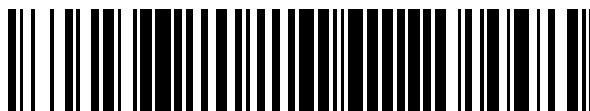


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 777**

51 Int. Cl.:

G21F 9/00 (2006.01)

C25F 1/00 (2006.01)

G21F 9/06 (2006.01)

C25F 1/06 (2006.01)

C25F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2017** **PCT/GB2017/052162**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2018** **WO18020228**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2017** **E 17757815 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020** **EP 3491651**

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

30 Prioridad:

26.07.2016 GB 201612951

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.01.2021

73 Titular/es:

C-TECH INNOVATION LIMITED (100.0%)
Capenhurst Technology Park Capenhurst
Chester, Cheshire CH1 6EH, GB

72 Inventor/es:

COLLINS, JOHN y
CRAWFORD, ROBERT

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 802 777 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

5 campo técnico

Esta invención se refiere al tratamiento de la contaminación nuclear, especialmente su eliminación de las superficies.

Estado de la técnica

10

La descontaminación de superficies metálicas es un problema común en la industria, incluso en la industria nuclear, en la que el metal entra en contacto con radionucleidos y se contamina. El metal contaminado puede incluir conductos, tuberías, cajas de guantes, recipientes de almacenamiento, piezas mecánicas tales como agitadores, etc. Una vez que el metal ha estado en contacto con medios que contienen especies radiactivas, queda en la superficie algo de radiactividad residual que no puede eliminarse con un simple enjuague o lavado, ya que los elementos radiactivos han reaccionado con la superficie o bien han penetrado un poco en ella. Puede haber cierta difusión en la superficie, ya sea directamente en la superficie del metal o a lo largo de las grietas que se propagan en el metal. El resultado es que hay radioactividad asociada con la superficie. Los elementos radiactivos incluyen uranio, plutonio y productos de descomposición de los mismos y también isótopos radiactivos de otros elementos que han sido expuestos a la radiactividad.

20

Esto es un problema porque hace que el manejo y la eliminación de dicho material sean peligrosos. Los operadores no pueden acercarse a él, o de lo contrario no pueden estar cerca por mucho tiempo, ya que la proximidad contribuye a la exposición a la radiación permitida. Por lo tanto, se requieren precauciones y métodos e instalaciones adicionales para tratar esta contaminación, con el objetivo de contener la contaminación, minimizar el peligro para la salud y recuperar el metal descontaminado para su reutilización a través de procesos de reciclaje convencionales.

25

Un desafío adicional es que la contaminación de la superficie no es estática, puede cambiar en respuesta a un tratamiento de superficie. En algunos casos, se descubre que después de la eliminación de una capa superficial contaminada, que la contaminación "disminuye", 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 superficial subyacente a la superficie recién creada. Esto subraya la necesidad de tener un control efectivo sobre cualquier proceso de descontaminación.

30

Un medio convencional para tratar este problema es la eliminación física y la disposición de todo el artículo. El inconveniente obvio de este método es que el volumen de material contaminado que se debe desechar o almacenar es mayor, y no existe la posibilidad de devolver el material a un uso general mediante reciclaje.

35

Un segundo medio es usar una fundición como se describe en el documento US 5268128 A (WESTINGHOUSE), 7 de diciembre de 1993, "Method and apparatus for cleaning contaminated particulate material", con condiciones de funcionamiento de modo que la contaminación radiactiva termine en la escoria, que puede aislarse y luego almacenarse indefinidamente, combinado con el tratamiento de los desechos metálicos radiactivos utilizando la descontaminación por fusión como se describe en el documento US 2013296629 A (KEPCO NUCLEAR FUEL CO LTD), 7 de noviembre de 2013 y recuperando la mayor parte del metal como una corriente no contaminada para reutilizar. Este proceso se opera comercialmente. La desventaja de este enfoque es que se requiere una gran instalación, que a su vez requiere amplias medidas de control.

40

Por lo tanto, es preferible tener un medio para descontaminar el material de manera que la mayor parte de la base metálica pueda reciclarse sin mayor precaución. Esto puede aplicarse *in situ*, por ejemplo a buques, de modo que las operaciones de desarme y desmantelamiento puedan llevarse a cabo con un riesgo reducido, y puede aplicarse después del desmantelamiento y con el objetivo de recuperar más material para su reutilización.

