



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00297**

(22) Data de depozit: **03/11/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2021** BOPI nr. **2/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2018 BOPI nr. **10/2018**

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. EP **2015/075591** **03/11/2015**

(87) Publicare internațională:
Nr. WO **2017/076431** **11/05/2017**

(73) Titular:
• **FRAMATOME GMBH,**
PAUL- GOSSEN-STRASSE 100,
ERLANGEN, DE

(72) Inventatori:

- **STROHMER FRANZ,**
GREIFFENBERGSTRASSE 81, BAMBERG,
DE;
- **SEMPERE BELDA LUIS,**
WICHERNSTRASSE 14, ERLANGEN, DE;
- **TOPF CHRISTIAN, FRANKENSTRASSE**
13, FORCHHEIM, DE

(74) Mandatar:

PETOSEVIC S.R.L., STR.DIONISIE LUPU
NR.54, ET.2, SECTOR 1, BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:

CA 1062590; US 3737373;
WO 2010094692 A1

(54) **PROCEDEU DE DECONTAMINARE A SUPRAFEȚELOR
METALICE ÎNTR-UN REACTOR NUCLEAR MODERAT
ȘI RĂCIT CU APĂ GREA**



RO 132891 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de decontaminare a unui reactor nuclear
2 moderat și răcit cu apă grea și în special la un procedeu de decontaminare a suprafețelor
3 metalice din circuitul primar și/sau din circuitul de moderare primar al unui reactor nuclear
4 cu apă grea, în care suprafața metalică este acoperită cu un strat de oxid radioactiv.

5 Conducta unui reactor nuclear este, de obicei, realizată din oțel inoxidabil, oțel carbon
6 și/sau aliaje pe bază de Co. Tuburile generatorului de abur și suprafețele principale din
7 interiorul circuitului primar pot să includă aliaje pe bază de Ni. În condițiile de funcționare ale
8 unui reactor nuclear ionii metalici sunt supuși îndepărtării din aliajele din conductă și sunt
9 dizolvați și apoi sunt transportați în agentul de răcire. În timpul funcționării reactorului, în
10 momentul în care mai mulți dintre ionii metalici trec prin miezul reactorului, aceștia se
11 activează și astfel vor fi obținuți radioizotopii corespunzători. În timpul funcționării reactorului,
12 acești ioni metalici și radioizotopii se depun formând un strat de oxid radioactiv pe
13 suprafețele metalice din interiorul sistemului de răcire al reactorului. Îndepărtarea acestor
14 straturi de oxid metalic radioactiv este necesară pentru a reduce nivelul expunerii la radiații
15 a personalului înainte de efectuarea procedurilor de verificare, de întreținere, de reparare și
16 de dezasamblare a sistemului de răcire a reactorului.

17 Sunt descrise multe proceduri pentru a elimina straturile de oxid care conțin
18 radioizotopi de pe suprafețele metalice ale sistemului de răcire dintr-un reactor nuclear răcit
19 cu apă ușoară. Un procedeu cu succes comercial cuprinde etapele de tratare a stratului de
20 oxid cu un agent oxidant, cum ar fi permanganatul, pentru a transforma Cr(III) în Cr(VI) și
21 ulterior dizolvarea stratului de oxid, în condiții acide, folosind o soluție de decontaminare pe
22 bază de acid organic cum ar fi, de exemplu, pe bază de acid oxalic. Acidul organic servește,
23 suplimentar, la reducerea unui posibil exces de agent oxidant din etapa de oxidare ante-
24 rioară, precum și la reducerea Cr(VI) care a fost dizolvat la Cr(III) în soluția de deconta-
25 minare. Se poate adăuga un agent de reducere suplimentar pentru a îndepărta agentul
26 oxidant și pentru a transforma Cr(VI) în Cr(III). Soluția de decontaminare care conține ioni
27 metalici și radioizotopii proveniți din stratul de oxid, cum ar fi Fe(II), Fe(III), Ni(II), Co(II), Co(III)
28 și Cr, este apoi trecută printr-o rășină schimbătoare de ioni pentru a se îndepărta
29 radioizotopii și mai mulți sau toți ionii metalici din soluția de decontaminare. Acidul organic
30 din soluția de decontaminare este descompus prin intermediul unei reacții de oxidare
31 fotocatalitică pentru a forma dioxidul de carbon și apă.

32 Cu toate acestea, acest procedeu de decontaminare nu este direct aplicabil unui
33 reactor moderat și răcit cu apă grea.

34 Funcționarea unui reactor nuclear moderat și răcit cu apă grea necesită menținerea
35 concentrației de apă grea la valoare >99,8%. Operația de înlocuire a apei grele cu apă
36 ușoară înainte de decontaminare este o operație prea costisitoare și ar necesita, de
37 asemenea, capacități de stocare mari pentru apa grea contaminată la nivel scăzut, precum
38 și metode sofisticate de testare pentru a controla concentrația de apă grea pentru relansarea
39 unei operații de generare a energiei în reactorul nuclear.

40 Brevetul de invenție **US 3737373** descrie faptul că un reactor moderat și răcit cu apă
41 grea poate să fie decontaminat prin folosirea unei soluții de acid oxalic deuterat în apă grea.
42 Acidul oxalic deuterat a fost obținut prin dizolvarea anhidridei acidului oxalic în apă grea.
43 Substanțele radioactive eluate în soluția de acid oxalic deuterat au fost îndepărtate prin des-
44 compunerea acidului oxalic deuterat, prin iradiere cu raze gamma. Substanțele radioactive
45 sunt precipitate și îndepărtate prin filtrare. Ionii din apa grea filtrată sunt îndepărtați prin
tehnici care folosesc rășini schimbătoare de ioni.

RO 132891 B1

Brevetul de invenție **CA 1062590** se referă la un procedeu de decontaminare a unui reactor nuclear moderat și răcit cu apă grea sau a unui reactor răcit cu apă ușoară. O cantitate relativ mică de compoziție de reactiv acid este injectată în agentul de răcire circulant al reactorului, care este închis dar din care nu s-a îndepărtat combustibilul, astfel încât să se obțină o soluție diluată de reactiv care dizolvă contaminanții radioactivi din sistem. Agentul de răcire este apoi trecut prin rășina schimbătoare de ioni cationică pentru a îndepărta contaminantul și pentru lăsa reactivul regenerat, care este recirculat în sistemul de răcire. Atunci când rășina cationică nu mai are capacitatea de a îndepărta contaminanții, aceasta este îndepărtată și aruncată. În final, reactivul este eliminat din sistem de către rășina schimbătoare de ioni anionică. Reactivii adecvați includ amestecuri de anumiți acizi organici cum ar fi acidul oxalic, acidul acetic și acidul citric cu sau fără agenți de chelatare cum ar fi EDTA sau hidrazină. În cazul reactoarelor moderate și răcite cu apă grea, o rășina cationică preferată este sub formă de D^+ , iar rășina anionică preferată este sub formă de OD^- , astfel încât este restabilită compoziția de răcire originală.

Cererea de brevet de invenție **CA 1136398 A** este o îmbunătățire față de procedeu dezvoltat în cererea de brevet de invenție **CA 1062590 A**. O suprafață metalică contaminată cu materiale radioactive este decontaminată prin circularea unei soluții apoase de reactivi de decontaminare care cuprinde acid oxalic, acid formic, acid citric și EDTA. Eficacitatea reactivilor de decontaminare pe bază de acizi organici este prelungită sub radiația ionizantă prin includerea acidului formic în acești reactivi. Atunci când în procedeu de decontaminare se utilizează agent de răcire sau agent moderator pe bază de apă grea, rășinile schimbătoare de ioni se transformă în forme D^+ și OD^- pentru a evita scăderea conținutului de deuteriu.

Aceste procedee de decontaminare din stadiul tehnicii sunt condiționate de faptul că este necesar un număr mare de cicluri de tratament pentru a îndepărta complet stratul de oxid metalic și pentru a obține o reducere satisfăcătoare a activității pe suprafețele metalice, astfel conducând la o cantitate mare de deșeuri radioactive produse utilizând aceste procedee.

Prin urmare, un obiectiv al prezentei invenții este acela de a furniza un procedeu de decontaminare eficient pentru un reactor moderat și răcit cu apă grea, care împiedică antrenarea de apă ușoară în fluxul primar al agentului de răcire cu apă grea în timpul tratamentului de decontaminare, și care reduce numărul ciclurilor de tratament și minimizează cantitatea de deșeuri radioactive care rezultă în urma tratamentului de decontaminare.

În conformitate cu prezenta invenție, obiectivul este realizat printr-un procedeu de decontaminare a unei suprafețe metalice într-un reactor nuclear moderat și răcit cu apă grea în care suprafața metalică este acoperită cu un strat format din unul sau din mai mulți oxizi metalici și radioizotopii, și în care suprafața metalică este adusă în contact cu un agent moderator sau cu un agent de răcire pe bază de apă grea, procedeu care cuprinde unul sau mai multe cicluri de tratament, fiecare ciclu cuprinzând:

a. o etapă de oxidare în care suprafața metalică este adusă în contact cu o soluție de agent oxidant în apă grea;

b. o etapă de decontaminare, în care suprafața metalică supusă etapei de oxidare este adusă în contact cu un reactiv de decontaminare în apă grea pentru a dizolva cel puțin o parte din unul sau mai mulți oxizi metalici și pentru a forma o soluție de decontaminare care conține reactivul de decontaminare, unul sau mai mulți ioni metalici dizolvați din oxizii metalici și radioizotopii, și în care soluția de decontaminare este trecută peste o rășină schimbătoare de ioni pentru a imobiliza ionii metalici și radioizotopii acestora; și

RO 132891 B1

1 c. o etapă de descompunere în care este descompus reactivul de decontaminare din
2 soluția de decontaminare; în care agentul oxidant, reactivul de decontaminare și rășina
3 schimbătoare de ioni sunt furnizate sub formă deuterată și/sau sunt lipsite de conținut de
hidrogen activ.

5 Procedul de decontaminare conform prezentei invenții evită diluarea agentului
6 moderator și de răcire pe bază de apă grea cu apă ușoară în timpul ciclurilor de tratament
7 de decontaminare, deoarece toate substanțele chimice de decontaminare sunt furnizate în
forma lor deuterată și nu se formează apă ușoară ca produs secundar.

9 Prin urmare, agentul moderator și de răcire primar, în sine, poate să fie utilizat ca
10 solvent pentru substanțele chimice de decontaminare. Nu este necesară curățarea ulterioară
11 a agentului moderator și de răcire pe bază de apă grea după decontaminare pentru a elimina
impuritățile - apa ușoară. Procedul economisește, de asemenea, costurile implicate în
13 operația de înlocuire a apei grele din sistemul de răcire și de moderare a reactorului cu apă
ușoară, doar pentru a efectua decontaminarea circuitului moderator și de răcire primar al
15 reactorului cu apă grea.

