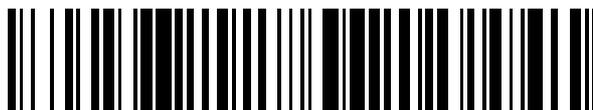


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 932**

51 Int. Cl.:

G21F 9/04 (2006.01)

G21F 9/06 (2006.01)

G21F 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2009 E 09725983 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2013 EP 2257949**

54 Título: **Método para acondicionar una solución limpiadora resultante de la limpieza química en húmedo de un generador nuclear de vapor**

30 Prioridad:

28.03.2008 DE 102008016020

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

09.07.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GASSEN, RAINER y
TOPF, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 411 932 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para acondicionar una solución limpiadora resultante de la limpieza química en húmedo de un generador nuclear de vapor

5 La presente invención se refiere a un método para acondicionar una solución limpiadora resultante de la limpieza química en húmedo de un generador nuclear de vapor.

10 Las soluciones resultantes de la limpieza química en húmedo de un generador nuclear de vapor deben eliminarse. Dichas soluciones suelen contener agentes complejantes, amonio, aminos y hierro en forma disuelta. En muchos casos las soluciones limpiadoras usadas se incineran como residuo especial. No obstante la eliminación resulta problemática cuando las soluciones limpiadoras contienen núclidos metálicos radiactivos, como por ejemplo Co 60, en concentraciones superiores a un límite de exención permitido. Por lo tanto estas soluciones limpiadoras usadas no se pueden tratar como residuos normales, sino que deben someterse a un proceso de acondicionamiento muy complejo y costoso para su eliminación definitiva y llevarse a un cementerio radiactivo.

15 En principio cabe la posibilidad de adsorber los componentes de la solución limpiadora sobre resinas de intercambio iónico, pero así se producen enormes volúmenes de residuos contaminados por radiactividad.

20 Por lo tanto la presente invención tiene por objeto indicar un método para acondicionar una solución limpiadora resultante de la limpieza química en húmedo de un generador nuclear de vapor, que permita también eliminar de manera económica las soluciones limpiadoras contaminadas con núclidos metálicos radiactivos.

25 Dichos objetivos se resuelven, según la presente invención, empleando un método con las características de la reivindicación 1. Como la solución limpiadora se trata electrolíticamente y los núclidos metálicos radiactivos que contiene se depositan en un cátodo, la contaminación radiactiva de la solución limpiadora se puede reducir hasta dejarla por debajo de un límite de exención establecido. Así se simplifica considerablemente la eliminación de una gran cantidad de solución limpiadora, pues como residuo radiactivo solo debe eliminarse el cátodo contaminado por radiactividad, teniendo en cuenta las correspondientes condiciones de protección radiológica y almacenamiento final de residuos nucleares.

30 Como el cátodo es un electrodo de diamante y por tanto es un material que presenta sobretensión de hidrogeno, y su potencial se ajusta por encima del potencial de generación de hidrogeno, se consigue una separación de núclidos metálicos radiactivos especialmente eficaz.

35 Si además el ánodo es de un material que presenta sobretensión de oxígeno, también preferiblemente un electrodo de diamante, cuyo potencial se ajusta por debajo del potencial de generación de oxígeno, durante la electrolisis se pueden desnaturalizar los componentes orgánicos de la solución limpiadora, p.ej. un agente complejante, de modo que casi todo el Fe precipite en forma de óxido o hidróxido. Como el óxido o el hidróxido de hierro precipitado tienen una gran superficie, también adsorben núclidos metálicos radiactivos, por ejemplo Co 60, presentes todavía en la solución, eliminándolos así de la solución. Si el tiempo de electrolisis es suficientemente largo, se puede destruir todo el agente complejante (p.ej. EDTA). Durante este tratamiento disminuye claramente al mismo tiempo el valor DQO o TOC (demanda química de oxígeno o contenido total de carbono orgánico). De este modo se puede reducir la contaminación, tanto de compuestos orgánicos como de núclidos radiactivos, hasta un punto en que la solución puede eliminarse con poco coste. Entonces como residuo radiactivo solo debe eliminarse el precipitado y el cátodo, que tienen un volumen mucho menor.

40 La eliminación del cátodo no es obligada, es decir, se puede reutilizar, si todos los metales depositados sobre él se disuelven con un ácido inorgánico. En este caso, tras la neutralización, solo debe eliminarse el ácido neutralizado junto con un precipitado (FeO , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) resultante de la descomposición ocasional de los agentes complejantes.

45 Según una forma de ejecución ventajosa del método, en caso de concentración elevada de Co 60 radiactivo se lleva a cabo una electrolisis en dos etapas, de modo que, tras un primer tratamiento electrolítico, la solución limpiadora se acidifica y a continuación se somete a un segundo tratamiento electrolítico. En otras palabras: primero se electroliza la solución limpiadora sin tratamiento previo. De esta manera se deposita el Fe disuelto y, en caso de emplear un ánodo con sobretensión de oxígeno, además se precipita. Después de filtrarla, la solución limpiadora así pretratada se acidifica y se electroliza nuevamente hasta que la concentración de actividad (Co 60) sea inferior a un límite de exención establecido. Luego se puede neutralizar y eliminar.

50 Para mayor aclaración de la presente invención se remite a los siguientes ejemplos de ejecución, que además se ilustran con los esquemas, en los cuales se muestra:

55 Las figs. 1 y 2 presentan respectivamente en un diagrama el contenido de hierro, Fe, y de cobalto, Co, tras la electrolisis de una y dos etapas en la solución limpiadora, sobre el electrodo y en el precipitado.

Ejemplo 1

Una solución limpiadora simulada (1,3 l), con 10 g/l de EDTA, 11,8 g/l de morfolina, correspondientes a un valor DQO de 29,2 g/l, 106 mg/l de Co y 2,1 g/l de Fe, se electrolizó en electrodos de diamante (cátodo y ánodo). Después de 6 h a 1,0 A/m² la solución limpiadora (representada gráficamente por las barras I en el diagrama de la fig. 1) contenía solo un 0,3% del Fe y un 31% del Co. Sobre el cátodo (ilustrado en el diagrama de la fig. 1 por las barras II) se depositó un 1,5% del Fe y un 51% del Co. El 98,2% del Fe y el 18% del Co estaban adsorbidos en el precipitado (ilustrado en el diagrama de la fig. 1 por las barras III). El EDTA se descompuso hasta el 96% y el valor DQO quedó reducido en un 50% aproximadamente.

La solución limpiadora así tratada se filtró; el filtrado se acidificó (pH ≈ 2) y se electrolizó nuevamente durante 8 h a 2,0 A/m² en una etapa subsiguiente del tratamiento. De los 6,3 mg/l de Fe que quedaban en la solución 6,0 mg/l se depositaron en el cátodo (ilustrado en el diagrama de la fig. 2 por las barras II) y por tanto sobre el cátodo quedó entonces un 0,28% y en la solución solo 0,4 mg/l o 0,02% del Fe (barras I) originalmente disuelto en la solución limpiadora. Del Co restante (33 mg/l o 31%) se depositaron sobre el cátodo 32,4 mg/l o 30,4% del Co inicialmente disuelto (barras II) y por tanto en la solución limpiadora solo quedaron 0,6 ppm o 0,6% del Co originalmente disuelto en la solución limpiadora.

A las 2 h del tratamiento en la segunda etapa ya se alcanzaron los valores finales de contenido de EDTA y DQO, de 0,01 g/l y 0,16 g/l respectivamente. Tanto el contenido de EDTA como el valor DQO se redujeron más del 99% con el tratamiento combinado.

Ejemplo 2

Una solución limpiadora simulada (1,3 l), con 10 g/l de EDTA, 11,8 g/l de morfolina, correspondientes a un valor DQO de 29,2 g/l, 63 mg/l de Co y 1,96 g/l de Fe, se acidificó en una primera etapa a pH 2, aproximadamente, y se electrolizó durante 8 h a 2000 A/m². Al terminar la electrolisis ácida se había depositado sobre el cátodo un 92% del Co y un 89% del Fe inicialmente disueltos. En la solución había aún 5 mg/l de Co y 0,22g/l de Fe. El valor DQO de la solución era aún de 0,29 g/l y el contenido de EDTA en la misma se había reducido a 0,25 g/l.

En caso de una contaminación radiactiva el Fe y el Co depositados en el cátodo se disuelven con un ácido, p.ej. con ácido sulfúrico, y a continuación la solución se neutraliza y se concentra. Como alternativa puede depositarse Fe y Co anódicamente, previa acidificación. La solución resultante puede neutralizarse luego con NH₃ e igualmente concentrarse.

La ventaja de esta electrolisis ácida en una única etapa, según el ejemplo 2, es que no tienen lugar las etapas de filtración y nueva electrolisis que son necesarias en el ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para acondicionar una solución limpiadora, resultante de la limpieza química en húmedo de un generador nuclear de vapor, según el cual la solución limpiadora se trata electrolíticamente y los núclidos metálicos radiactivos contenidos en la solución se depositan en un cátodo, que es un electrodo de diamante cuyo potencial se ajusta por encima del potencial de generación de hidrógeno.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, en el cual los metales depositados sobre el cátodo se disuelven con un ácido.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, en el cual la solución limpiadora se acidifica después del tratamiento electrolítico y a continuación se electroliza de nuevo.
- 15 4. Método según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el ánodo es un material que presenta una sobretensión de oxígeno y el potencial del ánodo se ajusta por debajo del potencial de generación de oxígeno.
5. Método según la reivindicación 4, en el cual el ánodo es un electrodo de diamante.

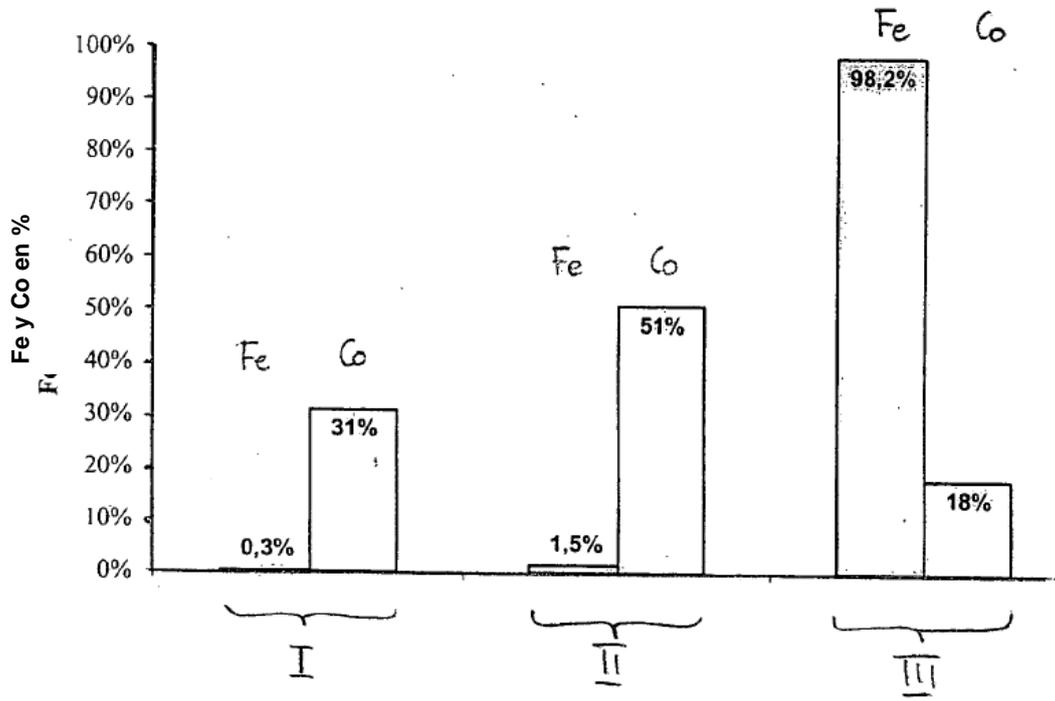


Fig. 1

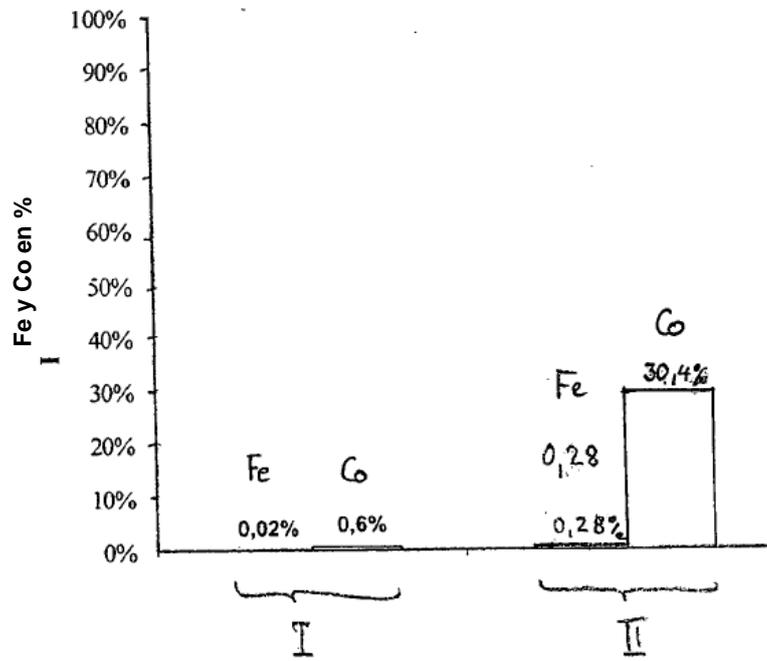


Fig. 2