



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 322 268**

⑤1 Int. Cl.:
G21F 9/10 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **04761886 .3**

⑨6 Fecha de presentación : **30.08.2004**

⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1665289**

⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

⑤4 Título: **Procedimiento para la regeneración de agentes de descontaminación.**

③0 Prioridad: **08.09.2003 CH 1533/03**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.06.2009

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.06.2009

⑦3 Titular/es: **Deco-Hanulik AG.**
Riedhofstrasse 378
8049 Zürich, CH

⑦2 Inventor/es: **Hanulik, Jozef**

⑦4 Agente: **Molinero Zofío, Félix**

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 la regeneración de agentes de descontaminación.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la regeneración de los agentes de descontaminación y de otros líquidos, contaminados de forma radioactiva, como productos de partida, los cuales contienen un ácido de partida de cualquier concentración, así como de cualquier composición de los materiales contaminados de forma radioactiva disueltos en éstos, en particular de los metales.

10 En todo el mundo se encuentran cantidades enormes de líquidos contaminados de forma radioactiva, los cuales provienen, por ejemplo, de centrales nucleares o de los procesos de descontaminación. Estos líquidos, que son denominados en la presente solicitud productos de partida, contienen diferentes ácidos de partida de cualquier concentración. Éstos productos de partida están cargados con diferentes materiales contaminados de forma radioactiva, disueltos en éstos. Especialmente, tales productos de partida contienen metales disueltos. La eliminación de estos
15 productos de partida es actualmente todavía muy costosa y a menudo, aún está prácticamente sin resolver.

Así, por ejemplo, el hierro metálico que contiene, entre otras cosas, el isótopo 60 de cobalto (Co-60) es separado hasta ahora del ácido por procedimientos electrolíticos.

20 A esto se remite, por ejemplo, el documento "Descontaminación de superficies contaminadas de forma radioactiva", J. Hanulik, Diss. ETH Nr. 9460.

La solidificación del hierro metálico en el cemento debe ser tenida en cuenta, sin embargo, para la deposición final. En el caso de una irrupción eventual de agua, en tal deposición final se oxidaría el hierro metálico fijado en el cemento.
25 Dado que el volumen de óxidos presenta un volumen mucho mayor que el volumen de hierro surgen presiones enormes en la matriz del cemento que conducen a una voladura de los bloques de cemento, con lo que es liberado el inventario radioactivo de la deposición final.

También la limpieza de los ácidos contaminados de forma radioactiva por medio de intercambiadores de iones transcurre de manera pronunciadamente problemática. Las resinas iónicas usadas en la presente solicitud son de manera pronunciadamente costosas. Además, hay que añadir que es relativamente pequeña la cantidad de los metales a fijarse en las resinas iónicas obtenidas por medio de intercambiadores de iones. Análogamente, con el empleo de este procedimiento, se producen cantidades muy grandes de desechos secundarios. Por experiencia, con la aplicación de este método, es posible apenas, fijar más de 10 g de hierro contaminado en un litro de cemento. También, la eliminación de las resinas iónicas de los intercambiadores iónicos es muy compleja. La solidificación directa de estas resinas
35 iónicas en el cemento es posible sólo pobremente, dado que ellas se fijan con mucha dificultad al cemento y conducen igualmente, en caso de una irrupción de agua, a un hinchamiento extremadamente fuerte y, con ello, a la destrucción de la matriz del cemento, con lo que de nuevo podría ser liberado el inventario radioactivo de la deposición final. También la combustión de las resinas iónicas es actualmente problemática. Existe un procedimiento dado a conocer recientemente, en el que las resinas iónicas pirolizadas a elevadas temperaturas tienen un resultado satisfactorio. Con ello, el producto de la pirolisis es fuertemente reducido en cuanto a volumen y puede ser solidificado a continuación. Por lo demás, los costos de este procedimiento son altos.