17 Apa grea este disponibilă pe scară largă în instalațiile unui reactor moderat și răcit
cu apă grea și poate să fie utilizată pentru a prepara cantități mari de rășini schimbătoare de
18 ioni deuterate. Rășinile schimbătoare de ioni deuterate pot să fie apoi utilizate pentru a
19 produce o soluție stoc de agent oxidant deuterat în apă grea pentru a fi utilizată în etapa de
oxidare, precum și o soluție stoc a reactivului de decontaminare deuterat în apă grea pentru
21 a dizolva stratul de oxid de metal în etapa de decontaminare.

23 Soluția de decontaminare care conține ioni metalici și radioizotopi din stratul de oxid
de metal dizolvat, este trecută peste rășina schimbătoare de ioni deuterată, pentru a
24 immobiliza componentele radioactive și ionii metalici dizolvați în soluția de decontaminare.
Astfel, soluția de decontaminare este epuizată de radioizotopi și de ioni metalici, în timp ce
25 reactivul de decontaminare este regenerat. În etapa de descompunere care urmează este
descompus reactivul de decontaminare.

27 Producții secundare ai tratamentului de decontaminare sunt doar dioxidul de carbon
28 și apa grea, astfel încât agentul de răcire în apa grea să nu fie diluat cu apă ușoară în timpul
tratamentului de decontaminare. Oxidarea suprafețelor metalice înainte de etapa de decon-
29 taminare este eficientă în ceea ce privește reducerea numărului de cicluri de tratament.
Utilizarea agenților oxidanți deuterati și a reactivilor de decontaminare are ca rezultat și
31 reducerea deșeurilor radioactive.

33 În conformitate cu un exemplu de realizare preferat, etapa de oxidare este efectuată
34 la temperatură cuprinsă în intervalul de la 20°C până la 120°C și opțional sub presiune mai
mare decât presiunea atmosferică, pentru a evita ca agentul moderator și de răcire în apa
35 grea să atingă punctul de fierbere, în zonele de joasă presiune ale circuitului primar. De
preferință, temperatura este cuprinsă în intervalul de la 80°C până la 95°C. Tratamentul de
36 oxidare la temperaturi ridicate este eficient pentru a facilita formarea porilor în stratul de oxid
de metal.

37 În conformitate cu un alt exemplu de realizare, etapa de oxidare poate să fie
efectuată la temperatură cuprinsă în intervalul de la 95 până la 120°C, sub presiune ridicată.

39 În timpul etapei de oxidare, cromul (III) din stratul de oxid de metal este transformat
în cromat solubil (Cr (VI)) și este dizolvat în soluția de agent oxidant. În plus, o anumită
40 cantitate de nichel (II) este solubilizată prin mecanisme care nu implică neapărat o schimbare
a stării de oxidare a nichelului.

41 Dizolvarea Cr(VI) și Ni(II) poate să fie evidențiată prin analiza soluției de agent oxi-
42 dant în timpul etapei de oxidare. Etapa de oxidare se termină în momentul în care nu se mai
poate determina o creștere a cantității de crom(VI) din soluția de agent oxidant.

RO 132891 B1

| | |
|--|----------------------|
| De preferință, agentul oxidant este acid permanganic deuterat, $DMnO_4$, care este preferat față de sărurile de permanganat de metal alcalin, deoarece se produc mai puține deșeuri. | 1 3 |
| Mai preferabil, acidul permanganic deuterat este controlat astfel încât acesta să fie în concentrație cuprinsă între 10 și 800 mg/l în timpul etapei de oxidare, de preferință cuprinsă între 100 și 200 mg/l. | 5 |
| Și mai preferabil, acidul permanganic deuterat este preparat prin reacția de schimb ionic între o sare de permanganat de metal alcalin și o rășină schimbătoare de ioni cationică sub formă deuterată. | 7 9 |
| Acidul permanganic deuterat $DMnO_4$ poate fi furnizat sub formă de soluție stoc în apă grea, D_2O , având o concentrație care variază de la 1 până la 45 g/l, de preferință o concentrație care variază de la 30 la 40 g/l. | 11 |
| În conformitate cu un alt exemplu de realizare preferat, reactivul de decontaminare este selectat din grupul care constă din acid oxalic deuterat, acizi dicarboxilici alchil liniari complet deuterati având atomi de deuteriu activi în acizi, săruri de metale alcaline ale acidului oxalic, săruri de metale alcaline ale acizilor alchil dicarboxilici liniari deuterati, și amestecuri ale acestora. | 13 15 17 |
| De preferință, reactivul de decontaminare este un acid dicarboxilic deuterat ales dintre cel puțin: un acid oxalic deuterat și un acid alchilic dicarboxilic liniar având atomi activi de deuteriu și cel mai preferabil acid oxalic deuterat. | 19 |
| Mai preferabil, reactivul de decontaminare este furnizat ca soluție stoc în apă grea având o concentrație care variază de la de la 25 până la 150 g/l, de preferință de la 25 g/l până la 120 g/l și mai preferabil de la 25 g/l până la 100 g/l. | 21 23 |
| Și mai preferabil, reactivul de decontaminare este preparat prin schimbul de ioni între o sare de metal alcalin a reactivului de decontaminare, de preferință o sare de metal alcalin a acidului dicarboxilic și o rășină schimbătoare de ioni cationică în formă deuterată. | 25 |
| Etapă de descompunere cuprinde, de preferință, etapa de descompunere a reactivului de decontaminare pentru a forma dioxidul de carbon și apa grea. Mai preferabil, reactivul de decontaminare este descompus prin reacția dintre reactivul de decontaminare și ozon și expunerea la radiațiile UV. | 27 29 |
| De preferință, temperatura, în timpul etapei de descompunere este cuprinsă în intervalul de la 20°C până la 95°C. | 31 |
| Substanțele chimice utilizate pentru tratamentul de decontaminare pot fi injectate în agentul moderator și de răcire primar în apă grea, într-o stație de dozare situată în partea de joasă presiune a circuitului de răcire și a circuitul moderator al reactorului cu apă grea. | 33 35 |
| De preferință, tratamentul de decontaminare poate fi aplicat utilizând un echipament de decontaminare exterior pentru a monitoriza tratamentul de decontaminare și pentru a atinge obiectivele etapei de decontaminare. Temperaturile procedurii sunt, de preferință, menținute sub punctul de fierbere al apei grele, pentru a elimina necesitatea utilizării unor componente rezistente la presiune, care sunt costisitoare și complexe, pentru echipamentul de decontaminare exterior. | 37 39 41 |
| În consecință, un alt aspect al prezentei invenții se referă la un reactor moderat și răcit cu apă grea adaptat pentru a efectua procedeul de decontaminare prezentat mai sus, în care reactorul cuprinde un circuit de răcire primar având o secțiune de joasă presiune și o secțiune de înaltă presiune, un circuit moderator și un dispozitiv de decontaminare exterior conectat la circuitul de joasă presiune al circuitului de răcire primar și/sau al circuitul moderator primar, în care agentul de oxidare și/sau reactivul de decontaminare sunt injectate în circuitul primar de răcire și/sau în circuitul primar moderator prin intermediul dispozitivului de decontaminare exterior. | 43 45 47 49 |

RO 132891 B1

1 De preferință, secțiunea de joasă presiune a circuitului primar cuprinde o pompă de
întărită presiune, un sistem de control volumetric în amonte față de pompa de înaltă presiune
3 și o stație de reducere a presiunii în amonte față de sistemul de control volumetric, în care
dispozitivul de decontaminare este conectat la agentul de răcire primar la o poziție în amonte
5 față de pompa de înaltă presiune, de preferință în amonte față de sistemul de control volu-
metric și în aval față de stația de reducere a presiunii.

7 Construcția și procedeul de funcționare în conformitate cu prezenta invenție, împre-
ună cu alte obiective și avantaje ale acesteia vor fi mai evidente din descrierea care urmează
9 a exemplurilor de realizare specifice, atunci când sunt coroborate împreună cu desenele
însoțitoare.

11 *Scurtă descriere a desenelor*

13 Fig. 1, reprezintă diagrama schematică a unui reactor nuclear moderat și răcit cu apă
grea.

15 Fig. 2, reprezintă diagrama schematică care ilustrează dispozitivul de decontaminare
care este conectat la circuitul de răcire primar al reactorului cu apă grea.

17 *Descrierea detaliată a exemplurilor de realizare preferate*

19 În conformitate cu procedeul conform prezentei invenții, un strat de oxid de metal
care conține radioizotopi este îndepărtat în mod efectiv de pe suprafețele metalice din
sistemul de răcire și moderator al unui reactor nuclear cu apă grea. Este evident faptul că
21 sistemul de răcire și moderator cuprinde toate sistemele și componentele care vin în contact
cu agentul moderator și de răcire - apă grea, în timpul funcționării reactorului, care includ,
fără a se limita la, circuitele moderatoare și de răcire primare, inclusiv vasul reactor, conduc-
23 tele și generatoarele de aburi și sistemele auxiliare, cum ar fi sistemul de control volumetric,
stația de reducere a presiunii și sistemul de curățare a apei din reactor.

25 Referitor la exemplul de realizare prezentat în fig. 1, un reactor cu apă grea **10**
cuprinde un circuit de răcire primar **12**, destinat pentru circularea agentului primar de răcire -
27 apă grea sub presiune înaltă prin fasciculele de combustibil **14** și generatorul de abur **16**.
Agentul de răcire primar este circulat cu ajutorul unei pompe destinată pentru agentul de
29 răcire din reactor **18** și presurizat de către rezervorul de presiune **20**.

31 Fasciculele de combustibil **14** sunt situate într-un vas reactor de joasă presiune sau
într-un fierbător tubular **22**, care conține agentul moderator - apă grea care înconjoară fas-
ciculele de combustibil **14**. Circuitul agentului moderator **23** include o pompă pentru agentul
33 moderator **24** și schimbătorul de căldură **26** pentru răcirea agentului moderator - apă grea.
Sunt furnizate bare de reglare **28** pentru controlul fluxului de neutroni în fasciculele de
35 combustibil **14**.

37 Așa cum este prezentat în fig. 2, circuitul primar de răcire **12** cuprinde suplimentar
o secțiune de joasă presiune care include stația de reducere a presiunii **30**, un sistem de
curățare a apei din reactor **32** inclusiv schimbătorul de ioni anionici **34** și schimbătorul de ioni
39 cationici **36**, și o pompă de înaltă presiune **40** în aval față de sistemul de control volumetric
38, care vin, de asemenea, în contact cu agentul de răcire primar - apă grea, în timpul
41 funcționării reactorului pentru a genera energie.