50

La primera etapa en cualquier proceso de este tipo es la eliminación de cualquier contaminante tal como grasa o pintura. Los procesos adecuados pueden incluir el uso de disolventes para eliminar grasas y el uso de técnicas abrasivas como el granallado para eliminar la pintura. La ablación con láser como se describe en el documento US 2009060780 A (WESTINGHOUSE ELECTRIC GERMANY), 5 de marzo de 2009 "Device & method for the treatment and or decontamination of surfaces o mecanizado de superficies también se puede utilizar. Estos métodos son efectivos pero son procesos lentos e intensivos manualmente que generan desechos de partículas 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 se puede introducir material orgánico que posteriormente contamina el procesamiento más adelante y la extracción de radionucleidos.

55

Después de eliminar la grasa y la pintura, se requiere un medio para eliminar la capa superficial de metal. Hay varios medios conocidos.

65

Un método es disolver químicamente la capa de metal contaminada, incluyendo cualquier óxido u otra capa

depositada. El desafío es disolver completamente esta capa contaminada mientras que al mismo tiempo se disuelve solo una cantidad finita y controlada del metal sustrato no contaminado. Los tratamientos ácidos se utilizan para acero dulce y acero inoxidable, incluido el acero inoxidable 304 y también para otros materiales. El ácido nítrico se usa comúnmente en la industria nuclear debido a la alta solubilidad de los contaminantes de interés como nitratos, y también debido a la buena resistencia a la corrosión del acero inoxidable 304 al ácido nítrico. La contaminación radiactiva se recupera del ácido nítrico por medios estándar, incluida la precipitación y la floculación, por ejemplo, como se usa en la planta mejorada de eliminación de actínidos (EARP) en Sellafield, Reino Unido.

Se conocen otros tratamientos químicos de superficies metálicas en las industrias de acabado de metales en las que el procesamiento térmico de metales da lugar a una capa superficial de óxido que debe eliminarse antes de que se puedan llevar a cabo etapas de procesamiento adicionales. Se conocen varios tratamientos químicos que incluyen el uso de ácido acético (de ahí el uso del término "decapado"), ácido sulfúrico y otros agentes adicionales tales como ácido clorhídrico para acero dulce y ácido fluorhídrico para acero inoxidable, o mezclas de ácido fluorhídrico/nítrico. Estos tratamientos no son preferidos para su uso en la descontaminación nuclear porque son incompatibles con la construcción de acero inoxidable de las plantas más adelante para tratamiento del efluente.

Una limitación con el uso de ácido nítrico como agente de disolución es que la reacción de disolución es lenta, por lo que se requieren tiempos de tratamiento muy largos. La velocidad de reacción se puede aumentar mediante la adición de agentes complejantes tales como cloruro, fluoruro y agentes complejantes orgánicos tales como ácido cítrico, ácido oxálico y ácido etilendiaminotetraacético. Estos agentes aumentan la velocidad de reacción con la contaminación de la superficie, pero a expensas de crear un líquido que es más corrosivo y que no se puede tratar con una planta convencional para tratamiento de efluente nuclear, que es corrosivo para los metales utilizados en su construcción.

Un método diferente de descontaminación de la superficie es utilizar un proceso electroquímico, por ejemplo, como se divulga en el documento US 7384529 B (US ENERGY), 10 de junio de 2008 "Method for electrochemical decontamination of radioactive metal", en el que se pasa una corriente a través del artículo contaminado utilizando un baño electrolítico conductor. La descalcificación electroquímica (o "electrodecapado") se usa comúnmente en el procesamiento de metales. Este método tiene la ventaja significativa sobre los métodos químicos en que la velocidad de eliminación de la superficie es mucho mayor que con los métodos químicos. La consecuencia práctica es que para rendimiento dado de superficie que se va a descontaminar, 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 ya que un proceso electroquímico responde inmediatamente al nivel de paso de corriente que a su vez está determinado por el potencial eléctrico aplicado. Sin embargo, los procesos electroquímicos tienen el inconveniente significativo 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 y, por lo tanto, la densidad de corriente disminuye rápidamente al aumentar la distancia desde el contraelectrodo. En la presente invención, esta limitación se conoce como un "poder de deposición" limitado en comparación con los métodos de grabado químico que actúan siempre que la solución fresca entra en contacto con el metal. "Poder de deposición" es un término utilizado en la industria de galvanoplastia. Un buen poder de deposición en un proceso de galvanoplastia se refiere a velocidades relativamente más altas de galvanoplastia en áreas en las que el campo eléctrico es débil, en comparación con un poder de deposición deficiente en el que la velocidad de deposición es relativamente más lenta en las mismas áreas del campo eléctrico débil. Al describir esta invención, el "poder de deposición" se usa en el siguiente sentido para la eliminación electroquímica de capas superficiales: un buen poder de deposición significa que la velocidad de eliminación de la superficie es relativamente alta en áreas de campo eléctrico débil en comparación con un proceso con un poder de deposición más pobre en el que la velocidad de eliminación en un área de campo eléctrico débil es relativamente más baja.

