

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 058**

51 Int. Cl.:

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/70 (2006.01)

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2013 E 13715627 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2828205**

54 Título: **Procedimiento para la separación de impurezas radiactivas de aguas residuales**

30 Prioridad:

20.03.2012 DE 102012204415

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

10.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SEMPERE-BELDA, LUIS;
GASSEN, RAINER;
ZEILER, BERTRAM y
MOREIRA DO AMARAL, JOSE PEDRO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 563 058 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

Procedimiento para la separación de impurezas radiactivas de aguas residuales

5 La invención se refiere a un procedimiento para la separación de impurezas radiactivas de aguas residuales que se producen por un lado durante la descontaminación del circuito de refrigeración de reactores nucleares o de partes de los mismos y por otro lado durante el funcionamiento de un reactor nuclear. En el agente de enfriamiento del reactor se encuentran con frecuencia sustancias radiactivas tanto en forma disuelta como en forma coloidal o de partículas. Durante la descontaminación se desprenden capas de óxido existentes en las superficies de los componentes del
10 circuito de refrigeración compuestos de metales, usándose ácidos inorgánicos y/u orgánicos que con iones metálicos de la capa de óxido, por ejemplo iones hierro-II o hierro-III, forman complejos solubles en agua. En el transcurso de la descontaminación se enriquece la solución de descontaminación con cationes de metal disueltos de manera compleja y también aniones. A más tardar al final de la descontaminación se separan las partes constituyentes disueltas de la capa de óxido, entre las que se encuentran también radionucleidos, conduciéndose el agua residual o
15 la solución de descontaminación a través de intercambiadores de iones. Las sustancias orgánicas existentes eventualmente aún en el agua residual, por ejemplo un resto no consumido de un ácido de descontaminación tal como ácido oxálico, pueden degradarse dado el caso por ejemplo mediante un tratamiento de oxidación con radiación con luz UV para dar dióxido de carbono y agua.

20 El agua residual existente al final de una descontaminación es por tanto desde el punto de vista químico relativamente pura. Sin embargo a pesar del tratamiento con el intercambiador de iones están presentes con frecuencia aún impurezas radiactivas, de modo que no es posible una emisión del agua residual al entorno. Lo mismo se aplica para agente de enfriamiento del reactor, que está cargado radiactivamente de manera innata. Un agua residual del tipo mencionado se somete por tanto habitualmente a una evaporación cuando debe emitirse al
25 entorno o debe usarse de nuevo por ejemplo en forma purificada. La fase de vapor o el condensado producido a partir de esto mediante enfriamiento está prácticamente libre de radiactividad. Durante la descontaminación de un circuito de agente de enfriamiento se producen algunas toneladas de agua residual, de modo que el gasto de tiempo y energía para la evaporación son considerables y originan correspondientes costes. A los altos costes están unidos también la solidificación y el almacenamiento final del residuo de evaporación.

30 El documento RU 2.250.521 da a conocer un procedimiento para la descontaminación de agua residual impurificada de manera radiactiva mediante generación de un precipitado de MnO_2 . En el documento EP 0240985 se separa una mezcla de carboximetilcelulosa de aluminio y MnO_2 del agua como precipitado.

35 El objetivo de la invención es indicar un procedimiento del tipo mencionado anteriormente que pueda realizarse de manera más sencilla y con gasto de tiempo, energía y costes más bajos.

Este objetivo se soluciona de acuerdo con la reivindicación 1 con un procedimiento, en el que en el agua residual con ayuda de iones de permanganato añadidos a esta como agente de oxidación y uno o varios agentes de
40 reducción dosificados y/o contenidos en el agua residual del grupo de agentes de reducción orgánicos y que pueden oxidarse para obtener agua se genera exclusivamente un precipitado de MnO_2 , separándose este del agua residual. En este procedimiento es ventajoso en primer lugar que aparte del agente de oxidación y del agente de reducción no sean necesarios otros aditivos tales como sales, ácidos o bases, que aumentaría la masa del precipitado de MnO_2 , o sea la cantidad de residuos que ha de eliminarse.