43 Un circuit de decontaminare **42** care cuprinde dispozitivul de decontaminare exterior
44 **44**, este cuplat la circuitul de răcire primar **12** prin conectarea circuitului de decontaminare
44 la secțiunea de joasă presiune a circuitului de răcire primar **12** în aval față de stația de
45 reducere a presiunii **32** și la partea de admisie a pompei de înaltă presiune **40**, de preferință,
în amonte față de sistemul de control volumetric **38**. În conformitate cu exemple de realizare
47 alternative, circuitul de decontaminare **42** poate să fie conectat la alte componente, din secți-
unea de joasă presiune a circuitului de răcire primar **12**, în poziții diferite, în funcție de
49 design-ul reactorului specific.

RO 132891 B1

Pentru decontaminarea circuitului moderator **23**, care este acționat sub presiune scăzută, dispozitivul de decontaminare exterior **44** poate fi operat în paralel cu sistemul de curățare a agentului moderator (nereprezentat în figuri) și poate fi conectat la orice parte a circuitului moderator **23**. 1 3

Dispozitivul de decontaminare **44** are, de preferință, un design modular și poate să cuprindă un reactor UV și cel puțin o pompă de circulare, încălzitoare, coloane de schimb ionic, filtre, module de eșantionare, sisteme de monitorizare, sisteme de automatizări și telecomenzi și echipamentul de injectare chimică (nereprezentat în figuri). 5 7

Reactorul UV **34** este utilizat pentru descompunerea fotocatalitică a reactivului de decontaminare. Dispozitivele de prelevare vor fi utilizate în timpul ciclurilor de tratament pentru controlul procesului, și filtrarea mecanică poate să fie efectuată în timpul etapei de decontaminare. 9 11

Este evident pentru specialiștii în domeniu faptul că proiectarea reactorului prezentată schematic în fig. 1 și fig. 2 poate să varieze și nu este limitată la prezenta invenție. 13

Procedeul de decontaminare în conformitate cu prezenta invenție este îndeosebi util pentru decontaminarea sistemului de răcire și a sistemului moderator într-un reactor cu apă la fierbere sau într-un reactor cu apă sub presiune, cum ar fi reactoarele cu apă grea CANDU sau KWU și de preferință un reactor cu apă grea care cuprinde conducte ale generatorului de abur având suprafețe metalice din aliaje pe bază de nichel cum ar fi Inconel™ 600, Inconel™ 690 sau Incoloy™ 800. 15 17 19

Tratamentul de decontaminare poate să fie efectuat pe subsistemele reactorului sau ca decontaminare completă a sistemului, fără a degrada concentrația de apă grea, prin antrenare de apă ușoară. În timpul decontaminării complete a sistemului, stratul de oxid de metal contaminat este îndepărtat de pe toate suprafețele metalice, din sistemul de răcire și sistemul moderator al reactorului care vin în contact cu agentul de răcire - apă grea și cu agentul moderator - apă grea, în timpul funcționării reactorului. De obicei, decontaminarea completă a sistemului implică toate părțile circuitului de răcire primar și ale circuitului moderator primar, precum și sistemul de control volumetric, stația de reducere a presiunii și, eventual, alte sisteme care sunt contaminate într-o anumită măsură. 21 23 25 27 29

Rășinile schimbătoare de ioni și substanțele chimice utilizate în procedeul de decontaminare, definit în conformitate cu prezenta invenție sunt preparate, în mod special, pentru a fi utilizate în reactorul cu apă grea. Deoarece apa grea are o disponibilitate limitată la nivel mondial, rășinile schimbătoare de ioni deuterate și substanțele chimice de decontaminare se prepară, de preferință, direct în instalațiile centralei nucleare, acolo unde apa grea este disponibilă pe scară largă. 31 33 35

A. Prepararea rășinilor schimbătoare de ioni deuterate și a substanțelor chimice de decontaminare 37

Prepararea rășinilor schimbătoare anionice și cationice deuterate

Rășinile schimbătoare de ioni deuterate sunt necesare pentru prepararea produselor chimice de decontaminare, precum și pentru îndepărtarea și imobilizarea radioizotopilor din soluția de decontaminare, în timpul etapei de decontaminare. Prin urmare, procedeul de decontaminare cuprinde, de preferință, etapa de furnizare a unei cantități mari de rășini schimbătoare de ioni deuterate. 39 41 43

Rășinile schimbătoare cationice și anionice sunt disponibile în comerț sub formă regenerată. Rășinile schimbătoare de ioni cationice posedă grupări funcționale ale acizilor sulfonici și rășinile schimbătoare de ioni anionice posedă grupări funcționale ale aminelor cuaternare. Aceste rășini schimbătoare de ioni disponibile comercial nu pot fi utilizate direct în circuitul de răcire primar al unui reactor cu apă grea, deoarece ambele tipuri de rășini 45 47

RO 132891 B1

1 schimbătoare de ioni ar emite ioni de hidrogen în agentul de răcire - apă grea, producând
astfel diluarea apei grele cu apă ușoară. Acest procedeu este arătat prin următoarele ecuații
3 1 și 2 în care termenul "polimer" semnifică scheletul inert rășinic al rășinilor schimbătoare de
ioni:

5 Rășina de schimb cationic
 $D_2O + \text{Polimer} - SO_2 - OH \rightarrow DHO + \text{Polimer} - SO_2 - OD$ (Ecuația 1)

7 Rășina schimbătoare de ioni anionică
 $D_2O + \text{Polimer} - NR_3 OH \rightarrow DHO + \text{Polimer} - NR_3 OD$ (Ecuația 2)

9 Pentru prepararea în vrac a rășinilor schimbătoare de ioni deuterate, rășinile sunt
turnate într-o coloană schimbătoare de ioni umplută cu apă grea și sunt lăsate peste noapte.
11 Apa grea este apoi îndepărtată din coloana schimbătoare de ioni și se determină cantitatea
de apă ușoară din eluat. Coloana schimbătoare de ioni este umplută din nou cu apă grea și
13 procesul se repetă, până când cantitatea de apă ușoară din eluat atinge un prag
predeterminat. De preferință, cantitatea de apă ușoară din eluat reprezintă 1% în greutate
15 sau mai puțin. S-a constatat faptul că un grad de deuterare > 99% este suficient pentru
utilizare.

17 Coloana schimbătoare de ioni poate să facă parte din instalațiile centralei nucleare,
cum ar fi sistemul de purificare a apei din reactor, sau este furnizată ca o coloană schim-
19 bătoare de ioni mobilă exterioră. De preferință, coloana schimbătoare de ioni este conectată
la dispozitivul de decontaminare exterior 42.

21 Spălarea rășinilor schimbătoare de ioni cu apă grea va schimba, de asemenea, apa
ușoară legată de scheletul rășinii și/sau utilizată pentru a gonfla rășina schimbătoare de ioni.

23 De preferință, rășina schimbătoare de ioni anionică posedă grupe funcționale care
constau din grupări amino terțiare terminale cum ar fi grupările de amoniu trisalchilice astfel
25 încât numai un atom de hidrogen să fie schimbat din gruparea funcțională, așa cum se
evidențiază în Ecuația 2.

27 Rășinile schimbătoare anionice având grupări amino primare sau secundare conțin
unul sau doi atomi de hidrogen suplimentari și, prin urmare, ar putea să elueze atomii de
29 hidrogen suplimentari din apa grea, după cum se arată în următoarele Ecuații 3a-3c.

Grupări amino secundare
31 $D_2O + \text{Polimer} - NHR_2 OD \rightarrow DHO + \text{Polimer} - NDR_2 OD$ (Ecuația 3a)

Grupări amino primare
33 $D_2O + \text{Polimer} - NRH_2 OD \rightarrow DHO + \text{Polimer} - NRDH OD$ (Ecuația 3b)

$D_2O + \text{Polimer} - NRDH OD \rightarrow DHO + \text{Polimer} - NRD_2 OD$ (Ecuația 3c)

35 Reacțiile în conformitate cu Ecuațiile 3a-3c ar consuma cantități suplimentare de apă
grea. Prin urmare, rășinile schimbătoare anionice care posedă grupări amino primare
37 terminale și grupări amino secundare terminale sunt mai puțin preferate.

Procedeu prezentat mai sus este adecvat pentru îndepărtarea apei ușoare din
39 rășinile schimbătoare anionice și din rășinile schimbătoare cationice și furnizarea unei
cantități mari de rășini schimbătoare de ioni deuterate.

41 Volumul de rășini schimbătoare cationice deuterate obținut în conformitate cu acest
procedeu este, de asemenea, utilizat pentru prepararea substanțelor chimice de decontami-
43 nare, cum ar fi agentul oxidant deuterat și acidul dicarboxilic deuterat. Atât rășinile schim-
bătoare de ioni deuterate anionice cât și cationice au fost utilizate în etapa de decontaminare
45 a ciclului de tratament a decontaminării pentru imobilizarea radioizotopilor și a ionilor meta-
lici.

RO 132891 B1

De preferință, majoritatea rășinilor schimbătoare de ioni au un conținut de apă ușoară mai mic de 1 procent în greutate. S-a constatat faptul că pentru utilizare este suficient un grad de deuterare > 99%. Prin urmare, conținutul de apă ușoară din substanțele chimice de decontaminare produse de aceste rășini schimbătoare de ioni deuterate poate să fie, de asemenea, controlat astfel încât să fie mai mic de 1 procent.

În cazurile în care gradul de deuterare de 99% ar depăși limita de concentrație a apei ușoare, cum ar fi pentru decontaminarea subsistemelor care au volume mici, gradul de deuterare al rășinilor schimbătoare de ioni anionice și cationice poate să fie adaptat în mod corespunzător. Pentru a crește gradul de deuterare, procedeul de preparare care a fost descris mai înainte este prelungit pentru încă câteva zile suplimentare. Pentru oricare dintre cazurile cererii, se presupune faptul că, acest conținut total de hidrogen ușor stocat pe fiecare rășină schimbătoare de ioni deuterată care va fi utilizat în timpul procesului de decontaminare chimică, este dizolvat în faza de umplere finală cu apă grea a subsistemului. În conformitate cu această ipoteză, gradul de deuterare al fiecărei rășini schimbătoare de ioni utilizată a fost adaptat în conformitate cu calculul. Mecanismul descris mai sus, de îndepărtare a apei ușoare, poate fi ușor controlat prin spectroscopie de masă atomică.

