

339132



11 ABM

PATENTE DE INVENCION

=====

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

"METODO PARA LA DESCONTAMINACION DE LAS SUPERFICIES DE
ACERO INOXIDABLE".

Solicitante: La compañía norteamericana UNITED STATES
ATOMIC ENERGY COMMISSION, domiciliada en
Germantown, Maryland (EE.UU.)

Inventor: Mr. R. D. WEED

339132



Esta invención se hizo en el transcurso del cumplimiento de un contrato con la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos.

5. La invención se refiere a un método para hacer desaparecer la contaminación radiactiva de las superficies metálicas. Resulta efectiva para eliminar la película radiactiva extremadamente tenaz que se forma sobre las superficies de acero inoxidable que han sido largamente expuestas a agua caliente conteniendo radioisótopos. Es también efectiva en la eliminación de las películas radiactivas menos tenaces que se forman sobre el acero al carbono, aleación de zirconio, latón, bronce y otros metales. Al mismo tiempo, no produce corrosión objetable en ninguno de estos metales.

15. El principal objeto de la invención es la descontaminación de los sistemas de refrigeración de reactores nucleares, construídos, principalmente, en acero inoxidable. Las películas de corrosión radiactiva, características de los reactores enfriados por circulación de agua, deben ser eliminadas periódicamente para permitir la conservación del contacto y la continuidad de funcionamiento. Antes de que estos sistemas puedan ser limpiados, deben crearse procesos y procedimientos que sean adecuados para su uso en el sistema. Estos procesos deben atenderse a ciertos criterios cuya explicación se da en los párrafos que siguen.

25. Un reactivo de descontaminación debe disolver la película de corrosión radiactiva para hacerla desaparecer del sistema. Las grandes plantas nucleares no constituyen excepción en los otros tipos de plantas; son construídas con zonas de baja velocidad inherente y otras trampas en las que se sedimentan las partículas de material. Las partículas de-
- 30.

339132



ben ser disueltas en estas áreas para conseguir su separación. Por lo tanto, un buen reactivo de descontaminación debe disolver y separar la película de corrosión radiactiva debido a que si es solo separada de las superficies de los tubos, y no es disuelta, se producirá su sedimentación en las zonas de baja velocidad y en las trampas.

Un buen reactivo de descontaminación debe separar y disolver las películas radiactivas formadas durante largos periodos de funcionamiento continuo (hasta, por lo menos, dos o tres años). De los limitados datos disponibles en la AEC (Comisión de Energía Atómica), se desprende que lo más probable es que no se requiera una limpieza más frecuente, a menos que existan circunstancias o demandas desacostumbradas. Es deseable, en el funcionamiento de un reactor de potencia, mantener al mínimo el tiempo de parada y llegar, a ser posible, a los cinco años de funcionamiento continuo antes de efectuar su limpieza. Por lo tanto, la eliminación de estas películas formadas durante largo tiempo, es un requerimiento esencial.

Un buen reactivo de descontaminación no debe ser excesivamente corrosivo para los materiales de construcción del sistema primario. El sistema reactor está construido principalmente, de uno o dos materiales, pero se encuentran pequeñas cantidades de muchos otros materiales en el sistema. Estos materiales menos abundantes, se encontrarán en sitios tales como válvulas y dispositivos de toma de muestras. Todos estos materiales deben ser compatibles con el reactivo siempre que se encuentren en contacto directo o indirecto con la solución, lo que resulta particularmente cierto cuando estos componentes se encuentren en puntos

339132



críticos, por ejemplo, en el tapón de la válvula de vaciado, su asiento o vástago.

- La película que se forma sobre las superficies - del acero inoxidable de los sistemas de refrigeración de -
5. los reactores enfriados por agua, parece estar formada principalmente por magnetita mezclada con óxidos de níquel y - cromo. Los iones radiactivos presentes en el agua quedan -
10. incluidos o absorbidos en la película, por lo que no pueden ser eliminados sin hacer desaparecer la propia película. Es conocida en la técnica la descontaminación de los -
15. sistemas de enfriamiento de los reactores nucleares por medio de un tratamiento con permanganato potásico alcalino - seguido por ácido oxálico. Sin embargo, las soluciones de ácido oxálico anteriormente conocidas tienen tendencia a -
20. depositar una película secundaria sobre las superficies. Algunas veces, esta película secundaria toma la forma de un precipitado que se sedimenta en las zonas de baja velocidad y ramales muertos del sistema de refrigeración. Esta película secundaria contiene una cantidad considerable de radiactividad, y su formación anula parcialmente la descon-
- taminación.

