



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 238**

51 Int. Cl.:
G21F 9/28 (2006.01)
G21F 9/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09702004 .4**
96 Fecha de presentación : **15.01.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2248134**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2010**

54 Título: **Procedimiento para el acondicionamiento de resinas de intercambio iónico radioactivas.**

30 Prioridad: **17.01.2008 DE 10 2008 005 336**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.10.2011

73 Titular/es: **AREVA NP GmbH**
Paul-Gossen-Strasse 100
91052 Erlangen, DE

72 Inventor/es: **Gassen, Rainer**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

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 radioactivas

5 La invención se refiere a un procedimiento para el acondicionamiento de resinas de intercambio iónico radioactivas. Las resinas de intercambio iónico que generalmente están presentes en forma de partículas más o menos 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 depuración es evitar depósitos indeseados sobre las superficies de los componentes del circuito primario, evitar la corrosión así como disminuir la generación de contaminación en el circuito primario de la instalación. Para esta depuración se utilizan tanto intercambiadores de cationes ácidos, como también intercambiadores de aniones básicos, reteniendo los primeros cationes de metales y los últimos compuestos aniónicos tales como, por ejemplo, complejos de metal. Ya que una parte de los metales son radionúclidos, los intercambiadores de iones gastados o cargados constituyen residuos radioactivos y necesitan ser almacenados temporal o definitivamente. Las resinas intercambiadoras contaminadas radioactivamente también se generan durante la descontaminación de instalaciones nucleares, por ejemplo, durante la descontaminación del circuito primario. Durante un procedimiento de este tipo se disuelven las capas de óxido de metal que se encuentran sobre las superficies de los componentes del circuito primario con la ayuda de soluciones de descontaminación haciendo pasar las soluciones durante o después de la descontaminación a través de intercambiadores de iones, a efectos de eliminar la actividad o los cationes de metal contenidos en ellas.

20 Para el almacenamiento definitivo o temporal, los intercambiadores de iones contaminados, que son esencialmente resinas orgánicas con grupos ácidos o básicos, han de ser acondicionados. Con acondicionamiento se entiende generalmente la transformación de residuos radioactivos para que sean almacenables.

25 En el caso de instalaciones nucleares, las resinas de intercambio iónico gastadas son habitualmente secadas y, tras un determinado tiempo de conservación o decaimiento, durante el cual la radioactividad ha disminuido hasta un valor límite predeterminado, son encapsuladas en una matriz sólida, por ejemplo en cemento, para su almacenamiento. La encapsulación de las resinas de intercambio iónico en una matriz sólida provoca el aumento del volumen en más del séxtuple del volumen de la resina. Debido a que se genera una gran cantidad de residuos, los costes para el almacenamiento temporal o definitivo resultan considerables para los explotadores de una central nuclear. Por ello se han desarrollado conceptos para reducir el volumen de las resinas de intercambio iónico. Uno de estos conceptos prevé una combustión. Sin embargo, esto requiere instalaciones de filtración costosas para evitar el escape de radiactividad al entorno. Además, la combustión no funciona demasiado bien debido a que las resinas contienen habitualmente grupos ácidos o básicos. Por lo tanto, se eliminan como alternativa los metales y, de esta manera la actividad, completamente de las resinas con la ayuda de ácidos o bases, de manera que las resinas pueden ser utilizadas otra vez. Se hace pasar los ácidos o las bases, respectivamente, por una resina puramente orgánica que no contiene ni grupos ácidos, ni básicos y resulta, por lo tanto, fácilmente combustible la cual liga los metales (y la actividad) por adsorción. Durante la regeneración completa de las resinas intercambiadoras ácidas o básicas se generan grandes cantidades de ácido/base como residuos secundarios que han de ser eliminados.

40 Según otro concepto, se prevé la completa mineralización de las resinas intercambiadoras en la que sólo quedan como residuo sales de metal. Según esta forma de proceder que se conoce, por ejemplo, por la patente DE 60 2004 003 464 T2, prácticamente todas las resinas son oxidadas para formar dióxido de carbono y agua. Ello requiere cantidades muy elevadas de medios de oxidación tales como peróxido de hidrógeno, así como un gasto inmenso en aparatos y procedimientos, en especial para la depuración del dióxido de carbono que está presente en forma de gas.