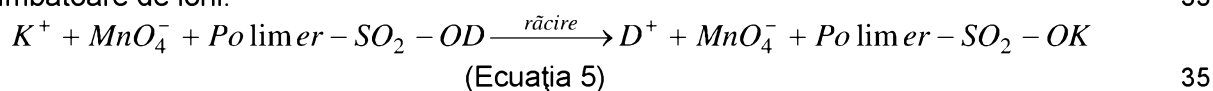
Prepararea agentului oxidant

Agentul oxidant preferat utilizat în etapa de oxidare este acidul permanganic deuterat. Se pot utiliza, de asemenea, săruri permanganat de metal alcalin, lipsite de apă cristalină, cum ar fi permanganatul de potasiu, dar sunt mai puțin preferate deoarece ionii de metale alcaline ar mări masa de deșeuri provenite din rășină schimbătoare de ioni, care urmează să fie eliminată.

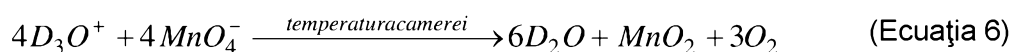
De preferință, acidul permanganic deuterat a fost preparat din permanganat de potasiu uscat, prin reacție de schimb ionic, utilizând o rășină schimbătoare cationică deuterată, așa cum s-a preparat mai înainte. Sarea permanganat de metal alcalin a fost uscată și sarea lipsită de apă a fost dizolvată în apă grea, după cum se arată în Ecuația 4, care urmează:



Soluția de permanganat de potasiu în apă grea este trecută peste rășina schimbătoare cationică deuterată și transformată în acid permanganic deuterat pentru a furniza o soluție stoc de acid permanganic deuterat în apă grea. Această reacție este arătată în următoarea Ecuație 5, în care termenul "polimer" semnifică scheletul structural al rășinii schimbătoare de ioni:



De preferință, soluția stoc de acid permanganic deuterat în apă grea are o concentrație care variază de la 1 până la 45 g DMnO₄ pe litru de apă grea, mai preferabil o concentrație care variază de la 30 până la 40 g/L. Soluțiile mai puțin concentrate ale agentului oxidant sunt ineficiente datorită cantității mari de apă grea, care urmează să fie transportată. Soluțiile agentului oxidant având o concentrație de acid permanganic deuterat mai mare de 40 g/L sunt dificil de obținut datorită solubilității limitate a sării permanganat de metal alcalin în apă grea. În plus, soluțiile stoc de acid permanganic deuterat având o concentrație mai mare de 40 g/L tind să se descompună autocatalitic chiar la temperatura camerei, după cum se arată în următoarea Ecuație 6.



RO 132891 B1

1 Soluțiile stoc concentrate de acid permanganic deuterat preparate în conformitate cu
Ecuția 5 pot să fie utilizate în etapa de oxidare a ciclului de tratament de decontaminare
3 fără modificarea sau degradarea concentrației de apă grea în circuitul de răcire primar.

5 Soluțiile stoc concentrate de acid permanganic deuterat preparate în conformitate cu
Ecuția 5 au fost stabile la temperatura camerei timp de câteva săptămâni, de preferință
7 pentru o perioadă de cel puțin patru săptămâni.

7 Prepararea reactivului de decontaminare

9 De preferință, reactivul de decontaminare utilizat în etapa de decontaminare este un
acid dicarboxilic deuterat selectat dintre cel puțin un acid oxalic deuterat, DO_2C-CO_2D și
11 acizii alchilici dicarboxilici liniari complet deuterati utilizați pentru dizolvarea oxizilor metalici
și a radioizotopilor, care s-au depus pe suprafețele metalice în timpul funcționării centralei
13 nucleare. Exemplele, care se referă la acizii alchilici dicarboxilici liniari, include: acidul
malonic deuterat și acidul succinic deuterat.

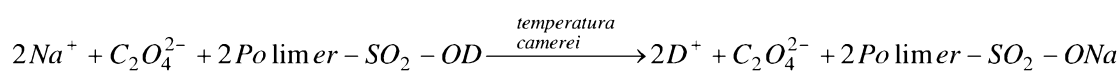
15 Acidul dicarboxilic deuterat poate să acționeze, de asemenea, ca agent de com-
plexare sau ca agent de chelatare prin formarea de complexe metalice cu cationii metalici
din oxizii metalici și din radioizotopi și menținerea complexelor metalice în soluție.

17 Sunt preferați acidul oxalic deuterat și acizii alchilici dicarboxilici liniari, complet
deuterati, care nu conțin atom de carbon secundar sau terțiar, deoarece acești reactivi pot
19 să fie descompuși pentru a forma apă și dioxid de carbon fără produși intermediari. Atomii
de carbon secundari și terțieri nu pot să fie oxidați până la carbonul tetravalent și au ca
21 rezultat obținerea de produși intermediari, care urmează să fie îndepărtați din agentul de
răcire primar utilizând rășini schimbătoare anionice. Acest lucru va conduce la un consum
23 suplimentar de rășină schimbătoare anionică, în timpul decontaminării și astfel vor fi impli-
cate costuri suplimentare pentru prepararea rășinii schimbătoare anionice deuterate nece-
25 sare. De exemplu, acidul malonic deuterat este adecvat pentru utilizare ca reactiv de decon-
taminare în procedeul, definit în conformitate cu prezenta invenție, în timp ce acidul
27 2-trisdeuterometil malonic deuterat nu va fi util, deoarece conține un atom de carbon secun-
dar și nu este complet descompus în etapa de curățare.

29 În conformitate cu un exemplu de realizare alternativ, reactivul de decontaminare este
o sare de acid oxalic al unui metal alcalin cum ar fi oxalat de disodiu sau o sare de metal
31 alcalin a acidului alchilic dicarboxilic liniar, complet deuterat. Acest exemplu de realizare este
mai puțin preferat deoarece procesul de decontaminare va introduce, apoi, ioni de metale
33 alcaline din agentul de răcire primar, fapt care ar putea conduce la fenomenul de coroziune.
Mai mult decât atât, ionii de metale alcaline suplimentari pot să crească cantitatea de deșeuri
35 secundare, deoarece ionii de metale alcaline trebuie să fie îndepărtați din agentul de răcire-
apă grea utilizând o rășină schimbătoare cationică deuterată suplimentară.

37 Pentru prepararea acidului dicarboxilic deuterat, sarea de metal alcalin a acidului
dicarboxilic a fost dizolvată în apă grea și a fost trecută peste o rășină schimbătoare
39 cationică deuterată, pentru a obține o soluție stoc de acid dicarboxilic deuterat prin reacție
de schimb ionic.

41 Încă mai preferabil, procesul de schimb ionic s-a efectuat la temperatura camerei, așa
cum este ilustrat în următoarea Ecuție 7 care arată prepararea acidului oxalic deuterat.



(Ecuția 7)

RO 132891 B1

Solubilitatea oxalatului de sodiu în apă grea la temperatura camerei a fost de aproximativ 37 g/L. De preferință, acidul oxalic deuterat utilizat ca reactiv de decontaminare a avut concentrație de 25 g/L în apă grea, după procesul de schimb ionic.

Soluția stoc a reactivului de decontaminare în apă grea poate să fie, în continuare, concentrată până la o concentrație cuprinsă în intervalul de la 100 g/L până la 200 g/L, prin evaporarea solventului - apă grea. De preferință, soluția de reactiv de decontaminare a fost evaporată, în vid, la temperatură de aproximativ 100°C într-un evaporator rotativ, până când concentrația reactivului de decontaminare ajunge la valoarea de aproximativ 100 g/L sau mai mult. Soluția stoc concentrată, astfel obținută, poate să fie stocată la temperatura camerei timp de câteva săptămâni, de preferință cel puțin patru săptămâni.

O soluție stoc de reactiv de decontaminare în apă grea, la concentrație de aproximativ 100 g/L sau mai mult a fost utilă în procedeul de decontaminare definit în conformitate cu prezenta invenție. De exemplu, decontaminarea circuitului de răcire primar având un volum de aproximativ 100 m³ necesită aproximativ 2000 L de reactiv de decontaminare cum ar fi 2000 L de acid oxalic deuterat având o concentrație de 100 g/L în apă grea. Acest volum de reactiv de decontaminare este bine adaptată la capacitățile tehnice, ale unei centrale nucleare.

Dacă acidul oxalic deuterat este utilizat ca reactiv de decontaminare, temperatura procesului de evaporare, pentru prepararea soluției stocate concentrate, nu trebuie să depășească 140°C. În caz contrar, descompunerea termică a acidului oxalic deuterat va avea loc la temperaturi de peste 150°C. În cazul acidului malonic deuterat pot să se aplice condiții similare. S-a constatat faptul că acidul succinic deuterat este stabil până la temperatura de 200°C.

B. *Tratamentul chimic de decontaminare*

Suprafețele metalice din circuitul primar de răcire și din circuitul primar moderator al unei centrale nucleare în funcțiune sunt acoperite cu depuneri de oxid de metal incluzând izotopi radioactivi cum ar fi Co-60 în timpul funcționării reactorului. Decontaminarea chimică a suprafețelor metalice dizolvă aceste straturi de oxid de metal împreună cu radioizotopii încorporați în acestea. Suprafețele metalice sunt curățate și se obțin suprafețe metalice strălucitoare fără depuneri de oxid.

Procedeul în conformitate cu prezenta invenție se referă la decontaminarea suprafețelor metalice din circuitul primar moderator și din circuitul primar de răcire ale reactorului cu apă grea. În mod similar cu un reactor cu apă sub presiune, suprafețele metalice din circuitul primar moderator și din circuitul primar de răcire ale reactorului cu apă grea vor prezenta depozite de oxid de metal care conțin crom. Prin urmare, inventatorii consideră că ciclul de tratament de decontaminării trebuie să includă etapa de oxidare.

Procedeul de decontaminare este adecvat pentru utilizare în oricare dintre reactoarele CANDU, precum și în alte reactoare cu apă grea, dar nu se limitează la aceste tipuri de reactoare. Inventatorii, de asemenea, au luat în considerare utilizarea procedeului de decontaminare într-un reactor cu apă la fierbere, care funcționează cu apă grea. În acest caz, etapa de oxidare ar putea să fie omisă, în cazul în care oxidul metalic depus pe suprafețele metalice din circuitul de răcire primar include oxizi de fier având un conținut de crom mai mic de 1 procent în greutate.

În condițiile de funcționare a unui reactor nuclear la temperaturi de până la 330°C, ionii metalici sunt îndepărtați din aliajele conductelor din circuitul primar moderator și din circuitul de răcire primar și au fost dizolvați și transportați în agentul moderator - apă grea și agentul de răcire - apă grea. Atunci când trece prin miezul reactorului în timpul funcționării,

RO 132891 B1

1 unii dintre ionii metalici sunt activați pentru a obține radioizotopi. În timpul funcționării reac-
torului, acești ioni metalici și radioizotopii s-au depus ca strat de oxid pe suprafețele metalice
3 din interiorul sistemului moderator și al sistemului de răcire ale reactorului.