La elección de la forma de onda eléctrica para su uso en electrodecapado ha sido objeto de estudio previo y se ha encontrado ventajoso combinar un desplazamiento de corriente continua a una forma de onda de corriente alterna principalmente porque esto proporciona un proceso mucho más rápido que el uso de corriente continua sola o el uso de métodos químicos. Se ha demostrado en el documento US 2003075456 A (COLLINS ET AL), 24 de abril de 2003 que es posible desincrustar una amplia gama de metales recubiertos con películas de óxido más rápidamente usando formas de onda de corriente alterna con polarización de corriente continua, que cuando se usan formas de onda de corriente alterna sin polarización de corriente continua. También se demostró que puede ser ventajoso invertir periódicamente la polaridad de la polarización de corriente continua. Se demostró que la eliminación o limpieza de las capas de óxido en la superficie de los metales fue más rápida cuando se aplicó una polarización de corriente continua a una forma de onda de corriente alterna, en comparación con el uso de corriente alterna sola. El mecanismo de limpieza implica cierta disolución de la capa contaminada, algo de socavación donde se disuelve el metal subyacente y cierta acción de depuración resultante de la generación de burbujas de gas en la interfaz.

La corriente alterna con polarización de corriente continua permite la descomposición de la película de óxido más rápidamente, porque en el intervalo de potencial en el que ocurre la disolución, la corriente continua sola conduce a la pasivación de la superficie o la evolución del oxígeno y picado, mientras que la corriente alterna sola produce un efecto de disolución reducido. Se encuentra que la corriente alterna con polarización de corriente continua proporciona la disolución óptima mientras minimiza las picaduras localizadas.

Se puede aplicar energía ultrasónica en el proceso de electrodecapado. Se sabe que la energía ultrasónica mejora la efectividad de algunos procesos electroquímicos, mediante una combinación de efectos físicos, que incluyen mayores velocidades de difusión en las superficies y la ruptura del material sólido cerca de la superficie. Sin embargo, la energía ultrasónica es difícil de aplicar *in situ* en todas las situaciones, debido a las restricciones geométricas en la ubicación de los transductores.

A partir del documento JP 2005 140761 A se conoce otro método para descontaminar superficies contaminadas radiactivas por electrodecapado.

En resumen, existen varios métodos de descontaminación de tratamiento de superficie conocidos en la industria nuclear, pero ninguno que logre la combinación deseada de descontaminación rápida de superficie, buena capacidad de control, buen poder de deposición, todo mientras conserva la capacidad de usar plantas de tratamiento de efluentes convencionales construidas a partir de acero inoxidable 304.

Para la industria nuclear es importante tener un proceso rápido y efectivo, y uno que genere un efluente que pueda ser tratado posteriormente utilizando una planta convencional, es decir que no corra esa planta y, en particular, se evite el uso de cloruro o aniones orgánicos.

Divulgación de la invención

Un método para eliminar la contaminación nuclear de una superficie de acuerdo con la presente invención se define en la reivindicación 1. Las realizaciones preferidas se definen en las reivindicaciones dependientes.

Se ha encontrado sorprendentemente ventajoso haber agregado un cloruro o aditivos quelantes orgánicos al ácido nítrico.

El método comprende además un proceso electroquímico de destrucción oxidativa.

De acuerdo con la invención, el electrolito se recircula entre el proceso electroquímico de destrucción oxidativa y el proceso de electrodecapado.

El empleo de estas etapas en combinación logra buenas velocidades de eliminación y poder de deposición, buena capacidad de control de la eliminación de la superficie, y aún permite que el efluente sea tratado en una planta de tratamiento posterior convencional construida para manejar efluentes con base en ácido nítrico.

El proceso descrito se puede usar para la descontaminación de metales en la industria nuclear con tratamiento de efluentes en plantas de tratamiento convencionales y al mismo tiempo permitiendo una mayor flexibilidad de composición de electrolitos, incluido el uso de haluros y agentes de complejación de metales orgánicos. Estos contribuyen a la efectividad de la eliminación de la capa superficial y luego son destruidos por una reacción electroquímica oxidativa.

En la parte de destrucción oxidativa del proceso, los haluros se convierten en halógenos y las especies orgánicas se convierten en dióxido de carbono, los cuales pueden eliminarse de manera segura y disponerse ya que no están contaminados radiactivamente, o solo en un grado muy bajo. Los radionucleidos permanecen en el electrolito, listos para su eliminación en etapas adicionales del proceso, tales como precipitación y filtración.

