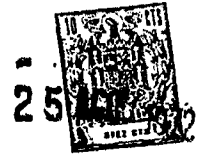


40610



406101

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE

PATENTE DE INVENCION

EN

ESPAÑA

Int. Cl.² C01B // G21F

por veinte años

a favor de UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION

con domicilio en WASHINGTON, Distrito de Columbia 20545

de nacionalidad Norteamericana

por "METODO PARA LA EXTRACCION DEL YODO ORGANICO E INORGANICO DE UNA ATMOSFERA GASEOSA".

de la que es inventor, zLos Sres. George I. Cathers y Willian E. Shockley.

Reivindicandose la prioridad de la Patente depositada en los EE.UU bajo el nº 175.352 de 26 de Agosto de 1971.

406101



Extracto del descubrimiento.

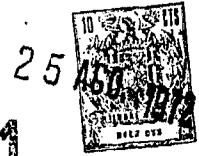
Un método para la extracción del yodo de una atmósfera gaseosa, que comprende la puesta en contacto de dicha atmósfera conteniendo yodo con una solución acuosa ascendente que es de por lo menos 15.3 M de ácido nítrico bajo tales condiciones que se evite la volatilización adversa del yodo, se prevé en la presente.

Antecedentes de la invención.

La invención que se describe en el presente fué realizada durante el curso de, o bajo un contrato con la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos.

La presente invención se refiere a un método para extraer el yodo en forma molecular, como I_2 o como un yoduro inorgánico u orgánico, de una atmósfera gaseosa. Una zona principal de utilidad para esta invención es la industria de la energía atómica, en la que, por razones de salud y de seguridad públicas, es deseable el limitar la liberación del yodo radiactivo a la atmósfera hasta el nivel más bajo prácticamente posible. La liberación del yodo radiactivo en la industria nuclear puede producirse en dos circunstancias principales. Se produce, en forma rutinaria, en el reprocesado de los combustibles nucleares irradiados con neutrones cuando los combustibles sólidos se disuelven, por lo general, en un medio de disolución acídica. En algunos esquemas de reprocesado, el yodo puede ser liberado antes de la disolución en la que el combustible está sometido a la oxidación a alta temperatura con aire u oxígeno.

Puede también producirse en las excursiones nucleares que resultan, por ejemplo, cuando un combustible nuclear en un reactor en marcha es separado, lo que da como resultado



406101

la liberación de los productos de fisión contenidos.

Además de la contención del yodo reactivo, generalmente se considera deseable hacer que la contención se efectúe de forma tal que no solo evite la liberación de todas las formas de reactividad del yodo, sino que concentre el yodo para disposición permanent e.

Se han llevado a cabo amplios esfuerzos para retirar el yodo de los efluentes gaseosas. Algunos métodos pueden resultar parcialmente efectivos para el yodo inorgánico y molecular, pero no para el yodo orgánico, que existe principalmente como yoduro de metilo. Muchos de los métodos dependen de la utilización de absorbentes sólidos.

Con demasiada frecuencia nose puede determinar la cualidad absorbente, ono es reproducible. Incluso cuando el rendimiento del absorbente sólido es satisfactorio, los costes de fabricación son demasiado altos.

Resumen de la invención.

La presente invención difiere de los métodos anteriores para tratar los efluentes gaseosos conteniendo yodo radiactivo, mediante la provisión de un método que es efectivo para extraer cuantitativamente todas las formas de yodo, molecular, inorgánico u orgánico, contenido en un medio líquido de alta capacidad de yodo. Además, el medio absorbente selectivo puede encontrarse facilmente y es barato, y no implica, esencialmente, coste de fabricación alguno.

La invención, que está caracterizada por esta combinación de ventajas, está basada en el descubrimiento de que las soluciones acuosasaltamente concentradas de ácido nítrico, desde tan poco como 15.3 M hasta tan alto como 24 M en el ácido nítrico, pueden disolver cuantitativamente en



406101

ausencia de cantidades deletéreas de nítrico, todas las formas de yodo hasta una forma no volátil de un gas que contenga yodo en contacto con dicha solución.

5 Con el fin de llevar a la práctica esta invención, solamente es necesario llevar un gas que contenga yodo hasta entrar en íntimo contacto con una solución acuosa de por lo menos 15.3 M en ácido nítrico en un sistema que permita la ascensión del ácido nítrico y permita que los óxidos formadores de nitrito del oxígeno, como por ejemplo el NO y el
10 NO₂, sean barridos del sistema. En general, encontramos que la descontaminación máxima del yodo de una alimentación es una función de la concentración de ácido nítrico. La descontaminación cae rápidamente por debajo de los 15.3 M pero aumenta con la concentración de ácido nítrico. Para
15 mayor conveniencia, trabajamos en la mezcla azeotrópica (15.3-15.6 M en ácido nítrico), y obtenemos los beneficios de la concentración más alta de ácido nítrico bajo condiciones de ascenso.