Hoy, los procedimientos conocidos para la regeneración y la restauración de ácidos contaminados son siempre y
45 sólo concebidos para un ácido especial. Además, hay que añadir que en los procedimientos actuales, la recuperación de los ácidos apenas es tomada en cuenta. También, con tales procedimientos son producidas cantidades considerables de desechos secundarios. Análogamente, la problemática de la eliminación se da como resuelta antes de ser desplazada hacia la deposición final.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención consiste en la creación de un procedimiento que elimine las desventajas nombradas anteriormente. También es objeto de la presente invención, durante la descontaminación de los ácidos empleados, lograr la recuperación, concentración y desactivación de los mismos. Además, otro objeto de la presente invención consiste en la creación de un proceso que pueda ser utilizado para casi todos los ácidos usuales empleados en descontaminación. Pero, asimismo para los ácidos de descontaminación particularmente apropiados, los
55 cuales también pueden ser regenerados actualmente, se ofrece gracias al procedimiento expuesto en la presente solicitud, un procedimiento ventajoso que reduce la cantidad secundaria de desechos. Especialmente, el procedimiento, de acuerdo con la invención, debe ser aplicable a los ácidos válidos para descontaminación, que prácticamente no pueden ser eliminados, debido a su conocido efecto elevado, como, por ejemplo, la mezcla de los ácidos HNO_3/HF o el ácido H_3PO_4 o el ácido HCl etc. Gracias al procedimiento para la regeneración de estos agentes de descontaminación, en la actualidad dichos ácidos, que prácticamente no eran empleados, pueden de acuerdo con la invención ser utilizados de nuevo con un elevado efecto de descontaminación y una gran economía. Además, es también un objeto de la presente invención, la creación de un procedimiento en el cual se encuentren como desechos secundarios, preferentemente los hidróxidos metálicos contaminados, los cuales podrán ser bien solidificados a alta concentración a ferro-cemento con buenas calidades de eluato.

65 Además, es también un objeto de la presente invención, la utilización de nuevo de las sustancias químicas ya empleadas en los circuitos cerrados durante el procedimiento de regeneración.

Un procedimiento, de acuerdo con el concepto principal de la reivindicación 1 resuelve estos múltiples objetos. Otras formas ventajosas de ejecución del procedimiento resultan de las reivindicaciones dependientes.

5 Por medio del esquema que acompaña a la descripción que se da a continuación, es explicado el procedimiento de acuerdo con la invención.

La Fig. 1 muestra un esquema de desarrollo del procedimiento realizado de acuerdo con la invención, en la aplicación general, y

10 La Fig. 2 muestra el procedimiento en el ejemplo del ácido HBF_4 , utilizado como agente de descontaminación.

En el procedimiento, el cual es descrito en lo sucesivo, primeramente con relación a la Fig. 1, predominan usualmente temperaturas ambientes. Si bien, ciertas reacciones tienen lugar de manera exotérmica, pero el calentamiento
15 que se presenta con esto es relativamente pequeño, de manera tal que siempre las temperaturas se encuentran a menos de 100°C . En correspondencia con esto, no es efectuada en la descripción del procedimiento ninguna indicación sobre el valor de la temperatura.

Se parte, como se expone a continuación, de un agente de descontaminación cuya composición es conocida y
20 que representa un líquido, como producto de partida, que está contaminado de forma radioactiva y contiene un ácido de partida de cualquier concentración. Este agente de descontaminación es designado brevemente en la Fig. 1 como solución Deco, la cual puede ser descontaminada, regenerada y preparada, en lo sucesivo en su totalidad o por cargas. Por cierto, el procedimiento es adecuado también para una ejecución semicontinua. En lo sucesivo sólo es descrita la ejecución del procedimiento por cargas. En un primer paso le es suministrado un medio de oxidación a una carga de
25 la solución Deco. Preferentemente, en este caso, es usado peróxido de hidrógeno dado que así, en el curso del otro proceso no surgen ningunos desechos secundarios adicionales, sino sólo agua del proceso, la cual puede ser utilizada de nuevo. Durante la descontaminación se encuentran en la solución de descontaminación iones de hierro Fe^{2+} . Por medio del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se oxidan los iones Fe^{2+} a iones Fe^{3+} .

A la solución que ahora existe, de acuerdo con la invención, se le adiciona para su neutralización hidróxido de amonio (NH_4OH) o se le pasa, alternativamente y de igual valencia, amoniaco (NH_3) gaseoso. En ambos casos es lograda una precipitación, en la cual se forma el hidróxido correspondiente en la solución la que muestra un precipitado
30 claramente visible. Estos sólidos combustibles se sedimentan después en poco tiempo. Especialmente, se produce en este momento hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), con el cual también precipita el isótopo Co-60. También, los otros metales pesados presentes eventualmente forman sus correspondientes hidróxidos. Para liberar, por lo tanto, la solución Deco de la carga radioactiva, los combustibles sólidos son separados de la fase líquida. Los procedimientos de separación necesarios pueden ser ejecutados de forma sencilla y a buen precio, y además son conocidos. Particularmente, los filtros más sencillos se toman aquí en consideración. La separación también puede tener lugar por sedimentación o por medio de centrífugas. Los combustibles sólidos separados, especialmente los hidróxidos metálicos pueden ser
35 solidificados en el cemento. El ferro-cemento que aquí se produce soporta también sin variación una irrupción eventual de agua. Por consiguiente, la matriz de cemento es adecuada y admisible para la deposición final.