En comparación con los procesos anteriores, este proceso permite un tratamiento rápido de la superficie, con un control efectivo del sistema y permite el uso de una planta de tratamiento de efluentes convencional. El método combina la poder de deposición y la mejora de la velocidad de los tratamientos químicos más corrosivos, la alta velocidad de los procesos de eliminación electroquímica, el control efectivo de un proceso electroquímico y el uso de la planta de tratamiento posterior convencional para la separación efectiva de las corrientes contaminadas y no contaminadas. En particular, las especies orgánicas añadidas se eliminan como dióxido de carbono gaseoso. La combinación del tipo de forma de onda eléctrica, agentes complejantes de metales orgánicos o haluros en ácido nítrico, y luego la destrucción electroquímica de ácidos orgánicos logran este objetivo.

El sistema tiene algunas o todas las siguientes características:

(a) Recirculación del electrolito entre el baño de descontaminación y una celda electrolítica diseñada para destruir los agentes complejantes de metales orgánicos y reducir los haluros a halógenos.

(b) Electrodo sensores de metal que monitorean la concentración de especies metálicas en solución en varios puntos.

(c) Un sistema de control que ajusta el nivel de energía eléctrica aplicada al sistema de descontaminación en respuesta a ciertas entradas, incluidos los sensores de concentración de metal y/o la radiactividad medida.

(d) Regeneración del electrolito en una celda diseñada para convertir material orgánico en dióxido de carbono y haluros en halógenos.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un ejemplo de la secuencia de voltaje/tiempo utilizada en esta invención;

La Figura 2 muestra esquemáticamente un ejemplo de una configuración de electrodo utilizada para demostrar la presente invención; y

5 La Figura 3 ilustra el impacto al agregar ácido clorhídrico al ácido nítrico en un proceso de descontaminación por electrodecapado.

Parte experimental

10 El ácido nítrico es el electrolito base. Esto es compatible con las plantas estándar de recuperación de radionucleidos y no corroe los materiales de construcción. Los posibles aditivos incluyen ácido clorhídrico, varios ácidos orgánicos, incluidos ácido cítrico, oxálico, fórmico, etilendiaminotetraacético, otros agentes complejantes o quelantes de metales orgánicos, incluidos los basados en nitrógeno o fósforo, así como glicoles y otros compuestos orgánicos.

15 La forma de onda eléctrica para su uso en el proceso de descontaminación es una forma de onda de corriente alterna polarizada por corriente continua. También es deseable tener la posibilidad de invertir periódicamente la polaridad de la polarización de corriente continua. Esto tiene el efecto de cambiar el equilibrio entre la disolución del metal y la producción de iones hidroxilo e hidrógeno, siendo este último beneficioso para prevenir la pasivación y la depuración de la superficie. La polarización de corriente continua puede variarse opcionalmente de manera continua.

20 Se puede generar una forma de onda de baja potencia y luego alimentarla a un amplificador de potencia, por ejemplo, un potenciómetro. Aunque la eficiencia de dicho proceso puede ser baja (por ejemplo, tan baja como 50%) es un proceso flexible ya que se puede especificar cualquier forma de onda.

25 La densidad de corriente es un aspecto importante de la invención ya que afecta la concentración de iones hidroxilo. Los iones hidroxilo son importantes ya que ayudan a combatir la pasivación y también la generación de hidrógeno. Por lo tanto, mayores densidades de corriente son beneficiosas, pero solo hasta cierto punto, ya que a una corriente más alta hay una pérdida de eficiencia debido al calentamiento resistivo que es proporcional al cuadrado de la corriente. En la práctica, hay 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 0,7 amperios por centímetro cuadrado.

30 La frecuencia del componente de corriente alterna 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 usa menos energía eléctrica en la conversión electroquímica deseada, debido a la capacitancia de la interfaz, pero la corriente alterna ayuda a eliminar la pasivación a través de depuración y otros mecanismos, y en la práctica se prefiere una frecuencia entre 5 y 100 Hz. La frecuencia preferida depende de los electrolitos utilizados y también de la composición de las superficies metálicas.

40 Los iones haluro añadidos u otro aditivo oxidante se eliminan de la solución de ácido nítrico usando un segundo tratamiento electroquímico. Este consiste en una celda electroquímica separada a través de la cual se pasa la solución de tratamiento. Este tratamiento puede llevarse a cabo continuamente o en un proceso discontinuo, con múltiples rutas de la solución a través de la celda para lograr la reducción deseada en los niveles de haluro u otro aditivo.

45 Se realizó un tratamiento de superficie electroquímico en piezas de ensayo de acero inoxidable 304, seguido de un proceso de oxidación electroquímica para eliminar iones de cloruro. La efectividad del tratamiento se determinó midiendo el espesor y la pérdida de peso de las piezas de muestra y comprobando que el nivel de iones de cloruro en la solución electrolítica después de la oxidación electroquímica estaba por debajo de las 10 ppm requeridas para el tratamiento posterior en una planta convencional de tratamiento de efluentes nucleares. El aparato consistía en un suministro eléctrico para proporcionar un potencial entre los electrodos de trabajo y los contraelectrodos en un baño de decapado electroquímico, un baño de decapado electroquímico con electrodos de trabajo y contraelectrodos de

50 acero inoxidable 304, y una etapa oxidativa electroquímica separada para eliminar aditivos (iones de cloruro en este ejemplo) de la solución de ácido nítrico.