În funcție de tipul de aliaj utilizat pentru o componentă sau pentru un sistem, straturile
5 de oxid, care s-au format conțin oxizi de fier în amestec și anume oxizi de fier bivalent și oxizi
de fier trivalent, precum și alte specii de oxid de metal, care includ oxizi de crom(III) - de tip
7 spinel și oxizi de nichel(II) - de tip spinel. În special, depunerile de oxid formate pe supra-
fețele metalice ale tuburilor generatorului de abur au un conținut ridicat de crom(III) sau Ni(II),
9 ceea ce le conferă rezistență înaltă și dificultate în procesul de îndepărtare de pe suprafețele
metalice.

11 Pe parcursul perioadelor de funcționare extinsă a reactorului, cantitatea de radio-
izotopi, cum ar fi Co-60, Co-58, Cr-51, Mn-54 etc, care s-au depus împreună cu oxizii meta-
13 lici pe suprafețele metalice interioare ale sistemului de răcire a reactorului, s-a acumulat.
Acest fapt a condus la o activitate crescută a suprafeței sau la o rată crescută a dozării com-
15 ponentelor sistemului moderator și ale sistemului de răcire ale reactorului. Eliminarea acestei
substanțe radioactive conduce la reducere măsurabilă a expunerii la radiații a personalului.

17 În general, s-au efectuat unul sau mai multe cicluri de tratament de decontaminare
pentru a se obține o reducere satisfăcătoare a activității pe suprafețele metalice. Reducerea
19 activității pe suprafață și/sau reducerea dozei care se corelează cu reducerea activității
suprafeței a fost denumită "factor de decontaminare". Factorul de decontaminare se
21 calculează fie din activitatea pe suprafață exprimată în Bq/cm² înainte de tratamentul de
decontaminare împărțită la activitatea pe suprafață exprimată în Bq/cm² după tratamentul
23 de decontaminare, fie prin rata de dozare înainte de tratamentul de decontaminare împărțită
la rata dozei după tratamentul de decontaminare.

25 De preferință, factorul de decontaminare al unui tratament de decontaminare
satisfăcător din punct de vedere tehnic este mai mare de 100.

27 Un ciclu de tratament de decontaminare în conformitate cu prezenta invenție cuprinde
o etapă de oxidare, în care suprafața metalică este adusă în contact cu o soluție de oxidant
29 în apă grea; o etapă de decontaminare în care suprafața metalică care a fost supusă etapei
de oxidare este adusă în contact cu reactivul de decontaminare în apă grea pentru a dizolva
31 cel puțin o parte din unul sau din mai mulți oxizi metalici și pentru a forma o soluție de
decontaminare care să conțină reactivul de decontaminare, unul sau mai mulți ioni metalici
33 dizolvați din oxizi metalici și radioizotopi, și în care soluția de decontaminare este trecută
peste o rășină schimbătoare de ioni pentru a immobiliza ionii metalici și radioizotopii; și o etapă
35 de descompunere în care este descompus reactivul de decontaminare din soluția de
decontaminare.

37 De preferință, ciclul de tratament de decontaminare cuprinde o etapă de reducere în
care agentul oxidant este reacționat cu reactivul de decontaminare.

39 În etapa de descompunere, reactivul de decontaminare este descompus pentru a
forma dioxidul de carbon și apa grea.

41 Mai preferabil, pentru curățarea soluției de decontaminare, în etapa de descom-
punere și în timpul descompunerii reactivului de decontaminare, se utilizează numai rășini
43 schimbătoare de ioni cationice deuterate.

În momentul în care concentrația de acid dicarboxilic deuterat în soluția de decon-
45 taminare este mai mică de 50 mg/kg, poate să fie efectuată etapa de curățare, în care
rășinile schimbătoare de ioni anionice și cationice sunt utilizate pentru a îndepărta, în con-
47 tinuare, acidul dicarboxilic deuterat precum și ionii metalici remanenți. De preferință, rășina
schimbătoare de ioni anionică funcționează în aval față de rășina schimbătoare de ioni

RO 132891 B1

| | |
|--|----------------------|
| cationică. Concentrația la care se va începe etapa de curățare poate să varieze în conformitate cu reglementările locale, în ceea ce privește deșeurile. Unele țări impun limite în ceea ce privește concentrația de acizi organici pe rășina reziduală. Prin urmare, etapa de descompunere poate să fie extinsă, pentru a atinge concentrații mai mici de 10 mg/kg. Această extindere este posibilă din punct de vedere tehnic. Se va extinde timpul de descompunere dar se va reduce concentrația de acid dicarboxilic din deșeurile rezultate din rășina schimbătoare de ioni anionică uzată. | 1 3 5 7 |
| În conformitate cu un exemplu de realizare preferat, procedeul de decontaminare, în cazul unui reactor răcit și moderat cu apă grea, poate să cuprindă următoarele cicluri de tratament: | 9 |
| Primul ciclu de tratament pentru decontaminare: | 11 |
| - oxidarea învelișului de oxid de metal folosind o soluție de acid permanganic deuterat în apă grea; | 13 |
| - reducerea acidului permanganic deuterat și dizolvarea învelișului de oxid metalic utilizând o soluție de acid dicarboxilic deuterat în apă grea; | 15 |
| - descompunerea fotocatalitică a acidului dicarboxilic deuterat incluzând expunerea la radiațiile UV; | 17 |
| - efectuarea unei etape de curățare intermediare. | |
| Al doilea ciclu de tratament pentru decontaminare: | 19 |
| - oxidarea învelișului de oxid de metal folosind o soluție de acid permanganic deuterat în apă grea; | 21 |
| - reducerea acidului permanganic deuterat și dizolvarea învelișului de oxid metalic utilizând o soluție de acid dicarboxilic deuterat în apă grea; | 23 |
| - descompunerea fotocatalitică a acidului dicarboxilic deuterat incluzând expunerea la radiațiile UV; | 25 |
| - efectuarea unei etape de curățare intermediare. | |
| Ultimul ciclu de tratament pentru decontaminare: | 27 |
| - oxidarea învelișului de oxid de metal folosind o soluție de acid permanganic deuterat în apă grea; | 29 |
| - reducerea acidului permanganic deuterat și dizolvarea stratului de oxid metalic utilizând o soluție de acid dicarboxilic deuterat în apă grea; | 31 |
| - descompunerea fotocatalitică a acidului dicarboxilic deuterat incluzând expunerea la radiațiile UV; | 33 |
| - etapa finală de curățare. | |
| De preferință, procedeul de decontaminare cuprinde de la două până la patru cicluri de tratament de decontaminare. S-a constatat faptul că un factor de decontaminare suficient ar putea să fi atins prin acest număr de cicluri de tratament, pentru decontaminarea completă a sistemului și/sau pentru decontaminarea subsistemelor sau a componentelor unui reactor răcit și moderat cu apă grea. Cu toate acestea, numărul de cicluri de tratament de decontaminare nu se limitează la numerele menționate mai înainte, ci poate, de asemenea, să depindă de design-ul reactorului și de nivelul de contaminare radioactivă. | 35 37 39 41 |
| În conformitate cu prezenta invenție, agentul oxidant, reactivul de decontaminare și rășina schimbătoare de ioni sunt furnizate sub formă deuterată și/sau sunt lipsite de hidrogen activ, de preferință sunt fără conținut de hidrogen. Expresia "hidrogen activ" se referă la atomi de hidrogen ai acidului care sunt reactivi față de un reactiv Grignard cum ar fi bromura de metil magneziu. Astfel, procedeul de decontaminare poate să cuprindă o multitudine de cicluri de tratament fără diluarea agentului de răcire cu apă grea și a agentului moderator cu apă ușoară în timpul tratamentului de decontaminare. | 43 45 47 |

RO 132891 B1

1 Diferitele etape ale procedurii de decontaminare sunt descrise mai detaliat mai jos.

Etapa de oxidare

3 Pentru realizarea etapei de oxidare, o soluție stoc de agent oxidant deuterat, cum ar
5 fi o soluție de acid permanganic deuterat, este injectată în circuitul de răcire și de moderare
7 primar sau în subsistemul care urmează să fie decontaminat și soluția de agent oxidant cir-
culă prin sistemul de răcire și de moderare. Soluția de agent oxidant poate să fi introdusă în
sistemul de răcire și moderare prin intermediul dispozitivului de decontaminare externă 42.

9 De preferință, agentul oxidant deuterat este injectat într-o secțiune de joasă presiune
a sistemului de răcire și moderare. Exemple referitoare la pozițiile de injectare adecvate
11 includ sistemul de control al volumului, sistemul de curățare a apei din reactor și/sau un
sistem de îndepărtare a căldurii reziduale.

13 Acidul permanganic deuterat reacționează cu oxizi metalici de tip - spinel din învelișul
de oxid de metal, care sunt inerți la acizii organici și minerali prin oxidarea Cr(III) la Cr(VI)
care este solubil.

15 De preferință, etapa de oxidare este efectuată la o temperatură cuprinsă în intervalul
de la aproximativ 20°C până la 120°C, mai preferabil la o temperatură cuprinsă în intervalul
17 de la 80°C până la 95°C. Etapa de oxidare este mai rapidă la temperaturi mai ridicate.

19 În consecință, sunt preferate temperaturile de oxidare mai ridicate. Mai mult decât
atât, punctul de fierbere al unei soluții de acid permanganic deuterat în apă grea la presiune
atmosferică este mai mare de 95°C, astfel încât soluția de oxidant să poată să fie ușor circu-
21 lată prin sistemul de răcire și moderare, folosind pompele exterioare ale dispozitivului de
decontaminare.

23 Cu toate acestea, este, de asemenea, posibilă efectuarea etapei de oxidare la
temperaturi de până la 120°C, la presiune mai mare decât presiunea atmosferică. Astfel,
25 temperatura etapei de oxidare este selectată în funcție de condițiile de presiune din dispozi-
tivul de decontaminare. În general, temperatura este selectată cât mai mare posibil în inter-
27 valul de temperaturi de la 95°C până la 120°C, dar este controlată să fie la cel puțin 5 K sub
punctul de fierbere al soluției de apă grea calculată pentru presiunea hidrostatică reală în
29 cadrul sistemului de decontaminare. Astfel, soluția de apă grea a fost împiedicată să ajungă
la fierbere pentru a proteja pompele de circulație împotriva cavitației. De preferință, curbele
31 de fierbere pentru apa ușoară pot fi utilizate pentru a calcula punctul de fierbere al soluției
de apă grea datorită diferenței neglijabile dintre punctele de fierbere ale apei ușoare și a apei
33 grele, în funcție de presiunea ambiantă.

35 De preferință, concentrația agentului oxidant deuterat în sistemul de răcire și mode-
rare a fost controlată astfel încât să fie cuprinsă în intervalul de la 10 la 800 mg/kg în timpul
etapei de oxidare și, de preferință, să fie cuprinsă în intervalul de la 100 până la 200 mg/kg.
37 Dacă concentrația oxidantului deuterat în soluția de oxidare este mai mică de 10 mg/kg și
preferabil mai mică de 100 mg/kg, viteza de reacție a oxidării este prea mică. Dacă con-
39 concentrația agentului oxidant în soluția oxidantă depășește valoarea de 800 mg/kg, atunci la
sfârșitul etapei de oxidare va fi prezent un exces mare de agent oxidant. De preferință, can-
41 titatea de agent oxidant este controlată astfel încât aceasta să fie cât mai scăzută posibil la
sfârșitul etapei de oxidare, deoarece agentul oxidant deuterat este scump și îndepărtarea
43 excesului de agent oxidant deuterat va crește cantitatea de deșeu secundar.

45 De preferință, cantitatea de agent oxidant deuterat din soluția de oxidare în timpul
etapei de oxidare a fost controlată prin monitorizarea concentrației de Cr(VI), în soluția de
oxidare. Atâta timp cât reacția de oxidare continuă și oxidarea stratului de oxid metalic este
47 incompletă, concentrația de Cr(VI) crește, așa cum este arătat în Ecuația 7:



RO 132891 B1

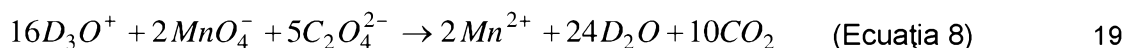
Timpul de ședere al soluției de oxidant în sistemul de răcire și moderare, în timpul etapei de oxidare, poate să cuprindă o multitudine de ore, de preferință până la 30 h. Se dorește ca oxidarea stratului de oxid metalic să fie în, mod substanțial, completă, astfel încât în timpul etapei de oxidare să reacționeze cât mai mult posibil din grosimea stratului de oxid. De preferință, etapa de oxidare este terminată atunci când nu se poate determina o creștere suplimentară a concentrației de Cr(VI).

În locul monitorizării concentrației de Cr(VI), de asemenea, este posibilă și monitorizarea prezenței radioizotopului Cr-51 în soluția de agent oxidant prin spectroscopie gamma.

De îndată ce etapa de oxidare este terminată, de preferință este inițiată o etapă de reducere.

Etapa de reducere

Etapa de oxidare poate să fie urmată de o etapă de reducere, care este cea mai scurtă etapă a ciclului de tratament. Etapa de reducere cuprinde reducerea excesului de agent oxidant, care a rămas în soluția de oxidant la sfârșitul etapei de oxidare, prin reacția agentului oxidant cu reactivul de decontaminare. De preferință, agentul oxidant este acid permanganic deuterat, iar reactivul de decontaminare este un acid dicarboxilic complet deuterat cum ar fi acidul oxalic deuterat, așa cum se arată în următoarea Ecuație 8:



Soluția stoc de reactiv de decontaminare este injectată în circuitul primar de răcire și moderare sau în subsistemul care urmează să fie decontaminat și soluția care conține reactivul de decontaminare circulă prin sistemul de răcire și moderare. Soluția stoc a reactivului de decontaminare poate să fie introdusă în sistemul de răcire și moderare prin intermediul dispozitivului de decontaminare externă **42** în aceeași poziție ca cea care a fost descrisă mai sus cu privire la soluția de oxidant.

Cationii de mangan, care s-au generat prin reducerea acidului permanganic, se dizolvă în soluția de reactiv de decontaminare sub formă de complex oxalat de mangan(II). Dioxidul de carbon este dizolvat în soluția de apă grea sub presiune înaltă și va fi eliberat în mediu în partea cu presiune scăzută a sistemului de răcire și moderare, cum ar fi sistemul de control al volumului.

Toți ionii metalici care s-au dizolvat din stratul de oxid de metal și au trecut în soluție în timpul treptei de reducere precum și Cr(VI) care a fost generat în etapa de oxidare, vor fi reduși de către reactivul de decontaminare la o stare de oxidare inferioară. Cr(VI) va fi transformat în Cr(III), majoritatea fierului va fi prezent sub formă de fier(II), iar nichelul și manganul vor fi prezenți sub formă de nichel(II) și de Mn(II).

Durata etapei de reducere depinde de excesul de acid permanganic deuterat din soluția de oxidant. În consecință, se dorește întreruperea etapei de oxidare la o concentrație de acid permanganic deuterat cât mai scăzut posibil. Durata etapei de reducere este, în continuare, influențată de eficacitatea îndepărtării dioxidului de carbon dizolvat în soluția de apă grea, deoarece dioxidul de carbon trebuie să fie îndepărtat, în partea de joasă presiune a sistemului de răcire și moderare, fără a deteriora pompele în decontaminare datorită cavitației. Mai mult decât atât, durata etapei de reducere este, de asemenea, influențată de viteza de injectare a acidului oxalic deuterat, care este, de preferință, injectat în circuitul de răcire a apei grele prin intermediul unei stații de dozare situată în partea de joasă presiune a circuitului de răcire a apei grele.

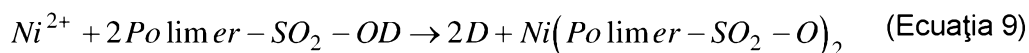
RO 132891 B1

1 Etapa de reducere este controlată prin monitorizarea îndepărtării dioxidului de carbon
și a concentrației de acid permanganic din soluția soluției de decontaminare. În momentul
3 în care se termină reacția dintre acidul permanganic deuterat și acidul oxalic deuterat, începe
etapa de decontaminare. Cu toate acestea, este evident faptul că etapa de reducere poate
5 să fie, de asemenea, considerată parte a etapei de decontaminare.

Decontaminarea suprafețelor metalice

7 Etapa de decontaminare cuprinde etapa de aducere în contact a stratului de oxid
metalic supus etapei de oxidare cu reactivul de decontaminare, pentru a dizolva ionii metalici
9 și radioizotopii care erau încorporați în stratul de oxid metalic și pentru a forma soluția de
decontaminare care conține reactivul de decontaminare, unul sau mai mulți ioni metalici care
11 au fost dizolvați din oxizii metalici și radioizotopii, și trecerea soluției de decontaminare pe
o rășină schimbătoare de ioni pentru a immobiliza ionii metalici și radioizotopii.

13 De preferință, soluția de decontaminare este trecută peste rășină de schimb cationic
deuterată, care a fost preparată așa cum s-a descris mai înainte, prin spălare cu apă grea.
15 În consecință, în soluția de decontaminare nu este antrenată apă ușoară, în timpul reacției
de schimb ionic. Ecuația 9 prezintă un exemplu al reacției de schimb ionic utilizând ionii de
17 nichel:



19 În mod similar cu ionii de nichel, toți ceilalți cationi, care au fost dizolvați în soluția de
21 decontaminare, inclusiv mangan(II), generați din acidul permanganic deuterat, precum și
radioizotopii dizolvați în soluția de decontaminare, au fost îndepărtați din soluția de deconta-
23 minare și imobilizați pe rășina schimbătoare de ioni cationică.

25 Progresul etapei de decontaminare și al reacției de schimb ionic poate să fie moni-
torizat prin măsurarea concentrației de radioizotopi și de ioni metalici selectați. Mostrele pot
să fie prelevate din soluția de decontaminare și analizate prin metode spectroscopice, cum
27 ar fi spectroscopia de absorbție atomică. Cantitatea de radioizotopi dizolvați în soluția de
decontaminare poate să fie determinată prin spectroscopie gamma sau prin utilizarea unui
29 contor gamma.

31 Etapa de decontaminare este terminată imediat după ce nu se determină nici o
creștere substanțială a cantității de ioni metalici care au fost îndepărtați din soluția de
decontaminare și imobilizați pe rășina schimbătoare de ioni cationic, și/sau nicio creștere
33 suplimentară a activității radioizotopilor imobilizați pe rășinile schimbătoare de ioni.

35 Acidul dicarboxilic deuterat în soluția de decontaminare este regenerat prin eliberarea
ionilor de deuteriu în timpul reacției de schimb ionic, așa cum a fost exemplificat mai înainte
în Ecuația 9. Prin urmare, acidul dicarboxilic deuterat nu este epuizat în etapa de decon-
37 taminare. Mai degrabă, decontaminarea suprafețelor metalice este limitată numai de scăde-
rea solubilității ionilor metalici dizolvați din stratul de oxid de metal. Motivul pentru scăderea
39 solubilității oxizilor metalici în soluția de decontaminare este explicat prin aceea că stratul de
oxid de metal care a reacționat în etapa de oxidare este îndepărtat complet la sfârșitul etapei
41 de decontaminare și este necesară o altă etapă de oxidare a stratului de oxid de metal
rămas, pentru a se dizolva, în continuare, ionii metalici în soluția de decontaminare.

Faza de descompunere

43 Pentru a începe o nouă etapă de oxidare, reactivul de decontaminare trebuie
45 îndepărtat din soluția de decontaminare. Teoretic, reactivul de decontaminare, cum ar fi
acidul dicarboxilic deuterat, ar putea să reacționeze cu acidul permanganic deuterat așa cum

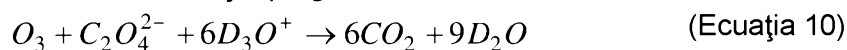
RO 132891 B1

se arată în Ecuația 8 prezentată mai sus. De exemplu, acest procedeu poate fi utilizat pentru sisteme de decontaminare având volume mici, de exemplu, în timpul decontaminării schimbătoarelor de căldură izolate și a altora asemenea. 1
3

Totuși, această reacție ar necesita o cantitate substanțială de acid permanganic și va genera, de asemenea, deșeuri secundare suplimentare sub formă de ioni de mangan și/sau de oxid de mangan. Prin urmare, procedeu de decontaminare conform prezentei invenții include o etapă de descompunere care cuprinde oxidarea fotocatalitică a reactivului de decontaminare. Oxidarea fotocatalitică a reactivului de decontaminare, cum ar fi acidul dicarboxilic complet deuterat, nu generează deșeuri suplimentare, ci conduce la formarea apei grele și a dioxidului de carbon. 5
7
9

De preferință, reactivul de decontaminare reacționează cu ozonul. Utilizarea oxigenului ar fi posibilă, dar este mai puțin preferată. Produsele secundare ale oxidării fotocatalitice a reactivului de decontaminare sunt dioxidul de carbon și apa grea. Nu se produce apă ușoară, deoarece nu se utilizează reactivi care conțin hidrogen. 11
13

Reacția dintre ozon și acidul dicarboxilic deuterat, cum ar fi acidul oxalic deuterat este prezentată în conformitate cu Ecuația 10. Este preferată utilizarea ozonului ca agent oxidant în reacția de oxidare fotocatalitică, deoarece sunt disponibili șase electroni per moleculă de ozon pentru reacția de oxidare. Astfel, trei moli de oxalat pot să reacționeze cu un mol de ozon pentru a forma dioxid de carbon și apă grea. 15
17
19



De preferință, reacția de oxidare fotocatalitică este efectuată la o temperatură cuprinsă în intervalul de la 20°C până la 95°C. 21
23

Utilizarea ozonului ca agent oxidant în reacția de oxidare fotocatalitică are în plus avantajul că nici un atom de hidrogen nu este introdus în soluția de reacție, așa cum s-ar întâmpla dacă se utilizează peroxid de hidrogen. 25

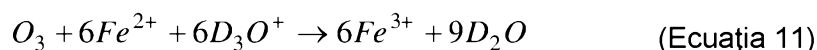
De preferință, ozonul este generat utilizând oxigen pur. În cazul în care se utilizează aer pentru a genera ozon prin intermediul unui generator de ozon electric, ar fi generată o cantitate mică de oxizi de azot NO_x și transformată în azotat în soluția, de decontaminare. Nitrații trebuie îndepărtați din soluția de decontaminare prin trecerea soluției peste o rășină schimbătoare de ioni anionică, ceea ce ar conduce la creșterea cantității de deșeuri secundare. 27
29
31

De preferință, un reactor UV este imersat în soluția de decontaminare și ozonul este injectat în soluția de decontaminare cu ajutorul unui mixer Venturi în amonte față de reactorul UV. Astfel, ozonul este amestecat perfect cu soluția de decontaminare. 33
35

Injectarea de ozon în soluția de decontaminare este controlată astfel încât să nu se determine ozon dizolvat în aval de reactorul UV. 37

De preferință, concentrația de ozon în soluția de decontaminare a fost determinată prin măsurarea potențialului de oxidare în raport cu electrodul standard Ag/AgCl și mai preferabil prin controlul potențialului de oxidare al soluției de decontaminare care a fost supusă tratării cu ozon, care poate să fie mai mic decât +200 mV în aval de reactorul UV. 39
41

În mod alternativ sau simultan, concentrația de ozon poate fi măsurată indirect prin monitorizarea concentrației de fier(II) în soluția de decontaminare. Dacă concentrația de fier(II) în aval de reactorul UV este mai mare de 2 mg/kg, ozonul este complet eliminat, în caz contrar, ozonul va reacționa imediat cu fierul(II) pentru a forma fier(III), așa cum este arătat în următoarea Ecuație 11. 43
45
47



RO 132891 B1

1 De preferință, concentrația de ozon în aval de reactorul UV a fost măsurată în mod
continuu, iar viteza de injecție a ozonului a fost reglată în mod continuu.

3 De preferință, reactorul UV cuprinde o lampă de mercur cu presiune medie. S-a con-
statat faptul că o putere de 10 kW este suficientă pentru un debit volumic care variază de la
5 15 până la 50 m³/h al soluției de decontaminare. Cantitatea totală minimă de fier, care
include fierul(II) și fierul(III), în soluția de decontaminare, ar trebui să depășească, de pre-
7 ferință, 10 mg/kg pentru a permite o măsurare fiabilă a concentrației de ozon.

9 În conformitate cu un alt exemplu de realizare preferată, concentrația de ozon a fost
determinată prin intermediul unui electrod selectiv ionic sensibil la ozon.

11 Viteza de reacție, a reacției de oxidare fotocatalitică a acidului carboxilic dialchilic
complet deuterat este conformă unei reacții de ordinul I, dacă este prezent suficient ozon.
13 Progresul reacției de descompunere a acidului dicarboxilic deuterat poate să fie, prin urmare,
determinat așa cum se arată în următoarea Ecuație 12.

$$15 \quad N(t) = N_o * e^{-n \frac{F \cdot k}{V}} \quad (\text{Ecuația 12})$$

17 în care:

N_o reprezintă concentrația inițială a acidului dicarboxilic deuterat [mg/k g],

19 $N(t)$ reprezintă concentrația acidului dicarboxilic deuterat la momentul "t";

t reprezintă timpul de descompunere [h];

21 n indică numărul de reactoare UV operate în paralel;

F indică debitul per reactor UV [m³/h];

23 V reprezintă volumul soluției de decontaminare [m³]; și

k reprezintă constanta de reacție specifică acidului dicarboxilic deuterat.

25 În timpul descompunerii fotocatalitice a reactivului de decontaminare, ionii de metal
dizolvați și radioizotopii sunt îndepărtați din soluția de decontaminare și sunt imobilizați pe
27 rășinile schimbătoare de ioni cationice.

Îndepărtarea ionilor metalici și a radioizotopilor, în etapa de descompunere și/sau în
29 etapa de decontaminare, poate avea loc într-o conductă de by-pass, în partea de joasă
presiune a reactorului, cel mai preferabil folosind coloane cationice de schimb ionic, care
31 sunt prezente în sistemul de purificare a apei din reactorul de apă grea. În mod alternativ sau
suplimentar, coloanele externe de schimb ionic pot să fie operate în paralel cu coloanele de
33 schimb ionic, ale sistemului de curățare a apei din reactor.

Etapa de descompunere este terminată dacă soluția de decontaminare este epuizată
35 de reactivul de decontaminare, iar concentrația reactivului de decontaminare, cum ar fi acidul
dicarboxilic deuterat în soluția de decontaminare, este egală cu 50 mg/kg sau mai puțin.

37 *Etapa de curățare intermediară și finală*

După terminarea etapei de descompunere, atunci când concentrația reactivului de
39 decontaminare în soluția de decontaminare a fost de 50 mg/kg sau mai puțin, s-a efectuat
o etapă de curățare intermediară sau finală în care soluția de decontaminare epuizată a
41 agentului de decontaminare a fost curățată prin îndepărtarea ulterioară a ionilor metalici și
a acidului dicarboxilic deuterat cu ajutorul rășinilor de schimb cationic deuterate și a rășinilor
43 de schimb anionice deuterate, acționate în aval de rășinile schimbătoare cationice.

Dacă urmează să fie efectuată o altă etapă de oxidare, concentrația reactivului de
45 decontaminare în soluția de decontaminare este, de preferință, controlată astfel încât să fie
mai mică de 10 mg/kg, astfel încât consumul de acid permanganic deuterat, în faza inițială
47 a etapei de oxidare, să fie cât mai scăzut posibil.

RO 132891 B1

Într-o etapă finală de curățare, conductivitatea agentului de răcire cu apă grea a fost controlată astfel încât să fie de 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ la temperatura de 20°C. De preferință, etapa de curățare finală este condusă la o temperatură de 60°C sau mai mică, mai preferabil la o temperatură de 30°C sau mai puțin.

Procedeul de decontaminare conform prezentei invenții se aplică, de preferință, la decontaminarea atât a circuitului primar de răcire, cât și a circuitului de moderare al reactorului cu apă grea. Circuitul primar de răcire este furnizat pentru răcirea miezului reactorului, inclusiv a fasciculelor de combustibil, și pentru transferul apei grele fierbinți către generatorul de abur, unde energia este transferată de la agentul de răcire primar către un circuit secundar de apă ușoară, care trece prin generatorul de abur. Circuitul moderator cuprinde vasul de reacție umplut cu apă grea, care înconjoară elementele de combustibil și este prevăzut cu un sistem separat de răcire și curățare.

Deoarece circuitul moderator de apă grea este acționat la presiune scăzută, dispozitivul de decontaminare destinat pentru injectarea substanțelor chimice de decontaminare poate să fie cuplat la circuitul moderator în orice poziție adecvată și operat în paralel cu circuitul moderator.

Decontaminarea circuitului primar de răcire necesită ca dispozitivul de decontaminare să fie conectat la secțiunea de joasă presiune a circuitului primar de răcire utilizând sistemul de reglare a volumului descris mai înainte. În secțiunea de înaltă presiune a circuitului de răcire primar, apa grea este circulată sub o presiune de 100 bari sau mai mare. Astfel, conectarea dispozitivului de decontaminare la secțiunea de înaltă presiune a circuitului primar de răcire poate să deterioreze pompele dispozitivului de decontaminare și/sau necesită utilizarea unui echipament rezistent - la presiune, care implică costuri ridicate.

De preferință, dispozitivul de decontaminare este conectat la secțiunea de joasă presiune a circuitului primar de răcire, pentru injectarea substanțelor chimice de decontaminare în lichidul de răcire primar, în partea de admisie a pompei de înaltă presiune și în aval de stația de reducere a presiunii, pentru transferul soluției de decontaminare din circuitul primar de răcire înapoi în dispozitivul de decontaminare.

Procedeul de decontaminare al prezentei invenții evită diluarea lichidului de răcire și de moderare cu apă ușoară, în timpul ciclurilor de tratare a decontaminării, deoarece toate substanțele de decontaminare sunt furnizate sub formă deuterată și nu se formează apă ușoară ca produs secundar. Nu este necesară curățarea ulterioară a agentului de răcire și de moderare cu apă grea după decontaminare pentru a elimina impuritățile de apă ușoară. Însăși răcirea și moderarea primară cu apă grea pot să fie utilizate ca solvent pentru substanțele chimice de decontaminare. De asemenea, procedeul economisește costurile implicate în ceea ce privește înlocuirea apei grele, în sistemul de răcire și de moderare a reactorului, cu apă ușoară doar pentru efectuarea decontaminării ciclului de răcire și de moderare primar al reactorului cu apă grea.

Oxidarea suprafețelor metalice înainte de etapa de decontaminare este eficientă pentru reducerea numărului de cicluri de tratament. Utilizarea agenților oxidanți deuterizati și a reactivilor de decontaminare preparați din rășini schimbătoare de ioni deuterizate în vrac conduc, de asemenea, la reducerea deșeurilor radioactive și secundare.

Deși soluția tehnică este ilustrată și descrisă în prezenta descriere ca fiind realizată printr-un procedeu de decontaminare a suprafeței, aceasta nu este totuși limitată la detaliile prezentate, deoarece pot să fie făcute diverse modificări și schimbări structurale fără a se îndepărta de sfera de protecție conferită de revendicările anexate.