20 El ascenso y la retirada de nítrico dependen de la temperatura, y pueden ser controlados simplemente en un montaje de aparatos químicos, donde un gas conteniendo yodo es alimentado a un frasco que contiene la solución de ácido nítrico calentada a una temperatura que va desde los 90° hasta los 122° C. Encima del frasco se prevé una región de
25 ascenso para permitir el retorno del ácido nítrico a la solución. La región de ascenso se une a un primer condensador.

30 Un segundo condensador por encima del primer condensador se mantiene a una temperatura que va desde los 15° hasta los 25° C, con el fin de hacer descender el punto de ro-

406101 25



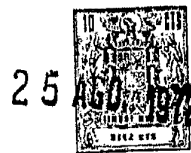
5 cio tanto como sea practicable, con el fin de reducir las
pérdidas de ácido nítrico. Y, finalmente, un zeolito absor-
bente impregnado de plata sólida se mantiene a una tempera-
tura de 200° C y se une, corriente abajo del segundo conden-
sador, con el fin de evitar que cualquier yodo vuelva a la
temperatura ambiente. La relación de la concentración de
yodo en la alimentación con la del absorbente sólido queda
definida como el factor de descontaminación, y provee la
medida sobre la efectividad de la solución de ácido nítrico
10 para retirar el yodo de una alimentación.

La zona de ascenso puede ser una región abierta a empa-
quetarse con perlas de cristal para aumentar la eficiencia
del ascenso. Por encima de la zona de ascenso, el primer
condensador es operado a una temperatura que es efectiva
15 para retirar los gases formadores de nítrico, tales como
el NO y el NO₂. Hemos comprobado que, cuando el primer
condensador es operado a temperaturas más bajas, la absor-
ción de los óxidos de nitrógeno en el ácido de ascenso se
produce dando así lugar a que parte del yodo quede retenido
20 en el estado volátil, como I₂ elemental.

La eficacia como capturador del yodo es más efectiva
a una temperatura que permita un ascenso máximo del ácido
nítrico, lo que pudimos comprobar que ocurría a una tempe-
ratura de 120° hasta 125° C.

25 La reacción del ácido nítrico a la molaridad ácida efec-
tiva es, según se cree, una de las hidrolisis y la oxida-
ción.

A las temperaturas de ascenso del ácido, y en la au-
sencia de nítrico (a causa de la separación del NO y el
30 NO₂), el yodo queda aparentemente convertido en la forma



406101

yodada no volátil (IO_3^-). Como yodato, la concentración del yodo en el ácido nítrico puede formarse en forma no volátil, pero dando todavía una eficiente captura del yodo.

5 La solubilidad del HIO_3 en el ácido nítrico concentrado (16 M) es del orden de cien veces mas alta que la solubilidad del I_2 en el mismo medio, dando así una recepción estable del yodo con gran capacidad de yodo.

10 Así, pues, la invención puede ser considerada en un aspecto como una técnica para la concentración de yodo en solución y, en otro aspecto, como un método para la acumulación de los valores del yodo a partir de la forma gaseosa en una forma de líquido concentrado. Si se desea, el ácido nítrico puede ser destinado para obtener el ácido yódico (HIO_3) o una forma deshidratada de HIO_3 , como por ejemplo
15 el HI_3O_8 ó el I_2O_5 .

La efectividad de practicar este proceso de retención del yodo dentro de los límites paramétricos que se discuten, aparece en la Tabla I.

TABLA I

20 Rendimiento de la Columna de Ascenso Concentrado HNO_3 en la retirada del Yoduro de Metilo de una Corriente de Aire.

25 300 ml de 16 M HNO_3 con una columna de ascenso de 1 pulgada de diámetro provista de un condensador enfriado por agua del tipo bombilla; el aire contenía I^{131}I -rastros de yoduro de metilo; el aire efluente pasaba a través de un lecho de zeolita de plata a 200°C para atrapar el yoduro residual; durante de las pruebas - 1 hora.

406101 25



Prueba N ^o	Sistema de destilación	NI Conc. en aire (ppm)	litmo de Flujo de aire (ml/mn)	Resistencia del aire tiempo (a) (seg)	Factor de descontaminación (b)	Resto de yodo %
1	Gas rociado a través de la cuba (solución 300 ml) a 120° C; sin empacado en la columna de ascenso; se utilizó frita de cristal para introducir el gas debajo de la superficie de HNO ₃	100	1000	0.035	2x10 ⁶	5x10 ⁻⁴
2	Igual que en la prueba 1 pero el aire se introdujo por encima de la superficie HNO ₃ de la cuba; HNO ₃ a 120° C	100	1000	0.035	3x10 ⁴	3x10 ⁻³
3	Igual que la prueba 2	100	1000	0.035	2x10 ⁴	5x10 ⁻³

a) Tiempo de resistencia aproximado en el condensador de ascenso de 8 pulgadas de largo.

b) Factor de descontaminación calculado a partir del total de 131_I encontrado en la cuba y del total atrapado en carbón o base de zeolita Ag.

La alta descontaminación alcanzada se puede aumentar todavía más mediante la operación de varios sistemas ácidos de ascenso, en serie, con el destilado de un sistema sirvidieno de alimento para el sistema subsiguiente.

25

Aparte de la temperatura y de la molaridad del ácido nítrico, uno de los factores más importantes que determinan el grado de descontaminación del yodo es la temperatura del agua de refrigeración del primer condensador.

30

Hemos comprobado que a una temperatura de salida del agua de refrigeración del condensador de 11° C, se producen

406101

25 AGO 1972



factores bajos de descontaminación. A esta temperatura del condensador el líquido de ascenso es amarillo, denotando una alta concentración de NO_2 o de N_2O_4 (es decir HNO_2). Cuando la temperatura del condensador se elevó hasta una temperatura de salida del agua que iba desde 35° hasta 60° C, el líquido de ascenso era incoloro, y por lo general se obtenían altos factores de descontaminación (10^4). Esta experiencia demostró que el proceso de fijación del yodo queda perjudicado por la presencia de óxidos disueltos de nitrógeno, que reducen el yodato a I_2 volátil, de forma que el sistema de condensador debe ser operado a una temperatura lo suficientemente alta como para reducir la solubilidad del óxido de nitrógeno, como se evidencia por el color del líquido de ascenso:

El efecto de la temperatura de condensador en la descontaminación alcanzada en una solución de ácido nítrico 15.4 M aparece en la Tabla II

TABLA II

Ritmo del flujo de aire (l/min)	Ritmo de ascenso del líquido HNO_3 (ml/min)	Temperatura del primer condens. (°C)	Factor de descontaminación del Yodo (+)
1.0	7.5	55	5.7×10^5
1.5	7.5	45	2.0×10^4
1.5	5.0	45	2.5×10^4
1.5	5.0	60	1.2×10^4
2.0	5.0	35	2.8×10^3

(+) Relación del ^{131}I encontrado en la solución ácido nítrica con el yodo encontrado en la zeolita de plata.

406101

25



5 produjo una considerable absorción de los óxidos de ni-+
trógeno al ácido de ascenso, y ésto hizo que parte del
yodo fuera retenido en el estado volátil I_2 . La tempe-
ratura óptima para el primer condensador es de entre
10 35° y 60° C, siendo posiblemente la temperatura más
alta de mayor eficacia a los ritmos de flujo de aire
donde el óxido de nitrógeno que se separa del ácido ní-
trico es menos efectiva. El condensador superior, o
segundo condensador, era del tipo espiral y se operaba
a 15° C o menos, para hacer descender el punto de rocío
del ácido nítrico hasta un valor bajo. Esto, más la
utilización de un condensador espiral, se comprobó que
era deseable con el fin de reducir el arrastre de yodo
en forma de aerosol.

15 La recogida de yodo como yodato en la fase acuosa
permite la disposición en varias formas. Mediante la
neutralización con cal, o con otro material alcalino,
el yodo queda estabilizado y mantenido en la fase acuosa
como ácido yódico o como anhídrido ácido yódico. La regene-
20 ración del yodo elemental se puede efectuar fácilmente
mediante el tratamiento de la solución yodada concentra-
da con nitrito para liberar el yodo como I_2 elemental,
que era una solubilidad cien veces más baja y, en conse-
cuencia, separable como material sólido.

25 NOTA

Se reivindican como propios y nuevos para que sean
objetos de una Patente de Invención en España, por vein-
te años, reivindicándose la prioridad de la Patente depo-
sitada en los Estados Unidos bajo el nº 175.352 de fecha
30 26 de Agosto de 1971, los puntos siguientes.:

406101

25



5 1.- Metodo para la extracción del yodo organico e inorganico de una atmosfera gaseosa, que comprende la puesta en contacto de dicha atmósfera que contiene yodo con una solución acuosa de ascenso que es de por lo menos 15.3 M en ácido nítrico bajo condiciones tales como para evitar la volatilización adversa del yodo.

10 2.- Metodo para la extracción del yodo organico e inorganico de una atmósfera gaseosa, de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la concentración de ácido nítrico en la solución está en la escala de 15.3 - 24 M.

15 3.- Metodo para la extracción del yodo organico e inorganico de una atmósfera gaseosa, de acuerdo con la reivindicación 1 en el que los gases formadores de nitrito se dejan volatilizar desde el ácido de ascenso a un ritmo que evita la volatilización del yodo.

20 4.- Método para la extracción del yodo organico e inorganico de una atmósfera gaseosa, de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el ácido nítrico en solución es una mezcla de azeotropos.

5.- Método para la extracción del yodo organico e inorganico de una atmósfera gaseosa, de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el ácido nítrico está a una temperatura en la escala de 90° a 125° C.

25 6.- METODO PARA LA EXTRACCION DEL YODO ORGANICO E INORGANICO DE UNA ATMOSFERA GASEOSA.

Todo conforme se describe en la Memoria que antecede, y se reivindica en su NOTA.

30 Esta memoria consta de 11 hojas folicadas y escritas a máquinas por una sola cara.

406101

25



Madrid, 25 de Agosto de 1972

P.A.

UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION.

JUAN BOIELLA PRADILLO

F. F.

FIRMADO

M. VAZQUEZ MOLERO

A handwritten signature in cursive script, reading 'M. Vazquez Molero', with a long horizontal flourish underneath.

A small, circular handwritten mark or signature located in the bottom left corner of the page.