El suministro eléctrico se compone de un circuito de activación que crea una forma de onda eléctrica, un circuito de puente H que permite la inversión de la polaridad del potencial aplicado para formar una onda cuadrada y una fuente de alimentación de corriente continua. El potencial aplicado fue de 12 V y la fuente de alimentación fue capaz de suministrar 10 A. La frecuencia utilizada fue de 10 Hz, aunque pueden utilizarse otras frecuencias. La forma de onda utilizada se muestra en la Figura 1. Un ciclo único se muestra como 72 ms de polarización directa o positiva, seguido de 2 ms de potencial cero, seguido de 24 ms de polarización negativa o inversa, seguido de 2 ms de polarización cero, totalizando 100 ms para un suministro de 10 Hz. La forma de onda que se muestra tiene una duración de polarización directa tres veces mayor que la polarización inversa y, por lo tanto, es una forma de onda de corriente alterna con polarización de corriente continua. Los períodos de potencial cero de 2 ms se proporcionan para garantizar un funcionamiento fiable de los circuitos de conmutación y no son importantes para el funcionamiento electroquímico. Los períodos de 2 ms pueden reducirse u omitirse si el circuito eléctrico puede funcionar de manera sólida sin ellos. La forma y el detalle de la forma de onda pueden variar. No necesitan ser ondas cuadradas, y las formas de onda alternativas serían adecuadas, siempre que se ajusten a la restricción de ser formas de onda de corriente alterna con polarización de corriente continua. En este caso, la polarización fue positiva, por lo que el electrodo de trabajo estaba

polarizado anódicamente, pero este no tiene por qué ser el caso. La polarización puede revertirse de forma útil periódicamente.

Un primer experimento, tabulado en la tabla 1 a continuación, muestra la velocidad de eliminación de superficie muy significativamente mayor obtenida cuando se usa un proceso electroquímico que cuando se usa un proceso químico. Se sumergieron dos muestras de material para prueba de acero inoxidable 304 de área expuesta de 3 cm por 3 cm en una solución de decapado que era 3 M en ácido nítrico y 0,3 M en ácido clorhídrico. La velocidad de pérdida de metal de la superficie del área expuesta se determinó por la pérdida de peso. Se aplicaron dos tratamientos diferentes. En el primero no se aplicó potencial eléctrico, por lo que el proceso era solo químico. Las muestras de material para prueba fueron expuestas durante 6 horas y se midió la pérdida de peso. En el segundo tratamiento se usó la misma solución química pero ahora con el potencial eléctrico aplicado, con la forma de onda como se describió anteriormente. Los resultados se dan en la tabla a continuación y muestran que el proceso electroquímico produce una velocidad de eliminación de más de dos órdenes de magnitud superior que el proceso químico. Este hallazgo muestra la velocidad ventajosa de eliminación de superficie obtenida con procesos electroquímicos en comparación con procesos químicos.

Tabla 1

Tratamiento aplicado	Velocidad de pérdida de la superficie metálica (gramos por cm ² per 24 horas)
HNO ₃ 0,3 M + HCl 0,3 M. Sin potencial eléctrico durante las 6 horas de duración del tratamiento	0,013
HNO ₃ 0,3 M + HCl 0,3 M, 12V, 10 Hz, polarización 3:1, 0.5 A/cm ² , duración del tratamiento 10 minutos	4,851

Un segundo experimento muestra los diferentes poderes de deposición obtenidos con diferentes propiedades de disolución cuando se usan en tratamientos electroquímicos de superficie. La disposición de los electrodos se muestra en la Figura 2.

Los dos electrodos rectangulares mostrados están completamente sumergidos en la solución electrolítica. El recipiente de retención se omite por claridad. Los cables, 1, conectan los electrodos a la fuente de alimentación. Se usó un baño de decapado de 800 cm³. Las piezas de prueba de acero inoxidable 304 de 1 mm de espesor para formar los electrodos 2 y 3 se cortaron a medida, cada una de 50 mm de ancho, paralelas entre sí y separadas 10 mm. El electrodo 2 de trabajo es la pieza que representa el objeto que debe descontaminarse y tiene una longitud de 100 mm. El contraelectrodo 3 también es de acero inoxidable 304 y tiene 40 mm de largo. Los materiales adecuados para el contraelectrodo incluyen titanio recubierto con uno de varios metales y óxidos que incluyen platino, óxido de platino, óxido de iridio, óxido de rutenio o electrodos compuestos de materiales compuestos de carbono que incluyen materiales a base de grafito. El suministro eléctrico a los electrodos es como se describió anteriormente con referencia a la figura 1. Los experimentos se llevaron a cabo durante un tiempo fijo de diez minutos. Después de ese tiempo, la reducción en el espesor del electrodo 2 de trabajo se midió a intervalos a lo largo de su longitud. El extremo del electrodo de trabajo que está adyacente a un extremo del contraelectrodo está marcado como 5 en la figura 2, el extremo del electrodo de trabajo más alejado del contraelectrodo está marcado como 4 en la figura 2. El espesor del electrodo de trabajo se midió en diez puntos separados un centímetro.