Por principio, serían tomados en consideración para la neutralización diferentes lejías como el hidróxido de potasio (KOH) y el hidróxido de sodio (NaOH), pero, sin embargo, estos medios de precipitación apenas pueden ser destilados.
45 Para la eliminación de los isótopos del tipo Cs se reciclarán varias veces los hidróxidos de potasio y de sodio y, a continuación, el medio de precipitación ya enriquecido de forma radioactiva es eliminado completamente.

En la fase líquida remanente están contenidas las sales de amonio de los ácidos de partida, incluidos los cationes del tipo Cs. en forma disuelta. Esta fase líquida es sometida a diálisis eléctrica. Por medio de la diálisis eléctrica tiene
50 lugar la disociación de las sales y la separación en el hidróxido de amonio, por una parte y en el ácido inicial del producto de partida, por otra parte. En la disociación mencionada tiene lugar también una reconcentración del ácido. Con ello, permanece el agua libre de cationes y aniones. El ácido inicial recuperado está libre de cargas radioactivas. Del mismo modo, el hidróxido de amonio (NH_4OH) que se forma de nuevo se encuentra igualmente en forma concentrada y contiene trazas de ciertos isótopos del tipo del Cs. El hidróxido de amonio, a pesar de que esta carga es insignificante, puede ser reciclado de nuevo en el proceso de descontaminación y utilizarse para otra carga de agentes
55 de descontaminación, que deban ser regenerados. Sólo después del empleo múltiple, la concentración de los nombrados isótopos es tan alta, de manera tal que también es razonable realizarle al hidróxido de amonio un tratamiento final. En este tratamiento final es destilado el hidróxido de amonio. El destilado que se produce por este medio está prácticamente libre de actividad. Análogamente, este destilado puede ser de nuevo suministrado al procedimiento. En esto, el remanente que quedó, se originó en forma de un lodazal y este lodo contiene una carga radioactiva por los isótopos nombrados Co-134 y Cs-137, así como por otros isótopos de este lodo, cuya cantidad frente a la fracción de hidróxidos metálicos es prácticamente irrelevante, pudiendo igualmente solidificarse.

El procedimiento descrito en la presente solicitud puede ser usado prácticamente para todos los ácidos que se
65 aplican en la técnica de descontaminación, particularmente para los del grupo de ácidos HBF_4 , HF, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 y para los ácidos orgánicos. Entre los ácidos orgánicos se han impuesto para la técnica de descontaminación particularmente, los ácidos oxálico, cítrico, acético y fórmico. Todos los ácidos nombrados se pueden regenerar, sin limitaciones, con el procedimiento, de acuerdo con la invención. Sin variar el desarrollo del procedimiento, todos los

ácidos nombrados anteriormente pueden ser regenerados de la manera descrita. Esto es válido incluso para las mezclas de estos ácidos.

En la Fig. 2 está representado una vez más el procedimiento en el ejemplo de aplicación con empleo del ácido HBF_4 , el cual posee especialmente muy buenas propiedades de descontaminación. Si el hierro es atacado por el ácido HBF_4 , se forman los iones de hierro Fe^{2+} (de valencia dos) mientras que es liberado simultáneamente el hidrógeno.

En la oxidación que sigue a continuación este hierro Fe^{2+} , de valencia dos, es oxidado a hierro Fe^{3+} , de valencia tres. Estos iones de hierro de valencia tres que se encuentran en la solución conducen, durante la neutralización siguiente con adición de hidróxido de amonio (NH_4OH) a la siguiente reacción $\text{Fe}(\text{BF}_4)_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4\text{BF}_4$.

Por lo tanto, en esta neutralización se forman los mencionados hidróxidos de metales pesados y en la fase líquida permanece la sal de amonio, o sea, NH_4BF_4 . Como ya fue descrito más arriba, ahora por medio de la filtración correspondiente los hidróxidos metálicos son separados de la fase líquida. Estos hidróxidos metálicos cargados de forma radioactiva son fijados en la matriz de cemento correspondiente y, finalmente son conducidos a la deposición final.

