

400752



Int. Cl. C 21 B // G 21 F

P.- 50.184

Case 3771

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de THE BABCOCK & WILCOX COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 161 East 42nd Street, Nueva York, N.Y.,  
Estados Unidos de América.

por: "UN SISTEMA PARA LA RECUPERACION SELECTIVA DE GASES NOBLES RAROS"

(Clase Internacional G21f)

400752



Esta invención se refiere a un procedimiento de combatir la contaminación ambiental relacionada con los gases de naturaleza radioactiva.

Más particularmente, esta invención se refiere a un procedimiento para la separación y recuperación de xenón y criptón de los efluentes gaseosos radioactivos de un reactor de potencia de la variedad nuclear.

Los productos de fisión nuclear incluyen isótopos de los gases raros, tales como el xenón y el criptón. En un reactor de agua a presión, estas trazas son disueltas en el refrigerante primario y eventualmente aparecen en los espacios de vapor del reactor. Están intensamente diluídos con otros gases, tales como nitrógeno e hidrógeno, que se añaden para diversos fines. No obstante, la radioactividad del xenón y el criptón hace difícil la expulsión de tales gases a la atmósfera, si no imposible, si los niveles de radioactividad exceden del límite deseado para el gas efluente de la instalación.

El método clásico de recuperar tales gases raros de soluciones extremadamente diluídas de los mismos en hidrógeno y nitrógeno ha sido por empleo de lechos de carbón vegetal. El carbón vegetal absorbe y retiene tanto el xenón como el criptón. No obstante, la cantidad absorbida es una función muy dependiente de la temperatura, y es comparativamente pequeña para todas las temperaturas

400752

25 MAR 1972



superiores a la temperatura crítica de los gases implica  
dos. La temperatura crítica del xenón es lo bastante ele  
vada para que la absorción sea fuerte, incluso a tempera  
tura ambiente, pero la temperatura crítica del criptón  
5 es  $-124^{\circ}\text{C}$ . El único refrigerante barato para esta región  
de temperaturas es el nitrógeno líquido, que tiene un  
punto de ebullición de  $-195^{\circ}\text{C}$  a una atmósfera de presión.  
Como resultado del hecho de que la temperatura crítica  
del nitrógeno sea tan baja, tanto el nitrógeno como el  
10 criptón son absorbidos por el lecho de carbón vegetal.  
Sin embargo, la separación de estos dos últimos gases re  
queriría un método, tal como la cromatografía a baja tem  
peratura, que es extremadamente complicado. Además, esta  
tecnología no es de línea avanzada, y hay implicados ries  
15 gos de explosión en el uso de estos lechos de carbón ve  
getal a las temperaturas de nitrógeno líquido cuando hay  
radiación presente en grandes cantidades.

En otro procedimiento se aprovecha el hecho de  
que los gases raros, tales como los implicados, son más  
20 solubles en algunas composiciones líquidas de Freon que  
el nitrógeno. Se usa el paso cíclico del Freon entre la  
fase líquida y la de vapor para reducir el contenido de  
gas raro de una corriente de nitrógeno. No obstante, este  
es un procedimiento relativamente largo y complicado.

25 Lo que se necesita en la técnica es un procedi

400752

25



miento para la recuperación de tales gases raros radioac-  
tivos que tenga una utilización sencilla en una amplia  
variedad de condiciones de servicio.

5 La presente invención responde a las necesidades  
de la técnica, con énfasis especial en un procedimiento  
que recupera tales gases raros radioactivos en forma esen-  
cialmente pura, y que permite su almacenamiento económico  
en cilindros de gases, a una presión relativamente ba-  
ja.

10 Por lo tanto, es un objeto de esta invención  
proporcionar un procedimiento para uso en la reducción  
sustancial de la contaminación ambiental de naturaleza  
radioactiva desprendida en forma de efluentes gaseosos  
de una central de energía nuclear.

15 Otro objeto es proporcionar un procedimiento  
para aislar xenón y criptón a partir de cantidades muy  
grandes de nitrógeno e hidrógeno, los gases diluyentes  
más comunes encontrados en los reactores de agua, así co-  
mo a partir de los materiales gaseosos menos abundantes,  
20 tales como el vapor de agua, hidrógeno, halogenuros, aire  
y óxidos de carbono y nitrógeno.