- En este procedimiento se trata primeramente el - sistema con el permanganato potásico alcalino convencional. Esto sirve principalmente para la eliminación del cromo, y
25. además, acondiciona la película para su disolución en un medio ácido. El subsiguiente tratamiento se utiliza una nueva solución acuosa que contiene ácido oxálico, la cual evita la formación de la película secundaria a que antes - se hizo referencia. Esta solución tiene la composición si-
30. guiente:

339132



| | |
|---------------------------|--------------|
| Acido oxálico | 20 - 30 g/l |
| Citrato amónico dibásico | 40 - 60 g/l |
| Sulfato o nitrato ferrico | 1,7- 2,4 g/l |
| Dietil tiourea | 0,8- 1,2 g/l |

5. La relación del ácido oxálico con el citrato - amónico dibásico no debe ser mayor de 1/2 ya, que en otro caso, puede producirse la formación de película secundaria.

10. La composición actualmente preferica, es la siguiente:

| | |
|--------------------------|--------|
| Acido oxálico | 25 g/l |
| Citrato amónico dibásico | 50 g/l |
| Sulfato férrico | 2 g/l |
| Dietil tiourea | 1 g/l |

15. Esta solución, designada como "RDW-3", fué utilizada en test experimentales y en la descontaminación del reactor que se describe después. Cuando se encuentran presentes superficies de cierta importancia de acero al carbono o de acero inoxidable de la serie 400, es preferible utilizar 1,2 g/l de dietil tiourea en la solución RDW-3.

20. Los ejemplos siguientes están basados en la descontaminación del sistema primario de enfriamiento del reactor de pruebas de Re-Ciclo de Plutonio situado cerca de Richland, Washington. Es un reactor moderado y enfriado por agua pesada del tubo de presión, tipo de agua presurizada. La descripción completa del PRTR figura en el Informe de la Comisión de Energía Atómica de EE.UU. HW-61236 "Plutonium Recycle Test Reactor-Final Safeguards Analysis".

25. Con la excepción de los tubos de presión que son de zircaloy-2, y en los que van montados los elementos -

30.

339132



combustibles, el sistema de enfriamiento primario está -
compuesto principalmente de acero inoxidable del tipo -
304.

Ejemplo I

5. Tests Experimentales

Se cortaron muestras de varias desviaciones del sistema de enfriamiento primario del PRTR. Estas desviaciones habían sido sometidas a la formación de película por la circulación de refrigerante durante periodos diversos que variaban de 6 a 32 meses.

Las muestras fueron tratadas a 100°C-105°C con solución de $KMnO_4$ al 3% conteniendo concentraciones variables de NaOH, y luego, a 80°C con la solución RDW-3. Los resultados quedan expresados en la Tabla I.