Los resultados se muestran en forma gráfica a partir de la figura 3. El eje horizontal muestra la distancia desde el extremo 4 del electrodo 2 de trabajo (de la figura 2). Por lo tanto, el extremo 4 está en el origen del gráfico marcado como 0 cm. La parte del electrodo de trabajo marcado como 5 en la figura 2 está a 10 cm del extremo marcado como 4 y se muestra como la marca de 10 cm en el eje horizontal del gráfico en la figura 3. De este modo, los puntos del lado derecho del gráfico corresponden al extremo del electrodo de trabajo cerca de 4 en la figura 2, los puntos del lado izquierdo corresponden al extremo del electrodo de trabajo cerca de 5 en la figura 2.

Las dos líneas horizontales gruesas en la parte superior del gráfico muestran esquemáticamente las posiciones relativas de los electrodos de trabajo y contraelectrodos. Los puntos cuadrados muestran el efecto de un proceso electroquímico cuando se utilizó una solución de ácido nítrico. La reducción porcentual en el espesor del electrodo de trabajo es aproximadamente constante del 6% para esa parte del electrodo de trabajo que es paralela al contraelectrodo, y luego cae a un valor bajo más alejado del contraelectrodo, como se espera. Los puntos en forma de diamante muestran el efecto de agregar HCl 0,3 M a la solución. Hay un aumento general en la pérdida de espesor, equivalente a un aumento en la velocidad de pérdida. El poder 7 de deposición, que se muestra como la distancia entre las líneas punteadas, aumenta efectivamente y esto se marca en el gráfico, mostrando que la reducción en el espesor (y la velocidad de pérdida de material) en el punto 8 de 4 cm en el caso con HCl agregado, es aproximadamente igual a la reducción de espesor en el punto 6 de 6 cm en el caso sin HCl. Se puede ver que el resultado de agregar el HCl extiende el alcance efectivo de los electrodos en 2 cm.

En un tercer experimento, el HCl agregado se eliminó en una celda electroquímica separada. Esta celda tenía las siguientes características. Las áreas de electrodos activos eran de 25 cm por 25 cm. La celda se dividió usando una membrana de intercambio iónico selectivo de cationes Nafion (se pueden usar otras membranas y separadores de membrana). El propósito de la membrana de intercambio iónico es minimizar la deposición de metal en el cátodo y

prevenir pares redox parásitos de Fe (II) / Fe (III) que surgen de la presencia de iones de hierro del acero inoxidable disuelto que de otra manera reduciría la eficiencia de la corriente. El material del cátodo era acero inoxidable, que se prefiere cuando se tratan soluciones de ácido nítrico y el ánodo estaba recubierto de titanio con una mezcla de óxidos de iridio y tantalio. La celda tenía un espacio estrecho entre electrodos de 5 mm e incluía promotores de turbulencia en forma de malla en el espacio del electrodo para proporcionar un buen transporte de masa y la capacidad de operar a una alta densidad de corriente. Son posibles otros espacios entre electrodos dependiendo de los detalles de la construcción de la celda. La celda se puso en funcionamiento con una densidad de corriente de 0,4 A/cm². El resultado del tratamiento del electrolito con esta célula fue una evolución de cloro gaseoso y una reducción en la concentración de iones de cloruro de 0,3 M a menos de 10 ppm (o aproximadamente 3×10^{-4} M). Este nivel inferior es aceptable para el procesamiento posterior en una planta convencional de tratamiento de efluentes nucleares de acero inoxidable 304.

Lo anterior muestra que la eliminación rápida de la superficie electroquímica con un buen poder de deposición puede lograrse mediante el uso de ácido clorhídrico como aditivo para el ácido nítrico en un proceso de electrodecapado, y que los iones de cloruro pueden eliminarse posteriormente usando una etapa oxidativa electroquímica. Por lo tanto, se ha demostrado, sorprendentemente, que una mezcla de ácido nítrico / clorhídrico puede cumplir con todos los objetivos requeridos para un proceso de descontaminación de la superficie nuclear.