45 En la formación y la sedimentación del precipitado de MnO_2 se une a este, tal como se ha mostrado sorprendentemente, aún radiactividad incluso cuando esta está presente solo en concentración muy baja en el agua residual, lo que es el caso en aguas residuales que se producen en el funcionamiento y en soluciones de descontaminación usadas. Las impurezas radiactivas se separan junto con el precipitado del agua residual. Los valores de actividad del agua residual pueden reducirse de esta manera ampliamente de modo que una eliminación de residuos en el medioambiente o un reciclaje por ejemplo en la central nuclear son inofensivos. La radiactividad del agua residual se basa en partículas por ejemplo disueltas de manera coloidal, que contienen alfa-nucleidos como Am-241 o también gamma-nucleidos como Co-60 con un tamaño en el intervalo de nanómetros, que no se han retenido en la purificación del agua residual en el transcurso de la descontaminación del circuito de refrigeración con
50 intercambiadores de iones. Como portadores de la radiactividad se tienen en cuenta sin embargo también cationes de nucleidos disueltos. Las partículas disueltas de manera coloidal se unen probablemente por adsorción en los precipitados, lo que podría aplicarse también para iones y/o se incluyen en cavidades de los precipitados.

55 Para el efecto de purificación en cuestión es ventajoso cuando se seleccionan aquellos componentes de reacción que dan como resultado precipitados a ser posible voluminosos, lo que es el caso en cantidad especialmente pronunciada en precipitados de dióxido de manganeso o MnO_2 . En la reacción con un agente de reducción del tipo en cuestión se transforma el manganeso que se encuentra en el ion permanganato en el estado de oxidación +VII en el estado de oxidación +IV, produciéndose el dióxido de manganeso difícilmente soluble. Éste forma agregados de iones sueltos, que se han hecho pasar por cavidades rellenas de agua, que pueden unir especialmente bien
60 partículas disueltas coloidalmente y también iones. Otra característica esencial de la invención es que se generan exclusivamente precipitados de MnO_2 . Esto se consigue debido a que en el agua residual que va a tratarse aparte

de la sustancia que sirve como agente de reducción, al menos una sustancia orgánica, o un agente de reducción que puede oxidarse para dar agua, no están presentes o no se añaden agentes que formen con Mn-IV un precipitado y debido a ello aumentara posteriormente la cantidad que va a depositarse o que va a eliminarse de precipitado radiactivo. Durante la oxidación con ayuda de iones permanganato se degradan los agentes de reducción orgánicos para dar dióxido de carbono y agua, mientras que a partir de los otros agentes de reducción mencionados se produce solo agua.

Es especialmente ventajoso en el procedimiento de acuerdo con la invención el uso de un agente de reducción orgánico, ya que resulta a este respecto la posibilidad de que este o bien se oxide para dar fragmentos orgánicos que pueden degradarse posteriormente tras la realización de la precipitación por ejemplo con ayuda de radiación UV, o igualmente para dar dióxido de carbono y agua. El agente de reducción orgánico añadido al agua residual no aumenta por consiguiente la cantidad del precipitado, lo que conduciría en caso contrario a un gasto elevado en la solidificación y eliminación del precipitado.

Con respecto a la reducción del residuo que va a eliminarse, o sea la cantidad de sólidos que queda tras la separación de la fase líquida, es ventajoso cuando no se usa una sal del ácido permangánico tal como KMnO_4 , sino ácido permangánico (HMnO_4) como agente de oxidación. Mediante esto, debido a la ausencia de iones potasio se reduce posteriormente la cantidad de residuos. Además no es necesaria una separación de iones potasio disueltos del agua residual mediante intercambio iónico.