De acuerdo con la experiencia, la neutralización debe ser llevada a cabo en un ambiente de pH 3 -14, sin embargo, preferentemente en un intervalo de pH de 8 -11. Ciertos hidróxidos metálicos son solubles en un ambiente ácido, en el cual la solubilidad aumenta con valores de pH más bajos. Si la solubilidad es demasiado alta, la regeneración es incompleta. Por ello, los límites de frontera deben ser fijados por causas prácticas entre los pH 3 y 14, en donde el intervalo óptimo se encuentra en el intervalo entre los pH 8 y 11, dado que aquí la relación de utilidad/costos es la más favorable.

A la sal disuelta (NH_4BF_4) remanente en la fase líquida se le realiza una diálisis eléctrica, en donde de nuevo son recuperados el ácido (HBF_4) inicial, por una parte y el hidróxido de amonio (NH_4OH), por otra parte y ambas partes son restauradas en el procedimiento, así como en el proceso. Así, llega el ácido (HBF_4) de nuevo al proceso de descontaminación y el hidróxido de amonio (NH_4OH) es conducido de nuevo al procedimiento de regeneración.

Naturalmente, no es necesario que el ácido libre de actividad sea empleado de nuevo en la descontaminación, después de la diálisis eléctrica, sino que, naturalmente también este retorna en el intercambio libre. Sin embargo, esto es a menudo ventajoso y ahorra inútiles procesos de certificación, si el mismo ácido es empleado directamente de nuevo para la descontaminación, después de la diálisis eléctrica, y, por consiguiente, el medio correspondiente no tiene que ser abandonado en absoluto. Lo mismo sucede, naturalmente también para el hidróxido de amonio, el cual puede ser conducido razonablemente, del mismo modo, en un circuito cerrado. Naturalmente, sería también posible traer de nuevo el hidróxido de amonio liberado radiactivamente en el intercambio libre.

El agua que está presente después de la diálisis eléctrica es libre de actividad y puede tener una concentración de sal insignificante de aprox. 0,1 g/l. En esta concentración puede ser conducida a un recipiente. Sin embargo, en el presente caso es aconsejable emplear de nuevo el agua en la descontaminación y, particularmente, diluir el ácido en su concentración a la medida deseada. Sin embargo, el agua puede ser también conducida por medio de una ósmosis inversa en donde, el 99,9% de agua pura permanece y sólo 0,1% de un concentrado que puede ser conducido ahora de nuevo a la diálisis. El agua tratada de esa manera tiene la calidad del agua potable.

Otra ventaja de la solución, de acuerdo con la invención consiste en que el procedimiento puede ser ejecutado con un esfuerzo sumamente pequeño en relación al consumo de productos químicos, realización de análisis y utilización de dispositivos. El agente de descontaminación a regenerar, en el caso de una ejecución del procedimiento por cargas, puede ser tratado en un baño sencillo y, aquí también puede tener lugar la oxidación, así como la neutralización siguiente con hidróxido de amonio. Con el empleo de amoniaco se utilizará, preferentemente, un recipiente de reacción cerrado. La sedimentación que se forma después de la precipitación es filtrada con la ayuda de filtros baratos disponibles en el mercado, como ya se mencionó.

Existe una diversidad de posibilidades de ejecución de la filtración, como ya se mencionó, particularmente se trata aquí de papeles de filtro, cartuchos de filtro y filtro prensa. En esta tecnología existe correspondientemente gran experiencia. La torta del filtro que permanece después de la filtración debe ser lavada. La torta del filtro contiene, además de hidróxido férrico trivalente ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), otros hidróxidos metálicos pesados como el del aluminio, del cobre etc. El factor de descontaminación por precipitación de las diferentes sustancias radiactivas se encuentra para el Co-60 entre 10 y 1000, para el uranio (U), para el torio (Th) y para el plutonio (Pu) en el intervalo de 10 a 100 ó aún más alto, mientras que el factor de descontaminación por precipitación para el cesio (Cs) está entre 1 y 2. Todas estas sustancias, a excepción de los isótopos del tipo Cs permanecen en la torta de filtro.

