



Rafael COELLO IPARRAGUIRRE es licenciado en Ciencias Químicas por la UNED en la especialidad de Química Fundamental (1981). Es, asimismo, Ingeniero Técnico en la especialidad de Química Industrial (1971). Desde 1964 a 1969 trabajó en la Empresa Nacional Calvo Sotelo. En 1969 entró a formar parte de la plantilla de Nuclenor, S. A., participando en las pruebas preoperacionales y de puesta en marcha de la Central Nuclear de Santa María de Garoña. Desde entonces ha trabajado en varios puestos de la Sección de Química y Radioquímica de la que es Jefe desde 1982.

C.N. SANTA MARIA DE GAROÑA

DESCONTAMINACION "IN SITU" DE LA BOMBA "A" DEL SISTEMA DE RECIRCULACION DEL REACTOR

R. COELLO

Las reacciones nucleares de fisión y de activación que tienen lugar en un reactor nuclear operando a potencia generan un determinado número de isótopos radiactivos que, una vez confinados en los diversos sistemas de la planta, contribuyen a crear campos de radiación que dificultan todos los trabajos que se realizan en los mismos y, muy especialmente, los relacionados con el mantenimiento e inspección. Por ello, uno de los objetivos permanentes de las centrales nucleares es evitar, en lo que se pueda, que estos isótopos, una vez generados, pasen al refrigerante del reactor por ser éste el principal medio de transporte de la contaminación radiactiva por la planta. Este objetivo se consigue, básicamente, por dos caminos:

- Manteniendo la integridad del combustible.
- Manteniendo unas condiciones químicas óptimas en el refrigerante que minimicen los fenómenos de corrosión-erosión.

Si el combustible de un reactor nuclear mantiene su integridad la mayoría de los isótopos radiactivos que se producen por fisión permanecen encapsulados en las vainas y sólo una pequeña porción de los mismos pasará al refrigerante. Por otro lado, también la mayor parte de los productos de activación que se producen quedan inmovilizados en las estructuras de la vasija y del núcleo. De todos los isótopos mencionados sólo una pequeñísima proporción pasa al refrigerante del reactor y de ahí a otros sistemas de la planta.

En el fenómeno de la contaminación radiactiva que se da en las instalaciones nucleares juegan un papel preponderante una serie muy limitada de isótopos radiactivos (ver tabla I), cuya principal característica diferenciadora es la de formar óxidos de estructura muy estable en las condiciones termodinámicas existentes en los diferentes sistemas. Esto les permite permanecer en forma insoluble en el agua y depositarse, en parte, sobre las superficies metálicas antes de

El Grupo de Trabajo n.º 7 de "Residuos y Descontaminación" de la Comisión Técnica de la SNE ha solicitado al autor que elabore este artículo, como parte de la labor de divulgación de experiencias de descontaminación que se llevan a cabo con este tipo de proceso.

T I

Isótopo	Período de semidesintegración	Energía media de emisión gamma (Mev)	Eficiencia de emisión γ/d
Co ⁵⁸	70,78 d	0,746	1,3066
Co ⁶⁰	5,27 a	1,253	1,9985
Cr ⁵¹	27,70 d	0,320	0,0983
Fe ⁵⁹	45,10 d	1,14	1,0419
Mn ⁵⁴	312,20 d	0,835	0,9998

T II

ION METAL	OXIDO					
	Cr ₂ O ₃	FeCr ₂ O ₄	NiCr ₂ O ₄	Cr _x Ni _x Fe _{3-x-y} O ₄	Fe ₃ O ₄	NiFe ₂ O ₄
Fe ²⁺	0	33	0	$100 \cdot (1-x)/3$	33	0
Fe ³⁺	0	0	0	$100 \cdot (2-y)/3$	67	67
Cr ³⁺	100	67	67	$100 \cdot (y/3)$	0	0
Ni ²⁺	0	0	33	$100 \cdot (x/3)$	0	33