En la purificación de una solución de descontaminación usada se usan preferentemente como agente de reducción compuestos que se usan o pueden usarse, o sea están autorizados, también durante la descontaminación del circuito de refrigeración. Con este modo de proceder se consigue la ventaja de que con respecto a la eliminación de los precipitados separados del agua residual no se requieran medidas adicionales de cualificación, por ejemplo estudios de compatibilidad de materiales, dado que se producen residuos con estas sustancias también en el transcurso de la descontaminación. Ejemplos de tales agentes de reducción orgánicos son ácido oxálico y ácido fórmico. Éstos se reducen por el permanganato y ácido permangánico para dar dióxido de carbono y agua. Otro agente de reducción, para el que se aplica la ventaja anteriormente mencionada, es por ejemplo peróxido de hidrógeno.

En otra variante de procedimiento preferente se añaden los compuestos que reaccionan entre sí, o sea iones permanganato y agente de reducción orgánico, en cantidades estequiométricas, es decir respectivamente tanto que en la reacción se consuman las cantidades añadidas completamente o al menos casi completamente. Por consiguiente, en el agua residual no queda prácticamente ningún exceso que pudiera oponerse a otro uso del agua residual. Para influir en las propiedades de los copos de dióxido de manganeso formados, puede ser ventajoso usar el agente de reducción con un bajo exceso con respecto al agente de oxidación. Los precipitados formados a este respecto son de copo grande y debido a ello pueden filtrarse más fácilmente.

Para la formación del precipitado es insignificante en qué orden se añaden al agua residual los compuestos necesarios para la formación de un precipitado. Es concebible también una dosificación conjunta o simultánea. La cantidad de reactivos prevista para la precipitación puede dosificarse igualmente en una o varias cargas. Sin embargo puede ser ventajoso añadir los iones permanganato, o sea por ejemplo ácido permangánico al agua residual que contiene ya el agente de reducción. En este modo de procedimiento se ha mostrado que se suprime en gran parte una adhesión, que va a observarse normalmente, de dióxido de manganeso en las paredes del recipiente en el que se realiza la precipitación. Los copos de dióxido de manganeso que se forman durante la precipitación permanecen principalmente en suspensión, lo que les facilita la separación posterior del agua residual. En caso de un agua residual que se produce durante una descontaminación está presente con frecuencia aún un resto de ácido de descontaminación que no se ha consumido. En un caso de este tipo es conveniente usar este resto como agente de reducción y así reducir la necesidad de productos químicos para la precipitación de MnO_2 .

En el caso de una solución de descontaminación usada que se produce durante la descontaminación del circuito de refrigeración de un reactor nuclear es conveniente usar un resto existente en la solución de sustancia orgánica, por ejemplo un ácido de descontaminación, tal como ácido oxálico, como agente de reducción para la precipitación de MnO_2 .

Una variante de procedimiento especialmente preferente prevé que se ponga en movimiento el agua residual al menos durante una hora, mejor sin embargo durante de 5 a 30 horas por ejemplo mediante agitación, para impedir una sedimentación del precipitado, por tanto para mantener en suspensión el precipitado en el agua residual. Esta medida hace que se congreguen las partículas del precipitado para dar estructuras más grandes, lo que facilita la separación del precipitado en particular mediante filtración. Además se eleva debido a ello la eficacia de purificación en particular con respecto a por ejemplo partículas de nucleido disueltas de manera coloidal, dado que éstas se unen menos fácilmente al precipitado, debido a su carácter esencialmente no cargado, que lo que es el caso con impurezas iónicas.

Los precipitados producidos mediante una de las variantes de procedimiento expuestas se separan preferentemente mediante filtración del agua residual. Son concebibles sin embargo también otros procedimientos para la separación, por ejemplo una centrifugación. Tras la separación se seca el precipitado para reducir la masa que va a eliminarse.