La parte limitante de la velocidad del procedimiento se encuentra en la diálisis eléctrica. Con pequeños dispositivos de laboratorio, que alcanzan un rendimiento de 0,25 mol/h, la disociación de sales puede ser llevada a cabo con facilidad. Tales aparatos de laboratorio están disponibles en el mercado para 5000 € aproximadamente. Dado que el utensilio no requiere prácticamente ninguna supervisión ni manejo puede trabajar continuamente 24 horas por día, de manera que con tales aparatos de laboratorio pueden ser procesadas cargas de regeneración pequeñas hasta medias. Los utensilios de diálisis eléctrica más grandes con un rendimiento de aproximadamente 100 mol/h están disponibles en el mercado para alcanzar aproximadamente 50000 €.

ES 2 322 268 T3

Para tareas de regeneración aún mayores son también empleadas instalaciones industriales más grandes que son aplicadas en la disociación de cloruro de sodio. También tales instalaciones industriales grandes son comparables, respecto al precio, con las instalaciones de los procesos de electrolisis más conocidos.

5 Para el tratamiento final de hidróxido de amonio consumido y cargado de forma radiactiva puede ser efectuada la ejecución, por ejemplo, con evaporadores rotacionales conocidos. A baja presión estos procedimientos pueden ser llevados a cabo a temperaturas por debajo de 100°C, y con estas condiciones son alcanzados elevados factores de descontaminación de los isótopos de Cs (más de 1000).

10 Como ya fue mencionado, también se pueden construir grandes instalaciones industriales conocidas, para grandes tareas de descontaminación con sus correspondientes volúmenes de grandes cantidades de agentes de descontaminación a regenerar. Aquí puede tener lugar correspondientemente, en lugar de una ejecución por cargas, también una regeneración continua, la que se ejecuta, por ejemplo, en un reactor de tubos. Esto condiciona, entonces, en correspondencia un gasto técnico de regulación mayor, hasta que los procedimientos corran automática y continuamente.

15

Documento no patentado que aparece en la descripción

20 • J. HANULIK. Descontaminación de superficies contaminadas de forma radioactiva. *Diss. ETH.*

Epígrafe 0004

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la regeneración de los agentes de descontaminación y de otros líquidos contaminados de forma radioactiva, como el producto de partida, los cuales contienen, por lo menos, un ácido de partida de cualquier concentración, así como una composición cualquiera de sustancias contaminadas de forma radioactiva disueltas en éste, en particular de metales, **caracterizado** porque
- 10 a) el producto de partida es oxidado y después
- 15 b) se realiza una neutralización por la adición de hidróxido de amonio (NH_4OH) o por la introducción de amoníaco (NH_3) que conduce a una precipitación, después de lo que
- 20 c) las sustancias sólidas son separadas de la fase líquida, y las sustancias sólidas son enviadas como desechos radioactivos para ser eliminadas, mientras que
- 25 d) la sal disuelta en la fase líquida se disocia por diálisis eléctrica en hidróxido de amonio y, por lo menos, en un ácido inicial del producto de partida
- y, en donde el hidróxido de amonio usado es controlado para su carga radioactiva, y es destilado después de alcanzar un valor límite establecido, mientras que el destilado se recicla de nuevo al proceso de regeneración, mientras que respectivamente, el lodo se envía como residuo radioactivo para su disposición.
2. El procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque es usado peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como medio de oxidación.
3. El procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el producto de partida contiene un ácido del grupo que consta de HF , HBF_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 o un ácido orgánico.
- 30 4. El procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado** porque es usado como ácido orgánico un ácido del grupo que comprende oxálico, cítrico, acético o fórmico.
5. El procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ácido regenerado se concentra después de la diálisis eléctrica.
- 35 6. El procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la neutralización es llevada a cabo de manera tal que se obtenga un valor de pH entre 3 y 14, pero preferentemente, un valor de pH entre 8 y 11.
- 40 7. El procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque ante todo es determinado el contenido de hierro en el líquido contaminado y después es llevada a cabo la oxidación.
- 45 8. El procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el procedimiento para la regeneración de los agentes de descontaminación en un proceso de descontaminación para la descontaminación de superficies radioactivas es llevado a cabo en circuitos cerrados, de manera tal que después de la diálisis eléctrica, el ácido de partida es reciclado de nuevo al proceso de descontaminación, después de que primero, el agua que se forma en la diálisis eléctrica haya sido utilizada en la dilución de los agentes de descontaminación a la concentración de uso, mientras que el hidróxido de amonio recuperado en la diálisis eléctrica sea empleado de nuevo en el procedimiento de regeneración para la neutralización del ácido reciclado.
- 50
- 55
- 60
- 65

