mM, y se hizo circular a través del compartimiento central de la celda a una velocidad de flujo de 2.000 ml por hora. Se hizo circular un volumen total de 20 litros de solución. El voltaje aplicado a la celda fue de 27 voltios, y la corriente fue de aproximadamente 1,2 A.

Se depositaron sobre el cátodo pequeñas partículas metálicas, se eliminaron del mismo y se recogieron fuera de la celda. La tabla 1 indica el balance de masas del experimento. "Metales dentro" se refiere a la cantidad total de iones metálicos en la solución que circula a través de la parte central de la celda. "Metales fuera" se refiere a los iones metálicos en la solución después de circular por el compartimiento central de la celda. "Metales recuperados" se refiere a los metales recuperados fuera de la celda en forma de depósito de partículas metálicas. La eficacia de corriente para el depósito de metales fue de aproximadamente el 56%.

TABLA 1

	Hierro	Cromo	Níquel
Total metales dentro	5.100 mg	1.410 mg	894 mg
Total metales fuera	753 mg	147 mg	225 mg
Metales recuperados	4.347 mg	1.263 mg	669 mg

Ejemplo 2

Intercambio iónico electroquímico de la solución de descontaminación utilizando una celda de intercambio iónico con una única membrana de intercambio iónico entre el compartimiento central y el compartimiento aniónico, y ninguna resina de intercambio catiónico en el compartimiento central

Los resultados del ejemplo 2 se obtuvieron utilizando la celda de intercambio iónico mostrada en la figura 2, en la que la membrana que dividía el compartimiento central y el compartimiento catódico fue eliminada y el compartimiento central no se llenó con ninguna resina de intercambio iónico. El compartimiento central se llenó con la misma solución que la que fluía a través del compartimiento central. Se utilizó la misma solución utilizada en el ejemplo 1 para fluir hacia el interior de la celda. Se utilizó la misma velocidad de flujo de 2.000 ml por hora, y se hicieron circular un total de 1,5 litros. El compartimiento anódico se llenó con ácido fluorobórico 0,1 M. El voltaje aplicado a la celda fue de 5,6 voltios, y la corriente fue de aproximadamente 1,2 A. Se depositó metal sobre el cátodo y se recogió fuera de la celda. La tabla 2 indica el balance de masas del experimento del ejemplo 2. La eficacia de corriente para el depósito de metales fue de aproximadamente el 19%.

ES 2 290 367 T3

TABLA 2

	Hierro	Cromo	Níquel
5	389 mg	113 mg	71 mg
10	267 mg	69 mg	45 mg
15	122 mg	44 mg	26 mg

10 Anteriormente se ha descrito un sistema de descontaminación. Aunque la presente invención se ha descrito haciendo referencia a realizaciones particulares del sistema de descontaminación, a título de ejemplo, es evidente que pueden realizarse diversas modificaciones y cambios en estas realizaciones sin apartarse del amplio espíritu y alcance de la invención, tal como se expone en las reivindicaciones. De acuerdo con ello, la especificación y los dibujos deben considerarse en un sentido ilustrativo y no restrictivo.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para eliminar cationes radioactivos de una solución de descontaminación, que comprende las siguientes etapas:

5 exponer materiales contaminados a la solución de descontaminación;
hacer pasar la solución de descontaminación que contiene cationes radioactivos a través de un compartimiento central de una celda electroquímica de intercambio iónico, que está separado mediante una primera membrana de intercambio iónico de un compartimiento anódico que tiene un ánodo;

10 reciclar la solución de descontaminación para su reutilización en la etapa de exposición;
15 aplicar un voltaje entre el cátodo y el ánodo;
atraer los cationes radioactivos al cátodo;
depositar los cationes radioactivos sobre el cátodo en forma de partículas metálicas radioactivas; y
20 hacer fluir una solución catódica por encima del cátodo para separar las partículas metálicas radioactivas.

25 2. Procedimiento para eliminar contaminación radioactiva de materiales metálicos, según la reivindicación 1, que además comprende la etapa de:

30 capturar los cationes radioactivos en una resina de intercambio catiónico en el compartimiento central.

35 3. Procedimiento para eliminar contaminación radioactiva de materiales metálicos, según la reivindicación 1, que además comprende las etapas de:

40 separar las partículas metálicas radioactivas de la solución catódica en un depósito de sedimentación; y
recircular la solución catódica al compartimiento catódico.