339132



TABLA I
 RESULTADOS DE LA DESCONTAMINACION CON SOLUCION FDW-3

| Número Desviación Meses de Formación de la Película | 1455 | 1546 | 1847-1 | 1847-2 | 1847-1 | 1356 | 1249 | 1253 | 2049-T | 2049-B | 1154-B | 1746-T | 1746-B |
|---|------|------|--------|--------|--------|------|------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 6 | 6 | 16 | 12 | 12 | 20 | 22 | 23 | 27 | 27 | 29 | 32 | 32 |
| KMnO ₄ 3% - NaOH 1% | 5 | 4 | 31 | 8 | 12 | 24 | 28 | 25 | 55 | 48 | 120 | 38 | 180 |
| IA ^a | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 5 | 7 | 4 | 6 | 2 | 1 | 12 | 1 |
| FA ^b | 5 | 4 | 4 | 4 | 6 | 4,8 | 4 | 6,3 | 9,2 | 24 | 120 | 3 | 180 |
| DF ^c | | | | | | | | | | | | | |
| KMnO ₄ 3% - NaOH 5% | 6 | 4 | 32 | 7 | 12 | 33 | 28 | 29 | 50 | 70 | 120 | 40 | 190 |
| IA | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 6 | 7 | 7 | 5 | 1 | 1 | 6 | 1 |
| FA | 6 | 4 | 4,5 | 4,5 | 6 | 5,5 | 4 | 4 | 10 | 70 | 120 | 6,7 | 190 |
| DF | | | | | | | | | | | | | |
| KMnO ₄ 3% - NaOH 10% | 5 | 4 | 26 | 4 | 10 | 38 | 35 | 27 | 45 | 80 | 130 | 35 | 180 |
| IA | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 7 | 8 | 3 | 4 | 1 | 1 | 2 | 1 |
| FA | 5 | 4 | 6,5 | 6,5 | 5 | 5,5 | 4,5 | 9 | 11,2 | 80 | 130 | 17,5 | 180 |
| DF | | | | | | | | | | | | | |
| KMnO ₄ 3% - NaOH 18% | 5 | 4 | 29 | 1 | 13 | 24 | 27 | 24 | 50 | 45 | 120 | 39 | 160 |
| IA | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 3 | 4 | 4 | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| FA | 5 | 4 | 29 | 29 | 6,5 | 8 | 6,75 | 6 | 10 | 45 | 120 | 39 | 160 |
| DF | | | | | | | | | | | | | |

a= IA- Actividad inicial en mrad/hora
 b= FA- Actividad final en mrad/hora
 c= DF- Factor de Descontaminación = IA/FA

339132

11 ABR.



No se formaron películas secundarias ni precipitados. Se observará que el tratamiento resultó particularmente efectivo en las muestras que mostraban actividades iniciales altas.

5. Fueron luego efectuados test de corrosión sobre muestras de diversos metales. Se efectuó un test de corrosión con la solución RDW-3 a 80°C durante 120 horas; la corrosión total sufrida por las muestras de acero al carbono expuestas fue de $5,58 \cdot 10^{-3}$ mm y la de las de acero inoxidable fue de $0,254 \cdot 10^{-3}$ mm. A la terminación del test se había depositado sobre las muestras de acero al carbono una película amarillo pálido; la solución era de un amarillo claro sin presencia de precipitados.

15. Se realizó otros test de corrosión durante un periodo de 24 horas a 82°C; se cargaron en el mismo numerosos materiales de otros tipos. Los datos de corrosión obtenidos se presentan en la Tabla II. El ataque de la corrosión sobre los aceros al carbono y los aceros inoxidables 440-A y 440-C aumentó con el aumento de exposición mientras que el ataque sobre las otras aleaciones no progresó después del ataque inicial. El ataque a todas las aleaciones fue muy bajo; la más atacada ($0,508 \cdot 10^{-3}$ mm) fue la acero al carbono A212 "Stellited". En ninguna de las aleaciones de acero al carbono se produjo picadura, pero en los aceros inoxidables de la serie 400 se produjeron algunas ligeras picaduras de hasta $152 \cdot 10^{-3}$ mm de diámetro.

No se produjeron depósitos con la solución RDW-3, en contraste con otras soluciones contenedoras de ácido oxálico. La solución era de un amarillo claro, sin precipitados.

30. Sobre el acero al carbono y los aceros inoxidables

339132



de la serie 400 se formaron unos óxidos pasivos gris mate; -
estos óxidos se mostraron resistentes a la herrumbre cuando -
las muestras fueron lavadas en agua ordinaria caliente.
Se efectuaron también tests sobre el zircaloy-2. No se apreció
5. corrosión evidente en las muestras de esta aleación.