RO 132891 B1

Revendicări

1
3 1. Procedeu de decontaminare a unei suprafețe metalice într-un reactor nuclear răcit
și moderat cu apă grea, în care suprafața metalică este acoperită cu un strat care cuprinde
5 unul sau mai mulți oxizi metalici și radioizotopi și în care suprafața metalică este în contact
cu un agent moderator sau de răcire cu apă grea, procedeu care cuprinde unul sau mai
7 multe cicluri de tratament fiecare dintre acestea cuprinzând:

9 - o etapă de oxidare în care suprafața metalică este adusă în contact cu soluția de
agent oxidant în apă grea;

11 - o etapă de decontaminare în care suprafața metalică supusă etapei de oxidare este
adusă în contact cu un reactiv de decontaminare în apă grea pentru a dizolva cel puțin o
13 parte din unul sau mai mulți oxizi metalici și pentru a forma o soluție de decontaminare care
conține reactivul de decontaminare, unul sau mai mulți ioni metalici dizolvați din oxizii
15 metalici și radioizotopi, și în care soluția de decontaminare este trecută peste o rășină schim-
bătoare de ioni pentru a immobiliza ionii metalici și radioizotopii; și

17 - o etapă de descompunere în care reactivul de decontaminare din soluția de
decontaminare este descompus; în care agentul de oxidare, reactivul de decontaminare și
19 rășina schimbătoare de ioni sunt furnizate sub formă deuterată și/sau sunt lipsite de conținut
de hidrogen activ.

21 2. Procedeu în conformitate cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, etapa
de oxidare este efectuată la o temperatură cuprinsă în intervalul de la 20°C până la 120°C,
preferabil la o temperatură cuprinsă în intervalul de la 80°C până la 95°C.

23 3. Procedeu în conformitate cu revendicarea 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că**,
etapa de oxidare este efectuată la temperatură cuprinsă în intervalul de la 95°C până la
25 120°C și sub o presiune care nu permite ca apa grea să atingă punctul de fierbere.

27 4. Procedeu în conformitate cu oricare dintre revendicările de la 1 până la 3, în care
agentul oxidant este acid permanganic deuterat, $DMnO_4$.

29 5. Procedeu în conformitate cu oricare dintre revendicările de la 1 până la 4, în care
agentul oxidant este controlat astfel încât concentrația să fie cuprinsă în intervalul de la 10
până la 800 mg/L în timpul etapei de oxidare, de preferință de la 100 până la 200 mg/L.

31 6. Procedeu în conformitate cu oricare dintre revendicările de la 1 până la 5, în care
agentul oxidant este furnizat ca soluție stoc în apă grea având o concentrație care variază
33 de la 1 până la 45 g/L, preferabil având o concentrație de la 30 până la 40 g/L.

35 7. Procedeu în conformitate cu revendicarea 6, în care agentul oxidant este acid
permanganic deuterat, iar soluția stoc de acid permanganic deuterat este preparată prin
37 reacția de schimb ionic între o sare de permanganat de metal alcalin și o rășină schimbă-
toare de ioni cationică sub formă deuterată.

39 8. Procedeu în conformitate cu oricare dintre revendicările de la 1 până la 7, în care
reactivul de decontaminare este selectat din grupul care constă din acid oxalic deuterat, acid
malonic deuterat, acid succinic deuterat, săruri de metale alcaline ale acidului oxalic, săruri
41 de metale alcaline ale acidului malonic, săruri de metale alcaline ale acidului succinic și
amestecuri ale acestora.

43 9. Procedeu în conformitate cu oricare dintre revendicările de la 1 până la 8, în care
reactivul de decontaminare este furnizat sub formă de soluție stoc în apă grea având o con-
45 centrație care variază de la 25 până la 150 g/L, de preferință de la 25 g/L până la 120 g/L și
mai preferabil de la 25 g/L până la 100 g/L.

RO 132891 B1

10. Procedeu în conformitate cu revendicarea 9, în care reactivul de decontaminare este un acid dicarboxilic complet deuterat, ales dintre cel puțin un acid oxalic deuterat și un acid alchilic dicarboxilic liniar având atomi activi de deuteriu și soluția stoc a reactivului de decontaminare este preparată prin reacția de schimb ionic dintre o sare de metal alcalin a acidului dicarboxilic și o rășină cationică schimbătoare de ioni sub formă deuterată. 1
11. Procedeu în conformitate cu oricare dintre revendicările de la 1 până la 10, **caracterizat prin aceea că**, etapa de descompunere cuprinde etapa de descompunere a reactivului de decontaminare pentru a forma dioxidul de carbon și apa grea. 3
12. Procedeu în conformitate cu oricare dintre revendicările de la 1 până la 11 în care reactivul de decontaminare este descompus prin reacția dintre reactivul de decontaminare cu ozon și expunere la radiația UV. 5
13. Procedeu în conformitate cu revendicarea 12, în care temperatura în timpul etapei de descompunere este cuprinsă în intervalul de la 20°C până la 95°C. 7
14. Reactor răcit și moderat cu apă grea adaptat să efectueze procedeul de decontaminare așa cum este definit în oricare dintre revendicările de la 1 până la 13, în care reactorul cuprinde un circuit de răcire primar având o secțiune de presiune scăzută și o secțiune de presiune ridicată, un circuit moderator și un dispozitiv de decontaminare extern care este conectat la circuitul de joasă presiune al circuitului de răcire primar și/sau al circuitul moderator primar, în care oxidantul și/sau reactivul de decontaminare este injectat în circuitul primar de răcire cu ajutorul dispozitivului de decontaminare exterior. 9
15. Reactor în conformitate cu revendicarea 14, în care secțiunea de presiune joasă a circuitului primar cuprinde o pompă de înaltă presiune, un sistem de reglare a volumului în amonte de pompa de înaltă presiune și o stație de reducere a presiunii, în amonte de sistemul de reglare a volumului și în care dispozitivul de decontaminare este conectat la circuitul primar de răcire într-o poziție în amonte față de pompa de înaltă presiune, de preferință în amonte față de sistemul de control al volumului și în aval față de stația de reducere a presiunii. 11
- 13 15 17 19 21 23 25 27

(51) Int.Cl.
G21F 9/00 (2006.01);
G21F 9/28 (2006.01);
G21F 9/30 (2006.01)

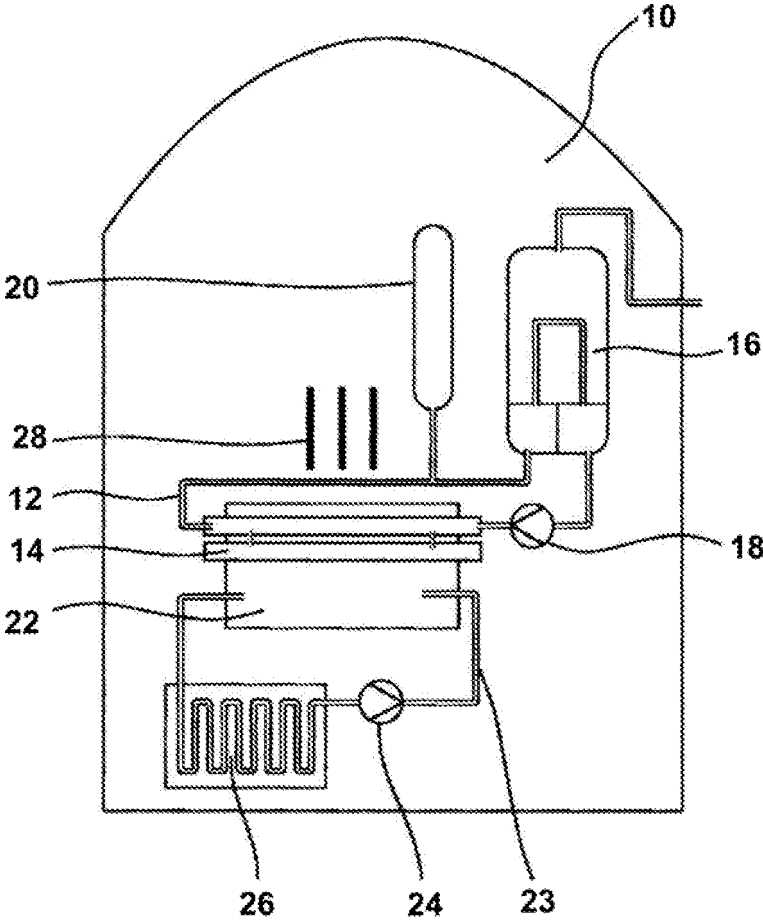


Fig. 1

(51) Int.Cl.

G21F 9/00 (2006.01);

G21F 9/28 (2006.01);

G21F 9/30 (2006.01)

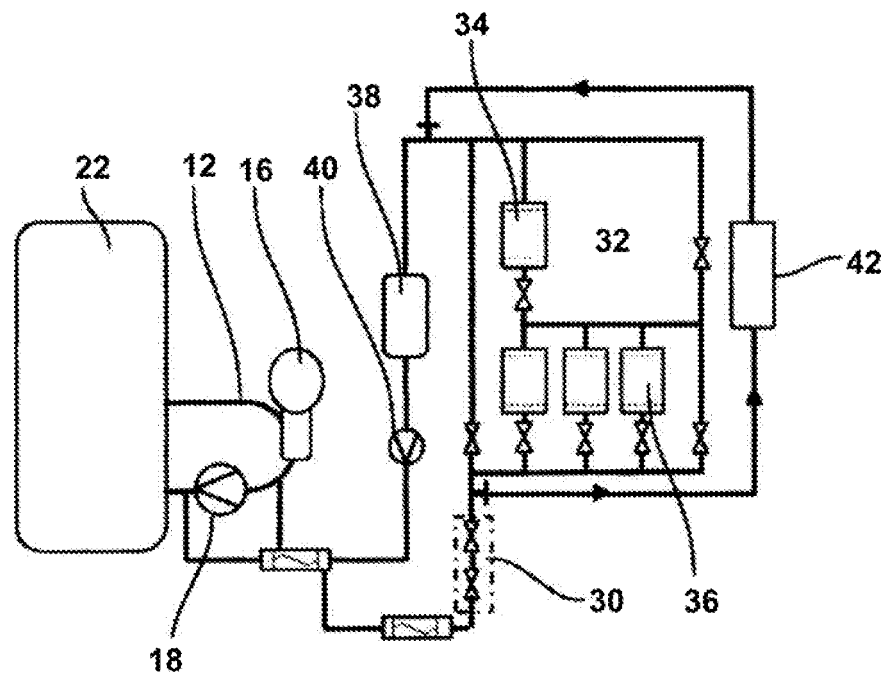


Fig. 2



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 83/2021