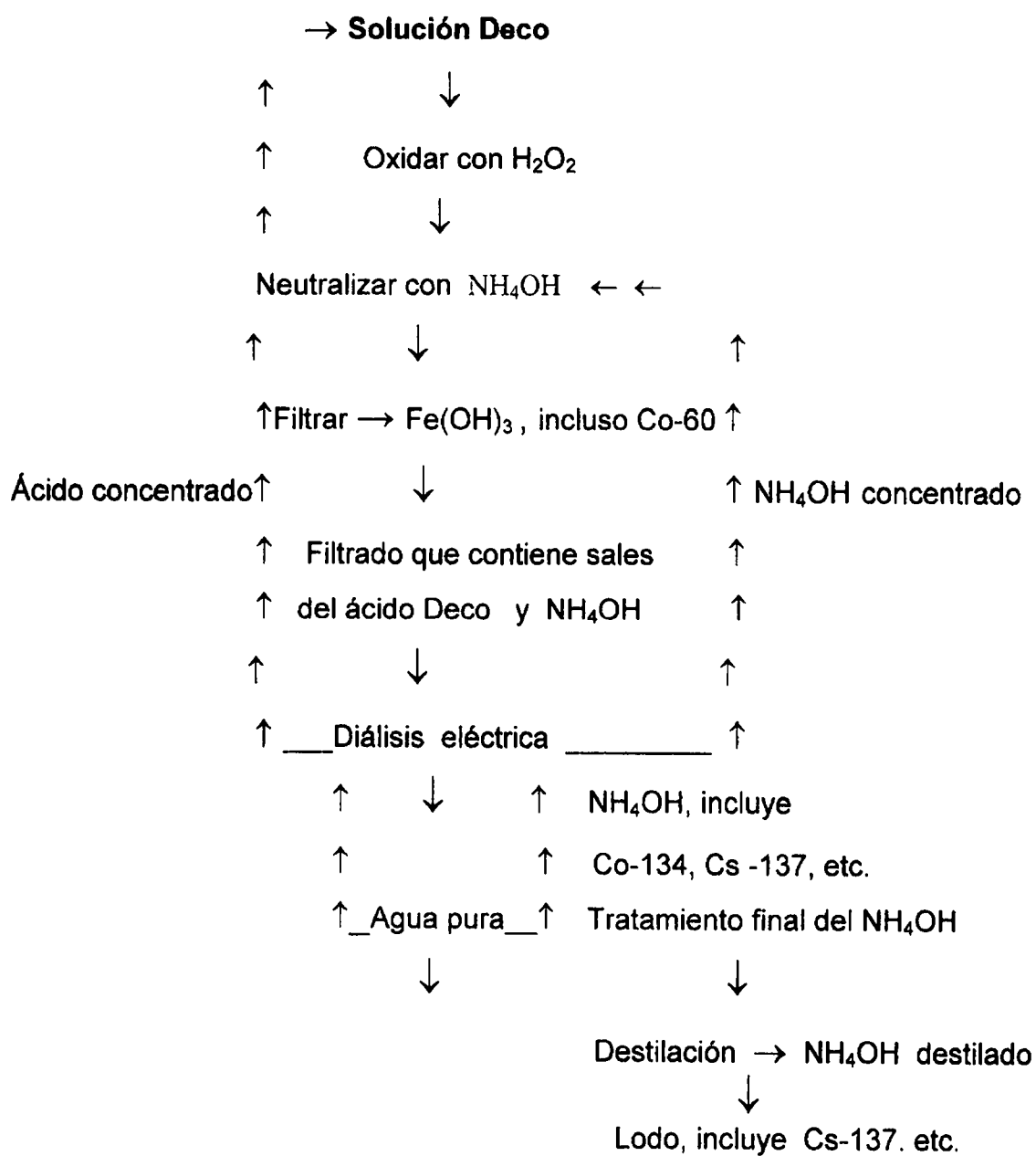
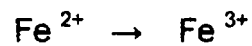


Fig. 1

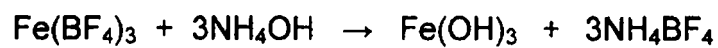
Consumo de ácido HBF en la descontaminación:



Oxidación con H_2O_2 :



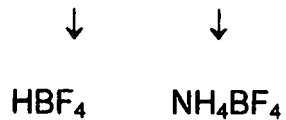
Neutralización/Precipitación con NH_4OH :



Disociación de sales de NH_4BF_4



Diálisis eléctrica



HBF_4 y NH_4OH son reciclados

Fig. 2