T III

Proceso	Reactivos	Proceso	Reactivos
CAN-DECON	— Acido oxálico — Acido cítrico — EDTA — Permanganato potásico — Hidróxido sódico	MOPAC	— Acido permangánico — Citrato amónico — Acido cítrico — EDTA — Peróxido de hidrógeno
NP-LOMI	— Permanganato potásico — Acido nítrico — Formiato de vanadio — Acido picolínico	CONAP	— Hidróxido sódico — Permanganato potásico — Acido oxálico
AP-CITROX	— Permanganato potásico — Hidróxido potásico — Acido oxálico — EDTA — Acido cítrico	NP-POD	— Permanganato potásico — Acido nítrico — Acido oxálico — Acido cítrico
OZOX-CORD	— Acido permangánico — Acido oxálico — Peróxido de hidrógeno		

ser atrapados por los sistemas de filtración existentes en la planta (tabla II). Para paliar, en lo posible, los problemas que se derivan de la contaminación de los circuitos de las centrales nucleares cada día es más frecuente la aplicación de procesos de descontaminación como una consecuencia lógica de la asunción de los criterios ALARA. Existe una gran variedad de procesos de descontaminación que cubren la mayoría de las necesidades específicas de cada caso. Por ello, a la hora de proyectar una descontaminación conviene clarificar una

serie de aspectos que conduzcan a la elección del más idóneo. La mayoría de los procesos de descontaminación se pueden englobar en los tres grandes grupos siguientes:

- Procesos mecánicos.
- Procesos químicos.
- Procesos electroquímicos.

En la descontaminación "in situ" de circuitos de difícil acceso, como es el caso que nos ocupa, los procesos más utilizados son del tipo químico de los que existe una gran variedad, diferenciándose

unos de otros en el tipo de reactivo utilizado y el número de etapas que se aplican. Ello confiere a cada procedimiento una serie de características que los hacen más o menos atractivos en función de los objetivos que se pretendan. A la hora de elegir el procedimiento de descontaminación más adecuado para cada caso se requiere, como ya se ha indicado, la definición previa de una serie de aspectos de entre los que conviene destacar los siguientes:

- Factor de Descontaminación que se requiere.
- Tipo de óxidos depositados.
- Agresividad de proceso de descontaminación sobre el metal base de la instalación.
- Tipo de residuos que se producen.

En la tabla III se presenta una breve descripción de los procesos de descontaminación más ampliamente aplicados en las centrales nucleares.

OBJETIVOS PLANTEADOS

Cuando se decidió la descontaminación de la bomba del lazo "A" de recirculación del reactor el objetivo fundamental que se perseguía era la reducción de la dosis a recibir por el personal involucrado en subsiguientes operaciones de inspección. Además de este objetivo se pretendían otros que, aunque de menor importancia, eran lo suficientemente interesantes como para tenerlos en cuenta. De entre ellos tenían especial significado los siguientes:

- Iniciar, con un sistema pequeño, un programa de descontaminaciones de mayor alcance.
- Determinar la idoneidad del proceso aplicado mediante la evaluación de los resultados obtenidos bajo el punto de vista químico y radiológico.

Esta concurrencia de objetivos determinó que se decidiera acometer este trabajo de descontaminación aún a sabiendas de que la dosis radiológica involucrada no era especialmente importante.

PROCESO DE DESCONTAMINACION APLICADO

ELECCION DEL PROCESO DE DESCONTAMINACION

Como ya se ha indicado anteriormente, existe una variedad muy amplia de procesos de descontaminación química. Por ello, hubo que realizar un estudio minucioso de cual de ellos era el que más convenía en este caso. De este estudio se dedujo que el que más

interesaba era el denominado LOMI/ NP/LOMI. De entre las virtualidades y limitaciones de este procedimiento, del que se hace una breve descripción en el siguiente párrafo, cabe destacar las siguientes:

- Es el menos agresivo para el material base.
- Es el de aplicación más compleja.
- Los reactivos empleados son caros.
- Los Factores de Descontaminación que se obtienen son aceptables, aunque existen otros métodos que proporcionan mejores resultados.

Este proceso de descontaminación no es de fácil aplicación debido, básicamente, a la inestabilidad química de parte de los reactivos que se utilizan. Por tal razón, para la aplicación de este proceso, se requieren equipos especiales y personal cualificado. La ejecución de este trabajo se contrató con ENWESA efectuándose el control del proceso por la Sección de Química de la Central.

DESCRIPCION DEL PROCESO DE DESCONTAMINACION

En 1978, el EPRI (Electric Power Research Institute) de USA inició un programa de investigación en colaboración con el CEGB (Central Electricity Generating Board) del Reino Unido encaminado a examinar los fundamentos químicos de la disolución de óxidos metálicos con la idea de mejorar los procesos de descontaminación existentes hasta el momento. El nuevo proceso de descontaminación debía reunir las siguientes características:

- Eliminación rápida y eficiente de los óxidos radiactivos.
- Minimización de la corrosión de los materiales estructurales.
- Reducción del volumen de residuos.