Un objeto adicional es proporcionar un procedi-  
miento para uso en la separación selectiva de materiales  
contaminantes a partir de productos de fisión, tales como  
25 el xenón y criptón, y permitir el almacenamiento aconómi-

400752



co de estos últimos.

Otro objeto más de la invención es proporcionar un sistema de etapas múltiples para las operaciones efectivas de cualquiera de los procedimientos antedichos, que es de uso fácil en una amplia variedad de condiciones de servicio.

Otros objetos, y muchas de las ventajas que se desprenden de esta invención serán evidentes, para un experto en la técnica, de la lectura de la siguiente descripción detallada, considerada con el dibujo anexo, en el que:

La figura muestra un diagrama de flujo de una realización preferida de un sistema, que utiliza el procedimiento de la presente invención.

En general, esta invención consiste en la deshidrogenación y desvaporización inicial de los efluentes gaseosos mixtos de la antedicha central de energía, seguidas en serie por la deshidrogenación y después la subsiguiente separación de los contaminantes gaseosos residuales de estos efluentes, dejando los gases raros en forma sustancialmente pura.

Más específicamente, en la etapa inicial del procedimiento, ha de haber un control de los niveles de material que contiene halógenos, tales como el yodo, así como un control de los niveles de vapor de agua contenido

400752



en el efluente gaseoso. Estos controles son esenciales para funcionamiento prolongado de la segunda etapa del procedimiento, en la que se separa la mayor parte del hidrógeno gaseoso de los efluentes. Esta última etapa contiene dos difusores de paladio en funcionamiento en serie, o, en el caso alternativo, un difusor de paladio para la separación de hidrógeno del efluente gaseoso, en serie con una unidad de oxidación para la conversión de tal hidrógeno en agua. La tercera etapa del procedimiento contiene un lecho calentado de metales químicamente activos, para la separación de la mayor parte de cualquier gas residual, dejando por tanto los gases raros en forma sustancialmente concentrada para su recuperación.

Para que el procedimiento pueda ponerse en práctica en una base continua, la sección de pretratamiento del sistema ha de controlar los niveles tanto de vapor de agua, como de los materiales que llevan yodo, cada uno de los cuales está contenido en el efluente gaseoso de un reactor de potencia. Este control es esencial, ya que ambos componentes interfieren finalmente con la subsiguiente separación de hidrógeno de tales efluentes por difusión a través de paladio y sus aleaciones. En funcionamiento, este control se efectúa en serie haciendo pasar inicialmente los efluentes gaseosos mixtos sobre tamices plateados calentados, para separar tal yodo y sus compues

400752



tos, y enfriar después el gas por debajo del punto de rocío del vapor de agua.

La segunda sección del sistema se usa para separar hidrógeno de la mezcla gaseosa, haciendo pasar esta última a un difusor convencional de paladio, que consta de un tubo de pared delgada de una aleación de paladio, calentado a aproximadamente 600°C. En la práctica, la mezcla gaseosa es introducida por fuera del tubo, y sigue una trayectoria tortuosa hasta la salida del mismo. Como resultado, el hidrógeno presente en la mezcla gaseosa en trante se difunde a través de las paredes del tubo y se recoge en el interior del mismo, donde es extraído continuamente por bombeo.

El hidrógeno es altamente soluble y móvil en el paladio a temperaturas superiores a aproximadamente 300°C. Así pues, el hidrógeno a una presión parcial más alta en un lado de una pantalla delgada de paladio se difundirá al otro lado de tal pantalla. Hay disponibles en el comercio aparatos que emplean este fenómeno; no obstante, el yodo tiene que mantenerse a una concentración muy baja, porque destruye la permeabilidad de la pantalla. Asimismo, la superficie del paladio tiene que mantenerse por encima de 300°C, ya que a temperaturas inferiores la pantalla sufre un ataque químico por el hidrógeno, y se destruyen sus propiedades físicas.

400752

25 MAR



En la tercera etapa del procedimiento, la mezcla gaseosa es recibida en un estado de empobrecimiento en hidrógeno, y contiene fundamentalmente nitrógeno. En esta etapa, la mezcla gaseosa es introducida en un lecho  
5 calentado de metales químicamente activos en forma de pequeñas virutas, para proporcionar una gran superficie específica. Las virutas metálicas pueden seleccionarse de cualquiera de uno de los grandes grupos de metales químicamente activos, que reaccionan rápidamente con compuestos  
10 químicos volátiles, e incluyen los metales de las tierras raras y el magnesio, bario, estroncio, calcio, uranio, titanio, zirconio y hafnio. Se consiguen resultados altamente satisfactorios cuando se usan virutas y torneaduras  
15 duras (virutas de torno) de aleación de zirconio. En la fabricación de combustible nuclear convencional se producen grandes cantidades de residuos de aleación de zirconio, y no ha sido económico recuperarlos, pero ahora pueden usarse para reducir el volumen de gases raros radioactivos  
20 en un efluente gaseoso hasta un punto en que es económicamente práctico su almacenamiento prolongado.

El hidrógeno recuperado de la segunda etapa del procedimiento puede recircularse de nuevo al sistema primario para su nueva utilización, sin tratamiento químico  
25 adicional. En otra alternativa, puede ser también desprendido a la atmósfera después de su tratamiento como hidrógeno

400752



geno gaseoso o vapor de agua. Tiene que comprobarse la radioactividad de este material gaseoso antes de dejarlo desprenderse libremente, para asegurarse de que un defecto en el difusor primario no compromete la pureza del hidrógeno. Consiguientemente, el hidrógeno ha de ser comprimido a una presión de varias atmósferas para la determinación de la contaminación radioactiva con detectores de radiación gamma sensibles a la radiación de criptón -85. Asimismo, después de la comprobación, el hidrógeno puede ser expulsado a la atmósfera en operación normal o hacerse pasar a través de un quemador. Sin embargo, una rendija de tamaño importante en el difusor primario puede requerir la parada del quemador y el resultado sería la acumulación de hidrógeno contaminado. En otra alternativa, el hidrógeno gaseoso recuperado puede ser expulsado continuamente a la atmósfera a través de un segundo difusor de paladio, para eliminar cualesquiera contaminaciones de gas raro que haya salido por fuga a través del difusor primario. De este modo, si el difusor primario está deteriorado, pueden demorarse las reparaciones hasta una parada programada. En otra alternativa, el hidrógeno podría recuperarse en forma de agua para su evacuación fuera de la instalación o retornar al reactor. De esta manera, la cantidad de tritio desprendido a la atmósfera se reduce. Como este último es un isótopo del hidrógeno,

400752

25



los difusores dejarán pasar alguna parte del mismo junto con otras formas de hidrógeno, y si los niveles o concentraciones de tritio exceden de los deseados para los efluentes de la instalación, puede ser deseable oxidar el hidrógeno bajo condiciones controladas y recuperar el agua producida.

En la realización preferida, haciendo referencia a la figura, el efluente gaseoso de la instalación 10, es introducido en una sección de deshalogenación 11, que tiene unos alambres plateados calentados 12, conectados a la red eléctrica 13, sección en la que el yodo es separado de la mezcla gaseosa. Después del tratamiento, la mezcla gaseosa deshalogenada 14 es introducida después en una sección de desvaporización 15, provista de un circuito convencional de conducciones, a través de las cuales circula un refrigerante 16, y tal mezcla gaseosa es desvaporizada para producir agua 17, que puede dirigirse al depósito colector de líquido residual del sistema. La mezcla gaseosa desvaporizada resultante 18, es introducida después en un difusor de paladio 19, para la separación sustancial de hidrógeno de la mezcla gaseosa, como se ha descrito hasta ahora. Cualquier cantidad de hidrógeno residual que pueda quedar en la mezcla gaseosa tratada 21 es separada haciendo pasar tal mezcla a través de un lecho 22 de zirconio en forma de virutas de aleación de

400752



zirconio, que han sido calentadas hasta una zona térmica de aproximadamente 500°C. Tal tratamiento separa el hidrógeno, en forma de  $ZrH_2$ , así como cualquier  $CO_2$  y vapor de agua que queden. La mezcla gaseosa exenta de hidrógeno se hace pasar después a través de un segundo lecho 24 de zirconio, que ha sido calentado hasta una zona térmica de aproximadamente 1000°C, en la que el nitrógeno es absorbido y se completa el procedimiento, dejando sólo los gases raros 26 para ser recuperados y almacenados en un recipiente de muy pequeño volumen 37.

Como se observa en la figura, el hidrógeno gaseoso 20 recuperado procedente del difusor de paladio 19 puede hacerse pasar bajo presión en una de tres direcciones. La primera dirección sería al circuito refrigerante del reactor 28. La segunda dirección podría ser a un segundo difusor 32, que separaría cualquier cantidad de gas raro residual. El escape de hidrógeno de este difusor 32 podría controlarse y dirigirse después bajo presión 33 a la atmósfera 34. La tercera dirección podía ser a un quemador 35, en el que se introduce aire u oxígeno 36, para la posterior oxidación del hidrógeno gaseoso, seguida de la transferencia de esta mezcla gaseosa calentada 37 a una sección de refrigeración 38 provista de un circuito para la circulación de refrigerante 39, para producir agua 41, para su posterior transferencia al reactor o al

400752

25 MAR 1972



depósito de líquido residual.

El sistema antedicho para el uso del procedi -  
miento de esta invención ofrece una gran ventaja técnica  
con respecto a la técnica anterior. En ensayos experimen  
5 tales, los difusores mostraron producir un factor de des-  
contaminación de al menos  $10^{12}$  en la separación de hidró  
geno del criptón. En realidad, el criptón estaba por deba  
jo del límite de detección en el hidrógeno purificado, y,  
para todos los fines prácticos, la separación de hidróge  
10 no de todos los demás gases fué absoluta. No obstante,  
si es necesario, la fracción de hidrógeno separada del  
gas de entrada puede variarse por ajuste de los paráme  
tros del difusor tales como la superficie disponible, la  
temperatura de trabajo, y la turbulencia inducida en el  
15 gas mixto. Además, los lechos de metales químicamente ac  
tivos son separadores absolutos de todos los gases de los  
constituyentes de gases raros, porque reaccionan con to  
dos los gases excepto con los gases raros, y son totalmen  
te inertes frente a estos últimos. En esta sección del  
20 sistema, la eficiencia de separación está limitada sólo  
por la masa metálica disponible y por el tiempo de contac  
to.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada  
en los Estados Unidos de América el 15 de Marzo de 1971,  
25 bajo el Número 124.383, se acoge a los beneficios del ar

400752



título 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un sistema para la recuperación selectiva de gases nobles raros, tales como xenón y criptón, de los efluentes gaseosos mixtos de una central de energía, que comprende una primera estación de deshalogenación que tiene alambres de plata calentados para el contacto con dicho efluente gaseoso mixto que pasa a su través procedente de dicha central de energía, una segunda estación de desvaporización que tiene un circuito de refrigeración para empleo en el enfriamiento de dicha mezcla gaseosa deshalogenada que se recibe en la misma, pro

20

25

18-3-74

- 13 -

400752



cedente de la primera estación citada, para producir  
agua, una tercera estación de deshidrogenación que tie  
ne un difusor de paladio para la separación sustancial  
de hidrógeno de dicha mezcla gaseosa desvaporizada que  
5 se hace pasar a su través, procedente de dicha segunda  
estación, una cuarta estación de deshidrogenación, que  
tiene un lecho de zirconio calentado en la zona térmi-  
ca de aproximadamente 300°C a 500°C para la separación  
del hidrógeno residual en dicha mezcla gaseosa, que se  
10 hace pasar a su través desde dicha tercera estación,  
una quinta estación de purificación que tiene un lecho  
de zirconio calentado en la zona térmica por encima de  
aproximadamente 1000°C, para la desnitrogenación y se-  
paración de todos los gases residuales, excepto xenón  
15 y criptón, de la mezcla gaseosa que se hace pasar a su  
través desde dicha cuarta estación, y una sexta esta-  
ción que tiene un depósito para la recuperación de di-  
cho xenón y criptón bajo presión.

2ª.- El sistema de la reivindicación 1ª, en  
20 el que el agua citada procedente de dicha estación de  
desvaporización es alimentada al desagüe de líquido.

3ª.- El sistema de la reivindicación 1ª, en  
el que dicho hidrógeno procedente de dicho difusor de  
paladio es hecho pasar bajo presión al circuito de re-  
25 frigerante del reactor de dicha central de energía.



400752

23 MAR 1974



5 4ª.- El sistema de la reivindicación 1ª, en el que dicho hidrógeno procedente de dicho difusor de paladio es hecho pasar a un segundo difusor de paladio para la separación de gases raros radiactivos residuales y la subsiguiente expulsión del hidrógeno a la atmósfera.

10 5ª.- El sistema de la reivindicación 1ª, en el que dicho hidrógeno procedente de dicho difusor de paladio es hecho pasar a través de una estación de oxidación catalítica y enfriado para producir agua.

6ª.- UN SISTEMA PARA LA RECUPERACION SELECTIVA DE GASES NOBLES RAROS.

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

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

23 MAR. 1974

Madrid,

20

P.A.

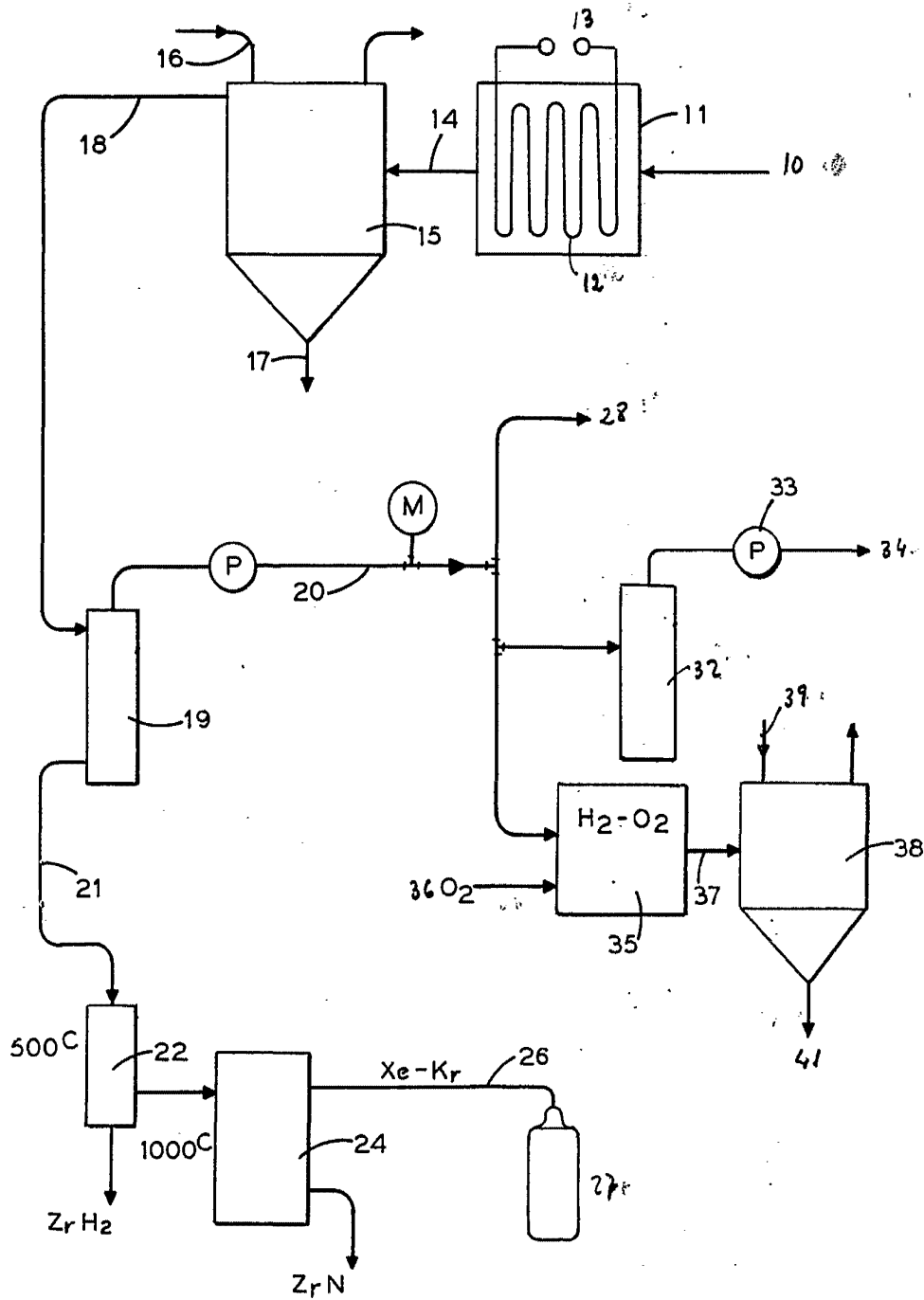
Alfonso de Sotomayor  
For King

18-3-74  
jui

- 15 -

400752

25 MAR



Alberto de S. ...  
For Podem