45 4. Procedimiento para eliminar cationes radioactivos de materiales metálicos, según la reivindicación 1, en el que las partículas metálicas que se adhieren al cátodo en la etapa de atracción tienen un tamaño adecuado para el transporte hidráulico.

50 5. Procedimiento para eliminar contaminación radioactiva de materiales metálicos, según la reivindicación 3, que además comprende la etapa de:

55 40 fluidizar las partículas metálicas radioactivas para su eliminación del depósito de sedimentación.

60 6. Procedimiento para eliminar contaminación radioactiva de materiales metálicos, según la reivindicación 1, que además comprende la etapa de:

65 45 hacer fluir solución de descontaminación hacia afuera del compartimiento central antes de llevar a cabo la etapa de reciclaje;

50 en el que la celda de intercambio iónico incluye una segunda membrana de intercambio iónico que separa el compartimiento central del compartimiento catódico.

7. Procedimiento para eliminar contaminación radioactiva de materiales metálicos, según la reivindicación 1, que además comprende la etapa de:

55 55 hacer fluir la solución de descontaminación hacia afuera del compartimiento central antes de llevar a cabo la etapa de reciclaje.

8. Procedimiento para eliminar contaminación radioactiva de materiales metálicos, según la reivindicación 1, en el que la solución de descontaminación es un ácido con una concentración menor de 50 milímoles por litro.

60 9. Procedimiento para eliminar contaminación radioactiva de materiales metálicos, según la reivindicación 8, en el que el ácido es ácido fluorobórico.

65 10. Sistema para eliminar cationes radioactivos de una solución de descontaminación, que comprende:

una celda electroquímica de intercambio iónico que presenta un compartimiento central, un compartimiento anódico que presenta un ánodo, un compartimiento catódico que presenta un cátodo, una primera membrana de intercambio iónico que separa el compartimiento central del compartimiento anódico;

ES 2 290 367 T3

- una fuente de voltaje para aplicar un voltaje entre el cátodo y el ánodo;
- un depósito de recogida de residuos;
- 5 una solución catódica que fluye del compartimiento catódico al depósito de recogida de residuos a efectos de desplazar las partículas metálicas radioactivas del cátodo al depósito de recogida de residuos;
- en el que los cationes radioactivos y la solución de descontaminación fluyen al compartimiento central y los cationes radioactivos se depositan sobre el cátodo en forma de partículas metálicas radioactivas, las partículas metálicas 10 radioactivas se separan del cátodo y se recogen en el depósito de recogida de residuos.
11. Sistema para eliminar cationes radioactivos de una solución de descontaminación, según la reivindicación 10, que además comprende:
- 15 un material de resina de intercambio catiónico en el compartimiento central de la celda electroquímica de intercambio iónico.
12. Sistema para eliminar cationes radioactivos de una solución de descontaminación, según la reivindicación 10, en el que la resina de intercambio catiónico presenta un grupo ácido sulfónico en forma de hidrógeno.
- 20 13. Sistema para eliminar cationes radioactivos de una solución de descontaminación, según la reivindicación 10, que además comprende:
- un filtro para eliminar partículas metálicas radioactivas de la solución de descontaminación.
- 25 14. Sistema para eliminar cationes radioactivos de una solución de descontaminación, según la reivindicación 13, en el que el filtro se limpia haciendo fluir agua a través del filtro en dirección opuesta.
15. Sistema para eliminar cationes radioactivos de una solución de descontaminación, según la reivindicación 10, 30 en el que los materiales eliminados del filtro durante el lavado son partículas metálicas radioactivas.
16. Aparato para eliminar cationes radioactivos de una solución de descontaminación, que comprende:
- una celda electroquímica de intercambio iónico que presenta un compartimiento central que contiene la solución de 35 descontaminación, un compartimiento anódico, un compartimiento catódico que presenta una solución catódica, una fuente de voltaje que presenta un conductor negativo conectado a un cátodo montado en el compartimiento catódico y un conductor positivo conectado a un ánodo montado en el compartimiento anódico, y una membrana de intercambio iónico que separa el compartimiento central del compartimiento anódico;
- 40 un depósito de recogida de residuos conectado al compartimiento catódico mediante una conexión de fluido que permite que la solución catódica fluya del compartimiento catódico al depósito de recogida de residuos;
- en el que la solución de descontaminación con los cationes radioactivos fluye al compartimiento central de la celda 45 electroquímica de intercambio iónico y los cationes radioactivos se desplazan al compartimiento catódico, los cationes radioactivos se depositan sobre el cátodo en forma de partículas metálicas radioactivas, y las partículas metálicas radioactivas se separan del cátodo y se desplazan hasta el depósito de recogida de residuos.
17. Aparato para eliminar cationes radioactivos de una solución de descontaminación, según la reivindicación 16, que además comprende:
- 50 un filtro para eliminar partículas radioactivas de la solución de descontaminación.
18. Aparato para eliminar cationes radioactivos de una solución de descontaminación, según la reivindicación 16, que además comprende:
- 55 una resina de intercambio catiónico en el compartimiento central de la celda electroquímica de intercambio iónico.