5 En la tabla citada a continuación está reproducido el resultado de un ensayo, en el que se reduce la radiactividad de una muestra de agua residual (500 ml) con ayuda de un precipitado generado mediante una reacción redox. La muestra de agua residual procede de una solución de descontaminación, con la que se descontaminó primariamente un generador de vapor de un reactor de agua presurizada. La solución de descontaminación se purificó ya por parte de la central eléctrica con intercambiadores de iones. No obstante se realizó otra vez una purificación con un
10 intercambiador de iones de lecho de mezcla de laboratorio para someter a prueba cómo de posible es en las condiciones de laboratorio una reducción de la actividad, especialmente se consideró la actividad alfa. Los correspondientes valores de actividad con respecto a alfa-nucleidos individuales pueden deducirse de la tabla citada a continuación.

15 La precipitación se realizó a una temperatura del agua residual de 25 °C con ácido permangánico y ácido oxálico en cantidades estequiométricas, agitándose la muestra durante 20 horas tras adición de los reactivos mencionados y a este respecto manteniéndose en suspensión el precipitado de MnO₂ en el agua residual. Después se separó por filtración el precipitado.

	Muestra de partida	Tras intercambio iónico	Tras precipitación de MnO ₂
20 Actividad α total	3,23E+05 Bq	3,21E+05 Bq	3,39E+03 Bq

Mientras que con el intercambio iónico realizado en el laboratorio pudo conseguirse tan solo una reducción de la actividad insignificante, la etapa de precipitación mostró una clara reducción de la actividad total aproximadamente en el factor 100 ya en una única etapa de tratamiento. El tratamiento puede repetirse varias veces según la
25 necesidad hasta que se consiga el grado de purificación deseado.

Las cantidades de los reactivos añadidos al agua residual para la precipitación depende muy generalmente de qué cantidad de precipitados debe generarse. En el caso de ácido permangánico o permanganato de potasio se encuentra la cantidad necesaria en el intervalo de 10 mg/l a 50 g/l, pudiéndose trabajar sin embargo en la mayoría de los casos en un intervalo de 100 mg/l a 1000 mg/l. En el presente ensayo se dosificaron 160 mg de ácido permangánico y 255 mg de ácido oxálico dihidratado y de hecho en dos cargas con respectivamente la mitad de la
30 cantidad indicada. La realización de la precipitación es posible generalmente no solo a temperatura ambiente (25 °C), sino también a temperaturas elevadas de hasta 100 °C, en caso de que sea conveniente una temperatura de este tipo para la respectiva reacción.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la separación de impurezas radiactivas de aguas residuales que se producen durante la descontaminación del circuito de refrigeración de reactores nucleares o de partes de los mismos o durante el funcionamiento de un reactor nuclear, en el que el agua residual para la separación en iones metálicos contenidos en la misma se conduce en primer lugar a través de intercambiadores de iones y entonces en el agua residual con ayuda de ácido permangánico añadido a esta como agente de oxidación y uno o varios agentes de reducción dosificados y/o contenidos en el agua residual del grupo de agentes de reducción orgánicos y agentes de reducción que pueden oxidarse para dar agua se genera exclusivamente un precipitado de MnO_2 y aparte del agente de oxidación y del agente de reducción no se añaden otros aditivos, separándose el precipitado de MnO_2 del agua residual.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que en la purificación de un agua residual que se produce durante la descontaminación se usan como agente de reducción compuestos que se usaron también durante la descontaminación del circuito de refrigeración.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se usan ácido oxálico y/o ácido fórmico como agente de reducción.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se añade al agua residual un agente de reducción que se oxida exclusivamente para dar agua.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por el uso de peróxido de hidrógeno.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se añaden ácido permangánico y agente de reducción orgánico en cantidades estequiométricas.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el agente de reducción se dosifica con un exceso con respecto al agente de oxidación.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el agua residual se mezcla en movimiento para mantener el precipitado de MnO_2 en suspensión.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que se mantiene en suspensión el precipitado de MnO_2 al menos durante una hora en el agua residual.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que se mantiene en suspensión el precipitado durante de 5 horas a 30 horas.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el precipitado de MnO_2 se separa mediante una filtración y/o centrifugación del agua residual.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que se seca el precipitado separado.