TABLA II

RESULTADOS DE LA EVALUACION DE LA CORROSION CON SOLUCION RDW 3.

| Aleación | Penetración en milímetros (1) | | | | Aspecto de la Muestra | | |
|--|--|--|---|--|--|---|--|
| | 8 horas | 16 horas | 24 horas | 8 horas | 16 horas | 24 horas | |
| Haynes 25 SS 304, pretensado SS 304, sensibilizado SS 316 17-4 PH SS SS 416 | 0,380-10 ⁻³ 0,449-10 ⁻³ 0,1295-10 ⁻³ 0,1524-10 ⁻³ 0,605-10 ⁻³ 1,879-10 ⁻³ | 0,406-10 ⁻³ 0,152-10 ⁻³ 0,1651-10 ⁻³ 0,1066-10 ⁻³ 0,380-10 ⁻³ 2,184-10 ⁻³ | 0,431-10 ⁻³ 0,1701-10 ⁻³ 0,1752-10 ⁻³ 0,1473-10 ⁻³ 0,533-10 ⁻³ 2,159-10 ⁻³ | Brillante Brillante Brillante Brillante Brillante Gris mate | Brillante Brillante Brillante Brillante Brillante Gris mate | Brillante Brillante Brillante Brillante Gris mate con 5 pi- caduras - de hasta 0,15 mm. | |
| SS 440-A | 1,6-10 ⁻³ | 1,752-10 ⁻³ | 2,79-10 ⁻³ | Gris mate con ligero - ataque a la zona de grie- tas. | Gris mate ligero ata- que zona - de grietas | Gris mate con super- ficie ás- pera. | |
| SS 440-C | 2,387-10 ⁻³ | 3,3-10 ⁻³ | 5,029-10 ⁻³ | Alguna pica- da de 0,05 a 0,07 mm | Gris mate sin picadu- ras | Superfi- cie muy aspera, pi- cada de 0,076 mm. | |
| CS A212 "Stellited" (3) CS A12 soldado con SS 304 CS A245 CS A106 | 1,168-10 ⁻³ 0,609-10 ⁻³ 1,168-10 ⁻³ 1,117-10 ⁻³ | 2,54-10 ⁻³ 0,736-10 ⁻³ 1,371-10 ⁻³ 1,981-10 ⁻³ | 5,308-10 ⁻³ 1,143-10 ⁻³ 2,336-10 ⁻³ 2,616-10 ⁻³ | Gris mate Gris Mate Gris mate Gris mate | Gris mate Gris mate Gris mate Gris mate | Gris mate Gris Mate Gris Mate Gris mate | |

339132



(1) Total de penetración en milímetros en el periodo de tiempo dado.
 (2) SS - Acero inoxidable.
 (3) CS - Acero al carbono.

339132



Ejemplo II

Descontaminación del Reactor

Se procedió al vaciado del sistema de enfriamiento - primario del Reactor de Pruebas a Reciclo de Plutonio (PRTR).

- 5. A continuación se le practicó un lavado con agua que fue también vaciada. Este lavado se repitió varias veces. Después se introdujo en el sistema una solución al 3% de $KMnO_4$ y del 10% de $NaOH$ haciéndola circular por el sistema durante seis horas. La temperatura fué mantenida a $100^{\circ}C-105^{\circ}C$ durante dos de dichas
- 10. seis horas por medio de un intercambiador de calor. Las operaciones de calentamiento y enfriamiento llevaron dos horas cada una de ellas. Luego fue repetidamente enjuagado con agua hasta conseguir en ésta un pH comprendido entre 10 y 11.

Se hizo luego circular por el sistema la solución -

- 15. RWD-3 durante tres horas. Fue mantenida a $80^{\circ}C$ durante una hora. El sistema fue luego lavado con agua desionizada hasta que ésta alcanzó una resistividad de 10,000 ohmios por centímetro. Los resultados se dan en la Tabla III.

TABLA III
FACTORES DE DESCONTAMINACION OBTENIDOS EN EL SISTEMA PRIMARIO DEL PRTR

| Situación en el Sistema | Niveles de Actividad (mR/h) | | Factor de Descontaminación |
|---|-----------------------------|---------|----------------------------|
| | Antes | Después | |
| 25. Colector entrada, bombas de inyección | 60 | 5 | 12 |
| Colector salida, bombas inyec. | 100 | 5 | 20 |
| Tubo de salida, Tanque DT-2 | 90 | 5 | 18 |
| Tubo de entrada Tanque DT-2 | 100 | 5 | 20 |
| Presurizador, tubo de salida | 190 | 5 | 38 |
| Entrada, Bomba primaria-2 | 220 | 5 | 44 |
| Entrada, Bomba primaria-1 | 210 | 5 | 42 |
| Entrada, colector aro infer. | 300 | 10 | 30 |
| Derivación, HX-1 y presurizador | 100 | 5 | 20 |
| 30. Tubo de HX-1 al presurizador | 110 | 5 | 22 |

.../...