60

65

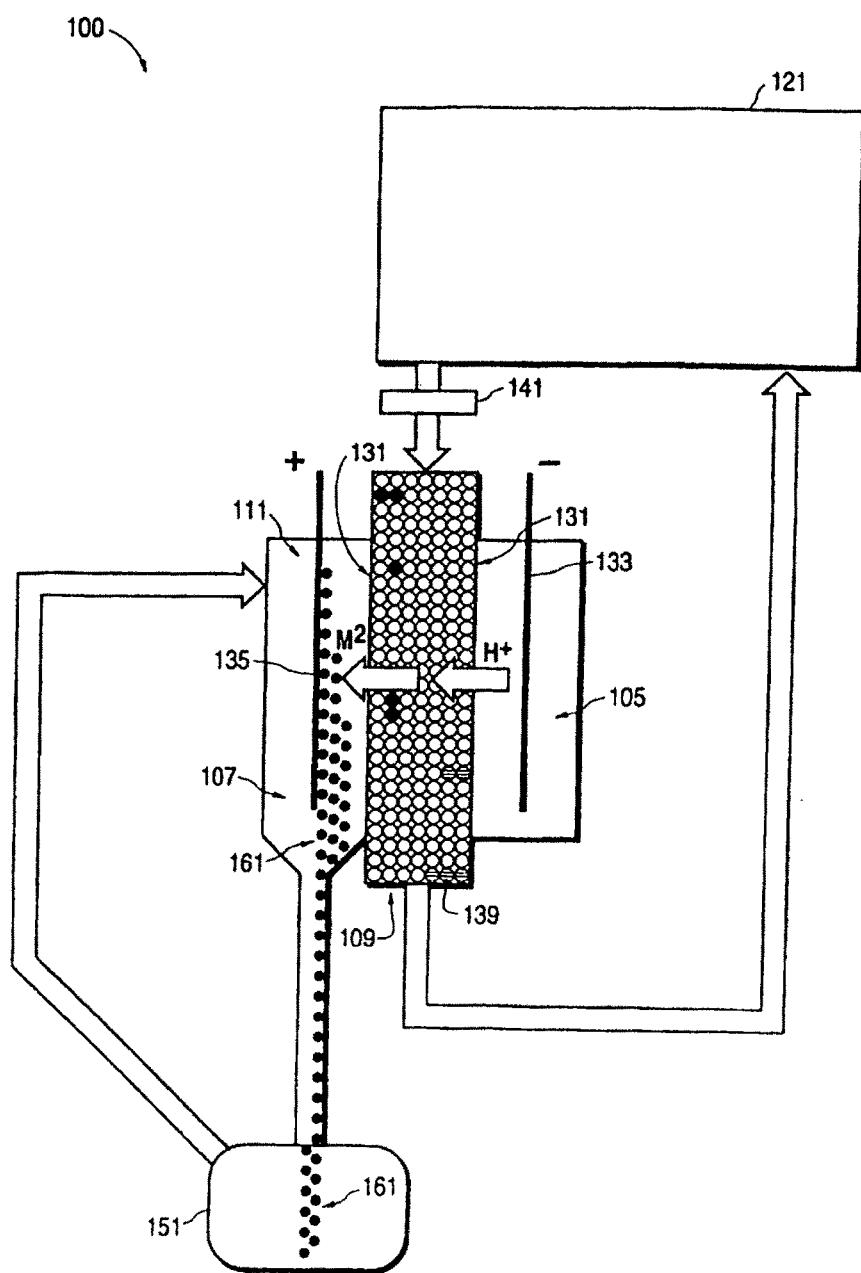


