

P.- 35.957

JL/MCW-3649/67
C.E.A.- "D.3665-Purification
de D "
2.



21 SEP. 1967

343924

Memoria descriptiva

343924

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

entidad / ~~de nacionalidad~~ francesa

con domicilio en 29, rue de la Fédération, Paris, Francia,

**por: "PROCEDIMIENTO PARA RETIRAR EL PROTONIO Y EL TRITIO
DEL AGUA PESADA EN SERVICIO EN UNA PILA O REACTOR" (Clase
Internacional G21c).**

12.9.67



El invento se refiere a un procedimiento para retirar el protonio y el tritio del agua pesada en servicio en una pila o reactor nuclear. Conciérne igualmente a una instalación para la puesta en práctica de dicho procedimiento.

El procedimiento según el invento se caracteriza por el hecho de que se realiza la derivación de un caudal continuo del agua pesada contenida en la pila o análogo, por que se somete la fracción derivada a una reacción de cambio isotópico con deuterio gaseoso para reducir su contenido en protonio y en tritio, y por que se retira del deuterio gaseoso, así enriquecido en protonio y en tritio, por destilación fraccionada, una primeraparte enriquecida en tritio y una segunda parte enriquecida en protonio, siendo reciclado ventajosamente el deuterio parcialmente desembarazado del protonio y del tritio hacia dicha reacción de cambio isotópico.

El invento podrá ser, de todos modos, bien comprendido, con ayuda del complemento de descripción que sigue, así como de los dibujos anejos, cuyos complemento y dibujos estan dados, naturalmente, sobre todo a título de indicación.

Las figuras 1 a 4 de estos dibujos muestran esquemáticamente las partes principales de dicha instalación.

La utilización del agua pesada D_2O , moderador o como fluido de transferencia térmica en los reactores nucleares, es muy ventajosa con relación a la del agua ligera H_2O a causa de su sección eficaz de absorción neutrónica mucho menor. La utilización del agua pesada abre,

343924



pues, la vía a los combustibles de uranio natural o solamente muy poco enriquecido.

5 Sin embargo, pudiendo cambiar el agua pesada muy fácilmente sus átomos de deuterio contra átomos de hidrógeno pertenecientes a diversas sustancias, tales como el vapor de agua, que se encuentran en su contacto, es prácticamente imposible evitar una introducción progresiva de agua ligera en el agua pesada durante la explotación industrial de un reactor. Esta contaminación isotópica del
10 agua pesada tiene por consecuencia una disminución costosa de la reactividad de la pila. En efecto, se señala para fijar las ideas, que pueden introducirse así mas de 50 kg de agua ligera por año en un reactor que contiene de 50 a 100 toneladas de agua pesada.

15 Además, produciendo la acción de los neutrones sobre los átomos de deuterio, por una reacción nuclear (n, γ) , átomos de tritio T, se consigue al cabo de algunas semanas solamente la dosis tolerable de tritio en el agua pesada. En efecto, en un reactor de potencia que contiene
20 80 toneladas de D_2O y que tiene un flujo neutrónico del orden de $5 \cdot 10^{13}$ n/cm³/s, puede formarse, al mes, el equivalente de una decena de litros de tritio gaseoso (medida en las condiciones normales), es decir, aproximadamente de 10 a 20 mililitros de óxido de tritio o "agua tritiada".
25 Dado que mas allá de la dosis tolerable, hay riesgos graves para la salud de los utilizadores de la pila durante manipulaciones de agua pesada o a consecuencia de la existencia de fugas, es indispensable tomar precauciones costosas.

30 Para desembarazar el agua pesada del agua ligera

343924



que se acumula en ella ha recurrido ya a destilaciones fraccionadas. Sin embargo, a causa del factor de separación extremadamente pequeño (del orden de 1,04) que existe entre el agua pesada y el agua ligera (la cual, a las concentraciones bajas en cuestión, se encuentra bajo la forma HDO), es necesario recurrir a un número considerable de platos teóricos, cada uno de los cuales realiza el efecto de separación elemental.

En el caso del agua tritiada, el factor de separación es todavía menor (del orden de 1,01); la extracción del agua tritiada por destilación fraccionada sería muy complicada. Generalmente, se deja, pues, acumular el agua tritiada hasta que alcanza la "saturación", es decir, una concentración a la cual la velocidad de desaparición del tritio, debido a su decrecimiento radioactivo, es igual a su velocidad de formación. Sin embargo la "saturación" corresponde a una concentración varias veces superior a la concentración compatible con las condiciones de seguridad.

