

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 915**

51 Int. Cl.:

C02F 1/461 (2006.01)

C02F 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2009 E 09780130 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 2313348**

54 Título: **Procedimiento para el acondicionamiento de una solución de residuos que contiene sustancias orgánicas y metales en forma iónica que se producen en la limpieza química por vía húmeda de instalaciones convencionales o nucleares.**

30 Prioridad:

07.07.2008 DE 102008040224

24.09.2008 DE 102008048691

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

09.07.2013

73 Titular/es:

**AREVA GMBH (100.0%)
Paul-Gossen-Strasse 100
91052 Erlangen, DE**

72 Inventor/es:

**TOPF, CHRISTIAN;
SCHUSS, SILVIA y
AMMANN, FRANZ**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 411 915 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento para el acondicionamiento de una solución de residuos que contiene sustancias orgánicas y metales en forma iónica que se producen en la limpieza química por vía húmeda de instalaciones convencionales o nucleares.

La invención se refiere a un procedimiento para el acondicionamiento de una solución de residuos que contiene sustancias orgánicas y metales en forma iónica que se producen en la limpieza química por vía húmeda de instalaciones convencionales o nucleares. Dichas soluciones se forman cuando por ejemplo en la limpieza secundaria de generadores de vapor de centrales nucleares, se eliminan depósitos que contienen magnetita. Para esta finalidad se emplean soluciones de limpieza, las cuales por ejemplo contienen por lo menos un agente orgánico que forma un complejo soluble en agua con iones metálicos como Fe-II y/o Fe-III, por ejemplo, un ácido orgánico como EDTA. Después de finalizar la limpieza se obtienen unas soluciones de residuos, las cuales contienen los citados compuestos complejos así como eventualmente parte del agente orgánico sin utilizar. Además, pueden también contener otros compuestos orgánicos como aminas y compuestos inorgánicos, por ejemplo iones nitrato y iones amonio. Como medida para el contenido de sustancias orgánicas se utiliza habitualmente el valor CSB. Este valor da la necesidad química de oxígeno (chemischen Sauerstoffbedarf) que es preciso para la degradación de sustancias orgánicas en CO₂ y agua.

Este tipo de soluciones de residuos, debido a que contienen generalmente un alto contenido en metal y valor CSB, necesitan una eliminación respetuosa con el medio ambiente. En el caso de soluciones no contaminadas radioactivamente, algunos países, como por ejemplo, Alemania, permiten una eliminación mediante incineración como residuos peligrosos. Cuando la solución de residuos está radioactivamente contaminada, lo cual por ejemplo puede suceder en la limpieza del generador de vapor de centrales nucleares, o no está permitida una incineración de soluciones de residuos no radioactivos, este tipo de forma de proceder no entra en cuestión. En un procedimiento corriente de acondicionamiento, los componentes orgánicos se descomponen completamente de manera ideal, electroquímicamente en dióxido de carbono y agua. Para la eliminación de los iones metálicos de la solución, ésta se lleva a cabo mediante intercambiadores iónicos. A este respecto, se producen cantidades considerables de resinas intercambiadoras, cargadas, eventualmente contaminadas radioactivamente, como residuo secundario, el cual debe ser almacenado o eliminado de una forma extraordinariamente costosa. En las resinas intercambiadoras, cargadas con metales, la relación de volúmenes entre la resina intercambiadora y el volumen o respectivamente la masa de iones metálicos es extremadamente desfavorable.

A consecuencia de ello, la invención asume la tarea de proponer un procedimiento con el cual una solución de residuos de la clase citada al principio, se acondiciona de manera sencilla y económica.

Esta tarea se soluciona mediante un procedimiento según la reivindicación 1 y un procedimiento según la reivindicación 4. En el procedimiento citado en primer lugar se degrada por lo menos una parte de las sustancias orgánicas mediante tratamiento electroquímico de la solución de residuos, y por lo menos precipita un metal mediante la adición de ácido fosfórico, y el precipitado de fosfato aparecido se elimina de la solución de residuos. El procedimiento descrito en la reivindicación 4 se diferencia porque los metales obtenidos en la solución de residuos, no se disgregan mediante un procedimiento electroquímico sino mediante un tratamiento con luz UV.

A base de un tratamiento electroquímico o de la irradiación con luz UV se descomponen los compuestos orgánicos finalmente en CO₂ y agua. Los compuestos complejos de metales liberan éstos solamente en el curso de la descomposición de sus iones metálicos unidos al complejo metálico. En ambas variantes del procedimiento es aconsejable trabajar en solución ácida hasta débilmente básica, a saber, en un margen de pH de aproximadamente 3 hasta 9, puesto que se evita o disminuye la formación de precipitados de hidróxidos metálicos. Los precipitados aparecidos en el margen alcalino sedimentan muy lentamente y se pueden separar solo muy difícilmente, por ejemplo, por filtración. De manera muy diferente por el contrario se comporta el precipitado de fosfato. Estos son poco voluminosos y se pueden separar con poco desembolso de aparatos técnicos, sin problemas, mediante filtración o centrifugación. Por el contrario, en una separación con un intercambiador de iones tiene lugar en este procedimiento un volumen evidentemente más pequeño de residuo.

El ácido fosfórico empleado para la precipitación del metal tiene además la ventaja de que simultáneamente puede servir para el ajuste del citado margen del valor del pH (pH de aproximadamente 3 a 9), y principalmente puesto que se trata de un oxiácido, produce una aceleración de la degradación de los compuestos orgánicos. A partir de un oxiácido o respectivamente, a partir del correspondiente radical ácido (fosfato) se forman en el ánodo, peroxi-compuestos (peroxifosfatos), los cuales como agentes muy fuertes de oxidación aceleran la descomposición oxidativa de las sustancias orgánicas en dióxido de carbono y agua. El ácido fosfórico empleado según la invención, el cual forma precipitados muy difícilmente solubles con muchos metales como por ejemplo, el hierro, el cobalto o el níquel, garantiza por un lado una separación sin problemas de muchos metales de la solución de residuos, en particular del hierro, y por otro lado una aceleración del proceso de degradación.

En la descomposición electroquímica, de por sí ya conocida, de sustancias orgánicas en solución acuosa se emplearon oxiácidos, por ejemplo el ácido sulfúrico solamente por lo que se refiere a una aceleración de la degradación. Una reacción de precipitación a este respecto no estaba prevista. Debido a la reacción muy rápida entre los iones metálicos y los iones fosfato, así como a la rápida formación de precipitado, como más adelante se aclara con más detalle, las turbulencias y otros efectos adversos, por lo menos, disminuyen.

En el caso de la variante UV del procedimiento, se añade un fuerte agente oxidante como el peróxido de hidrógeno para la aceleración de la degradación.

En ambas versiones del procedimiento puede concebirse en primer lugar efectuar la degradación de las sustancias orgánicas contenidas en la solución de residuos hasta la medida deseada, y a continuación provocar, mediante la adición de ácido fosfórico, la precipitación de los metales. En ambas versiones del procedimiento es, sin embargo, ventajoso empezar antes con la precipitación, y en particular ya desde el principio, es decir, en un momento en el que las sustancias orgánicas del contenido no están todavía completamente destruidas o respectivamente no lo están en la medida deseada. En ambas versiones del procedimiento la efectividad del procedimiento aumentará, como se describe más adelante con detalle.

La ejecución práctica del procedimiento es posible con un relativamente pequeño desembolso técnico. La solución de residuos que hay que tratar, se electroliza en un depósito apropiado, o bien se irradia con luz UV, hasta que las sustancias orgánicas se degradan totalmente o hasta una cantidad residual tolerable. En el caso de un tratamiento electrolítico, se emplea como mínimo un electrodo de diamante, para suprimir la eventual molesta formación de oxígeno y posibilitar la aparición de compuestos peróxidos fuertemente oxidantes (de oxicompuestos, en particular de ácido fosfórico). Cuando la solución de residuos es una solución de limpieza ya utilizada, que ha sido empleada para la limpieza del generador de vapor de una central nuclear, entonces dicha solución contiene una gran cantidad de hierro que procede de los depósitos de magnetita del generador de vapor. Para la eliminación de este depósito, la solución de limpieza contiene un formador de complejos orgánicos como el EDTA. Para impedir durante la limpieza un ataque sobre el material metálico del generador de vapor, por regla general acero, se trabaja en un medio alcalino, es decir, la solución de limpieza contiene un agente alcalinizante como por ejemplo el amoníaco o respectivamente iones amonio o morfolino. Además, la solución de limpieza contiene un agente reductor como por ejemplo, la hidrazina para evitar un ataque oxidante sobre el material del generador de vapor. Después de la limpieza, el hierro que está presente, principalmente en forma de complejo de hierro divalente, se disuelve en forma de complejo de hierro, por ejemplo como complejo de EDTA. Junto al hierro, pueden estar presentes en una solución de residuos de esta clase, también otros materiales como por ejemplo, el cobalto o el níquel en pequeñas cantidades. Entre ellos pueden estar presentes también, radionucleidos que debido a pequeñas fugas se han depositado sobre la cara secundaria del generador de vapor. En la limpieza de un generador de vapor se producen grandes cantidades de soluciones de limpieza ya utilizadas, aproximadamente en el margen de algunos cientos de metros cúbicos, por ejemplo 250 m³. Para que puedan tratarse esta clase de cantidades en la solución de limpieza con un coste de tiempo razonable, se emplean electrodos en forma de placas, de un material poroso. Las placas de los electrodos presentan a este respecto una superficie por ejemplo desde 28 m² hasta 40 m². Las placas de electrodos o respectivamente sus superficies exteriores y también su superficie interna, están provistas de una delgada capa de diamante. La duración del procedimiento depende de la correspondiente carga de la solución de residuos de sustancias orgánicas, de la superficie de los electrodos y de la densidad de corriente.

En una solución de residuos de la clase citada, se emplea un valor del pH, con el cual se evita o por lo menos disminuye, la precipitación de un hidróxido metálico. Este es el caso de un valor del pH desde aproximadamente 3 hasta 9. Además de que los precipitados de hidróxidos se separan difícilmente de la solución de residuos, tienen la desventaja adicional de que se depositan sobre la superficie de los electrodos, y dificultan su funcionamiento y el de los rayos UV. Se prefiere un trabajo en solución ácida, puesto que la formación de un precipitado difícilmente filtrable de hidróxido metálico puede ser inhibida eficazmente. Además, se añade a la solución, ácido fosfórico en una cantidad suficiente para precipitar los metales contenidos en la solución, a saber principalmente, el hierro. A este respecto, se emplean cantidades de preferencia estequiométricas de ácido fosfórico, puesto que un exceso del mismo no produce ningún efecto sobre la precipitación, y sólo aumentaría el residuo secundario. Para un mol de hierro, al cual corresponde una masa de 55,85 g, es necesario un mol o respectivamente 98 g de ácido fosfórico. El ácido fosfórico añadido ocasiona una acidificación de la solución, de manera que la mayor parte de las veces ya no son necesarias medidas adicionales para ajustar el valor del pH. Durante la electrolisis o la irradiación con rayos UV, todos los componentes orgánicos, entre los cuales se encuentran también los formadores de complejos, por ejemplo, EDTA, se descomponen en dióxido de carbono y agua. El hierro, el cual está presente por ejemplo, en un contenido en el margen de 5 g/litro hasta 40 g/litro, se libera, de manera que puede unirse con los radicales fosfato del ácido fosfórico, los cuales se acumulan junto con el precipitado en el fondo del recipiente. El fosfato de hierro y también los fosfatos difícilmente solubles de otros metales, se sedimentan rápidamente y pueden separarse de la solución sin problemas, de preferencia por filtración o también por centrifugación. De esta forma se elimina de la

solución de residuos, prácticamente el total del contenido de metales, inclusive los eventuales radionucleidos presentes. La solución restante contiene a lo sumo solamente restos de compuestos orgánicos e impurezas no completamente descompuestas, los cuales pueden eliminarse de manera convencional, por ejemplo mediante evaporación o por combustión. Los fosfatos separados pueden ser conducidos como desechos peligrosos para tomar las correspondientes medidas de eliminación. En el caso de una contaminación radioactiva, estos desechos se pasan eventualmente, después de la integración en una matriz sólida de aglutinante, a un correspondiente almacén final o a un almacén provisional.

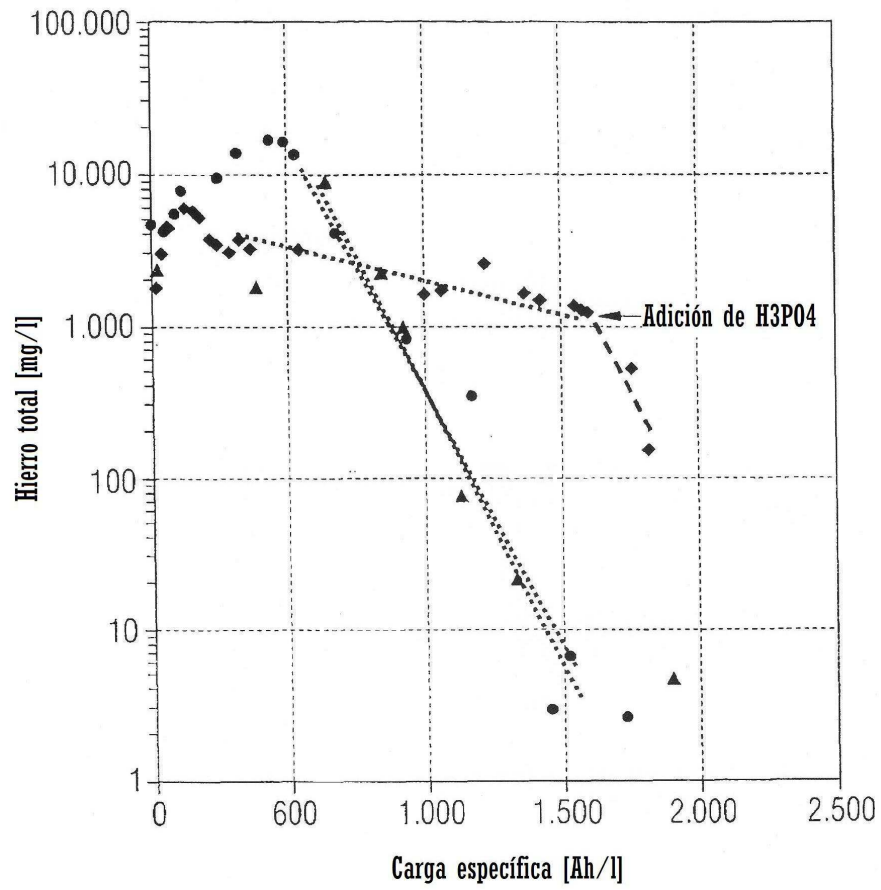
La adición en cuestión del ácido fosfórico puede efectuarse en principio, en un momento cualquiera del procedimiento. Sin embargo, se ha demostrado sorprendentemente que el procedimiento trabaja con eficacia cuando el ácido fosfórico está presente ya desde el principio, o respectivamente, cuando se añade durante el tratamiento electroquímico. Durante el procesado de las soluciones de residuos, se empleó al principio y en un caso, hacia el final del procedimiento. Las soluciones de residuos contenían cantidades comparables de EDTA, morfina, hidrazina y hierro sin utilizar. El contenido total de sustancias orgánicas, correspondía a una necesidad química de oxígeno o respectivamente, un valor CSB desde 320000 mg de O₂/litro hasta 370000 mg de O₂/litro. Las soluciones de residuos fueron tratadas cada vez con electrodos de diamantes en forma de placas con una superficie geométrica de 30 m², de la clase descrita más arriba. Durante el tratamiento, a determinados intervalos de tiempo, se determinó el contenido de hierro y la carga específica aplicada cada vez. En el diagrama que se adjunta más adelante, está representado el contenido de hierro frente a la carga específica. Puede observarse que en los casos de una adición al principio de ácido fosfórico en una cantidad estequiométrica respecto al contenido de hierro, en una cantidad total de carga de 1500 Ah/l del contenido de hierro del principio de 1100 mg/litro o respectivamente 1300 mg/litro descendió a valores por debajo de 10 mg/litro (ver en el diagrama cada vez las curvas señalizadas con los puntos de medición en forma de triángulos y en forma de pequeños círculos). En el caso de que, por el contrario, el ácido fosfórico se añadiera solamente al final del procedimiento, (igualmente con una cantidad estequiométrica frente al contenido de hierro), es decir, cuando ya se ha suministrado una carga de aproximadamente 1500 Ah/litro, se demostró que después de la precipitación con fosfato permaneció un contenido restante de hierro esencialmente más alto, un contenido de aproximadamente 110 mg/litro, en la solución de residuos (ver en el diagrama la curva con los puntos de medición señalizados en forma de cuadrados). En el caso de que el ácido fosfórico esté presente ya desde el principio, el hierro libre se unirá enseguida y precipitará como fosfato de hierro. Se deposita con relativa rapidez en el fondo del recipiente de reacción, de manera que el peligro de una deposición sobre las superficies de los electrodos es muy pequeña. En ausencia de ácido fosfórico, por el contrario, se forman deposiciones conteniendo hierro sobre los electrodos, las cuales influyen desventajosamente sobre la eficacia de los electrodos y la precipitación.

La descomposición de las sustancias orgánicas del contenido de una solución de residuos puede llevarse a cabo también en lugar de, o adicionalmente a, un tratamiento electroquímico mediante irradiación con rayos UV. Mediante la irradiación con rayos UV en combinación con un agente de oxidación como el peróxido de hidrógeno, las sustancias orgánicas se degradan también esencialmente en dióxido de carbono y agua. Junto a ello, se liberan metales unidos a complejos, de manera que pueden precipitarse y separarse de la manera descrita más arriba.

En el caso de efectuarse un tratamiento de aguas residuales con ayuda de la irradiación con rayos UV, es igualmente ventajoso efectuar una adición inicial de ácido fosfórico, en particular con respecto al efecto últimamente citado del recubrimiento de la superficie de reacción de las lámparas de rayos UV con depósitos conteniendo hierro. Se ha observado que cuando se efectuaba la irradiación con rayos UV sin la presencia de ácido fosfórico, o cuando éste solamente se añadía tardíamente, se producía una turbidez de la solución, que conducía a una reducción del rendimiento de los rayos UV.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el acondicionamiento de una solución de residuos procedente de la limpieza por vía húmeda de instalaciones convencionales o de la técnica nuclear, que contiene por lo menos una sustancia orgánica y por lo menos un metal en forma iónica, en donde por lo menos una parte de la sustancia orgánica se disgrega mediante un tratamiento electroquímico de la solución de residuos, y precipita por lo menos un metal mediante la adición de ácido fosfórico, y el precipitado de fosfato que aparece, se elimina de la solución de residuos.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual para el tratamiento electroquímico, se emplea un ánodo con una sobretensión de oxígeno.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el cual en la solución de residuos junto con el ácido fosfórico está contenido otro oxicompuesto.
- 20 4. Procedimiento para el acondicionamiento de una solución de residuos producida en la limpieza por vía química, de instalaciones convencionales o de tipo nuclear, que contiene por lo menos una sustancia orgánica y por lo menos un metal en forma iónica, en la cual por lo menos una parte de la sustancia orgánica, se desintegra de la solución de residuos mediante irradiación con rayos UV, y por lo menos precipita un metal mediante la adición de ácido fosfórico, y el precipitado de fosfato que aparece se elimina de la solución de residuos.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual, frente a por lo menos una sustancia orgánica, se añade un agente oxidante eficaz a la solución de residuos.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual, como agente oxidante, se añade peróxido de hidrógeno a la solución de residuos.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual, el ácido fosfórico se añade en un momento en el cual, por lo menos una sustancia orgánica no está todavía completamente desintegrada.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el cual, el ácido fosfórico se añade al principio.
- 45 9. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, en el cual, el ácido fosfórico se añade en una cantidad estequiométrica respecto al contenido de metal.
10. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, en el cual en la solución de residuos se ajusta un valor del pH desde 3 hasta 9.
11. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, el cual se emplea para el tratamiento de soluciones de residuos que contienen hierro.
12. Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, el cual se emplea para el acondicionamiento de una solución de residuos, que contiene un compuesto complejo orgánico de un metal.



- ◆ j=50 mA/cm²; pH ~ 7-8,5
- ▲ j=50 mA/cm²; pH ~ 3,9
- j=35 mA/cm²; pH ~ 3,9