Otras realizaciones de la invención implican el uso de diferentes materiales de electrodo y aditivos para ácido nítrico. Los posibles aditivos para el ácido nítrico incluyen ácido clorhídrico, ácido fórmico, ácido etilendiaminotetraacético y peróxido de hidrógeno, entre otros. Cualquier agente oxidante adecuado que pueda destruirse electroquímicamente es adecuado. Se pueden usar otros materiales anódicos en la etapa de destrucción oxidativa dependiendo del reactivo agregado que necesita ser eliminado. Los recubrimientos metálicos de iridio, platino y rutenio y de óxido metálico sobre titanio son adecuados para la eliminación de iones cloruro (desprendimiento de cloro gaseoso) y para la oxidación hasta dióxido de carbono de ácidos orgánicos tales como el ácido fórmico, mediante la creación de iones oxiclورو intermedios. Los electrodos de diamante dopados con boro también son efectivos para liberar cloro y generar iones radicales para la oxidación de especies orgánicas. El sistema completo puede usar opcionalmente una mezcla de tipos de ánodos. Un nivel adecuado de demanda química de oxígeno (DQO) para que las soluciones puedan procesarse en plantas de tratamiento de acero inoxidable 304 es de 10 ppm de DQO.

REIVINDICACIONES

1. Un método para eliminar la contaminación nuclear de una superficie, comprendiendo el método la aplicación de una forma de onda de corriente alterna cuadrada polarizada con corriente continua a la superficie en un proceso de electrodecapado usando ácido nítrico como electrolito en el que el ácido nítrico ha agregado cloruro o aditivos orgánicos quelantes;
5 el método comprende además un proceso electroquímico de destrucción oxidativa, en el que los haluros se convierten en halógenos y las especies orgánicas se convierten en dióxido de carbono en una celda electroquímica; y en el que el electrolito se recircula entre el proceso electroquímico de destrucción oxidativa y el proceso de electrodecapado.
10
2. Un método para eliminar la contaminación nuclear de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se usa una densidad de corriente de entre 0,1 y 1 amperio inclusive por centímetro cuadrado.
- 15 3. Un método para eliminar la contaminación nuclear de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque se usa una densidad de corriente de entre 0,4 y 0,7 amperios inclusive por centímetro cuadrado.
4. Un método para eliminar la contaminación nuclear de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la polarización de la corriente continua se invierte periódicamente a una frecuencia menor que la frecuencia de la forma de onda de la corriente alterna.
20
5. Un método para eliminar la contaminación nuclear de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la frecuencia de corriente alterna está entre 1 Hz y 1000 Hz inclusive.
- 25 6. Un método para eliminar la contaminación nuclear de acuerdo con cualquier reivindicación anterior caracterizado porque la frecuencia de corriente alterna está entre 2 Hz y 500 Hz inclusive.
7. Un método para eliminar la contaminación nuclear de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, caracterizado porque la frecuencia de corriente alterna está entre 5 Hz y 100 Hz inclusive.
30
8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cloruro añadido o el aditivo quelante orgánico se selecciona del grupo que contiene ácido clorhídrico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido etilendiaminotetraacético.
- 35 9. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, caracterizado por emplear un contraelectrodo que está recubierto con al menos uno de los recubrimientos de iridio, platino, rutenio y óxido de metal sobre titanio.
10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por incluir la etapa adicional de tratar la corriente de efluente electroquímicamente para eliminar el cloruro y los aditivos orgánicos.
40
11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se aplica energía ultrasónica para mejorar la eficiencia y la efectividad del proceso electroquímico de electrodecapado.