.../...

339132



| Situación en el Sistema | Niveles de Actividad (mR/h) | | Factor de Descontaminación |
|--|-----------------------------|---------|----------------------------|
| | Antes | Después | |
| 5. Voluta, bomba primaria -2 | 150 | 5 | 30 |
| Voluta, bomba primaria -3 | 120 | 5 | 24 |
| Entrada al desgasificador | 100 | 5 | 20 |
| Fondo colector HX-5 | 190 | 5 | 38 |
| Nivel general de fondo en el enrejado de cierre HX-1 | 25 | 6 | 4 |
| Lado secundario HX-1: | | | |
| Interior agujero de hombre de 6" | 1200 | 5 | 240 |
| A 1" de los tubos | 1800 | 5 | 360 |
| Lectura máxima en los tubos | 4500 | 25 | 180 |

10. Las abreviaturas de la tabla anterior significan lo siguiente:

DT-2 Tanque de almacenamiento.
HX-1 Intercambiador de calor primario
HX-5 Intercambiador de calor auxiliar.
Hay tres bombas primarias numeradas: 1, 2 y 3

15. Los tuhos de presión de zircaloy-2 estaban recubiertos de una película de hierro que contenía contaminantes. Esta película desapareció por completo dejando una superficie brillante. Esto representa el mayor éxito registrado hasta ahora en la descontaminación de reactores nucleares.

20. Aún cuando se han descrito realizaciones específicas del proceso debe quedar entendido que es posible efectuar varios cambios, quedando la invención limitada únicamente por el alcance de las reivindicaciones anejas.

N O T A

25. La Patente de Invención que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la Legislación vigente deberá recaer; sobre: METODO PARA LA DESCONTAMINACION DE LAS SUPERFICIES DE ACERO INOXIDABLE", con Prioridad de la solicitud de Patente en Estados Unidos Ser.No. 546.489, presentada el 28 de Abril de 1.966, según

29. las características esenciales de las siguientes:

339132



REIVINDICACIONES

1ª.- Método para la descontaminación de las superficies de acero inoxidable, principalmente de las superficies del sistema de refrigeración de un reactor nuclear que ha sido sometido a una larga circulación de agua caliente durante la operación del reactor, comprendiendo dicho método: la circulación a través de dicho sistema de una solución caliente, alcalina, de permanganato potásico y, posteriormente, la circulación a través de dicho sistema de una solución acuosa, caliente, de la siguiente composición:

| | | |
|-----|---------------------------|--------------|
| 10. | Acido oxálico | 20 - 30 g/l |
| | Citrato amónico dibásico | 40 - 60 g/l |
| | Sulfato o nitrato férrico | 1,7- 2,4 g/l |
| | Dietil tiourea | 0,8- 1,2 g/l |

siendo no mayor de 1/2 la relación de ácido oxálico al citrato amónico dibásico.

2ª.- Método para la descontaminación de las superficies de acero inoxidable, de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución empleada en el paso a. contiene el 3% de permanganato potásico y el 10% de hidróxido sódico.

3ª.- Método para la descontaminación de las superficies de acero inoxidable, de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la solución acuosa caliente empleada tiene la siguiente composición:

| | | |
|-----|--------------------------|--------|
| 25. | Acido oxálico | 25 g/l |
| | Citrato amónico dibásico | 50 g/l |
| | Sulfato férrico | 2 g/l |
| | Dietil tiourea | 1 g/l |

4ª.- "MÉTODO PARA LA DESCONTAMINACION DE LAS SUPERFICIES DE ACERO INOXIDABLE".

Según queda sustancialmente descrito en la presente -

339132

11 ABR



memoria que consta de catorce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 ABR. 1967

UNITED STATES ATOMIC ENERGY
COMMISSION

P. P. FRANCISCO GARCIA GABRERIZO
P. P.

Handwritten signature of M.ª Dolores Jorquera.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera