(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 937 840**

(51) Int. CI.:

B01J 45/00 (2006.01)
B01J 49/30 (2007.01)
B01J 49/50 (2007.01)
G21F 9/12 (2006.01)
G21F 9/06 (2006.01)
G21F 9/30 (2006.01)
G21F 9/28 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2019 PCT/EP2019/082826**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2020 WO20120143**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2019 E 19816559 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2023 EP 3895184**

(54) Título: **Procedimiento para el acondicionamiento de resinas de intercambio iónico y dispositivo para la realización del procedimiento**

(30) Prioridad:

12.12.2018 DE 102018131902

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.03.2023

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SEYBERT, GERT;
LEHR, ROBERT;
ZEILER, BERTRAM;
SCHUBERTH, PHILIP y
WEISS, STEFFEN

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

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 el acondicionamiento de resinas de intercambio iónico y dispositivo para la realización del procedimiento

Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento para el acondicionamiento de resinas de intercambio iónico gastadas, procedentes de instalaciones nucleares, y a un dispositivo para el acondicionamiento de resinas de intercambio iónico gastadas.

Antecedentes de la invención

Las resinas de intercambio iónico, que generalmente están presentes como partículas aproximadamente esféricas, se utilizan, por ejemplo, durante el funcionamiento de instalaciones nucleares para depurar el refrigerante del sistema primario, es decir, el agua. El objetivo de esta limpieza es evitar depósitos no deseados en las superficies de los componentes del circuito primario, evitar la corrosión y reducir la formación de contaminación en el circuito primario de la instalación. En esta depuración se utilizan tanto intercambiadores de cationes ácidos como intercambiadores de aniones básicos, reteniendo estos primeros cationes metálicos, y los segundos, compuestos aniónicos, por ejemplo complejos metálicos. Además**,** en las resinas de intercambio iónico gastadas pueden estar presentes también otras sustancias orgánicas tales como agentes complejantes.

Dado que una parte de los metales son radionucleidos, los intercambiadores de iones gastados o cargados son residuos radiactivos y deben eliminarse en un depósito provisional o definitivo. Las resinas de intercambio iónico contaminadas radiactivamente también se producen durante la descontaminación de instalaciones nucleares, por ejemplo, durante la descontaminación del circuito primario. En dicho procedimiento, las capas de óxido metálico presentes en las superficies de los componentes del circuito primario se sueltan con la ayuda de soluciones descontaminantes, para lo cual las soluciones se hacen pasar por intercambiadores de iones durante o después de la descontaminación con el fin de eliminar la actividad o los cationes metálicos contenidos en ellas.

Para el depósito final o provisional, los intercambiadores de iones contaminados, que son sustancialmente resinas orgánicas con grupos ácidos o básicos, deben acondicionarse. Por acondicionamiento se entiende generalmente la conversión de residuos radiactivos en una forma apta para su depósito.

Tradicionalmente, las resinas de intercambio iónico se secan y se incrustan en una matriz sólida, por ejemplo cementada, para su depósito permanente. Sin embargo, esto requiere un gran volumen de matriz sólida, habitualmente más de seis veces el volumen de la resina de intercambio iónico. Como consecuencia, se producen grandes cantidades de residuos que causan elevados costes de depósito provisional y final.

Para reducir el volumen de residuos, las resinas de intercambio iónico pueden someterse a un tratamiento de oxidación. El artículo de R. G. Charman y M. A. Twissell, "Wet oxidation mobile pilot plant demonstration on organic radioactive wastes", Comisión Europea EUR 19064, 1999 describe la norma industrial actual para la oxidación húmeda de residuos radiactivos orgánicos. El estado de la técnica en aplicaciones a gran escala es que la descomposición de las resinas de intercambio iónico tiene lugar a la temperatura de ebullición del agua y a presión atmosférica, es decir, aproximadamente 100 °C. Para la descomposición, se utiliza principalmente peróxido de hidrógeno al 50 % como agente oxidante, cantidades catalíticas de aproximadamente 200 ppm o 0,2 mol/l de iones metálicos como Fe(II) o Cu(II), así como un agente antiespumante, que debe añadirse permanentemente durante la descomposición. Durante todo el período de descomposición, está prevista la destilación del volumen de agua que se introduce a través del agente oxidante. La adición de agente oxidante se incrementa linealmente hasta una tasa de dosificación máxima de aproximadamente 35 kg por hora. El valor pH se mantiene entre 3,4 y 4. Con este modo de proceder se puede destruir aproximadamente el 95% del material orgánico, lo que corresponde a un valor de COT (carbono orgánico total) de aproximadamente 50.000 ppm. Los problemas técnicos o los riesgos más elevados de esta tecnología son la manipulación de peróxido de hidrógeno al 50%, la formación de residuos secundarios radiactivos en forma de destilado radiactivo y de sustancias orgánicas en el destilado, la formación de espuma y la dosificación constante de inhibidores de espuma, el rendimiento lento y limitado de la dosificación del agente oxidante, la degradación insuficiente del COT (< 99%) así como el riesgo de un control insuficiente de la reacción.

El documento EP22248134B1 divulga un procedimiento para el acondicionamiento de una resina de intercambio iónico contaminada radiactivamente, en el que esta se mezcla con agua y se descompone, al menos parcialmente, en fragmentos solubles en agua con la ayuda de un agente oxidante añadido al agua. La solución acuosa resultante se solidifica con un aglutinante, dado el caso, tras su concentración por evaporación de agua. Una vez realizado este procedimiento, una parte considerable de la sustancia orgánica permanece en los residuos radiactivos que han de ser eliminados. Por lo tanto, los costes de la eliminación y el depósito de los residuos radiactivos son inaceptables.

Del documento US4437999A se conoce un procedimiento en el que un material orgánico insoluble en forma de una resina orgánica o una sustancia biológica que contiene material contaminado, como por ejemplo residuos radiactivos

procedentes de una instalación nuclear o residuos procedentes del tratamiento de tejidos animales o vegetales en un laboratorio o una entidad médica, se introduce en un recipiente que lleva agua. Mientras se agita el agua, se deja actuar sobre el material luz ultravioleta y ozono. El ozono oxida la resina orgánica o el material biológico que, en caso de la oxidación, se descompone sustancialmente en agua y dióxido de carbono, en cuyo caso, tras el tratamiento con luz ultravioleta y ozono durante un período de tiempo predeterminado, prácticamente no queda resina ni material biológico. El material contaminado puede estar presente como precipitado o en solución en el agua residual o escapar como gas. De esta manera, el material contaminado puede separarse del agua en cualquier forma para su eliminación o tratamiento posterior. El procedimiento descrito en este documento es un procedimiento fotocatalítico de oxidación húmeda. No se lleva a cabo ningún tratamiento posterior de la solución acuosa ni tampoco se da información acerca del contenido de COT de los residuos radiactivos.

Una solución alternativa consiste en la oxidación completa de las resinas de intercambio iónico mediante un agente oxidante. En el documento DE602004003464T2 se presenta un procedimiento, en el que la resina de intercambio iónico se descompone en una solución de sulfato de hierro(II) con peróxido de hidrógeno y altas temperaturas. A continuación, puede producirse una mineralización completa de los iones metálicos que quedan en la solución, precipitándolos como sales metálicas. El procedimiento comprende, en particular, los siguientes pasos:

- La adición de resinas de intercambio iónico a una solución de sulfato ferroso y el calentamiento de la solución bajo agitación hasta una temperatura superior a 90° C e inferior al punto de ebullición de la solución;
- la adición de peróxido de hidrógeno acuoso a la solución y el ajuste del valor pH de la mezcla resultante con ácido sulfúrico o hidróxido de bario a un intervalo de pH adecuado para la oxidación húmeda;
- la adición de hidróxido de bario a la solución, una vez finalizada la oxidación húmeda, para aumentar el valor pH de la solución y formar sulfato de bario con sulfato en la solución, permitiendo al mismo tiempo que los iones amonio salgan de la solución como hidróxido de amonio o gas amoniaco; y
- la adición de un agente solidificante al lodo de sulfato de bario y su mezcla homogénea, dejando reposar la mezcla después hasta su solidificación.

Dado que el procedimiento se lleva a cabo cerca del punto de ebullición de la solución, se produce una fuerte formación de espuma durante la reacción de descomposición, lo que dificulta la aplicación industrial, y/o hay que añadir un inhibidor de espuma en cantidad considerable. Además, el procedimiento solo es viable a escala de laboratorio, pero no puede utilizarse industrialmente. En el caso de resinas de intercambio iónico muy cargadas, por ejemplo procedentes de la descontaminación química, tampoco se puede conseguir una reducción suficiente del COT, ya que el peróxido de hidrógeno utilizado para la oxidación se descompone catalíticamente. Los complejos metálicos tampoco pueden descomponerse de forma fiable con este procedimiento.

Las publicaciones mencionadas a continuación pueden considerarse antecedentes técnicos para el acondicionamiento químico húmedo de residuos radiactivos. Así, el documento JP2000-065986A describe un procedimiento con el que se pretende evitar que productos intermedios de una reacción de descomposición oxidativa entren en un condensado y para permitir que el condensado se reutilice o se libere sin tratamiento posterior. El procedimiento comprende la reacción de residuos orgánicos radiactivos con peróxido de hidrógeno en presencia de iones de hierro y/o iones de cobre en un medio acuoso para descomponer oxidativamente los residuos orgánicos. Durante ello, una mezcla de vapor y un producto intermedio que contiene al menos un ácido orgánico de bajo peso molecular, aminas, amoníaco, un compuesto ciano e hidrocarburos se toma de un depósito de reacción de oxidación y se calienta, y después, la mezcla se conduce a un dispositivo de combustión equipado con un catalizador oxidativo. En el dispositivo se añade oxígeno para descomponer secundariamente por oxidación el producto intermedio. El gas de escape obtenido del dispositivo de combustión se enfría en un condensador para obtener un gas de escape inofensivo e inodoro y un condensado que ya no contiene material carbonoso.

El documento JP2003-057395 se refiere a un procedimiento de eliminación y un dispositivo de eliminación para residuos orgánicos radiactivos, con los que puede realizarse la descomposición oxidativa de los residuos orgánicos radiactivos. Cuando la velocidad de reacción de la descomposición oxidativa de los residuos orgánicos radiactivos por el peróxido de hidrógeno en el depósito de reacción disminuye a partir de la mitad del tiempo de reacción, también disminuye la cantidad de gases de escape, como el dióxido de carbono, originados por la descomposición oxidativa de los residuos orgánicos radiactivos. Un detector de gases de escape y un detector de vapor vigilan la cantidad de gases de escape producidos y la cantidad de vapor producido y envían señales a un dispositivo de control cuando detectan una disminución de la cantidad de gases de escape originados o de la cantidad de vapor originado. A continuación, el dispositivo de control hace que se introduzca catalizador nuevo en el depósito de reacción.

En un artículo de L. J. Xu, et al.., "Treatment of spent radioactive cationic exchange resins used in nuclear power plants by Fenton-like oxidation process", E-Journal of Advanced Maintenance Vol.9-2 (2017) 145-151 describe los procesos de oxidación Fenton y similares a Fenton desarrollados para descomponer y mineralizar eficazmente las resinas de intercambio iónico radiactivas gastadas procedentes de centrales nucleares. En el artículo se estudia la degradación de resinas catiónicas gastadas mediante un procedimiento similar a Fenton para la eliminación de la demanda química de oxígeno (DQO) y la reducción del peso de los residuos. En particular, se consideran los efectos de los valores pH iniciales, la concentración de Cu^{2+} y la dosis de H_2O_2 en la degradación de resina. Los resultados demostraron que un valor pH inicial más bajo de la solución de reacción daba lugar a una mayor tasa de precipitación de DQO. Al aumentar

la concentración de Cu^{2+} y la dosis de H_2O_2, la tasa de eliminación de DQO de las resinas aumentó primero, pero disminuyó después. La eficiencia de la descomposición de resina (con respecto a la velocidad de reducción de DQO) y la reducción de peso fueron de 99% y 39%, respectivamente, con un pH de 0,75 y a una temperatura de 95 °C usando una solución de reacción con 0,2 M Cu^{2+} y 35 ml de H_2O_2 al 30%.

En el artículo de C. Srinivas, et al, "Management of Spent Organic Ion-Exchange Resins by Photochemical Oxidation", Conferencia WM'03, 23 a 27 de febrero de 2003, Tucson, Arizona (EE.UU.)), se describe la oxidación húmeda de resina de intercambio iónico gastada, seguida de un proceso foto-Fenton. El procedimiento foto-Fenton se llevó a cabo a temperatura ambiente y según dicho artículo solo requiere una cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno, mientras que la oxidación química húmeda en condiciones de oxidación Fenton a entre 90 y 95 °C requiere un exceso de peróxido de hidrógeno de 70 a 200%.

El documento DE02014002450A1 divulga un procedimiento para la degradación oxidativa de compuestos que contienen nitrógeno en las aguas residuales de una instalación nuclear mediante un tratamiento electroquímico con un electrodo de diamante como ánodo (A) y un cátodo (K) como contraelectrodo. La destrucción de los compuestos que contienen nitrógeno y la reducción del contenido total de nitrógeno se consiguen al mismo tiempo de tal forma que en una primera etapa del proceso se ajusta una primera densidad de corriente en el ánodo (A) para oxidar los compuestos que contienen nitrógeno y, a continuación, se ajusta una segunda densidad de corriente inferior a la primera, por lo que se reduce el contenido total de nitrógeno disuelto mediante la liberación de nitrógeno molecular. También se señala que se usan electrodos de diamante para el tratamiento de aguas residuales a fin de reducir el contenido de carbono orgánico total (COT). Sin embargo, el tratamiento de las resinas de intercambio iónico gastadas procedentes de instalaciones nucleares no se aborda en el documento.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

El objetivo de la invención es proporcionar una posibilidad de acondicionar resinas de intercambio iónico gastadas a escala industrial que sea más económica y mejor controlable.

Según la invención, el objetivo se consigue mediante un procedimiento para el acondicionamiento de resinas de intercambio iónico gastadas procedentes de centrales nucleares, que comprende los siguientes pasos:

- la mezcla de las resinas de intercambio iónico gastadas con agua formando una mezcla de reacción;
- el ajuste y la vigilancia del valor pH de la mezcla de reacción en un intervalo de 1,0 a 3,5, preferiblemente en un intervalo de 2,0 a 3,0;
- la adición de un agente oxidante, preferiblemente una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, a la mezcla de reacción, manteniéndose la temperatura de la mezcla de reacción en 90°C o menos, preferiblemente en 85°C o menos, de manera que la resina de intercambio iónico gastada y el agente oxidante reaccionen entre sí formando una solución acuosa de reacción que comprende productos de reacción orgánicos de la resina de intercambio iónico gastada; y a continuación
- la oxidación electroquímica de los productos de reacción orgánicos en la solución de reacción por medio de un electrodo de diamante dopado con boro, formándose dióxido de carbono y obteniéndose una solución de reacción acuosa empobrecida en carbono con un valor de COT (carbono orgánico total) inferior a 50 ppm.

Usando varios pasos de oxidación sucesivos, en los que primero se hace reaccionar la resina de intercambio iónico con un agente oxidante en un paso de oxidación química húmeda y los productos de reacción resultantes se oxidan electroquímicamente en un segundo paso, se puede garantizar una conversión casi completa de la resina de intercambio iónico a gran escala industrial, de modo que al final se obtiene una solución de reacción acuosa con un valor de COT que indica el contenido total de carbono orgánico en la solución, inferior a 50 ppm.

La mineralización completa de las resinas de intercambio iónico es una excelente posibilidad de reducir el volumen de residuos radiactivos, destruir agentes complejantes orgánicos y complejos metálicos y obtener un residuo radiactivo casi libre de carbono para su depósito definitivo. Adicionalmente, el primer paso de oxidación se lleva a cabo a una temperatura baja de 90 °C o inferior, preferiblemente 85 °C o inferior. Dado que se utiliza agua como disolvente, la mezcla de reacción no hierve a estas bajas temperaturas. De esta manera se minimiza significativamente la formación de espuma, incluso durante la reacción exotérmica de las resinas orgánicas de intercambio iónico con peróxido de hidrógeno. Esto permite controlar el proceso y reducir significativamente o eliminar por completo el uso de inhibidores de espuma. De esta manera se reduce también la cantidad de residuos secundarios.

Mediante la reacción controlada se reduce el riesgo de interrupciones del proceso, de modo que este puede funcionar con menos interrupciones y, por tanto, de forma más rentable.

Además, las bajas temperaturas de reacción garantizan que el agente oxidante, en particular una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, muestre menos autodescomposición. De esta manera, se necesita una menor cantidad de agente oxidante para descomponer completamente las resinas de intercambio iónico.

Usando un procedimiento de oxidación multietapa, los dos pasos parciales del proceso de oxidación pueden separarse

entre sí en términos de tecnología de proceso. Esto hace posible una mayor utilización de una instalación correspondiente para el acondicionamiento de resinas de intercambio iónico gastadas.

Las resinas de intercambio iónico pueden contener además agentes complejantes orgánicos, por ejemplo en forma libre o en forma de complejos metálicos ligados a las resinas de intercambio iónico, así como otras sustancias orgánicas. En particular, los agentes complejantes orgánicos pueden servir, en residuos inmovilizados, por ejemplo en hormigón, como agentes quelantes para sustancias radiactivas aumentando así la movilidad de las mismas. Además, algunas clases de sustancias orgánicas pueden repercutir negativamente en la resistencia del hormigón. Esto reduce la estabilidad a largo plazo de los residuos solidificados, aumentando el riesgo de contaminación de las aguas subterráneas en el depósito provisional y/o definitivo. Por lo tanto, el procedimiento según la invención está concebido preferiblemente para acondicionar resinas de intercambio iónico gastadas que también contienen otros compuestos orgánicos, en particular agentes complejantes orgánicos.

La mezcla de reacción para la oxidación química húmeda puede comprender agua y resina de intercambio iónico gastada en una relación de volumen de 3:1 a 1,5:1, preferiblemente de 2,5:1 a 2:1, y de forma especialmente preferible de aproximadamente 2:1. Dado que también se pueden usar proporciones de volumen elevadas de agua con respecto a la resina de intercambio iónico, la resina de intercambio iónico ya se puede transferir con agua al recipiente de reacción sin tener que eliminar el exceso de agua en mayores cantidades antes de la oxidación química húmeda. Una relación de volumen demasiado baja produce más espuma y dificulta el control de la reacción de descomposición, y una relación de volumen más alta conduce a una reducción del tamaño del lote.

Preferiblemente, la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en un intervalo de 60 a 90 °C, preferiblemente de 70 a 85 °C, y de forma especialmente preferible en un intervalo de 70 a 80 °C. De este modo, por un lado, se puede aprovechar una temperatura suficientemente alta para un transcurso rápido de la reacción y, por otro, se puede evitar la formación de espuma. Al mismo tiempo, una temperatura más baja limita la autooxidación del agente oxidante, especialmente en el caso de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, de modo que se puede usar un menor exceso de agente oxidante.

Dado que la reacción de descomposición es fuertemente exotérmica, el recipiente de reacción puede estar conectado a un circuito de calor y de refrigeración. Esto permite calentar o enfriar la mezcla de reacción según sea necesario para mantener estable la temperatura de la mezcla de reacción. Estando controlada la reacción, la temperatura deseada también puede ajustarse exclusivamente mediante el calor de reacción, al menos al principio de la reacción de oxidación.

El valor pH de la mezcla de reacción puede ajustarse y controlarse añadiendo un ácido mineral, preferiblemente ácido sulfúrico o ácido nítrico, o una base, preferiblemente un hidróxido alcalino, por ejemplo en forma de sosa cáustica, o hidróxidos alcalinotérreos. De este modo, el valor pH de la mezcla de reacción puede ajustarse en un intervalo de 1,0 a 3,5, preferiblemente en un intervalo de 2,0 a 3,0, y reajustarse constantemente. En el caso de un valor pH de la mezcla de reacción superior a 3,5, existe el riesgo de que precipiten las sales de hierro disueltas en la mezcla de reacción o un catalizador añadido opcionalmente. En el caso de valores pH por debajo de 1,0 a 2,0, el procedimiento ya no puede llevarse a cabo de forma rentable debido a que la velocidad de reacción es significativamente menor.

Como agente oxidante puede utilizarse una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en una concentración de 30 a 35% en peso. La reacción con peróxido de hidrógeno es fuertemente exotérmica, por lo que la temperatura de reacción deseada ya puede alcanzarse y mantenerse a través del calor de reacción. Al mismo tiempo, es ventajoso no utilizar soluciones más concentradas con más de 40 por ciento en peso de peróxido de hidrógeno al principio de la reacción, ya que entonces la reacción sería más difícil de controlar. Según una forma de realización preferible, está previsto que al principio de la reacción de oxidación, preferiblemente durante al menos la mitad del tiempo de reacción, se utilice una solución de menor concentración con 30 a 35% en peso de peróxido de hidrógeno y, una vez estabilizada la temperatura de la mezcla de reacción, se utilice una solución de mayor concentración, por ejemplo con hasta 50% en peso de peróxido de hidrógeno. De este modo, se puede añadir un volumen menor de agente oxidante.

Una solución acuosa de peróxido de hidrógeno como agente oxidante se añade a la mezcla de reacción ventajosamente de tal manera que la concentración de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción es de al menos 20.000 ppm. De este modo se garantiza una concentración suficientemente alta para descomponer completamente la resina de intercambio iónico gastada.

En una forma de realización preferible, no se añade ningún inhibidor de espuma a la mezcla de reacción. Esto ahorra los costes del inhibidor de espuma, así como el esfuerzo adicional de dosificación.

La adición del agente oxidante puede finalizarse y la oxidación electroquímica puede iniciarse cuando la solución acuosa de reacción se convierte en una solución clara y preferiblemente transparente. En este punto, la resina de intercambio iónico original se ha descompuesto completamente en compuestos orgánicos solubles de bajo peso molecular, de modo que las partículas más grandes de la resina de intercambio iónico no pueden bloquear los electrodos en el siguiente paso de oxidación electroquímica. Al mismo tiempo, de esta forma se puede determinar de manera sencilla el punto en el que la resina de intercambio iónico se ha descompuesto por completo. Sin embargo, a

diferencia de la descomposición fotocatalítica, para la oxidación electroquímica no es necesaria la presencia de una solución transparente y translúcida.

La oxidación química húmeda de un lote de 100 a 500 l de una resina orgánica de intercambio iónico se completa típicamente en 8 horas y requiere aproximadamente de diez a veinte veces el volumen de solución de peróxido de hidrógeno al 35% en comparación con el volumen de resina de intercambio iónico suministrado. El volumen del recipiente de reacción debe estar concebido de manera correspondientemente grande. En este punto del procedimiento, el valor de COT en la solución de reacción ya se ha reducido. Sin embargo, los inventores han encontrado que la reducción del contenido de carbono mediante oxidación química húmeda con peróxido de hidrógeno no puede realizarse hasta un nivel discrecional. Sin embargo, es deseable un valor de COT lo más bajo posible, ya que los componentes orgánicos de los residuos radiactivos finalmente obtenidos pueden radiolizarse e influir negativamente en su estabilidad de almacenamiento.

Por lo tanto, según la invención, la oxidación química húmeda con peróxido de hidrógeno va seguida de una oxidación electroquímica que se realiza por medio de un electrodo de diamante dopado con boro, preferiblemente a una tensión de 5 V o inferior. Un electrodo de diamante dopado con boro puede generar radicales hidroxilo a partir de agua, que pueden utilizarse para la oxidación posterior de los productos de reacción orgánica de la oxidación química húmeda. La adición de un agente oxidante adicional no es necesaria durante la oxidación electroquímica y no está prevista según la invención. Al mismo tiempo, la oxidación electroquímica permite aplicar sobretensiones relativamente grandes, necesarias para producir dióxido de carbono como producto de reacción gaseoso en el electrodo. Sin embargo, la sobretensión no debe ajustarse demasiado alta, ya que de lo contrario puede producirse la disociación electrolítica del agua en hidrógeno y oxígeno, lo que permitiría reacciones incontroladas de oxihidrógeno.

El desacoplamiento de la descomposición de las resinas de intercambio iónico por oxidación química húmeda y la reducción del COT por oxidación electroquímica puede reducir aún más significativamente el tiempo necesario para realizar el procedimiento. Además, incluso las resinas de intercambio iónico muy cargadas pueden acondicionarse de forma fiable mediante la oxidación electroquímica.

De manera ventajosa, antes de la oxidación electroquímica, el agua introducida por la adición de peróxido de hidrógeno se elimina de la mezcla de reacción y/o de la solución acuosa de reacción mediante destilación al vacío del recipiente de reacción. La destilación al vacío puede realizarse preferiblemente ya durante la oxidación química húmeda con peróxido de hidrógeno. De esta manera, se reduce el volumen de reacción para la oxidación electroquímica, por lo que el reactor que se utilizará para la oxidación electroquímica puede realizarse de forma más pequeña.

Al mismo tiempo, la destilación al vacío sirve para eliminar el dióxido de carbono originado ya y otros productos gaseosos de reacción inocuos. Puede estar previsto adicionalmente un filtro de sustancias en suspensión para limpiar el gas extraído. Mediante la destilación al vacío, se puede generar un mayor rendimiento en comparación con la destilación a presión atmosférica, lo que significa que se puede acortar el correspondiente paso de procedimiento.

Mediante la destilación al vacío, aparte del agua de la mezcla de reacción y/o de la solución de reacción acuosa, se evaporan también sustancias orgánicas altamente volátiles. Sin embargo, dado que estas deben descomponerse, al menos parcialmente, en dióxido de carbono, resulta ventajoso devolverlas a la mezcla de reacción y/o a la solución de reacción en un proceso de circuito. Por lo tanto, el agua eliminada por destilación al vacío puede purificarse adicionalmente por ósmosis inversa para separar las sustancias orgánicas volátiles y devolverlas a la mezcla de reacción y/o a la solución acuosa de reacción. Al mismo tiempo, el agua destilada puede obtenerse de forma depurada a partir de la ósmosis inversa y, a continuación, desecharse.

Además, es objeto de la invención un dispositivo para el acondicionamiento de resinas de intercambio iónico gastadas, que comprende

- un recipiente de reacción para recibir resinas de intercambio iónico gastadas y agua;
- un suministro de agente oxidante conectado al recipiente de reacción;
- una unidad de destilación al vacío que comprende una columna de pulverización que está conectada al recipiente de reacción y a un condensador, y
- una unidad de oxidación electroquímica que está dispuesta dentro del recipiente de reacción o conectada a este, presentando la unidad de oxidación electroquímica un electrodo de diamante dopado con boro.

En el recipiente de reacción puede tener lugar la oxidación química húmeda, en la que el agente oxidante, en particular una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, puede dosificarse por medio del suministro de agente oxidante. Por medio de una unidad de destilación al vacío, el exceso de agua y los productos de reacción gaseosos pueden eliminarse de la mezcla de reacción y/o de la solución de reacción, incluso ya durante la oxidación química húmeda.

El recipiente de reacción está concebido para recibir una carga de resina de intercambio iónico procedente del sistema de procesamiento de refrigerante de una instalación nuclear o de un dispositivo de descontaminación. Típicamente, se procesan volúmenes de 100 a 500 l de resinas de intercambio iónico. En particular, los residuos procedentes de la descontaminación de instalaciones nucleares pueden estar muy cargados de agentes complejantes orgánicos y otras

sustancias orgánicas.

Una columna de pulverización permite devolver sustancias orgánicas volátiles que se han evaporado junto con el agua por destilación al vacío a la mezcla de reacción y/o a la solución de reacción para una nueva reacción en un proceso de circuito después de que se hayan licuado de nuevo en el condensador.

Una unidad de oxidación electroquímica que comprende un electrodo de diamante dopado con boro y dispuesto dentro del recipiente de reacción o conectado a este puede, tras la oxidación química húmeda, oxidar electroquímicamente la solución de reacción acuosa obtenida en un segundo paso, de modo que pueda obtenerse una solución de reacción acuosa con un contenido de carbono orgánico total (valor COT) inferior a 50 ppm.

De manera ventajosa, el dispositivo presenta adicionalmente una unidad de ósmosis inversa conectada al condensador. De este modo, las sustancias orgánicas volátiles que se han destilado junto con el agua vuelven a licuarse en el condensador y pueden separarse del agua a través de la unidad de ósmosis inversa y devolverse a la mezcla de reacción y/o a la solución de reacción, mientras al mismo tiempo puede eliminarse el agua que se ha destilado.

La unidad de oxidación electroquímica puede comprender un reactor y un electrodo de diamante dopado con boro, en el que el reactor está conectado al recipiente de reacción y el electrodo de diamante dopado con boro está dispuesto en el reactor. De este modo, la solución de reacción acuosa obtenida de la oxidación química húmeda puede transferirse al reactor y, a continuación, tratarse electroquímicamente mediante el electrodo de diamante dopado con boro.

La puesta a disposición de un reactor para la oxidación electroquímica adicionalmente al recipiente de reacción para la oxidación química húmeda puede utilizarse para separar los dos pasos del procedimiento en términos de tecnología de proceso. De esta manera, se hace posible un funcionamiento especialmente económico del dispositivo.

Básicamente, sin embargo, el electrodo también puede estar dispuesto en el recipiente de reacción, de modo que no se requiere un reactor propio para la oxidación electroquímica.

Descripción del dibujo

En el dibujo adjunto muestra:

- La figura 1 un esquema de un dispositivo para la realización del procedimiento según la invención.

Descripción detallada de formas de realización preferibles

Más ventajas y características de la invención resultan de la siguiente descripción de una forma de realización preferible y del dibujo al que se hace referencia. Sin embargo, no deben entenderse en sentido restrictivo.

La única figura del dibujo muestra un recipiente de reacción 10 en el que, por medio de una unidad de dosificación 12, se dosifica resina de intercambio iónico gastada junto con agua para obtener una mezcla de reacción dentro del recipiente de reacción 10. La resina de intercambio iónico gastada puede contener, en particular, agentes complejantes orgánicos. A la unidad de dosificación 12 pueden estar conectados un primer depósito 14 que contiene resina de intercambio iónico gastada y un segundo depósito 16 con agua. La mezcla de reacción obtenida se agita continuamente por medio de un agitador.

La relación de volumen entre el agua y la resina de intercambio iónico en la mezcla de reacción proporcionada se sitúa de manera ventajosa en aproximadamente 2:1, más preferiblemente entre aproximadamente 3:1 y 1,5:1.

El recipiente de reacción 10 está conectado a un circuito de calor y de refrigeración 18 que comprende un intercambiador de calor 20. El recipiente de reacción 10 está presente de manera ventajosa como recipiente de reacción 10 de doble pared, en el que dentro de la doble pared se lleva un refrigerante del circuito de calor y de refrigeración 18.

A la mezcla de reacción dentro del recipiente de reacción 10 se puede añadir como catalizador una pequeña cantidad de una sal de hierro(II) o de cobre(II), por ejemplo en una cantidad de 200 ppm.

El valor pH de la mezcla de reacción se ajusta a un valor de 2,5 a 3 por medio de un ácido mineral, por ejemplo ácido sulfúrico o ácido nítrico, y/o de una base, por ejemplo sosa cáustica, y se controla constantemente.

A continuación, se comienza a añadir un oxidante a la mezcla de reacción por medio de la unidad de dosificación 12 desde un suministro de agente oxidante 22.

Seguidamente, una solución acuosa de peróxido de hidrógeno sirve de agente oxidante, aunque básicamente también

pueden utilizarse otros agentes oxidantes, como por ejemplo el ozono.

En primer lugar, se añade a la mezcla de reacción una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con 35% en peso de peróxido de hidrógeno. Para ello, se comienza con una tasa de dosificación de, por ejemplo, 200 g de solución por litro de resina de intercambio iónico y por hora. La velocidad de dosificación puede aumentarse de forma constante una vez que se ha establecido un equilibrio. Una vez añadida aproximadamente la mitad del peróxido de hidrógeno necesario, su concentración en la solución de oxidación puede aumentarse hasta el 50% en peso de peróxido de hidrógeno.

La temperatura de la mezcla de reacción se ajusta a entre 60 y 90 °C, preferiblemente a entre 70 y 80 °C. Sin embargo, debe evitarse que la mezcla de reacción hierva para que durante la oxidación química húmeda de la resina de intercambio iónico no se produzca formación de espuma o esta sea reducida, y de esta manera se pueda prescindir de la adición de un inhibidor de espuma. Básicamente, sin embargo, en caso de necesidad, también podría añadirse un inhibidor de espuma a través de la unidad de dosificación 12.

El calentamiento hasta la temperatura de reacción puede realizarse exclusivamente a partir del calor generado por la reacción exotérmica y, una vez alcanzada la temperatura de reacción deseada, puede controlarse por medio del circuito de calor y de refrigeración 18.

El recipiente de reacción 10 se concibe de forma tan grande que pueda recibir todos los volúmenes requeridos. En caso de usar una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con un contenido de 35% en peso de peróxido de hidrógeno, deberá añadirse entre diez y veinte veces el volumen de la resina de intercambio iónico presentada.

La oxidación química húmeda se continúa hasta que la mezcla de reacción se convierte en una solución de reacción transparente y clara. En este punto, la resina de intercambio iónico presentada originalmente se ha descompuesto completamente en sustancias orgánicas solubles de bajo peso molecular. La oxidación química húmeda requiere unas 8 horas para ello.

Tras la oxidación química húmeda, el valor de COT de la solución de reacción es preferiblemente como máximo 100 g/l o inferior, preferiblemente como máximo 75 g/l y de forma particularmente preferible como máximo 50 g/l.

Al recipiente de reacción 10 está conectada una unidad de destilación al vacío 24 que comprende una columna de pulverización 26 que está conectada al recipiente de reacción 10 y a un condensador 28, y un filtro de sustancias en suspensión 30 dispuesto entre el condensador 28 y una bomba de vacío 32. La unidad de destilación al vacío 24 ya se puede hacer funcionar durante la oxidación química húmeda.

El vapor ascendente desde la mezcla de reacción y/o desde la solución de reacción contiene agua, oxígeno, dióxido de carbono y compuestos orgánicos altamente volátiles. Estos últimos ya pueden volver a condensarse parcialmente por una rectificación dentro de la columna de pulverización 26 y fluir de retorno al recipiente de reacción 10.

El agua y los compuestos orgánicos altamente volátiles, tras ascender completamente a través de la columna de pulverización 26, se vuelven a condensar a continuación en el condensador 28, mientras que el oxígeno y el dióxido de carbono son aspirados a través de la bomba de vacío 32.

Adicionalmente, puede estar previsto un filtro de sustancias en suspensión 30, por ejemplo un filtro HEPA, para la depuración del gas de escape y para evitar que junto con el oxígeno y el dióxido de carbono sean aspirados componentes adicionales del vapor.

El condensado obtenido puede ser devuelto desde el condensador 28 al recipiente de reacción 10 a través de la columna de pulverización 26.

Además, puede estar prevista una unidad de ósmosis inversa 34 que está conectada al condensador 28 y al recipiente de reacción 10. El condensado obtenido del condensador 28 puede depurarse con la ayuda de la unidad de ósmosis inversa 34. Durante ello, los compuestos orgánicos volátiles aún contenidos se eliminan del condensado mediante ósmosis inversa y se devuelven al recipiente de reacción 10. A continuación, el condensado depurado puede eliminarse de manera que se puede reducir el volumen total de la mezcla de reacción y/o de la solución de reacción en el recipiente de reacción 10.

La solución de reacción obtenida a partir de la oxidación química húmeda se transfiere entonces a una unidad de oxidación electroquímica 36 que comprende un reactor 38 y un electrodo de diamante 40 dopado con boro.

En una forma de realización alternativa, es posible que la unidad de oxidación electroquímica 36 que comprende el reactor 38 y el electrodo de diamante 40 dopado con boro esté dispuesta dentro del recipiente de reacción 10. De esta manera, la solución de reacción obtenida tras la oxidación química húmeda no tiene que transferirse a un reactor 38 separado.

Los productos de reacción orgánicos de la oxidación química húmeda se oxidan electroquímicamente dentro del reactor 38. Para ello, se aplica preferiblemente una tensión de aproximadamente 5 V en el electrodo de diamante 40 dopado con boro y se utiliza una corriente de aproximadamente 200 mA/cm^2. En la oxidación electroquímica, a partir de los productos de reacción orgánicos de la oxidación química húmeda se forma dióxido de carbono y se obtiene una solución de reacción acuosa empobrecida en carbono con un contenido final de carbono orgánico total (valor COT) inferior a 50 ppm.

El electrodo de diamante 40 dopado con boro tiene una superficie activa de al menos aproximadamente 1 m^2. Preferiblemente, se utiliza un electrodo de diamante 40 dopado con boro con una superficie activa de hasta 5 m^2. Cuanto mayor sea la superficie activa del electrodo de diamante 40 dopado con boro seleccionado, más rápidamente podrá completarse la oxidación electroquímica. Preferiblemente, el electrodo de diamante 40 dopado con boro es un electrodo de rejilla.

La oxidación electroquímica tarda unas 8 horas en condiciones ideales, por lo que todo el procedimiento puede completarse en unas 16 horas. Si el reactor 38 se hace funcionar independientemente del recipiente de reacción 10, es posible que la oxidación química húmeda ya se esté llevando a cabo con un siguiente lote de resina de intercambio iónico en el recipiente de reacción 10 mientras la oxidación electroquímica del lote anterior se está llevando a cabo dentro del reactor 38. Este procedimiento paralelo permite un mayor aprovechamiento del dispositivo y, por tanto, un funcionamiento más rentable.

A continuación, la solución de reacción empobrecida en carbono puede suministrarse a un postratamiento en el que los metales radiactivos contenidos pueden obtenerse como residuo sólido de bajo volumen. Para ello, por ejemplo, se puede precipitar los metales y destilar el exceso de agua. Alternativamente, el agua sobrante puede utilizarse directamente para cementar la solución de reacción empobrecida en carbono que contiene los metales radiactivos. En total, mediante el procedimiento se puede lograr una reducción del volumen de residuos en un factor de 5 a 20 en comparación con la cementación directa de la resina de intercambio iónico. Los residuos radiactivos así obtenidos están prácticamente exentos de carbono y, en particular, exentos de agentes complejantes orgánicos, y por tanto, son estables al almacenamiento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el acondicionamiento de resinas de intercambio iónico gastadas procedentes de centrales nucleares, que comprende los siguientes pasos:

- la mezcla de las resinas de intercambio iónico gastadas con agua formando una mezcla de reacción;
- el ajuste y la vigilancia del valor pH de la mezcla de reacción en un intervalo de 1,0 a 3,5, preferiblemente en un intervalo de 2,0 a 3,0;
- la adición de un agente oxidante, preferiblemente una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, a la mezcla de reacción, manteniéndose la temperatura de la mezcla de reacción en 90°C o menos, preferiblemente en 85°C o menos, de manera que la resina de intercambio iónico gastada y el agente oxidante reaccionen entre sí formando una solución acuosa de reacción que comprende productos de reacción orgánicos de la resina de intercambio iónico gastada; y a continuación
- la oxidación electroquímica de los productos de reacción orgánicos en la solución de reacción por medio de un electrodo de diamante dopado con boro, formándose dióxido de carbono y obteniéndose una solución de reacción acuosa empobrecida en carbono con un valor de COT (carbono orgánico total) inferior a 50 ppm.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las resinas de intercambio iónico contienen agentes complejantes orgánicos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la mezcla de reacción comprende agua y resina de intercambio iónico gastada en una relación de volumen de 3:1 a 1,5:1, preferiblemente de 2,5:1 a 2:1 y de forma especialmente preferible de 2:1.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene en un intervalo de 60 a 90 °C, preferiblemente de 70 a 85 °C y de forma particularmente preferible en un intervalo de 70 a 80 °C.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el valor pH de la mezcla de reacción se ajusta y se controla mediante la adición de un ácido mineral, preferiblemente ácido sulfúrico o ácido nítrico, o una base, preferiblemente un hidróxido alcalino o hidróxido alcalinotérreo.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agente oxidante es una solución acuosa de peróxido de hidrógeno en una concentración de 30 a 35% en peso.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el peróxido de hidrógeno se añade a la mezcla de reacción de tal manera que la concentración de peróxido de hidrógeno en la mezcla de reacción es de al menos 20.000 ppm.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** no se añade ningún inhibidor de espuma a la mezcla de reacción.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la adición del agente oxidante se finaliza y la oxidación electroquímica se inicia cuando la solución de reacción acuosa se convierte en una solución clara y transparente.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la oxidación electroquímica se efectúa a una tensión igual o inferior a 5 V.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** antes de la oxidación electroquímica se elimina agua de la mezcla de reacción y/o de la solución acuosa de reacción mediante destilación al vacío del recipiente de reacción.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado en que** el agua eliminada por destilación al vacío se depura por ósmosis inversa para obtener sustancias orgánicas volátiles y las sustancias orgánicas volátiles se devuelven a la mezcla de reacción y/o a la solución acuosa de reacción.

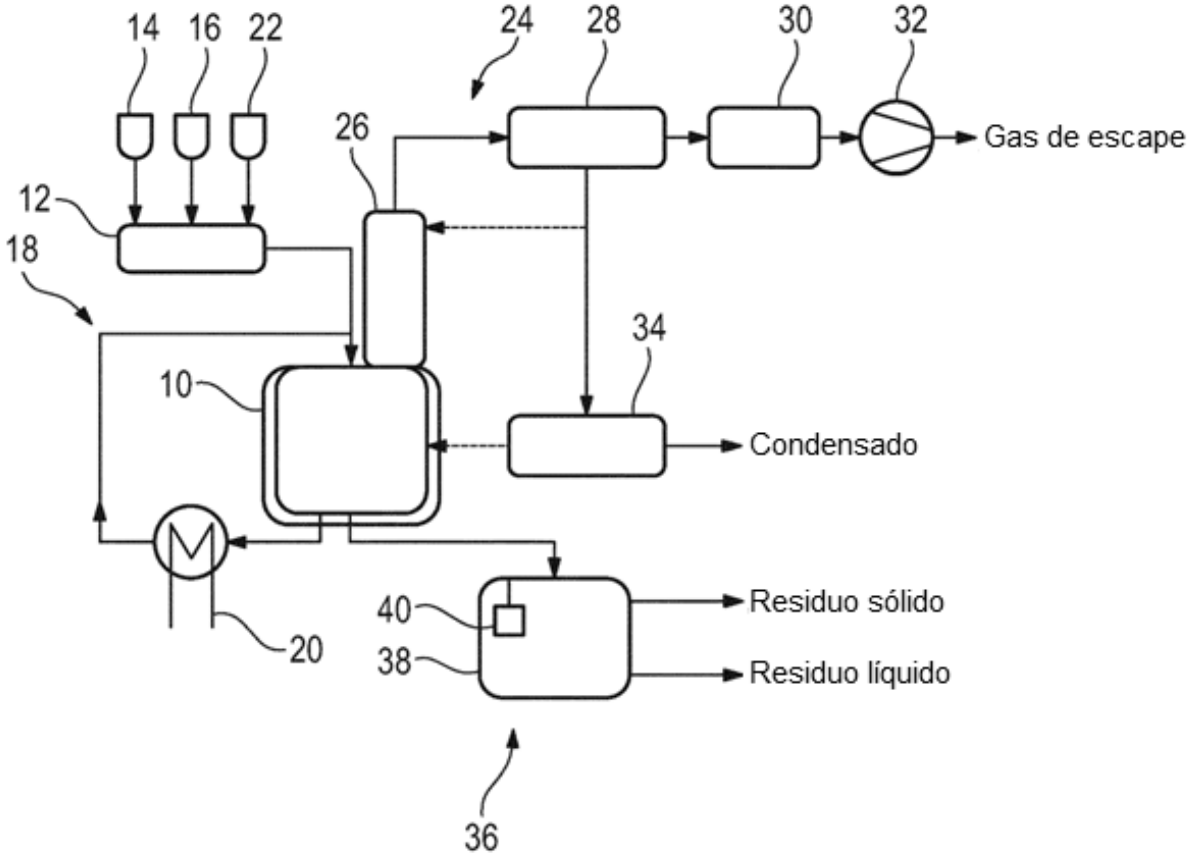
13. Dispositivo para el acondicionamiento de resinas intercambiadoras de iones gastadas, que comprende

- un recipiente de reacción (10) para recibir resinas de intercambio iónico gastadas y agua;
- un suministro de agente oxidante (22) que está conectado al recipiente de reacción (10);
- una unidad de destilación al vacío (24) que comprende una columna de pulverización (26) que está conectada al recipiente de reacción (10) y a un condensador (28), y
- una unidad de oxidación electroquímica (36) que está dispuesta dentro del recipiente de reacción (10) o conectada a este, presentando la unidad de oxidación electroquímica (36) un electrodo de diamante (40) dopado con boro.

14. Dispositivo según la reivindicación 13, **caracterizado por que** el condensador (28) está conectado a una unidad de ósmosis inversa (34).

15. Dispositivo según la reivindicación 13 o 14, **caracterizado por que** la unidad de oxidación electroquímica (36) comprende un reactor (38) y un electrodo de diamante (40) dopado con boro, estando el reactor (38) conectado al recipiente de reacción (10) y estando el electrodo de diamante (40), dopado con boro, dispuesto en el reactor.

Fig. 1


14
16
22
24
28
30
32
26
Gas de escape
12
18
34
10
Condensado
40
Residuo sólido
38
Residuo líquido
20
36