El resultado de este programa de investigación fue el desarrollo de un proceso denominado LOMI (Low Oxidation Metal Ion).

El proceso aplicado en la Central Nuclear de Santa María de Garoña para la descontaminación de la "bomba de recirculación" ha sido una combinación del proceso LOMI y de un proceso oxidativo denominado NP (ácido nítrico/permanganato potásico). El proceso completo se puede denominar, como ya se ha indicado, LOMI-NP-LOMI y según se puede apreciar, consta de dos etapas LOMI entre las que se intercala una oxidativa NP.

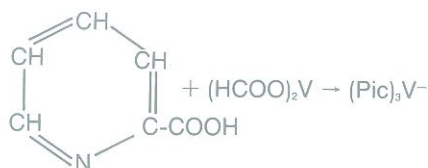
Etapas LOMI

En las etapas LOMI se persigue la reducción del Fe^{3+} existente en los óxidos

metálicos a Fe^{2+} , con lo que se aumenta la solubilidad de éstos. Los reactivos que se emplean en el proceso LOMI constan de dos componentes:

- Ion metálico en un bajo estado de oxidación.
- Agente complejante.

La combinación de ambos componentes se elige de modo que el compuesto formado entre los dos sea un agente reductor potente con una cinética de reacción alta en la transferencia electrónica entre los metales en juego. El agente complejante debe ser además capaz de mantener en solución el agente reductor y los metales que se van incorporando como consecuencia de la reacción de reducción. De todos los reactivos que se utilizaron durante el programa de investigación el que mejores resultados dio fue el picolinato de vanadio. Este reactivo se produce mediante la combinación de ácido picolínico, neutralizado con hidróxido sódico, y formiato de vanadio. El pH final del reactivo deberá ser de aproximadamente 4,5.

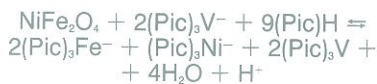


Acido picolínico

Las reacciones de reducción del hierro pueden formularse del siguiente modo:



La reacción con óxidos del tipo níquel ferrita se puede presentar como sigue:



En estas reacciones el vanadio se oxida del siguiente modo:



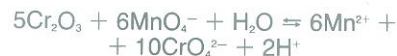
Las condiciones de aplicación de los reactivos son las siguientes:

- Concentración: Del orden de 10^{-2}M .
- pH: $\sim 4,0$.
- Temperatura: 85°C .

Etapas NP

Los reactivos LOMI no reaccionan con suficiente rapidez cuando los óxidos

metálicos contienen cromo. El proceso NP se aplica para facilitar la disolución de los óxidos presentes mediante la oxidación del Cr^{3+} a Cr^{6+} . De este modo se ataca la estructura de estos óxidos complejos permitiendo que en un segundo proceso los reactivos LOMI sean más efectivos. La reacción que tiene lugar durante la etapa NP se puede formular como sigue:



Esta etapa cobra mayor interés en las centrales del tipo PWR y en las centrales del tipo BWR en las que se mantienen unas condiciones químicas reductoras mediante la inyección de hidrógeno al agua de alimentación. Este último es el caso de la Central Nuclear de Santa María de Garoña.

Las condiciones de aplicación de los reactivos son las siguientes:

- Concentración: Del orden de 10^{-3}M .
- pH: $\sim 2,5$.
- Temperatura: 85°C .

RESULTADOS OBTENIDOS

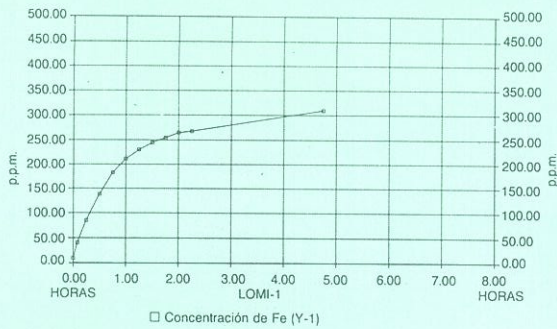
En este apartado se presentan los resultados más importantes obtenidos en el proceso de descontaminación aplicado a la bomba "A" de recirculación. En la figura I aparece la evolución de la concentración de hierro en el reactivo durante el primer tratamiento LOMI. Se puede observar que la mayor disolución de óxido se produce en las primeras 2 horas. La duración de esta etapa fue de 4,75 horas. En la figura II se muestra la evolución de la actividad en el reactivo durante este primer tratamiento LOMI. En la figura III aparece la evolución de la concentración de Cr en el reactivo durante la etapa NP. También en este caso la mayor parte del cromo presente en los óxidos pasa al reactivo durante las 2 primeras horas. Esta etapa tuvo una duración de 4,5 horas. En la figura IV se puede ver la evolución de la actividad en el reactivo durante esta etapa.

En las figuras V y VI aparecen las evoluciones de la concentración de hierro y de la actividad, respectivamente, durante la segunda etapa LOMI. Se puede observar que la mayor variación de los parámetros indicados se produjo en las 2 primeras horas. La duración de esta etapa fue de 4,0 horas.

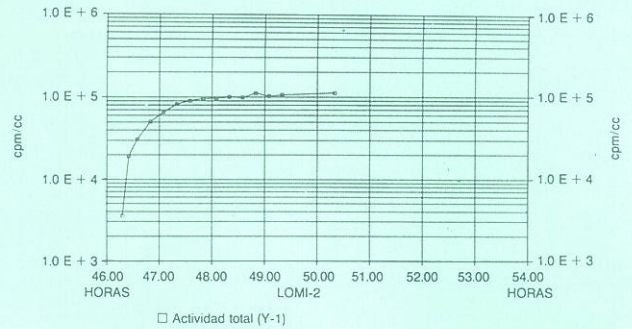
En las figuras VII y VIII se observa la evolución de los isótopos más importantes extraídos por los reactivos empleados en todo el proceso de descontaminación.

El circuito descontaminado tiene un volumen de $1,8\text{ m}^3$ y los resultados más

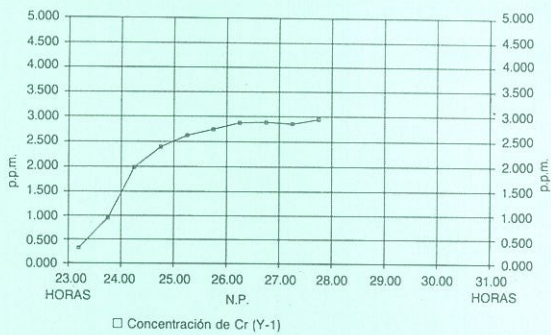
F I



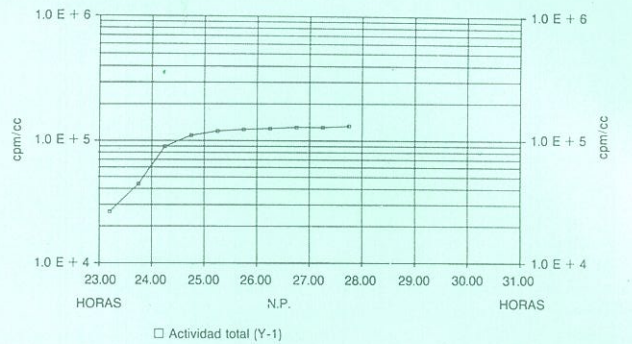
F II



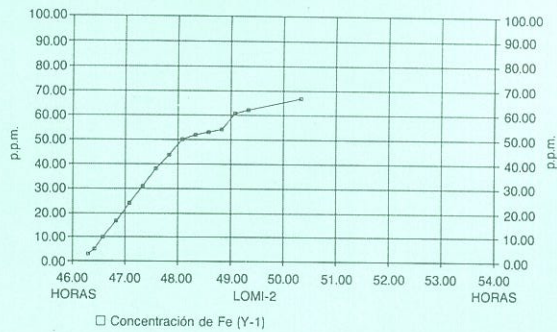
F III



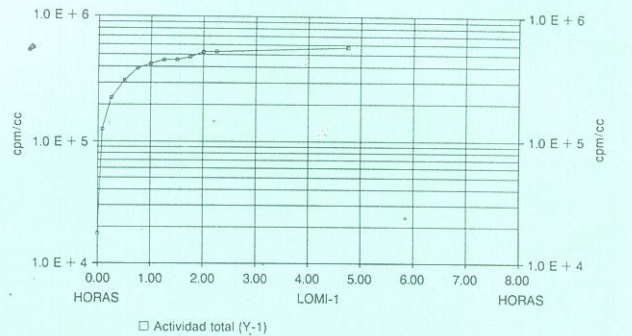
F IV



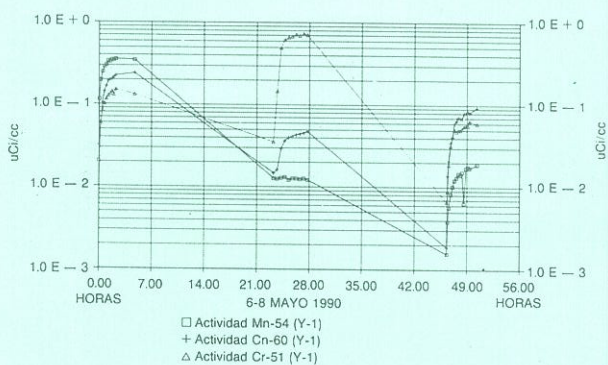
F V



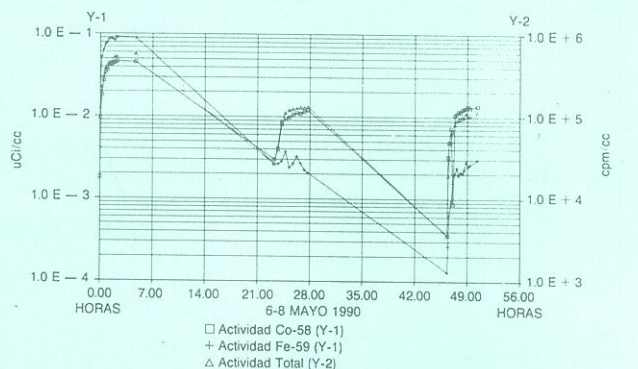
F VI



F VII



F VIII



significativos que se obtuvieron en el proceso de descontaminación fueron:

- Peso de óxidos disueltos: 1 kg.
- Valor medio del Factor de Descontaminación obtenido: 3,7.
- Actividad total extraída: 3,75 Ci.

TRATAMIENTO APLICADO A LOS RESIDUOS LÍQUIDOS PRODUCIDOS

Los residuos líquidos producidos durante las etapas de descontaminación se pueden dividir en dos grupos:

- Líquidos producidos durante las etapas LOMI.
- Líquidos producidos durante la etapa NP.

El volumen de líquido producido durante las etapas LOMI sumó un total de 3,6 m³ de reactivos y 7,0 m³ de aguas de lavado. Todos estos líquidos se recogieron en un tanque y posteriormente se pasaron a través de unos lechos de resinas de intercambio iónico especialmente preparados para este trabajo.

Las características principales de este proceso fueron:

- Volumen total empleado de resinas aniónicas: 180 l.
- Volumen total empleado de resinas catiónicas: 120 l.
- Conductividad del líquido efluente de los lechos de resinas: 0,5-30 umho/cm. (Se estima un valor medio de 3,5 umho/cm.)

Las resinas de intercambio iónico se almacenaron en uno de los tanques de resinas gastadas del sistema de tratamiento de residuos (Rad-waste). Los líquidos efluentes de los lechos de resinas se enviaron al Rad-waste donde, mezclados con otros líquidos de la planta, fueron concentrados y posteriormente tratados como se hace ordinariamente. Los líquidos producidos durante la etapa NP sumaron un total de 5 m³, de los que 1,8 m³ correspondían a los reactivos aplicados y el resto a las aguas de lavado del circuito. Se almacenaron en un tanque destinado al efecto y se neutralizaron estequiométricamente con ácido oxálico hasta obtener el paso de $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Posteriormente, se enviaron al Rad-waste donde fueron concen-

trados y tratados de forma similar a como se indica en el párrafo anterior.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos del proceso de descontaminación de la bomba "A" del sistema de recirculación del agua del reactor se puede concluir lo siguiente:

- El factor medio de descontaminación que se obtuvo fue de 3,7, valor que se puede considerar como aceptable.
- El total de actividad extraído durante el proceso de descontaminación fue de 3,75 Ci.
- El total de metales disueltos fue de 0,8 kg. Esto equivale, aproximadamente, a 1 kg., de óxidos metálicos extraídos.
- El ahorro de dosis conseguido en todos los trabajos realizados en la bomba "A" de recirculación se puede estimar en 3,0 manrem.
- Se puede afirmar que se cubrieron la mayor parte de los objetivos previstos.