

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.



ESPAÑA

11	NUMERO	19	A1
21	475.229		
22	FECHA DE PRESENTACION		
	20-Noviembre-1.978		

20 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 27 59 185.1		31-12-77		R.F.A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			G-21 F		

64	TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO Y DISPOSICION PARA LA DESCONTAMINACION DE LOS GASES DE ESCAPE DE UNA INSTALACION DE REACONDICIONAMIENTO"	

71	SOLICITANTE (ES)
KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH (PLA 7776)	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
Postfach 3640, D 7500 Karlsruhe 1, República Federal Alemana	

72	INVENTOR (ES)
Dr. Edmund Henrich, Detlef Leuchtmann y Dr. Walter Weinländer	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.322)	

La invención se refiere a un procedimiento según la definición precharacterizante de la reivindicación 1ª y a una disposición para la realización del procedimiento.

5 Con el número creciente de centrales nucleares aumenta la importancia de las instalaciones de reacondicionamiento como premisa necesaria para su funcionamiento. En tal caso se forman residuos radioactivos, cuya liberación incontrolada tiene que ser evitada en cualquier caso, y cuyo volumen tiene que ser reducido en la mayor medida posible a causa de los costos del acondicionamiento y almacenamiento final. El volumen relativamente pequeño de residuos sólidos y líquidos, después del acondicionamiento, se aísla de la biosfera en un almacén final, el gran volumen de residuos gaseosos, después de una descontaminación a fondo, 10 se conduce a la atmósfera, si en el punto de referencia de la chimenea para el aire de escape la exposición de radiación se mantiene por debajo de los valores límites establecidos.

El gas de escape diluyente y de arrastre consiste esencialmente en un gas inerte de transporte, que está cargado con unas pocas partes por mil en volumen de diferentes productos de fisión y de activación.

En tal caso se trata en especial de vapor de agua tritiado, aerosoles, óxidos de nitrógeno, yodo, tetróxido de rutenio y $^{14}\text{CO}_2$. 25

En tal caso es conveniente mantener lo más pequeño posible el volumen de gas vehículo empleado para el transporte de los gases de fisión, porque la descontaminación de un volumen más pequeño se puede realizar con menor gasto, más rápidamente y con un factor de descontaminación más 30

1 elevado.

5 Al desmenuzar mecánicamente los elementos combustibles y al disolver el combustible nuclear oxidico, los productos de fisión se transforman en especies volátiles, no volátiles y parcialmente volátiles. Las especies volátiles, tales como los gases nobles de fisión, pasan a la fase gaseosa, las especies no volátiles pasan a la solución de combustible y a los residuos de solución. Después de la disolución, el yodo de fisión se presenta preferentemente en la forma elemental I_2 parcialmente volátil, y se reparte entre la fase gaseosa y la solución de combustible. Por lo tanto, sin disposiciones especiales el yodo sería arrastrado a través de un gran número de corrientes de líquidos y de gases de la instalación de reacondicionamiento, de modo que en todos los sistemas de gases de escape en comunicación con la biosfera tendría que ser previstos dispositivos de retención para el yodo de fisión.

15 Unas pocas partes del rutenio de fisión son asimismo arrastradas como tetróxido de rutenio fácilmente decomponible, y en las intervenciones perturban en forma de deposiciones, insolubles y muy activas, de $^{106}RuO_2$.

20 Son conocidos procedimientos de purificación del gas diluyente de escape de las instalaciones de reacondicionamiento con reactores de agua ligera ("Chemie der nuklearen Entsorgung", tomo 2, capítulo 13, Thiernig Verlag, Munich - 1.978). Sin embargo, éstos necesitan mayores cantidades de gas de transporte (más de 4 moles de gas de transporte por mol de uranio). La fuerte dilución de las sustancias perjudiciales y la elevada temperatura de funcionamiento dificultan la eliminación de óxidos de nitrógeno en la colum-

25

30

na de recombinación. Además una gran parte del yodo y del tetróxido de rutenio es arrastrada más allá de la columna de recombinación de óxidos de nitrógeno, y el agua tritiada correspondiente al vapor de agua y el ácido nítrico tritiado son evacuados en gran medida en el gas de transporte.

En el igualmente conocido procedimiento Sorptex (Jornadas sobre reactores, Mannheim, 29.3.-1.4.1977, página 397) para la separación en el extremo de cabeza de aerosoles y de yodo desde los gases de salida de las instalaciones de reacondicionamiento, el yodo es separado antes de la recombinación sobre material del filtro y se prescinde de una eliminación basta previa de los aerosoles por un lavado de óxidos de nitrógeno, por lo que los filtros de aerosoles están fuertemente solicitados y por consiguiente tienen sólo breves tiempos de parada.

La invención se basa en la misión de desarrollar un procedimiento para la descontaminación de los gases de escape de una instalación de reacondicionamiento para combustibles nucleares irradiados y/o sustancias de reproducción, que hace posible trasladar el tetróxido de rutenio, el yodo elemental y las especies yodadas con un mayor coeficiente de reparto (fase acuosa/fase gaseosa), en más de 99%, al ácido recombinado.

Misión de la invención es también desarrollar una disposición para la realización del procedimiento.

Esta misión se resuelve según la invención por el procedimiento indicado en la parte caracterizante de la reivindicación 1ª y por la disposición para la realización del procedimiento, descrita en la parte caracterizante de la reivindicación 4ª.

Las ventajas logradas con la invención consisten en especial en que ya por medio del lavado de óxidos de nitrógeno se consigue producir un gas de escape prácticamente exento de yodo y de tetróxido de rutenio, en que el tratamiento posterior del yodo ya no tiene que realizarse en la corriente principal de gas sino en una corriente secundaria desdoblada respecto de ésta, en que por lo tanto en la corriente principal de gas se consigue una disminución del número de aparatos necesarios, y en que, para un volumen de aparatos predeterminado, a causa de la baja temperatura es posible una mejoría de la eliminación de óxidos de nitrógeno.

Estas ventajas se destacan más marcadamente con una creciente disminución del flujo de gas de transporte. En un caso extremado, con el procedimiento propuesto es posible una descontaminación suficiente, con excepción de los gases nobles de fisión, de todas las demás sustancias perjudiciales que aparecen en el gas diluyente de escape.

Un ejemplo de realización de una disposición en que se lleva a cabo el procedimiento según la invención, pero a la que no está limitado el procedimiento, está representado en las figuras y se describe a continuación más detalladamente. Las figuras muestran:

la Figura 1, una vista esquemática en sección de una columna de platos,

la Figura 2, una vista esquemática en sección de una columna de platos con distancia entre platos creciente hacia la cabeza de la columna,

la Figura 3, una vista esquemática en sección de una columna de platos con diámetro de los platos creciente

hacia la cabeza de la columna,

la Figura 4; un perfil de temperaturas en la columna.

5 La columna de platos está representada en la Figura 1 como una vista esquemática en sección y consta de una columna de isocorriente inferior 1 y de una columna de contracorriente superior 4. La columna de isocorriente 1 y la columna de contracorriente 4 tienen un eje vertical común 5. En la cabeza 6 de la columna de contracorriente 4 están montados inmediatamente delante de la salida de gas 7, el separador basto de aerosoles 8 y el separador fino de aerosoles 9. El separador fino de aerosoles 9 está estructurado en forma anular, está dispuesto coaxialmente con respecto al eje vertical 5, y está cerrado en su lado inferior. A través de una conducción tubular 10 y de un dispositivo de refrigeración 11 se alimenta ácido nítrico de 0 a 4 n, que es recuperado a partir de un desecho altamente activo, y a través de una disposición de boquillas 12 es rociado total o parcialmente sobre el lado exterior del separador fino de aerosoles 9. El espacio interior 13 del separador fino de aerosoles 9 está conectado mediante un sifón 14 con la entrada para líquido 15 del plato superior de la columna de contracorriente 4. Entre la salida para líquido 16 del plato más inferior de la columna de contracorriente 4 y la entrada para líquido 17 en el extremo superior 2 de la columna de isocorriente 1 está conectado un recipiente de compensación 18. Al extremo inferior 19 de la columna de isocorriente 1 está acoplado un colector de columna 20, desde el que a través de una conducción 21 se retira el ácido nítrico re combinado que contiene yodo de fisión. Al extremo superior

2 de la columna de isocorriente 1 está acoplada una primera conducción tubular 22 para la introducción del gas de escape, y por debajo del plato de isocorriente más inferior, al extremo inferior 19 de la columna de isocorriente 1, está acoplada una segunda conducción tubular 23 para la evacuación del gas de escape, que está conectada a la entrada para gas 24 en el extremo inferior 3 de la columna de contracorriente 4. Cada plato está equipado con un dispositivo de refrigeración 25 para la eliminación del calor de reacción.

En un perfeccionamiento de la disposición para la realización del procedimiento, representada en la figura 2, el diámetro d y la altura constructiva h de todos los platos 30 es de igual magnitud; la distancia vertical v entre los platos de la columna de contracorriente 4 aumenta en dirección hacia la cabeza 6 de la columna de contracorriente 4.

La figura 3 muestra otra forma de realización de la disposición según la invención. Esta está equipada con platos de absorción 40, 41, cuyo diámetro d se hace mayor en dirección hacia la cabeza 6 de la columna de contracorriente 4, y cuya altura constructiva h y separación vertical v permanecen constantes. Esta disposición hace posible la extracción de los platos en una zona de intervención en la cabeza de la columna, para la inspección, reparación o cambio.

Con empleo de la disposición indicada, el procedimiento transcurre por ejemplo como sigue:

El gas vehículo con el gas diluyente y/o el gas de arrastre de la instalación de reacondicionamiento para combustibles nucleares irradiados y/o sustancias de reproducción es in-

5
10
15
20
25
30

Introducido a través de la primera conducción tubular 22 en el extremo superior 2 de la columna de isocorriente 1, que forma la parte inferior de la columna de recombinación. La temperatura del gas introducido se enfría escalonadamente desde 10 hasta 50°C a +10 hasta -20°C en la salida para gas 23 de la columna de isocorriente 1. Este curso de la temperatura está representado en la figura 4, curva 50, que es válida para una columna de absorción correspondiente a la figura 1, con platos de igual diámetro y con distancia creciente y entre platos en la columna de contracorriente 4 hacia su cabeza 6. En la columna de isocorriente 1 se recombina la parte predominante de los óxidos de nitrógeno, y el calor de reacción se evacúa mediante los dispositivos de refrigeración 25. En el caso de una concentración de yodo en el gas de escape superior a la concentración de yodo correspondiente a la presión de vapor de saturación ya se separa aquí por condensación una parte del yodo radioactivo.

La absorción propiamente dicha del yodo, y por consiguiente la descontaminación del gas en cuanto a yodo, se realiza en la parte superior de la columna de recombinación, por consiguiente en la columna de contracorriente 4. A este fin el gas que sale de la columna de isocorriente 1 es alimentado a la entrada para gas 24 en el extremo inferior 3 de la columna de contracorriente 4.

La relación de flujo V entre el flujo de gas G y el flujo de líquido F se ajusta en tal caso de modo que sea menor que el coeficiente de reparto de yodo $D(T,c)$ a la temperatura T y a la concentración de yodo c , existentes en un lugar predeterminado de la columna de contracorrien-

te, y que el yodo elemental y las especies yodadas con menor coeficiente de reparto del yodo $D = G/F$ y el tetróxido de rutenio sean trasladados casi completamente al ácido re-combinado y transportados en forma disuelta en la dirección
5 de la fase acuosa. Es decir, que todo el yodo es trasladado en forma disuelta con la fase acuosa.

Para evitar la separación por condensación de yodo en la columna de contracorriente 4, la temperatura del gas en la columna a contracorriente, y en especial en la
10 zona de la entrada para gas 24, se mantiene siempre hasta algunos grados por encima de la temperatura de condensación establecida por la concentración de yodo aún presente en la salida 23. Este curso de temperatura se deduce de la curva 51 de la figura 4.

A consecuencia de la fuerza de la gravedad, la fase acuosa pasa sucesivamente a través de la columna de contracorriente 4 y de la columna de isocorriente 1. Agua o ácido nítrico diluido son alimentados sólo en la cabeza 6 de la columna de contracorriente 4 a través de la conducción
20 tubular 10, para mantener en todos los lugares lo más pequeña posible la relación de flujo $V = \dot{G}/\dot{F}$.

En el caso de relaciones de flujo $V = \dot{G}/\dot{F}$ muy grandes pueden ser necesarias temperaturas inferiores a 0°C . En este caso se ha manifestado como ventajoso, para evitar
25 la separación de agua por congelación, emplear ácido nítrico con una concentración adecuada para la absorción de los óxidos de nitrógeno y como medio refrigerante.

La baja temperatura de funcionamiento, favorable para la retención de yodo y de tetróxido de rutenio, mejora
30 simultáneamente la descontaminación del gas respecto a óxi-

dos de nitrógeno, porque en este intervalo de temperaturas la oxidación de óxido nítrico transcurre más rápidamente, debido al coeficiente de temperatura negativo de la reacción, y al mismo tiempo se mejora también la absorción de óxidos de nitrógeno.

En el caso de una columna de absorción realizada con 20 platos de 100 mm de diámetro, con volúmenes de los espacios entre platos en la columna de contracorriente 4 crecientes en dirección a la cabeza de la columna 6, y con una altura total de 4 m, con platos de absorción según la solicitud de patente española nº 475.228 se puede trabajar, por ejemplo, en las condiciones de funcionamiento siguientes. Alimentación de la entrada para gas 22 con 50 NI/h (NI=litros medidos en condiciones normales/hora) de NO y O₂ y 100 NI/h de N₂. En el caso de un flujo total de gas de transporte de 112 NI/h, de ellos 100 NI/h de N₂ y aproximadamente 12 NI/h de exceso de O₂ resulta un tiempo medio de permanencia en la columna para el gas de aproximadamente 10³ segundos, para el líquido uno de 1 a 2 horas, y una relación de flujo $V = G/F$ de aproximadamente 120, siendo G el flujo de gas de transporte. En tal caso la pérdida de presión por plato es de 50 mm de columna de agua, y en el total de la columna es de aproximadamente 1 m de columna de agua.

Los factores de descontaminación de NO_x alcanzados en estas condiciones son, en el caso de una temperatura del líquido de 50°C, superiores a 200, y en el caso de una temperatura del líquido de 30°C, superiores a 100. En el caso de un contenido de NO_x y de HNO₂ del ácido recombinado de $\geq 0,1$ n, se presenta un genuino grado de recombina-

ción de 90 a 96 %.

Por recirculación del ácido re combinado antes del lavado de NO_x se puede adaptar el factor de descontaminación de NO_x al grado de recombinación de NO_x . El ajuste de la recombinación a diferentes esquemas de flujo se puede lograr por alimentación de ácido nítrico de 0 a aproximadamente 3 n en la columna.

En el caso de una alimentación de la entrada para gas 22 con aproximadamente 10^{-4} moles/hora de yodo y de tetróxido de rutenio, los factores de descontaminación logrados a 5°C bajo las condiciones de funcionamiento mencionadas, son para el yodo elemental de aproximadamente 10^3 y para el RuO_4 mayores que 10^2 .

REIVINDICACIONES

5

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:

10

1ª.- Procedimiento para la descontaminación de los gases de escape de una instalación de reacondicionamiento para combustibles nucleares irradiados y/o sustancias de reproducción o fértiles, de aerosoles, óxidos de nitrógeno, yodo, tetróxido de rutenio y vapor de agua tritiado, por separación de aerosoles y recombinación de NO_x con absorción simultánea de yodo, caracterizado porque el gas de escape es conducido con el gas vehículo a una primera parte de una disposición de recombinación con una conducción del gas y del líquido en el mismo sentido (parte de isocorriente) y su temperatura es reducida de un modo determinado de antemano, porque en la parte de isocorriente se recombina la parte predominante de los óxidos de nitrógeno y el calor de reacción se elimina en tal medida que el gas, después de su paso a través de la parte de isocorriente, alcanza a la entrada de la parte de contracorriente la temperatura necesaria para una absorción de yodo exenta de condensación, porque el gas, después de su paso a través de la parte de isocorriente, es conducido a la descontaminación adicional de yodo, óxidos de nitrógeno, tetróxido de rute-

15

20

25

30

5 nio y vapor de agua por una segunda parte del dispositivo de recombinación con una conducción en sentidos contrarios del gas y del líquido (parte de contracorriente), porque la relación de flujo (V) entre el flujo de gas (\dot{G}) y el
10 flujo de líquido (\dot{F}) se ajusta para que sea menor que el coeficiente de reparto del yodo D (T,c) a la temperatura T y la concentración de yodo c existentes en cada punto de la parte de contracorriente del dispositivo de recombinación, porque el yodo elemental y las especies yodadas con mayor coeficiente de reparto del yodo $D(G/F)$ y el tetróxido de rutenio se hacen pasar casi completamente al ácido re-
15 combinado y son transportados en forma disuelta en la dirección de la fase acuosa, y porque la fase acuosa circula sucesivamente a través de la parte de contracorriente en un camino, y a continuación a través de la parte de isocorriente.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque a la entrada de la parte de contracorriente del dispositivo de recombinación la temperatura se ajusta hasta algunos grados por encima de la temperatura de condensación determinada por la concentración de yodo que allí aparece.

25 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 2ª, caracterizado porque en el caso de relaciones de flujo ($V = \dot{G}/\dot{F}$) muy grandes, por encima de 150 a 300, a la salida de la parte de isocorriente se ajustan temperaturas inferiores a 0º C, y porque como medio de refrigeración y como absorbente se emplea ácido nítrico con una concentración predeterminada.

30 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª

a 3ª, caracterizado porque la temperatura en la columna hasta la salida para gas de la parte de contracorriente se reduce de tal manera que en ningún lugar de la parte de contracorriente se pase por debajo de la temperatura de condensación del yodo con la concentración de yodo que allí aparece.

5
10
15
20
25
30

5ª.- Disposición para la realización del procedimiento según la reivindicación 1ª a 4ª, caracterizada porque respecto a la dirección de la corriente del líquido de lavado, la parte de contracorriente está dispuesta después de la parte de isocorriente, porque en la cabeza de la parte de contracorriente, inmediatamente delante de la salida para gas, están montados separadores bastos y finos de aerosoles, porque en la cabeza de la parte de contracorriente está prevista una disposición para la introducción dosificada de agua y/o de ácido diluido y para el rociado de los separadores de aerosoles, porque al extremo superior de la parte de isocorriente está conectada una primera conducción tubular para la introducción del gas de escape, porque al extremo inferior de la parte de isocorriente está conectada una segunda conducción tubular para la evacuación del gas de escape, y porque la segunda conducción tubular está conectada a la entrada del gas del plato más inferior de la parte de contracorriente.

6ª.- Disposición según la reivindicación 5ª, caracterizada porque la separación vertical de los platos de contracorriente aumenta en dirección hacia la cabeza de la parte de contracorriente, y porque el diámetro de los platos de la parte de contracorriente es constante.

7ª.- Disposición según la reivindicación 5ª, ca-

caracterizada porque la separación vertical entre dos platos de contracorriente es constante, y porque el diámetro de los platos de contracorriente se hace mayor en dirección, hacia la cabeza de la parte de contracorriente.

5 8ª.- Disposición según una o varias de las reivindicaciones 5ª a 7ª, caracterizada porque en la parte de contracorriente la distancia entre platos y el diámetro de los platos se elige de un modo predeterminado.

10 9ª.- Disposición según una o varias de las reivindicaciones 5ª a 8ª, caracterizada porque la distancia entre la parte de isocorriente y la parte de contracorriente es de tal magnitud que la presión estática del líquido entre la salida de la parte de contracorriente y la entrada a la parte de isocorriente es mayor que la pérdida de presión
15 en la parte de isocorriente.

 10ª.- Disposición según una o varias de las reivindicaciones 5ª a 9ª, caracterizada porque la parte de isocorriente de la disposición de recombinación está constituida por platos.

20 11ª.- Disposición según una o varias de las reivindicaciones 5ª a 9ª, caracterizado porque la parte de isocorriente de la disposición de recombinación está estructurada como una columna de cuerpos de relleno con un dispositivo para la recirculación del líquido de lavado.

25 12ª.- Disposición según una o varias de las reivindicaciones 5ª a 9ª, caracterizada porque la parte de isocorriente de la disposición de recombinación está estructurada como un lavador por chorros.

30 13ª.- Procedimiento y disposición para la descontaminación de los gases de escape de una instalación de

reacondicionamiento.

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.

