

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 344**

51 Int. Cl.:

**C25F 3/06** (2006.01)

**C25F 7/00** (2006.01)

**C25F 7/02** (2006.01)

**G21F 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2019 PCT/GB2019/053059**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2020 WO20089610**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2019 E 19798346 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2025 EP 3874529**

54 Título: **Tratamiento electrolítico para descontaminación nuclear**

30 Prioridad:

**29.10.2018 GB 201817604**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.04.2025**

73 Titular/es:

**C-TECH INNOVATION LIMITED (50.00%)  
Leonard Curtis House Elms Square Bury New  
Road  
Whitefield, Greater Manchester M45 7TA, GB y  
UNITED KINGDOM NATIONAL NUCLEAR  
LABORATORY LIMITED (50.00%)**

72 Inventor/es:

**BELL, ROBERT;  
COLLINS, JOHN y  
O'BRIEN, LUKE**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

**ES 3 010 344 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

Tratamiento electrolítico para descontaminación nuclear

Campo técnico

Esta invención se refiere al tratamiento de la contaminación nuclear, especialmente a su retiro de superficies.

- 5 En esta especificación, cualquier referencia a "superficie" o "artículos" se utiliza para referirse a la superficie de artículos metálicos y artículos contaminados con radionucleidos tales como, pero sin limitarse a, tuberías, recipientes, tubos, conductos, cajas, tanques, matraces, cilindros, ejes, engranajes, ruedas, estructuras, y denominados en el presente documento como artículo(s), objeto(s) o pieza(s) de trabajo.

Antecedentes

- 10 La descontaminación de superficies metálicas es un problema común en la industria, incluyendo la industria nuclear, donde el metal entra en contacto con radionucleidos y se contamina. El metal contaminado puede incluir conductos, tuberías, cajas de guantes, recipientes de almacenamiento, partes mecánicas como agitadores, etc. Una vez el metal ha estado en contacto con medios que contienen especies radiactivas, queda en la superficie cierta radiactividad residual que no se puede retirar con un simple enjuague o lavado, ya que  
15 los artículos radiactivos han reaccionado con la superficie o además han penetrado un poco en ella. Puede haber algo de difusión en la superficie, ya sea directamente en la superficie del metal o a lo largo de grietas que se propagan en el metal. El resultado es que hay radiactividad asociada a la superficie.

- Por lo tanto, es deseable retirar la contaminación radiactiva de las superficies de los artículos. Si se puede reducir la clasificación de dichos materiales, entonces existe una ventaja práctica considerable en el  
20 desmantelamiento de plantas nucleares, dado que una mayor parte del material contaminado se puede manejar con menos riesgo para los operadores y con menos requisitos de almacenamiento de residuos radiactivos de alto nivel.

- La manipulación de material contaminado es frecuentemente un desafío, dado que los operadores no pueden acercarse a él o no pueden estar cerca de él durante períodos prolongados, dado que la proximidad contribuye  
25 a la exposición a la radiación permitida para los operadores. Por lo tanto, se requieren precauciones, procedimientos e instalaciones adicionales para abordar esta contaminación, con los objetivos de retirarla, minimizando el riesgo para la salud y recuperar el metal descontaminado para su reutilización mediante procesos de reciclaje convencionales.

- Un desafío adicional es que la contaminación de la superficie no es estática - puede cambiar en respuesta a  
30 un tratamiento de superficie. En algunos casos se ha encontrado que después de retirar una capa superficial contaminada, la contaminación "retrocede" - es decir, que la radiactividad en la superficie se reduce después del tratamiento de descontaminación, pero luego aumenta. Esto es el resultado de la difusión de especies desde la capa que está bajo la superficie, a la superficie recién creada. Esto subraya la necesidad de tener un control efectivo sobre cualquier proceso de descontaminación.

- Un medio convencional para abordar este problema es el retiro físico y el residuo controlado final de todo el  
35 artículo. La desventaja obvia de este procedimiento es que la cantidad de material contaminado que se debe desechar de manera controlada o almacenar es mayor, y no hay posibilidad de devolver algo del material a un uso general a través del reciclaje. Un segundo medio es utilizar una fundición como se describe en el documento US 5268128 (WESTINGHOUSE) 07/12/1993 "*Method and apparatus for cleaning contaminated  
40 particulate material*", con condiciones de operación tales que la contaminación radiactiva termina en la escoria, que puede aislarse y luego almacenarse indefinidamente, combinado con el tratamiento de los residuos metálicos radiactivos mediante descontaminación por fusión como se describe en el documento US 2013296629 A (KEPCO NUCLEAR FUEL CO LIMITED) 07/11/2013 y recuperar la mayor parte del metal como una corriente no contaminada para su reutilización. Este proceso se realiza de forma comercial. La desventaja  
45 de esta aproximación es que se requiere una instalación grande, lo que a su vez requiere amplias medidas de control.

- Es preferible por lo tanto disponer de un medio para descontaminar el material, de manera que la mayor parte de la base metálica pueda reciclarse sin mayores precauciones. Esto puede aplicarse in situ, a los recipientes  
50 por ejemplo, de modo que las operaciones de desmantelamiento y clausura se puedan llevar a cabo con menor riesgo, y puede aplicarse después del desmantelamiento y con el objetivo de recuperar más material para su reutilización.

- El primer paso en cualquier proceso de este tipo es el retiro de cualquier contaminante como grasa o pintura. Los procesos adecuados pueden incluir el uso de solventes para retirar grasas y el uso de técnicas abrasivas como el granallado para retirar la pintura. También puede utilizarse la ablación con láser como se describe en  
55 el documento US 2009060780 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC ALEMANIA) 05/03/2009 "*Device & method for the treatment and or decontamination of surfaces*" o el mecanizado de superficies. Estos procedimientos son

efectivos pero son procesos lentos y que requieren intensamente trabajo manual, que generan residuos particulados y vapores y, por lo tanto, presentan desafíos adicionales de control y contención de riesgos. Los procesos basados en solventes tienen la desventaja adicional de que puede introducirse material orgánico, que posteriormente contamina el procesamiento corriente abajo y la extracción de radionucleidos.

5 Después de retirar la grasa y la pintura, es necesario encontrar un medio para retirar la capa superficial del metal. Se conocen varios medios.

Un procedimiento es disolver químicamente la capa de metal contaminada, incluyendo cualquier óxido u otra capa depositada. El desafío es disolver completamente esta capa contaminada y al mismo tiempo disolver sólo una cantidad finita y controlada del metal del sustrato no contaminado. Los tratamientos ácidos se utilizan para  
10 acero dulce y acero inoxidable, incluyendo el acero inoxidable 304 y también para otros materiales. El ácido nítrico se utiliza comúnmente en la industria nuclear debido a la alta solubilidad de los contaminantes de interés, como los nitratos, y debido a la buena resistencia a la corrosión del acero inoxidable 304 frente al ácido nítrico. La contaminación radiactiva se recupera del ácido nítrico mediante medios estándar que incluyen precipitación y floculación, por ejemplo, como los que se utilizan en la Planta de Retiro Mejorada de Actínidos (EARP) en  
15 Sellafield, Reino Unido.

Se conocen otros tratamientos químicos de superficies metálicas en las industrias de acabado de metales donde el procesamiento térmico de los metales da lugar a una capa superficial de óxido que debe retirarse antes de que se puedan llevar a cabo otros pasos de procesamiento. Se conocen diversos tratamientos químicos, incluyendo el uso de ácido acético (de ahí el uso del término "decapado"), ácido sulfúrico y otros  
20 agentes adicionales, como el ácido clorhídrico para el acero dulce y el ácido fluorhídrico para el acero inoxidable, o mezclas de ácido fluorhídrico/nítrico. Estos tratamientos no son los preferidos para su uso en la descontaminación nuclear porque son incompatibles con la construcción de acero inoxidable de las plantas de tratamiento de efluentes corriente abajo.

Una limitación del uso de ácido nítrico como agente de disolución es que la reacción de disolución es lenta, por lo que se requieren plantas relativamente más grandes para manejar los grandes volúmenes de reactivos ácidos requeridos. La velocidad de reacción se puede aumentar mediante la adición de agentes complejantes como cloruro, fluoruro y agentes complejantes orgánicos como ácido cítrico, ácido oxálico y ácido etilendiaminotetraacético. Estos agentes incrementan la velocidad de reacción con la contaminación superficial, pero a costa de crear un líquido más corrosivo, y que no puede ser tratado mediante plantas convencionales de  
25 tratamiento de efluentes nucleares, por ser corrosivo para los metales utilizados en su construcción.

En el documento US 7384529 B (US ENERGY) 10/06/2008 "*Method for electrochemical decontamination of radioactive metal*" se describe un procedimiento diferente de descontaminación de superficies, donde se hace pasar una corriente a través del artículo contaminado, utilizando un baño de electrolito conductor. La desincrustación electroquímica (o "electrodecapado") se utiliza comúnmente en el procesamiento de metales.  
35 Este procedimiento tiene como ventaja significativa sobre los procedimientos químicos, que la velocidad de retiro de la superficie es mucho mayor que con los procedimientos químicos. La consecuencia práctica es que un tratamiento electroquímico requiere una cantidad mucho menor de reactivo ácido que un tratamiento químico. Una ventaja adicional es que los procesos electroquímicos son fácilmente controlables dado que un proceso electroquímico responde inmediatamente al nivel de corriente que pasa, que a su vez está determinado por el potencial eléctrico aplicado. Sin embargo, los procesos electroquímicos tienen el inconveniente importante de que solo son efectivos cuando la geometría permite la colocación del contraelectrodo cerca de la pieza de trabajo. Esto se debe a que el campo eléctrico disminuye rápidamente a medida que se aleja de la brecha entre la pieza de trabajo (electrodo de trabajo) y el contraelectrodo. En la presente invención, esta limitación se denomina "poder de penetración" limitado, en comparación con los procedimientos de corrosión  
40 química, que actúan siempre que la solución fresca entra en contacto con el metal. "Poder de penetración" es un término utilizado en la industria de la galvanoplastia. Un buen poder de penetración en un proceso de galvanoplastia se refiere a tasas de galvanización relativamente más altas en áreas donde el campo eléctrico es débil, en comparación con un poder de penetración deficiente donde la velocidad de deposición es relativamente más lenta, en las mismas áreas de campo eléctrico débil. En la descripción de esta invención, se utiliza "poder de penetración" en el siguiente sentido para el retiro electroquímico de capas superficiales: un  
45 buen poder de penetración significa que la velocidad de retiro de la superficie es relativamente alta en áreas de campo eléctrico débil, en comparación con un proceso con un poder de penetración más pobre donde la velocidad de retiro en un área de campo eléctrico débil es relativamente menor.

La elección de la forma de onda eléctrica para su uso en el decapado electrolítico ha sido objeto de estudios previos y se ha encontrado que resulta ventajoso combinar una compensación de DC a una forma de onda de AC. Se ha mostrado en el documento US 2003075456 A (COLLINS ET AL) 24/04/2003 que es posible desincrustar una amplia gama de metales recubiertos con películas de óxido, más rápidamente utilizando formas de onda de AC con componentes de DC, que cuando se utilizan formas de onda de AC sin componentes de DC. También se mostró que puede ser ventajoso invertir periódicamente la polaridad del componente de DC. Se mostró que el retiro o limpieza de las capas de óxido en la superficie de los metales era más rápida cuando se aplicaba un componente de DC a una forma de onda de AC, en comparación con el uso de corriente  
50

AC sola. El mecanismo de limpieza implica cierta disolución de la capa contaminada, cierto socavamiento donde se disuelve el metal subyacente y cierta acción de frotamiento resultante de la generación de burbujas de gas en la interfaz.

5 La AC con componente de DC permite una ruptura más rápida de la película de óxido - porque en el intervalo de potencial donde ocurre la disolución, la corriente DC sola conduce a la pasivación de la superficie o a la generación de oxígeno y corrosión por picaduras, mientras la corriente AC sola produce un efecto de disolución reducido. Se ha encontrado que la AC con componente de DC proporciona una disolución óptima y al mismo tiempo minimiza la corrosión por picaduras localizada.

10 El uso de electrodos y la aplicación de un voltaje de DC para tratar la superficie interior de una tubería se ha mostrado previamente en el documento US 6217726 B (THERMA CORP) 17/04/2001, presentando un procedimiento donde se realiza una conexión directamente a la tubería para formar un electrodo y el segundo electrodo se forma comprendiendo una serie de electrodos esféricos conectados como un medio para corroer electroquímicamente la superficie interior de una tubería. En este caso, los electrodos de potencial individuales se movieron a través de la tubería, con la tubería conectada a la fuente de alimentación y actuando como el 2°  
15 electrodo para formar el circuito. Para muchos procesos no es posible alternar la polarización de los electrodos para lograr el efecto requerido, por ejemplo, en el electropulido (anódico) y la galvanización (catódica), donde se requiere una polarización constante; por lo tanto, se prefiere un contacto eléctrico directo.

20 Se ha mostrado que los dispositivos de ultrasonido mejoran las velocidades de retiro de superficie y aumentan el transporte de masa en aplicaciones químicas y electroquímicas. El documento US 6315885 B (NAT SCIENCE COUNCIL [US]) 13/11/2001 describe un procedimiento de electropulido asistido por medios ultrasónicos, que tiene la capacidad de descargar rápidamente los residuos. Los sistemas previamente descritos en el campo utilizan un aparato de electropulido con DC, y requieren contacto directo con la pieza de trabajo, lo cual no son rasgos de la invención actual.

25 Se conocen sistemas de tratamiento electrolítico que cuentan con una pieza de trabajo móvil, que actúa como electrodo bipolar y pasa sobre electrodos estacionarios. Un ejemplo de dicho sistema es el decapado electrolítico o desincrustación de óxidos procedentes del tratamiento térmico de productos metálicos continuos, como tira o alambre. El producto que se está tratando pasa por electrodos de polaridad alterna en un baño de electrolito. El producto experimenta reacciones catódicas y anódicas alternas como un electrodo bipolar. Entre las regiones del ánodo y del cátodo de la pieza de trabajo que no está en contacto eléctrico directo, la corriente  
30 pasa a lo largo del producto que se está tratando.

35 En resumen, no se conocen procedimientos para el tratamiento de superficies contaminadas radiactivamente de artículos instalados fijos, que no impliquen hacer una conexión eléctrica directa a la pieza de trabajo o que impliquen el uso de alternancia del voltaje aplicado o cambio de la polarización de los electrodos en el sistema, con otros procedimientos que hacen contacto eléctrico con la pieza de trabajo para formar el circuito eléctrico. Esta necesidad de hacer contacto con la pieza de trabajo es un problema porque en una estructura existente, la infraestructura puede no permitir el acceso a puntos de conexión apropiados, que pueden incluir tuberías largas, complicadas e inaccesibles o estar enterradas en lugares donde obtener puntos de conexión eléctrica seguros a la pieza de trabajo en proximidad cercana a la sección que se va a tratar, puede no ser posible. Crear una conexión eléctrica directa a la pieza de trabajo en estas circunstancias crea el riesgo de provocar una  
40 corrosión no intencional y descontrolada en otra parte piezas de la estructura, lo que podría provocar la liberación de radiactividad.

45 Otra consideración es que entre los procedimientos de descontaminación para tratamiento de superficies conocidos en la industria nuclear, no hay ninguno que logre la combinación deseada de descontaminación rápida de superficies y buena capacidad de control, manteniendo al mismo tiempo la capacidad de utilizar plantas de tratamiento de efluentes convencionales, construidas con acero inoxidable.