Fig. 1

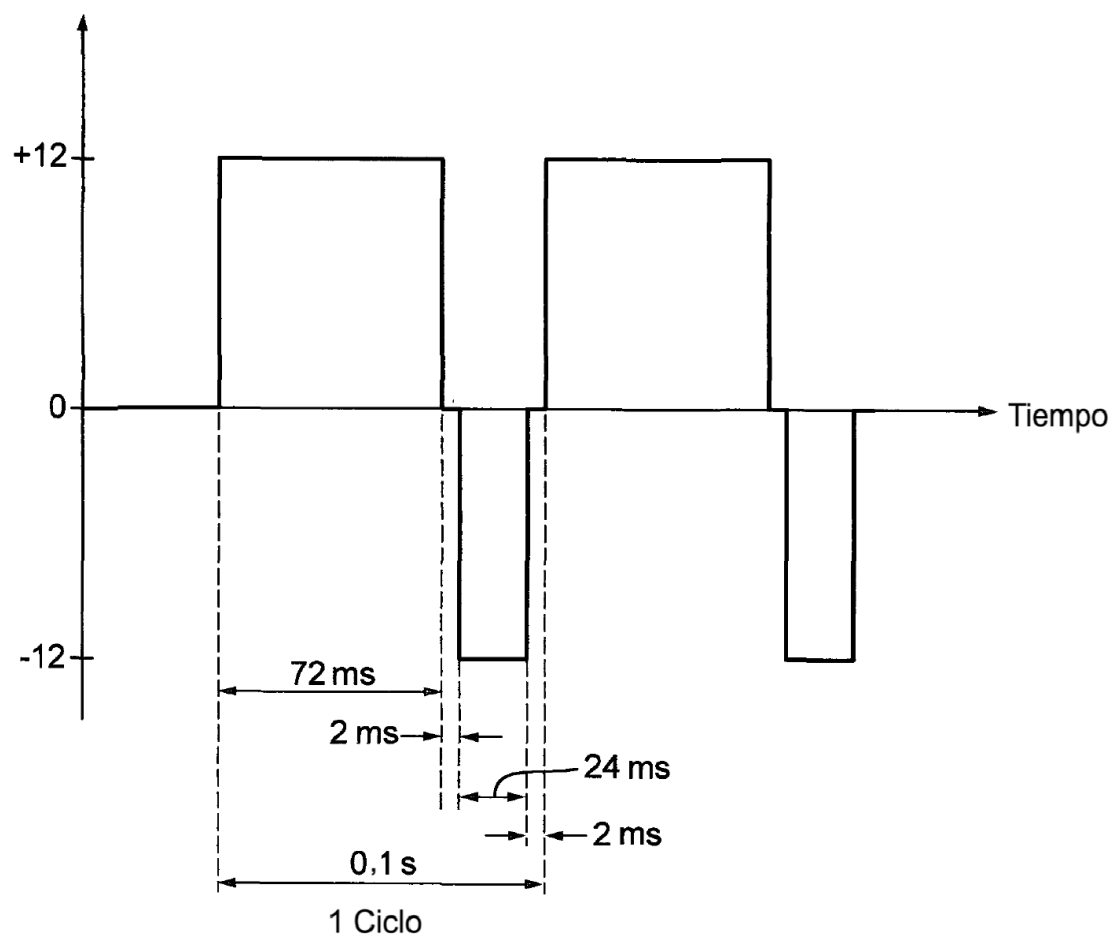


Fig. 2

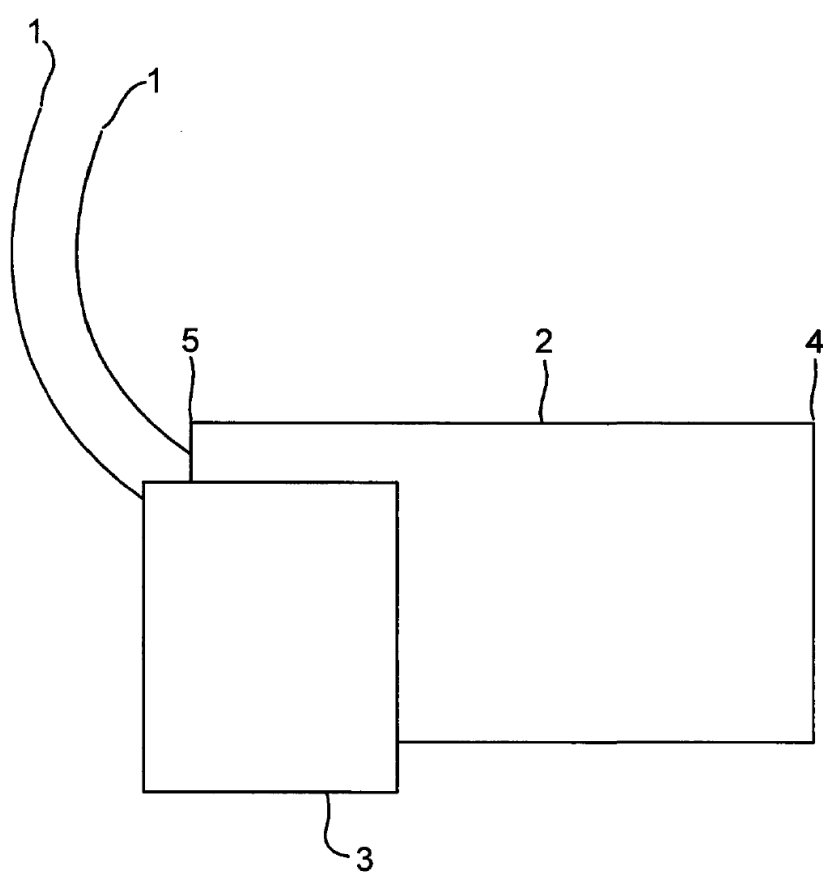


Fig. 3