5

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

Madrid, 24. NOV. 1978

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder



14118
MTR.

POOR
QUALITY

P 70 3 2 2

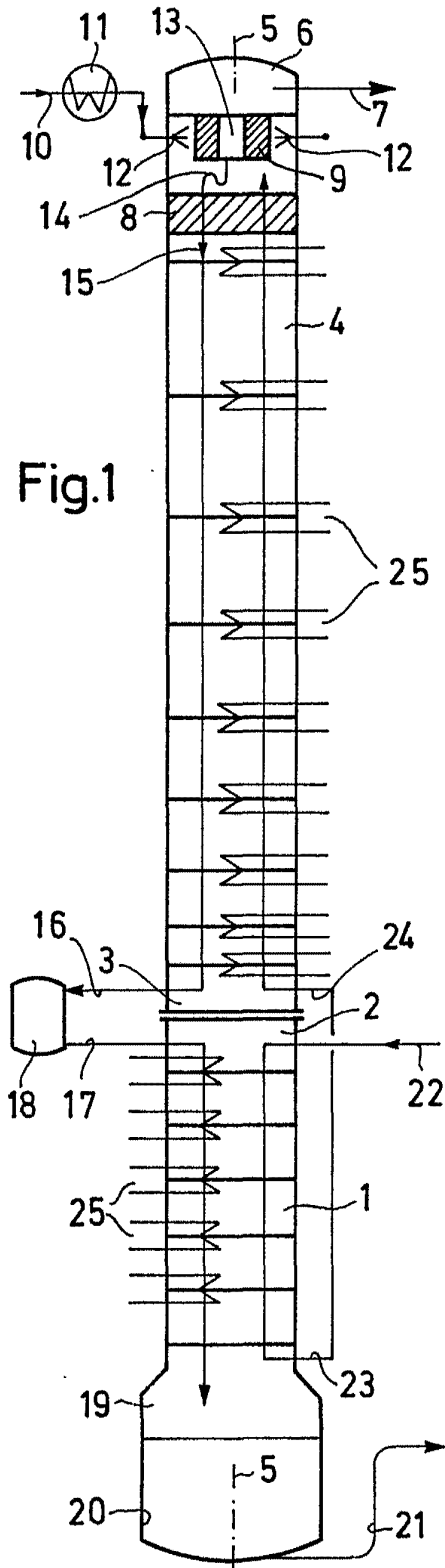


Fig. 1

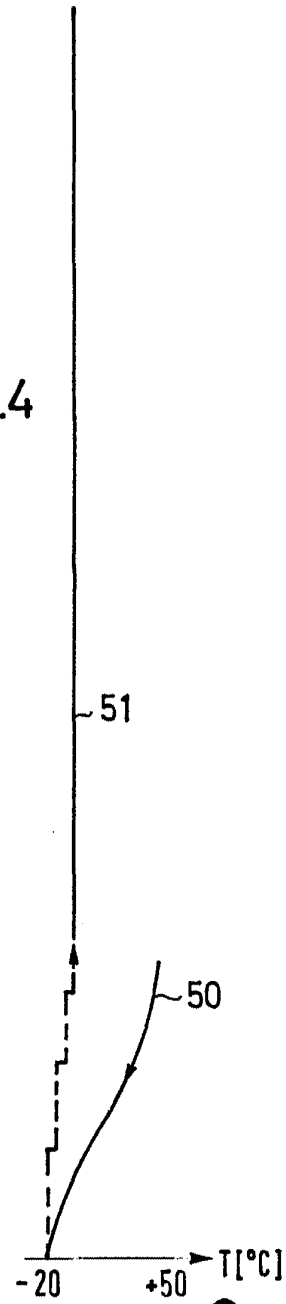


Fig. 4

Alberto de Haussure
for rectifier

P 70322

Fig.2

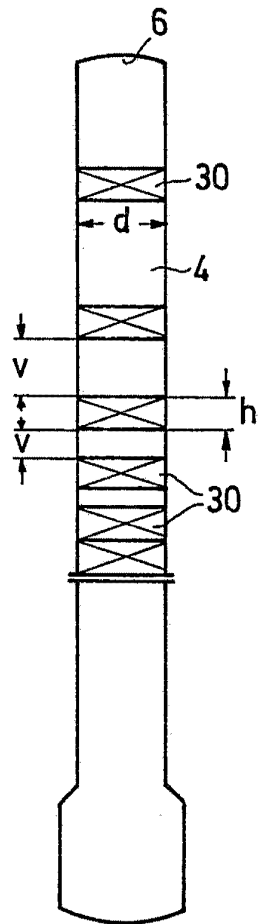
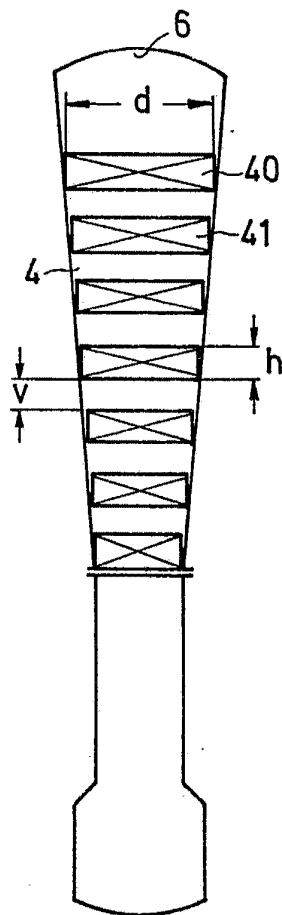


Fig.3



[Handwritten signature]
A. 11. 1962
E. 11. 1962