50 Para la industria nuclear es importante contar con un proceso rápido y efectivo, y uno que genere un efluente que pueda ser manejado posteriormente mediante una planta convencional, es decir que no corroa dicha planta, y en particular se evite el uso de cloruro, fluoruro y otros aniones orgánicos que pueden comprometer el desempeño de la reducción en la planta de tratamiento de efluentes, mediante la formación de complejos de radionucleidos.

55 En comparación con los procesos descritos previamente, el sistema permite un tratamiento rápido de la superficie, con un control efectivo del sistema y el movimiento de los electrodos en relación con la pieza de trabajo. Evita el riesgo de corrosión involuntaria derivada de corrientes de fuga a tierra que pueden surgir cuando el objeto metálico fijo que se está tratando, está en contacto eléctrico directo con el suministro de potencia para el tratamiento electrolítico y es imposible caracterizar suficientemente todas las rutas de fuga a tierra.

El procedimiento combina la alta velocidad de procesos electroquímicos de remoción, el control efectivo de un proceso electroquímico y el uso de un sistema que puede atravesarse fácilmente a través de una superficie,

sin la necesidad de hacer contacto eléctrico separado con los materiales, excepto a través del electrolito. La combinación del tipo de forma de onda eléctrica, la elección del electrolito, el diseño del electrodo, el soporte del electrodo y la disposición del recorrido y estructuras de sellado, si se utilizan, logra los objetivos.

5 El documento US5776330 divulga un aparato para descontaminar una superficie, que comprende una carcasa que define un primer y un segundo canales en los que se ubican, respectivamente, un primer y un segundo electrodos y un primer y un segundo aplicadores. Se suministra electrolito a los aplicadores entre los electrodos y la pieza de trabajo. Sin embargo, el aparato sólo permite aplicar una cantidad relativamente pequeña de electrolito a la superficie de la pieza de trabajo, lo que restringe la velocidad y la cantidad de descontaminación.

10 El documento GB1070397 divulga un aparato de tratamiento electrolítico de superficies, que comprende un par de electrodos y un material absorbente que cubre las caras de trabajo de los electrodos, que se empapa con electrolito y se aplica a una superficie de la pieza de trabajo. Sin embargo, una vez más el aparato sólo permite aplicar una cantidad relativamente pequeña de electrolito a la superficie de la pieza de trabajo, lo que restringe la velocidad y la cantidad de descontaminación.

Resumen de la invención

15 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un sistema de tratamiento electrolítico para descontaminar la superficie de una pieza de trabajo metálica contaminada radiactivamente como se define en la reivindicación 1 de las reivindicaciones.

Otros rasgos posibles son como se definen en las reivindicaciones dependientes.

20 El sistema comprende al menos dos electrodos, cada uno de ellos muy próximo a la superficie pero sin contacto eléctrico directo, y separados de la superficie por un electrolito a una distancia suficiente para permitir el movimiento de los electrodos a lo largo de la superficie, estando conectados los electrodos a una fuente de corriente alterna que, cuando el sistema está en uso, fluye entre los electrodos a través de la pieza de trabajo metálica.

25 En algunas realizaciones, hay más de dos electrodos, al menos uno de los cuales está conectado a la fuente de corriente con una polaridad y al menos uno de los cuales está conectado a la fuente de corriente con la polaridad opuesta.

30 El sistema proporciona un procedimiento para retirar la contaminación nuclear de una superficie, donde no hay contacto eléctrico directo entre el suministro de potencia de la electrólisis y la pieza de trabajo. La pieza de trabajo es estacionaria y actúa como un electrodo bipolar en un circuito eléctrico entre electrodos de ánodo y cátodo energizados, con un electrolito conductor de la electricidad que proporciona una ruta de corriente. La superficie de la pieza de trabajo más cercana al ánodo energizado se convierte en un cátodo, la corriente pasa a través de la pieza de trabajo metálica y sale por la superficie de la pieza de trabajo más cercana al cátodo energizado externo, que actúa como ánodo. Las reacciones del ánodo y del cátodo ocurren en la superficie de la pieza de trabajo de manera idéntica a los electrodos energizados directamente. Las reacciones de los  
35 electrodos se pueden utilizar para limpieza, disolución y recubrimiento de metales. Se debería tener en cuenta que la pieza de trabajo funcionará como ánodo y cátodo en diferentes momentos, a medida que la corriente sale y entra en la pieza de trabajo y, en consecuencia, debe considerarse la secuencia de polarizaciones anódicas y catódicas, al diseñar el sistema de tratamiento. Este sistema de tratamiento electrolítico se puede utilizar tanto con corrientes DC, AC con componente y AC, y en cada caso la polarización del electrodo causará  
40 que varíe el campo experimentado en la superficie.

45 En el diseño de un sistema de tratamiento electrolítico de este tipo, además de la ruta eléctrica deseada a través de la pieza de trabajo sin contacto que actúa como un electrodo bipolar, existe otra ruta de corriente directamente entre los electrodos energizados. Esta ruta directa no realiza ningún trabajo electroquímico en el producto, y representa un desperdicio de corriente. Por consiguiente, en el diseño del sistema se debería aumentar la resistencia eléctrica de esta ruta, en relación con la ruta a través de la pieza de trabajo, mediante el uso de aisladores y distancias de separación mayores y el control de la conductividad de la solución.

50 El dispositivo de electrodo incluye una pluralidad de pares de electrodos que están ubicados cerca, pero sin tocar el artículo que se está tratando, y pueden moverse a través de, o estar estacionarios en relación con, o pueden moverse paso a paso a través de la superficie del artículo que se está tratando, incluyendo el movimiento a lo largo de la superficie de un objeto. No existe conexión directa entre los electrodos y la superficie que se está tratando.

55 En el caso del tratamiento de la superficie de un objeto, se disponen múltiples electrodos a lo largo de alguna porción del objeto. Además, cada electrodo puede ser circular o puede incluir otras geometrías o puede ser una colección de arreglos de electrodos deformables y reconfigurables para que coincidan con el contorno de la superficie. Además, puede dividirse en una pluralidad de sectores o arcos aislados eléctricamente para permitir un tratamiento localizado. En el caso del tratamiento de piezas de trabajo con otras geometrías, por ejemplo

superficies interiores o exteriores de conductos o cajas de guantes, el dispositivo de tratamiento dispone de electrodos que están separados de la superficie por un espaciador.

5 En esta invención, la superficie de la pieza de trabajo más cercana al ánodo energizado se convierte en un cátodo, la corriente pasa a través de la pieza de trabajo metálica y sale por la superficie más cercana al cátodo energizado externo, en cuyo punto la pieza de trabajo actúa localmente como un ánodo. Esto permite que el material sea tratado secuencialmente como ánodo y luego como cátodo, ya sea a medida que el sistema se mueve de modo paralelo a la superficie que se está tratando o mediante la variación del voltaje aplicado para invertir la polaridad. Como tal, la superficie experimentará ser tanto un ánodo como un cátodo en diferentes momentos, a medida que la corriente sale y entra del producto. Además, la ventaja del tratamiento localizado es que la corriente fluye en una sección controlada de la superficie tratada, lo que elimina las preocupaciones sobre las rutas de corriente parásita, que podrían generar problemas de seguridad o efectos electroquímicos no deseados en el sistema y produce un mayor control tanto de la tasa de aplicación como de la ubicación, en comparación con los sistemas descritos anteriormente.

10 El sistema descrito se puede desplegar en una tubería o recipiente inundado y se puede utilizar en combinación con arreglos de sellado de líquido, de manera que el electrolito esté contenido dentro de un volumen restringido a la localidad de la cabeza del electrodo. Los sellos pueden ser de diferentes tipos, incluyendo, pero sin limitarse a, sellos de esponja, sellos de junta, sellos inflables, sellos flexibles giratorios y tapones congelados.

El sistema descrito puede ser operado con energía ultrasónica aplicada con el campo eléctrico para mejorar la velocidad de retiro de material y ayudar a los fenómenos de transporte de masa en la superficie.

20 El dispositivo está conectado a una unidad que le suministra potencia eléctrica y puede adicionalmente suministrar soluciones de electrolitos, ventilación y retiro de gases, otros fluidos de trabajo, enlace de datos, mediante un umbilical.

El conjunto de electrodos puede ser articulado con el objetivo de poder pasar por curvas en tuberías.

En la invención es posible mover los electrodos en relación con la superficie que se está tratando.

25 En el proceso descrito, la superficie del metal que se está tratando se disuelve en el electrolito cerca de los electrodos.

El sistema incluye una estructura de soporte de electrodos que evita que los electrodos entren en contacto con la superficie que se está tratando y, opcionalmente, un procedimiento para sellar y contener el fluido electrolítico que permite el contacto entre el electrolito y con los electrodos y la superficie que se está tratando.

30 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un dibujo esquemático de un sistema de acuerdo con la invención, para tratar la superficie interior de una tubería;

La figura 2 es una ilustración gráfica del impacto de la pieza de invención cuando se corroe el metal de la pieza de trabajo, y

35 La figura 3 es un dibujo esquemático de un sistema de acuerdo con la invención para tratar una superficie cepillada.

Descripción de Realizaciones de Ejemplos

Realización 1. Tratamiento de la superficie interior de una tubería

40 La figura 1 muestra una realización de la invención destinada al tratamiento de las superficies 2 interiores, de una tubería 1. La zona de trabajo de la tubería se inunda con una solución 4 de electrolito. Opcionalmente, se pueden proporcionar sellos 3 que contengan el electrolito en la proximidad inmediata de los electrodos o, en ausencia de tales sellos, se puede inundar todo el volumen de la tubería. Entre un par de electrodos 6 están presentes materiales 7 aislantes. Se proporciona un dispositivo 5 para soportar el conjunto de electrodos e impulsarlo a lo largo de la tubería. Los electrodos 6 se mantienen a una distancia definida de la superficie interior de la tubería por medio del arreglo 5 de soporte. La ruta de la corriente eléctrica es desde los electrodos 6, a través de la brecha llena de electrolito hasta la superficie de la tubería, a lo largo de la tubería y luego a través de la brecha llena de electrolito hasta el otro electrodo 6 y luego a través del circuito externo de potencia y de regreso al primer electrodo. Las distintas partes del dispositivo de tratamiento de electrodos están conectadas mediante estructuras 9 de conexión. Una conexión 8 umbilical lleva las conexiones de energía, datos y líquido a lo largo de la tubería a una unidad de potencia y control remota, fuera de la tubería.

**Ejemplo de Realización 1**

## ES 3 010 344 T3

Se trataron con EASD secciones de tubería de acero inoxidable 304 en soluciones de ácido nítrico de dos concentraciones diferentes a una corriente aplicada de 8A durante 30 minutos. El suministro de potencia de corrosión produjo una forma de onda de 50 Hz consistente en 13 mS en una polaridad y 7 mS con polaridad invertida.

5 La tubería tenía un diámetro interior de 104 mm, estaba sumergida verticalmente en un baño de ácido nítrico y no tenía contacto eléctrico directo con el suministro de potencia de corrosión. La superficie interior de la tubería fue tratada electroquímicamente con un par de electrodos sin contacto, que estaban conectados directamente a las polaridades opuestas del suministro de potencia de corrosión y estaban montados en el centro de la tubería, con un mecanismo que permitía moverlos hacia arriba y hacia abajo de la tubería de forma continua o en pasos.

10 A continuación se muestra el efecto de los cambios en la geometría de los electrodos internos energizados y la resistividad del electrolito, sobre la resistencia eléctrica relativa de la ruta de corriente directa de electrodo a electrodo y la ruta a través de la pieza de trabajo, sobre la pérdida de masa en la superficie interior de una sección de tubería de acero inoxidable 304 sujeta a tratamiento electroquímico. Se aplicó una corriente de 8A durante 30 minutos y el suministro de potencia de corrosión produjo una forma de onda de 50 Hz consistente en 13 mS en una polaridad y 7 mS con polaridad invertida.

Los electrodos energizados directamente tenían diámetros (7.1, 8.1 9.1 cm), una longitud de 2 cm y estaban separados por diferentes distancias (1.0, 2.0, 3.2, 3.9 y 6.3 cm) por discos aislantes eléctricos del mismo diámetro que los electrodos.

20 El voltaje aplicado causa que pase una corriente entre los electrodos energizados directamente a través del electrolito conductor de la electricidad, mediante reacciones de intercambio de electrones en las interfaces electrodo electrolito. Las reacciones de intercambio de electrones realizan el trabajo electroquímico, incluyendo la disolución del metal. Hay una ruta de corriente directa entre los electrodos energizados, solo a través del electrolito conductor que no realiza ningún trabajo electroquímico en la tubería y una ruta indirecta que realiza trabajo electroquímico (corrosión) en el interior de la tubería. La ruta es energizada desde el electrodo al electrolito, hasta la superficie interior de la tubería opuesta al electrodo y luego a lo largo de la pared de la tubería altamente conductora, hasta la superficie interior opuesta al otro electrodo, luego dentro del electrolito y de vuelta dentro del electrodo de polaridad opuesta.

30 Se calcularon la resistencia eléctrica de la ruta directa y de la ruta a través de la pieza de trabajo donde se corroe el metal desde la pieza de trabajo, y se graficó la pérdida de metal en función de su relación, en la figura 2. Esto incorpora tanto la distancia como los cambios de electrolitos.

35 La pérdida de metal de la pieza de trabajo disminuye a medida que aumenta la relación entre la ruta de la pieza de trabajo y la ruta de cortocircuito directamente de electrodo a electrodo. Esto es lógico dado que fluirá más corriente por la ruta de menor resistencia. De esta forma, la velocidad de retiro de metal o la eficiencia del proceso se pueden controlar ajustando la geometría y la conductividad del electrolito.

Los resultados muestran que:

La tubería que no tenía contacto eléctrico directo con el suministro de potencia perdió masa cuando fue tratada electroquímicamente, lo que demuestra que la erosión electroquímica sin contacto puede ser realizada de manera efectiva en una tubería.

40 La eficiencia relativa de retiro de metal, determinada por la pérdida de masa de la muestra del tubo, fue sustancialmente la misma si los electrodos estaban estacionarios o barrían el tubo de muestra.

45 La eficiencia relativa de retiro de metal determinada por la pérdida de masa de la muestra del tubo demuestra que la proporción de corriente utilizada en el proceso de corrosión sin contacto aumenta si la resistencia eléctrica de la ruta directa entre los electrodos energizados directamente aumenta al disminuir la conductividad del electrolito.

Cuando la relación entre la resistencia eléctrica de la ruta de corriente a través de la pieza de trabajo sin contacto y la ruta directa de electrodo a electrodo es mayor que 0.6, ya hay una mejora significativa en la eficiencia de retiro de metal; esta es una reducción aún más marcada en la pérdida de metal; pero a medida que la relación cae aún más a 0.3, hay una mejora aún mayor.

50 Realización 2. Tratamiento de una superficie plana

55 La figura 3 muestra una capa 12 superficial que se va a retirar de una pieza 11 de trabajo. La zona de trabajo está rodeada por un recinto 13 que está lleno de una solución 18 de electrolito. Opcionalmente, un arreglo 14 de sellado evita fugas del electrolito desde el interior del área sellada. Las piezas 16 aislantes separan un electrodo 15 de otro electrodo 15 de polaridad opuesta. Los electrodos 15 se mantienen a una distancia definida de la superficie 2. Las piezas 16 aislantes separan los electrodos 15 y minimizan la corriente que fluye a través

## ES 3 010 344 T3

del electrolito directamente entre los electrodos 15. Un umbilical 17 transporta potencia, datos y suministros de electrolitos al dispositivo. Se proporciona un medio externo para mover todo el conjunto sobre la superficie a tratar.

5 El ácido nítrico es el electrolito base preferido. Es compatible con las plantas de recuperación de radionucleidos estándar y no corroe los materiales de construcción. El metal disuelto en ácido nítrico puede precipitarse o cristalizarse posteriormente por evaporación del agua, lo que proporciona una ruta de disminución para el electrolito gastado y los metales / radionucleidos.

10 En cada una de las figuras 1 y 3 sólo se muestra un par de electrodos, en la práctica, el soporte 9 o cubierta 13 podrían contener varios pares de electrodos, todos aislados eléctricamente de uno con material 7 aislante o piezas 16.

General para todas las realizaciones

15 La forma de onda eléctrica que se utiliza en el proceso de descontaminación es preferiblemente una forma de onda de AC con componente de DC. También es deseable tener la posibilidad de invertir periódicamente la polaridad del componente de DC. Esto tiene el efecto de cambiar el equilibrio entre las cantidades de ion hidroxilo e hidrógeno producidos, lo que es beneficioso para prevenir la pasivación y ayuda a frotar la superficie. El componente de DC se puede variar opcionalmente de manera continua.

20 La densidad de corriente es un aspecto importante de la invención dado que afecta la concentración de iones hidroxilo. Los iones hidroxilo son importantes porque ayudan a combatir la pasivación y la generación de hidrógeno. Por lo tanto, mayores densidades de corriente son beneficiosas, pero sólo hasta cierto punto, dado que a mayor corriente hay una pérdida de eficiencia, debido al calentamiento resistivo que es proporcional al cuadrado de la corriente. En la práctica existe una densidad de corriente óptima. La densidad de corriente preferida está entre 0.1 y 1 amperio por centímetro cuadrado, y más preferiblemente entre 0.4 y 0.2 amperios por centímetro cuadrado.

25 La frecuencia del componente de AC de la forma de onda utilizada puede estar en el intervalo de 1-1000 Hz. La frecuencia preferida está en el intervalo de 5-100 Hz. A medida que aumenta la frecuencia, se utiliza menos energía eléctrica en la conversión electroquímica deseada, debido a la capacitancia de la interfaz, pero la AC ayuda a retirar la pasivación mediante frotamiento y otros mecanismos, y en la práctica se prefiere una frecuencia de entre 5-100 Hz. La frecuencia preferida depende en cierta medida de los electrolitos utilizados.

30 Los electrodos pueden tener espaciamiento y geometría variables para adaptarse a la aplicación. Se pueden incluir aisladores entre y alrededor de los electrodos o se pueden incluir alrededor de los electrodos, para evitar o reducir el cortocircuito eléctrico pero permitir que el fluido pase a través de una /o ambas rutas interiores o exteriores con compartimentos interiores.

La frecuencia de AC está entre 1 Hz y 1000 Hz inclusive, pero normalmente el intervalo está entre 2 Hz y 500 Hz inclusive, pero usualmente se obtienen los mejores resultados entre 5 Hz y 100 Hz inclusive.

35 El electrolito utilizado también puede contener una o más de una sal de cloruro, una sal de fluoruro y un ácido orgánico o un agente complejante.

La corriente de efluente resultante del tratamiento de superficie puede ser posteriormente tratada electroquímicamente para retirar el cloruro y las moléculas orgánicas.

40 Durante el tratamiento, se puede aplicar energía ultrasónica al sistema para mejorar la eficiencia y efectividad del proceso electroquímico.

45 Para ayudar a monitorear el sistema en uso, los espacios entre los electrodos contienen instrumentación como, pero sin limitarse a, sensor de radiación, rayos X de ultrasonido u otras técnicas de evaluación no destructiva, sensor de pH, sensor de conductividad, sonda Raman o infrarroja. Además, o como alternativa, se monta instrumentación delante o detrás de los electrodos y se utiliza para controlar uno o todos los siguientes: velocidad de movimiento, posición, ubicación, tiempo de procesamiento, densidad de corriente, control de voltaje, caudal de fluido u otras acciones de control.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de tratamiento electrolítico para descontaminar la superficie (2, 12) de una pieza (1, 11) de trabajo metálica contaminada radiactivamente, comprende al menos una pieza (1, 11) de trabajo contaminada radiactivamente, una solución (4, 18) de electrolito, un suministro de potencia y dos electrodos (6, 15), caracterizado porque: cada electrodo comprende una cabeza y el sistema se despliega de tal manera que al menos la cabeza de cada electrodo está ubicada en una solución (4, 18) de electrolito, cada uno en estrecha proximidad a la superficie pero sin contacto eléctrico directo y separado de la superficie por la solución de electrolito, por una distancia suficiente para permitir el movimiento de los electrodos a lo largo de la superficie, el sistema comprende aislamiento (7, 16) en la solución de electrolito entre los electrodos, minimizando dicho aislamiento cualquier ruta de corriente directa entre los electrodos que no sea a través de la pieza de trabajo.
2. Un sistema de tratamiento electrolítico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los electrodos están polarizados de modo alternante como cátodos y ánodos, utilizando un suministro de DC.
3. Un sistema de tratamiento electrolítico como se reivindica en la reivindicación 1, en donde los electrodos se polarizan de manera alternante como cátodos y ánodos cuando se aplica un voltaje de AC.
4. Un sistema de tratamiento electrolítico como se reivindica en la reivindicación 1, donde los electrodos se polarizan de modo alternante como cátodos y ánodos cuando se aplica un voltaje de AC con componente de DC.
5. Un sistema de tratamiento electrolítico como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, con sellos (3, 14) que contienen la solución de electrolito en una región de la superficie del artículo que se está tratando.
6. Un sistema de tratamiento electrolítico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, adaptado para tratar una superficie (12) plana, en donde la solución de electrolito está contenida en la parte de la superficie que se está tratando y el conjunto se mueve a través de la superficie.
7. Un sistema de tratamiento electrolítico de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en el cual la frecuencia de corriente alterna está entre 1 Hz y 1000 Hz inclusive.
8. Un sistema de tratamiento electrolítico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el cual la solución de electrolito contiene ácido nítrico.
9. Un sistema de tratamiento electrolítico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual la solución de electrolito contiene uno o más de una sal de cloruro y un complejo orgánico.
10. Un sistema de tratamiento electrolítico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el sistema está dispuesto adicionalmente para aplicar energía ultrasónica cuando el sistema está en uso, para mejorar la eficiencia y la efectividad del proceso electroquímico.
11. Un sistema de tratamiento electrolítico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, donde la instrumentación se monta delante o detrás de los electrodos cuando se mueven y se utiliza para controlar uno o todos los siguientes: velocidad de movimiento, tiempo de procesamiento, densidad de corriente, control de voltaje, caudal de fluido.
12. Un sistema de tratamiento electrolítico de acuerdo con cualquier reivindicación previa, que tiene un suministro de potencia en un circuito aislado, en donde el voltaje aplicado a los electrodos no tiene referencia al potencial de tierra.
13. Un sistema de tratamiento electrolítico de acuerdo con cualquier reivindicación previa, que tiene un dispositivo para recircular la solución de electrolito a los electrodos.
14. Un sistema de tratamiento electrolítico como en cualquier reivindicación previa, en donde la polarización de voltaje en los electrodos se invierte de forma alternada.
15. Un sistema de tratamiento electrolítico de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el cual la relación entre la resistencia de la ruta de corriente a través de la pieza de trabajo que no está en contacto y la ruta directa de electrodo a electrodo es 0.6 o menos.

Fig. 1

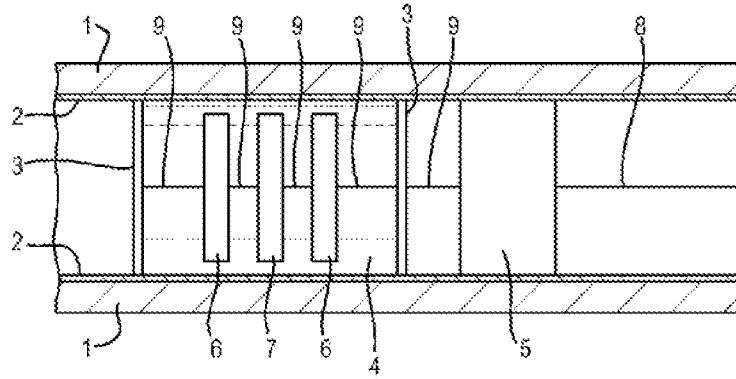


Fig. 2

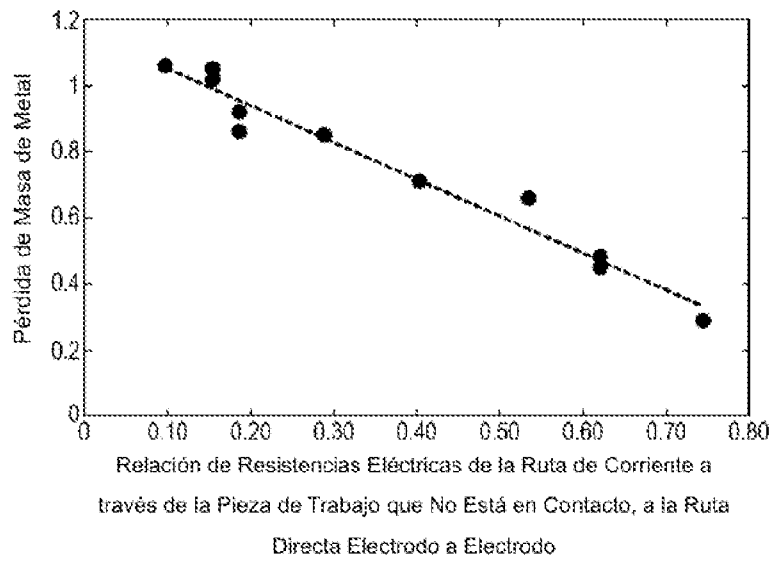


Fig. 3