Para remediar estos inconvenientes, conforme al invento, se realiza la derivación de un caudal continuo del agua pesada contenida en la pila o análogo y se somete la fracción desviada a una reacción de cambio isotópico con deuterio gaseoso para reducir su contenido en protonio y en tritio, y luego se retira del deuterio gaseoso así enriquecido en protonio y en tritio, por destilación fraccionada, una primera parte enriquecida en tritio y una segunda parte enriquecida en protonio, siendo reciclado ventajosamente el deuterio parcialmente desembarazado de su tritio y de su protonio hacia dicha reacción de cambio

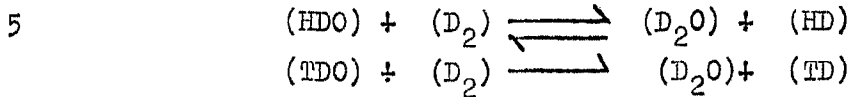
343924

21 SEP 1967



, isotópico.

En el curso del proceso del cambio isotópico las dos reacciones principales en sí conocidas, son las siguientes:



Se sabe que las constantes de equilibrio respectivas de estas dos reacciones, a saber:

16

$$K_1 = \frac{[\text{D}_2\text{O}] \times [\text{HD}]}{[\text{HDO}] \times [\text{D}_2]}$$

y

15

$$K_2 = \frac{[\text{D}_2\text{O}] \times [\text{TD}]}{[\text{TDO}] \times [\text{D}_2]}$$

Son practicamente iguales, en el ámbito de concentraciones considerado, a los factores de separación que se define α como sigue:

20

$$\alpha_1 = \frac{\text{concentración atómica de H en el deuterio}}{\text{concentración atómica de H en el agua pesada}}$$

$$\alpha_2 = \frac{\text{concentración atómica de T en el deuterio}}{\text{concentración atómica de T en el agua pesada}}$$

25 Se sabe igualmente que los valores α_1 y α_2 son diferentes de 1 y que se colocan a uno y otro lado de 1, siendo α_1 siempre superior a la unidad, mientras que α_2 es siempre inferior a la unidad; esto significa que durante la puesta en equilibrio del deuterio gaseoso y de
30 agua pesada que contiene pequeñas cantidades de protonio

343924



2
y de tritio, el deuterio gaseoso es mas rico en protonio
y mas pobre en tritio que el agua pesada. Sabiendo, por
lo demás, que los factores de separación se aproximen, en
general, a la unidad, cuando la temperatura, a la cual se
5 realiza el equilibrio de cambio isotópico, aumenta, se sa-
ca la conclusión de que, por elevación de temperatura, se
actua en sentido inverso sobre los dos equilibrios.

10 Existe, por consiguiente, la posibilidad, actuan-
do sobre la temperatura de la reacción de cambio isotópi-
co, de favorecer a voluntad la transferencia de uno de los
isótopos hacia el deuterio, en detrimento de la transfe-
rencia del otro. En otros términos, se favorece la trans-
ferencia del tritio elevando la temperatura, y se favorece
la del protonio reduciéndola.

15 Para poner en marcha y acelerar la reacción de
cambio isotópico (que no tiene tendencia a establecerse
espontáneamente), se puede, o bien recurrir a catalizado-
res sólidos tales como, por ejemplo, el platino o el pala-
dio sobre soporte inerte, el óxido de hierro o el níquel
20 depositado sobre óxido de cromo, o bien recurrir a una
activación térmica.

25 Se comprende que la elección entre estas dos
soluciones depende, no solo de consideraciones económicas
sino, además, de la zona de temperaturas a la cual se
desea trabajar para eliminar preferentemente uno u otro
de los isótopos, habida cuenta de lo que procede; depende
igualmente de sus velocidades de introducción respectivas
en el agua pesada de la pila.

30 Para fijar las ideas, se señala que, con la ayu-
da de dichos catalizadores, se puede trabajar a temperatu-

343924



ras del orden de 80 a 400°C y que, recurriendo unicamente a la activación térmica, se debe elevar esta temperatura a aproximadamente 800 a 1200°C. En este último caso, se puede favorecer la reacción, aumentando la superficie de contacto del gas con las paredes, por ejemplo con ayuda de guarniciones inertes.