FIG.1

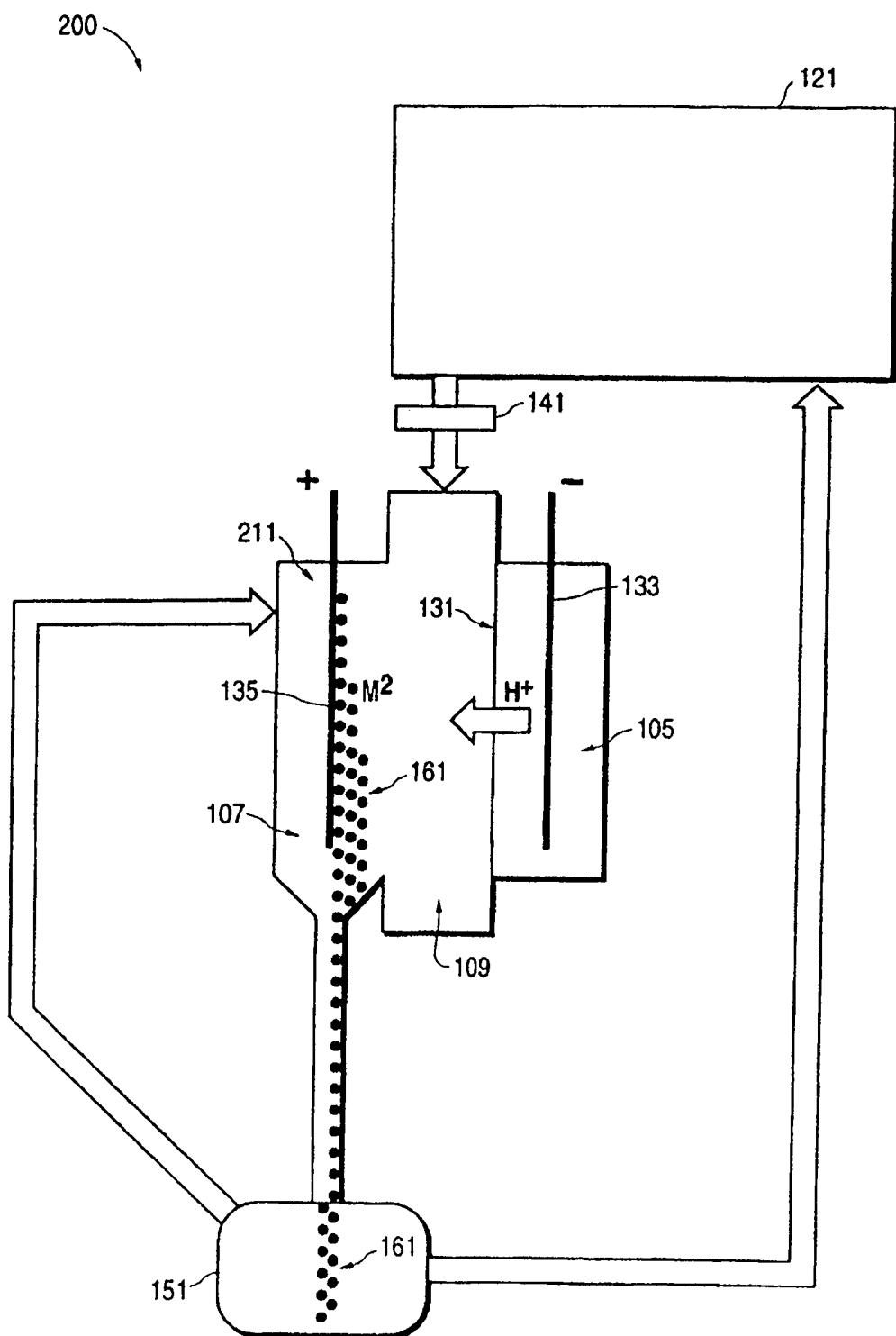


FIG.2