50 El objetivo de la invención es dar a conocer un procedimiento para el acondicionamiento de resinas de intercambio iónico contaminadas que significa una reducción del volumen en comparación con la encapsulación directa en una matriz sólida y que se deja llevar a cabo en poco tiempo y con un reducido gasto en material.

Este objetivo se consigue con el procedimiento, según la reivindicación 1, en concreto porque la resina de intercambio iónico se mezcla con agua y es disgregada como mínimo parcialmente en fragmentos solubles al agua con la ayuda de un medio de oxidación añadido al agua, siendo la solución acuosa resultante de ello solidificada mediante un aglutinante. La reducción de volumen que se consigue mediante este procedimiento con respecto a la cimentación de partículas de resina sólidas consiste principalmente en el paso de la fase sólida en la que la resina está presente en forma de una red voluminosa de macromoléculas a fragmentos sueltos de esta red. Substantialmente, el procedimiento no requiere más que un recipiente para llevar a cabo la oxidación de la resina y, en su caso, un segundo recipiente para la solidificación. El medio de oxidación añadido provoca que se rompa la red de polímeros de la resina, por ejemplo de un copolímero de vinilbenceno y divinilbenceno, dando paso a la formación de fragmentos solubles al agua. La solubilidad al agua resulta de los grupos de ácidos o bases existentes en los fragmentos (por ejemplo, grupos de ácido sulfónico o grupos de aminoetil). Para conseguir la mayor reducción de volumen posible se lleva a cabo la oxidación preferentemente durante el tiempo necesario hasta que toda la resina o casi toda se haya disuelta. La resina intercambiadora es tratada de forma oxidativa sólo hasta que esté presente, preferentemente en su totalidad, en forma de fragmentos solubles al agua. La cantidad de dióxido de carbono que se genera es comparativamente pequeña. Además de dióxido de carbono también puede haber una

- pequeña porción de oxígeno que se genera por autooxidación en el caso de que se utilice peróxido de hidrógeno como medio de oxidación. Si se prosigue con la oxidación, una vez la resina ya está presente en su totalidad en forma de fragmentos solubles al agua, la ventaja de la invención se consigue en una medida bastante inferior. Por lo tanto, se intenta, de acuerdo con la invención, que la mayor parte posible del carbono contenido en la resina intercambiadora esté presente en forma de fragmentos moleculares solubles, es decir que no sea oxidado para formar dióxido de carbono y agua. De acuerdo con la invención se prevé, por lo tanto, un grado de oxidación de menos del 50%, preferentemente menos del 20% del contenido en carbono de la resina intercambiadora. La cantidad necesaria en cada caso se puede calcular cuando se conoce el contenido en carbono de la resina y su estructura química. En muchos casos no se dispondrá de los datos correspondientes de las resinas intercambiadoras, de manera que se podrá determinar la cantidad necesaria de medio de oxidación de forma empírica mediante ensayos previos. La solidificación se realiza de forma sencilla mezclando la mezcla que se obtiene al final del tratamiento oxidante con al menos la misma masa de cemento. Además de cemento se pueden utilizar eventualmente también otros aglutinantes tales como vidrio soluble. En comparación con la encapsulación directa de la resina de intercambio iónico no tratada en cemento, que se ha mencionado anteriormente, en el que se produce un aumento de volumen por el factor 6 en comparación con el volumen aparente inicial de la resina, al proceder según la invención se consigue – en función de la relación existente de agua/resina y del valor agua/cemento – un factor de sólo 2 a 4. Este factor podrá ser reducido todavía, si antes de la solidificación, se elimina una parte del agua de la solución mediante evaporación.
- El cemento, por ejemplo cemento Portland, contiene casi siempre una porción elevada de óxido de calcio que forma hidratos que provocan durante el proceso de fraguado, juntamente con los silicatos con el agua de amasado, el endurecimiento del cemento. Cuando el agua de la mezcla a solidificar es ácida, el óxido de calcio es disuelto y ya no está disponible para la formación de hidratos y, por lo tanto, para el endurecimiento del cemento. Para evitar esto, según una variante preferida del procedimiento, se añade a la mezcla una base para la neutralización de ácidos o para elevar el valor pH de la mezcla, de manera que al final la misma resulta débilmente ácida hasta básica. Como base se utilizan preferentemente óxidos e hidróxidos de tierra alcalina.
- En un principio, la oxidación de las resinas de intercambio iónico puede llevarse a cabo con cualquier medio de oxidación. Pero de forma preferente se utilizan aquellos que al reaccionar con la resina no forman productos de reacción que impiden el fraguado del cemento o de cualquier otro aglutinante. Como medios de oxidación que poseen esta propiedad se utilizan peróxido de hidrógeno y ozono. Del peróxido de hidrógeno sólo queda agua inocua y el ozono queda reducido a oxígeno cuya mayor parte se escapa de la mezcla. Durante la oxidación de la resina se forma CO_2 (que se escapa en la mayor parte) y agua.
- El procedimiento se ha probado con varias resinas. A tal efecto se ha mezclado un volumen predeterminado de resina (50 ml de volumen aparente, partículas esféricas, diámetro aprox. $\leq 1\text{mm}$) con agua y a esta mezcla se ha añadido peróxido de hidrógeno al 30 por cien (solución acuosa) o se ha introducido ozono. Más detalles se desprenden de la siguiente tabla:

Ensayo nº		Agua	H ₂ O ₂	O ₃	Temperatura	Tiempo de disolución
1	Resina 1	50 ml	25 ml	---	80° C	170 min
2	Resina 1	50 ml	25 ml	---	90° C	40 min
3	Resina 1	50 ml	---	Introducido en forma de gas	Temperatura ambiente	60 horas
4	Resina 2	50 ml	25 ml	---	90° C	2 horas
5	Resina 3	70 ml	40 ml	---	90° C	6 horas
6	Resina 4	70 ml	35 ml	---	90° C	5 horas

- Las resinas 1 y 2 son resinas relativamente poco reticuladas en base a poliestirol con una porción de divinilbenceno de aproximadamente 4 – 6 %. Las resinas 3 y 4 están más reticuladas y presentan una porción de divinilbenceno de aproximadamente 8 – 12 %. Los ensayos han mostrado que no todas las resinas se dejan degradar de la misma manera. El tiempo que requiere la disolución completa de resinas con un mayor grado de reticulación (nº 3 y 4) es mayor. Naturalmente, la temperatura también resulta decisiva para la duración del proceso (véase ensayos nº 1 y 2). Una aceleración de la oxidación se puede conseguir también mediante la adición de peróxido de hidrógeno en una concentración más alta. En la oxidación con ozono éste ha sido introducido en la mezcla en forma de gas con la ayuda de un vidrio fritado. Asimismo, se ha conseguido una completa disolución de la resina 1 mediante ozono, pero en este caso se ha tardado 60 horas. En todos los casos, la mezcla ha sido solidificada con cemento en una relación de masa agua/cemento de 0,5, una vez disueltas completamente las resinas de intercambio iónico. El volumen de la pasta de cemento endurecida que se ha generado era aproximadamente el doble hasta triple del volumen aparente de la resina. En todos los casos se ha trabajado con solución alcalina.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el acondicionamiento de una resina de intercambio iónico contaminada radioactivamente en el que ésta es mezclada con agua y disgregada al menos parcialmente en fragmentos solubles al agua con la ayuda de un medio de oxidación añadido al agua, y en el que la solución acuosa que se genera es solidificada con un aglutinante, en su caso, tras su concentración mediante la evaporación de agua.
5
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como aglutinante se utiliza cemento.
- 10 3. Procedimiento, según la reivindicación 2, **caracterizado porque** se añade una base a la mezcla antes de su solidificación con cemento.
4. Procedimiento, según la reivindicación 3, **caracterizado porque** como base se utiliza un óxido o un hidróxido de tierra alcalina.
15
5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por** la utilización de peróxido de hidrógeno o de ozono como medio de oxidación.
6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el tratamiento de oxidación se lleva a cabo a una temperatura elevada con respecto a la temperatura ambiente.
20
7. Procedimiento, según la reivindicación 6, **caracterizado porque** el tratamiento de oxidación se lleva a cabo a una temperatura entre 80° C y 100° C.
- 25 8. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la cantidad de medio de oxidación se elige de tal manera que menos del 50 % del carbono contenido en la resina de intercambio resulta oxidado para dar lugar a dióxido de carbono y agua.
- 30 9. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la cantidad de medio de oxidación se elige de tal manera que menos del 20 % del carbono contenido en la resina de intercambio resulta oxidado para dar lugar a dióxido de carbono y agua.