Para poner en práctica este procedimiento, se puede recurrir al aparato representado esquemáticamente en la figura 1 y que comprende un reactor de cambio isotópico 1 en sí conocido (por ejemplo, del tipo de corrientes en el mismo sentido, hacia el cual el agua pesada, extraída en continuo de la pila, es dirigida por una canalización 2, después de haber sido vaporizada y desembarazada de los gases que contienen en solución con ayuda de dispositivos conocidos, no representados.

A este mismo reactor de cambio isotópico se lleva, por una canalización 3, deuterio gaseoso, en contacto con el cual el agua pesada es parcialmente desembrada del protonio y del tritio que contiene. A la salida del reactor de cambio isotópico, el agua pesada, cuyo contenido en protonio y en tritio ha sido reducido, es reciclada hacia la pila por una canalización 4 después de haber sido condensada.

Por su parte, el deuterio, cuyo contenido en protonio y en tritio ha sido incrementado, es dirigido por una canalización 5, después de secado y licuación con ayuda de dispositivos conocidos no representados, hacia una instalación de destilación fraccionada 6, por ejemplo de la clase de aquellas utilizadas para la destilación del hidrógeno líquido.

343924

23 SEP



En lo que concierne a esta instalación de destilación 6, puede estar constituida por columnas con platos o con guarnición o relleno. En el caso de la representación esquemática de la figura 1, se ha recurrido a una sola columna que forma dos partes A y B, pero se sobreentiende que se puede recurrir a dos columnas distintas.

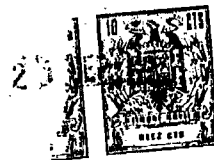
Con ayuda de la instalación representada, se extrae en continuo una pequeña cantidad de deuterio muy enriquecido en protonio en la parte superior A, y una pequeña cantidad de deuterio muy enriquecido en tritio en la parte inferior B. Es la longitud respectiva de las partes A y B la que rige la concentración de los productos que permiten recoger.

La mayor parte del deuterio, que está así parcialmente desembarazado del protonio y del tritio que contenía, abandona la instalación 6 por una canalización que, en el caso del presente modo de realización, no es otra que dicha canalización 3, para ser llevado hacia el reactor 1. En la figura 1, se ha representado la canalización de llegada 5 del deuterio, enriquecido en protonio y en tritio, al mismo nivel que la canalización de partida 3. Es posible, sin embargo, colocar la canalización 3 a otro nivel que depende de las velocidades relativas de extracción deseadas para el protonio o para el tritio. Se observará que, colocando el nivel de la canalización 3 encima del de la canalización 5, se favorece la extracción del tritio en detrimento de la del protonio, o inversamente.

Se sobreentiende que, para compensar la pérdida de deuterio originada por la salida de las cantidades extraídas en la instalación 6, se debe prever una aportación

343924

14.9.67



continúa de deuterio fresco, por ejemplo, por una canalización 7, pudiendo ser este deuterio fresco el que se forma por radiolisis en el seno de la pila, y que se somete a una depuración antes de usarlo.

5 Las dos fracciones de deuterio, respectivamente enriquecidas en protonio y en tritio y, respectivamente, retiradas en la cabeza (por una canalización 8), y en el fondo (por una canalización 9) de la instalación 6, pueden ser tratadas, evidentemente, a su vez, por un procedimiento de enriquecimiento isotópico conocido, con vistas a la recuperación de una parte del agua pesada en el primer caso, y con vistas a la extracción de una parte del tritio en el segundo caso. El deuterio enriquecido en tritio puede ser conservado igualmente, eventualmente después de transformación en agua pesada, hasta la de-
10 separación parcial del tritio por decrecimiento radioactivo.
15

En el caso de la instalación esquemáticamente representada en la figura 2, se ha sustituido el reactor de cambio isotópico 1 por un conjunto que incluye tres
20 pasos 10, 11 y 12 puestos en serie. El agua pesada vaporizada llega al paso 10 por una canalización 13, atraviesa luego los pasos 11 y 12, y luego retorna a la pila por una canalización 14. El deuterio, por su parte, llega
25 de la instalación de destilación (no representada, pero análoga a la instalación 6 de la instalación precedente) por una canalización 15 (análoga a la canalización 3 del aparato de la figura 1) y entre en reacción de cambio isotópico con el agua pesada sucesivamente en los pasos
30 12, 11 y 10 (según el recorrido mostrado en la figura 2),

343924



y' luego retorna hacia la instalación de destilación por una canalización 16. La puesta en contacto a contracorriente así realizada mejora la eficacia del cambio.

5 Igual que en el caso de la instalación representada en la figura 1, no se han mostrado los dispositivos apropiados para condensar el agua pesada o para volverla a evaporar en la entrada y en la salida del conjunto de los pasos 10, 11 y 12, o entre estos.

10 Se podría considerar igualmente otros esquemas de circulación. Por ejemplo, se podría constituir el aparato de tal manera que los tres pasos 10, 11 y 12 estuvieran recorridos en serie por el deuterio y en paralelo por el agua pesada, o inversamente.

15 En el caso en que se desee favorecer mas particularmente la extracción del protonio, con preferencia a la del tritio, se puede constituir la instalación según el invento de tal manera que se realice el cambio isotópico a contracorriente en un reactor o columna provisto alternativamente de platos de burbujeo (sobre los cuales se hace el cambio "agua pesada líquida"- "agua pesada vapor") y
20 de lechos de catalizador (sobre los cuales se hace el cambio "agua pesada vapor"- "gas"). Este método ha sido descrito por Frank T. Barr en la patente americana número
25 2.676.875. En efecto, en este caso, a causa de la presencia del agua pesada líquida, se está limitado a las zonas de bajas temperaturas, del orden de 100 a 150°C.

30 Se ha señalado ya mas arriba, en el marco de la descripción de la instalación de la figura 1, que se mejoraba la extracción del tritio colocando la canalización 3 encima de la canalización 5, pero que se disminuía si-

343924



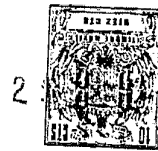
multáneamente la extracción del protonio e inversamente.

Para remediar este inconveniente, se puede sustituir la instalación de destilación 6 como se muestra en la figura 3 por dos columnas de destilación distintas 17 y 18 que tienen, cada una, una sección de enriquecimiento, y una sección de agotamiento (a saber, 19 y 20 respectivamente para la columna 17 y 21 y 22, respectivamente, para la columna 18.

Así, el deuterio cargado de protonio y de tritio procedente del reactor de cambio isotópico (no representado en la figura 3), es introducido por una canalización 23 en la columna 17. En cabeza de la sección de agotamiento 20 de la columna 17, se retira por una canalización 24 una pequeña cantidad de deuterio muy enriquecido en protonio y en la parte inferior de la sección de enriquecimiento 19 de la columna 17 se retira por una canalización 25 la mayor parte del deuterio parcialmente desembarazado del protonio, pero que contiene todavía la casi totalidad del tritio. Este deuterio es introducido en la columna 18, como es visible en la figura 3, y en la parte inferior de la sección de agotamiento 22 de esta columna se retira por una canalización 26 una pequeña cantidad de deuterio muy enriquecido en tritio, mientras que en la cabeza de la sección de enriquecimiento 21 de la columna 18 se retira por una canalización 27 que, en el caso del presente modo de realización, no es otra que la canalización 3 de la figura 1, la mayor parte del deuterio que está parcialmente desembarazado del protonio y del tritio y que es reciclada hacia el reactor de cambio isotópico.

Para realizar, contrariamente el modo de reali-

343924



zación precedente, en primer lugar, la separación del tritio, y luego la del protonio, se puede recurrir a la instalación esquemáticamente representada en la figura 4, y que está destinada también a sustituir a la instalación de destilación 6 de la figura 1.

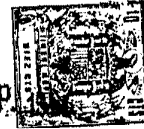
Esta instalación comprende dos columnas, a saber, las columnas 28 y 29 que incluyen respectivamente, una sección de enriquecimiento y una sección de agotamiento (30 y 31 para la columna 28, 32 y 33 para la columna 29).

El deuterio procedente del reactor de cambio isotópico no representado, es introducido por una canalización 34 en la columna 28 en la parte inferior de la sección de agotamiento 31 de la cual se recoge, por una canalización 35, una pequeña cantidad de deuterio muy enriquecido en tritio y, en la parte alta de la sección de enriquecimiento 30 de la cual se retira, por una canalización 36, la mayor parte del deuterio desembarazado parcialmente de su tritio, pero que contiene todavía la casi totalidad del protonio. En la canalización 36, este deuterio es introducido en la columna 29, en la parte superior de la sección de agotamiento 33 de la cual se retira, por una canalización 37, una pequeña cantidad de deuterio muy enriquecida en protonio, mientras que en la parte inferior de la sección de enriquecimiento 32 de la cual se retira por una canalización 38 (que, en el presente modo de realización, no es otra que la canalización 3 de la figura 1), la mayor parte del deuterio parcialmente desembarazado a la vez del tritio y del protonio, y que es enviada de nuevo hacia el reactor de cambio isotópico.

Como consecuencia de esto, se está en presen-

343924

23 SEP



5 cia de un procedimiento, así como de aparatos para la pue-
ta en práctica de este procedimiento, cuyas característi-
cas resaltan suficientemente de lo que precede, para que
sea inútil insistir a este respecto y que presentan, con
relación a los que existen ya, numerosas ventajas, espe-
cialmente la de ser mas eficaces.

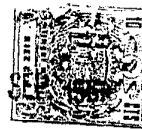
10 Esta solicitud que corresponde a la presentada
en Francia el 9 de agosto de 1966 nº 72.612, se acoge a
los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Pro-
piedad Industrial.

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente
de Invención en España, por VEINTE años son los siguien-
tes:

20 1.- Procedimiento para retirar el protonio y el
tritio del agua pesada en servicio en una pila o reactor,
caracterizado por el hecho de que se realiza la derivación
de un caudal continuo del agua pesada contenida en la pila
o análogo, por que se somete la fracción derivada a una
reacción de cambio isotópico con deuterio gaseoso para re-
ducir su contenido en protonio y en tritio, y por que se
retira del deuterio gaseoso, así enriquecido en protonio y
en tritio, por destilación fraccionada, una primera parte
25 enriquecida en tritio y una segunda parte enriquecida en

343924



protonio, siendo reciclado ventajosamente el deuterio parcialmente desembarazado del protonio y del tritio hacia dicha reacci3n de cambio isot3pico.

5 2.- Procedimiento segun la reivindicaci3n 1, caracterizado por el hecho de que se pone en marcha y de que se acelera la reacci3n de cambio isot3pico recurriendo a una elevaci3n de la temperatura a 800-1.200°C.

10 3.- Procedimiento segun la reivindicaci3n 1, caracterizado por el hecho de que se pone en marcha y se acelera la reacci3n de cambio isot3pico recurriendo a catalizadores s3lidos, estando comprendida la temperatura entre 80 y 400°C.

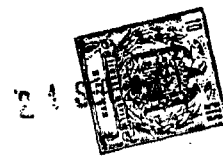
15 4.- Procedimiento segun las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por el hecho de que dichos catalizadores estan constituidos por el platino o el paladio sobre soporte inerte, el 3xido de hierro, el n3quel depositado sobre 3xido de cromo.

20 5.- Procedimiento segun la reivindicaci3n 1, caracterizado por el hecho de que se favorece la extracci3n del tritio elevando la temperatura de la reacci3n de cambio isot3pico y por que se favorece la extracci3n del protonio reduciendo esta temperatura.

25 6.- Instalaci3n para la puesta en pr3ctica del procedimiento segun las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que comprende, por una parte, un reactor de cambio isot3pico que retira parcialmente, con ayuda de una corriente de deuterio gaseoso, el protonio y el tritio del agua pesada que le es dirigida en continuo, y, por otra parte, una instalaci3n de destilaci3n que retira parcialmente del deuterio gaseoso el protonio y el tritio con los

30

343924



cuales se habia enriquecido en contacto con el agua pesada.

5 7.- Instalación según la reivindicación 6, caracterizada por el hecho de que el reactor de cambio isotópico es de varios pasos, dispuestos en serie, en los cuales el agua pesada es puesta en contacto con una contracorriente del deuterio gaseoso.

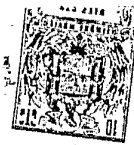
10 8.- Instalación según la reivindicación 6, caracterizada por el hecho de que la instalación de destilación está constituida por una o varias columnas con platos o guarnición o relleno.

15 9.- Instalación según la reivindicación 8, caracterizada por el hecho de que la canalización de aportación del deuterio enriquecido en protonio y en tritio y la canalización de partida del deuterio parcialmente desembarazado de estos isotopos, estan colocadas a niveles respectivos que dependen de aquella de las extracciones (protonio o tritio) que se quiere favorecer a expensas de la otra.

20 10.- Instalación según la reivindicación 8, caracterizada por el hecho de que la instalación de destilación comprende dos columnas, cuya disposición relativa así como la disposición de las canalizaciones de aportación y de extracción son elegidas de manera que se favorecen a la vez las extracciones del protonio y del tritio.

25 11.-"PROCEDIMIENTO PARA RETIRAR EL PROTONIO Y EL TRITIO DEL AGUA PESADA EN SERVICIO EN UNA PILA O REACTOR"

343924



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

21 SEP. 1967

Antonio de Elizaburo
C. P. 1000

343924

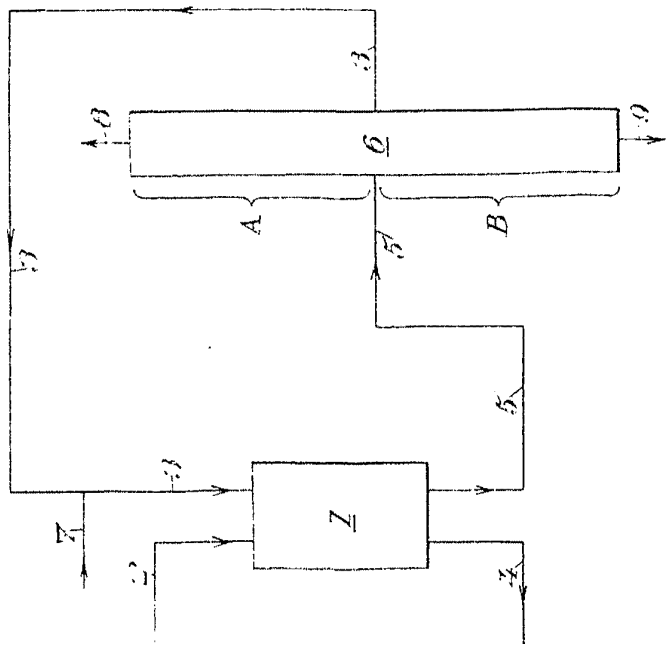
35937



343924

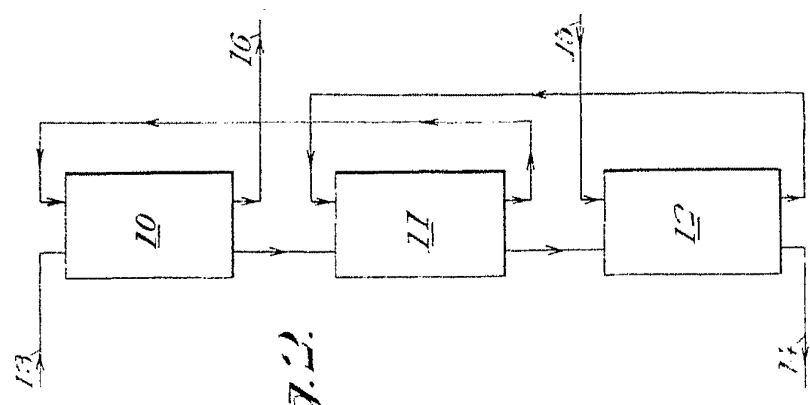
343924

Fig. 1.



343924

Fig. 2.

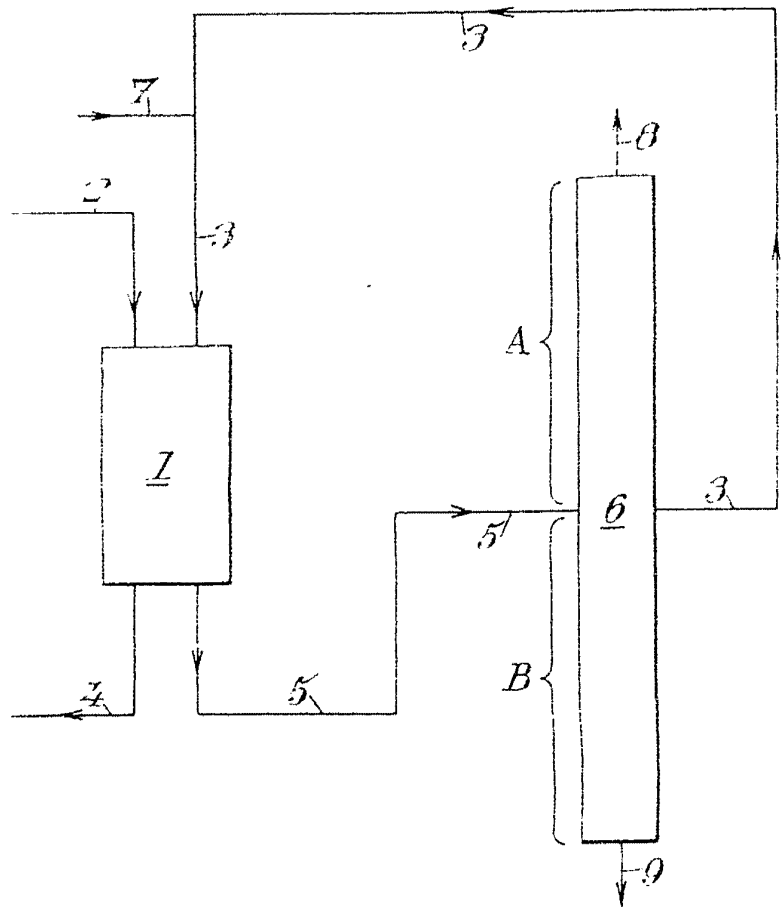


343924

W. W.

343924

Fig. 1.



343924

343 924

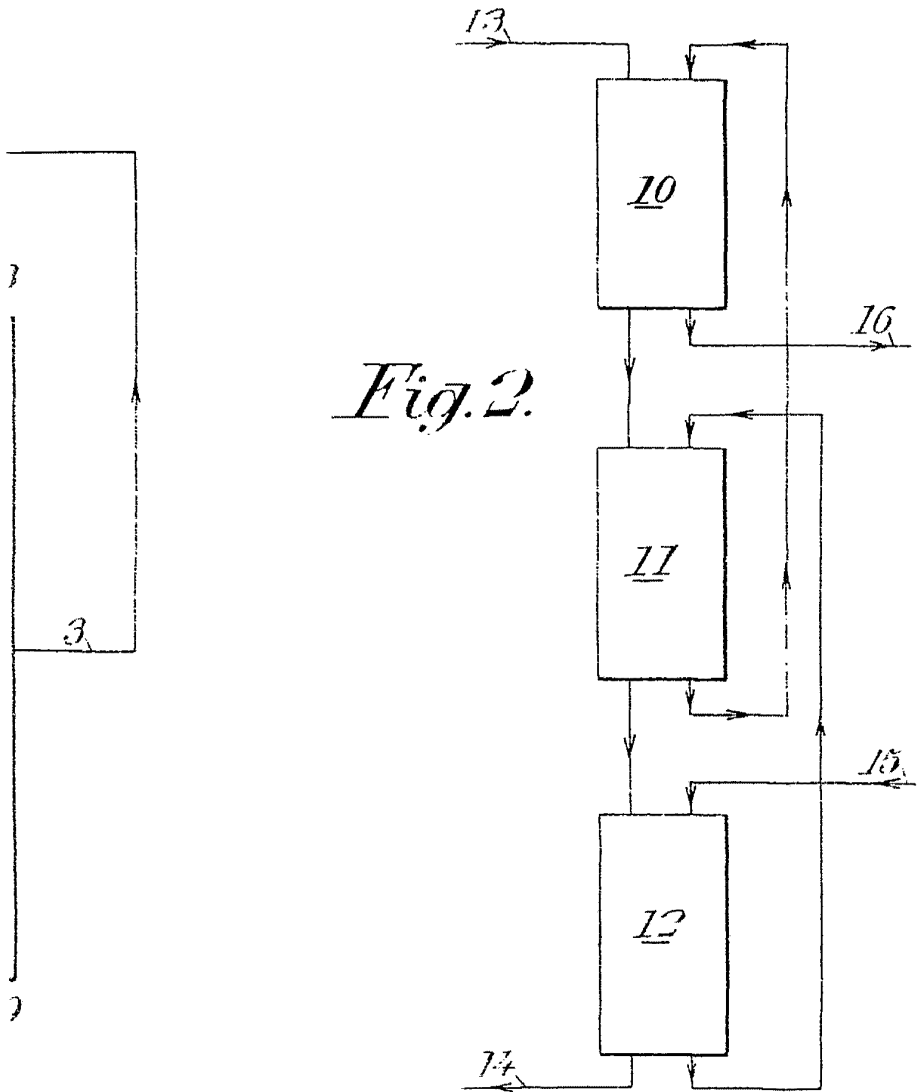
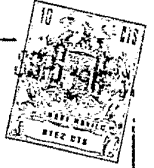


Fig. 2.

343924

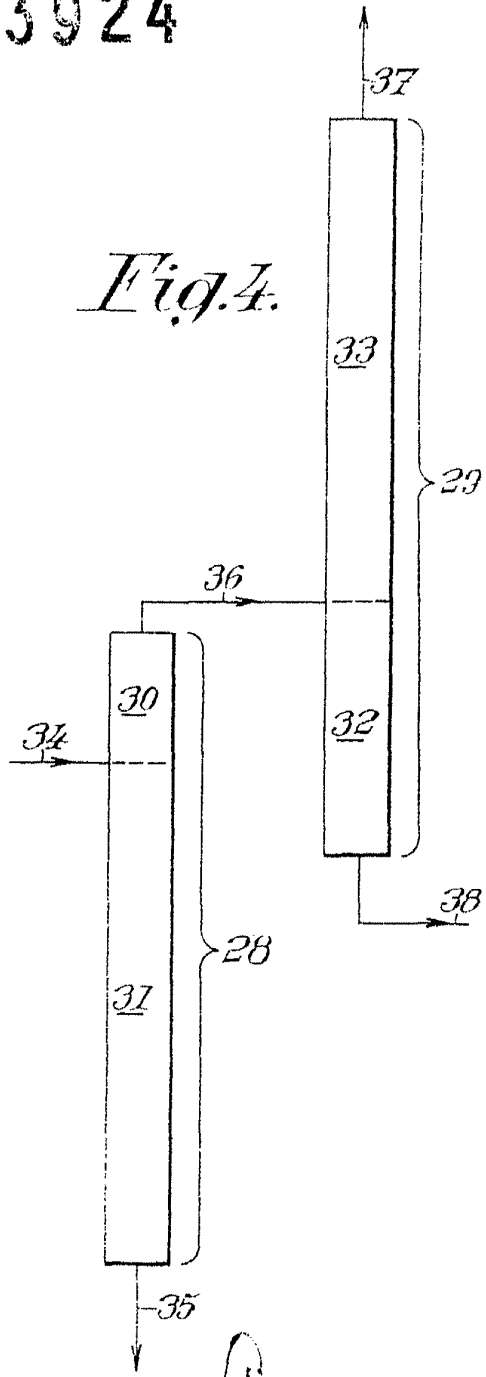
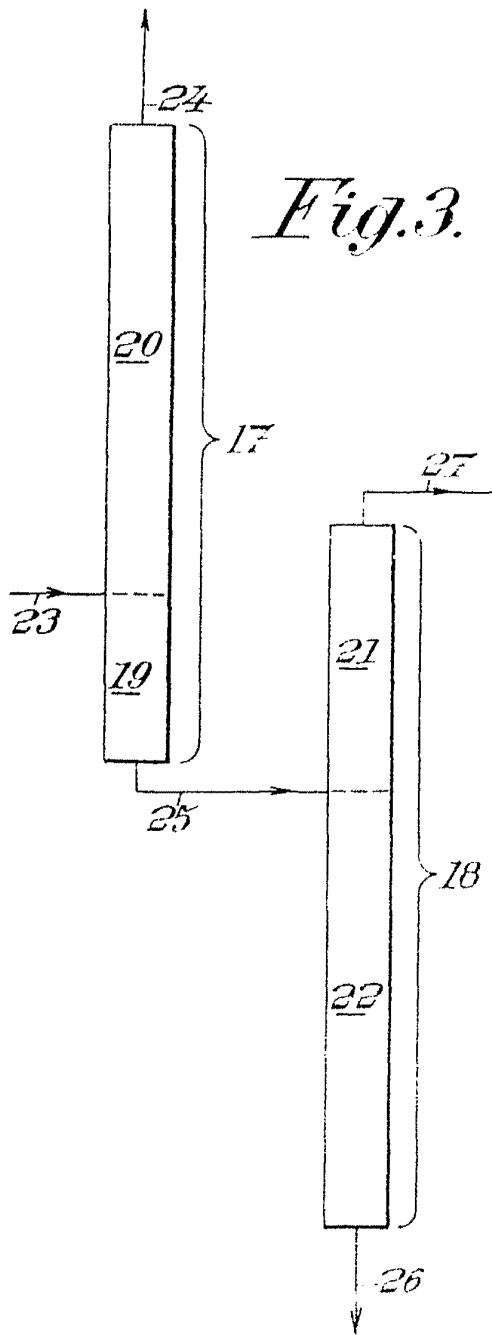
W. H. ...

343,924



21 SEP 1908

343924



Arthur