



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 281 321**

(51) Int. Cl.:

G21F 9/12 (2006.01)

G21C 19/46 (2006.01)

C22B 60/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **00119449 .7**

(86) Fecha de presentación : **14.09.2000**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1085527**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **21.03.2001**

(54) Título: **Proceso de tratamiento para remover torio radioactivo del efluente de extracción líquida por solvente.**

(30) Prioridad: **17.09.1999 US 398978**

(73) Titular/es: **Framatome ANP, Inc.**
3315 Old Forest Road, P.O. Box 10935
Lynchburg, Virginia 24506-0935, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

(72) Inventor/es: **Koegler, Sydney**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 281 321 T3

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

Proceso de tratamiento para remover torio radioactivo del efluente de extracción líquida por solvente.

5 Campo de la invención

La presente invención se relaciona con la remoción de torio radioactivo de una solución acuosa. Particularmente la invención se relaciona con un proceso para reducir la cantidad de torio radioactivo descargado con el efluente de un proceso de purificación de uranio por extracción por solvente.

10 Antecedentes

En la descomposición radiolítica del Uranio se produce una pequeña cantidad de torio radioactivo (Th-231 y Th-234). Normalmente el torio está en equilibrio con el uranio y permanece con éste a través de las operaciones normales de proceso del uranio. Debido a su baja concentración y al acorazamiento suministrado por el uranio, normalmente la radioactividad del torio asociado con el uranio no es un problema. Sin embargo, cuando el uranio es purificado mediante extracción con solvente, el uranio es extraído dentro de la fase orgánica y el torio permanece en la solución acuosa efluente (rafinado). Aunque la cantidad de torio asociado con el uranio es muy pequeña, tiene una alta actividad específica y por ello incrementa de modo significativo la radioactividad del efluente líquido.

Normalmente el torio es removido del efluente líquido de extracción por solvente, mediante separación química seguida de maduración de los sólidos separados que contienen torio. Alternativamente, puede retenerse la totalidad del efluente líquido hasta que el torio se descomponga hasta un nivel aceptable de radiación residual. Puesto que el Th-234 tiene una vida media de 24 días, normalmente se requieren tanques ó superficies de manejo muy grandes para retener la totalidad de la corriente de efluente líquido durante el tiempo requerido de descomposición. Dado que el Th-231 tiene una vida media de sólo 25 horas, usualmente no es un factor para determinar el tiempo requerido de descomposición de los sólidos ó efluente líquido que contiene torio.

Si se elimina la necesidad de almacenar y madurar los sólidos ó líquidos que contiene torio, se simplificaría de modo importante el diseño de los sistemas de tratamiento de torio y se eliminaría la necesidad potencialmente peligrosa de manipular y tratar el torio.

Resumen de la invención

Por ello una razón de la siguiente invención es suministrar un proceso mucho más simple de remoción de torio, que sea más barato en la construcción y operación frente a los procesos químicos tradicionales de remoción de torio. Un objeto adicional de la presente invención es suministrar un proceso para remover el torio de soluciones acuosas, el cual no requiere de un paso de maduración adicional para el torio separado, que permita su descomposición hasta un nivel seguro de radioactividad. Es aún otro objeto de la presente invención suministrar un proceso para la remoción del torio de soluciones acuosas, el cual no requiere de grandes tanques ó superficies de manejo para madurar la solución de efluente líquido. Otros objetos y rasgos de la presente invención serán evidentes cuando sean considerados en combinación con el siguiente resumen y descripciones detalladas de ciertas modalidades preferidas de la invención.

Se logran los objetivos de ésta invención y relacionados, mediante el siguiente proceso continuo para la remoción del torio radioactivo, de una solución acuosa.

Suministro de una cantidad de resina de intercambio iónico, la cual enlaza selectivamente el torio y tiene una capacidad finita de enlace de torio, y

Paso de la solución acuosa a través de la cantidad de la resina de intercambio iónico a una velocidad de flujo sustancialmente constante, y en una cantidad que contiene más torio que la capacidad de enlace de torio de la resina de intercambio iónico

Donde se combinan la cantidad de resina de intercambio iónico y la velocidad de flujo sustancialmente constante para suministrar un tiempo promedio de residencia para un ión de torio en la cantidad de resina de intercambio iónico, que es superior al tiempo promedio requerido para la descomposición radioactiva del ión torio.

A medida que la solución acuosa entra en la resina de intercambio iónico, los iones torio de la solución acuosa son enlazados selectivamente a la resina de intercambio iónico. Como es bien sabido en el medio de las resinas de intercambio iónico, se forma un equilibrio entre el torio enlazado a la resina de intercambio iónico y el torio en la solución acuosa que fluye a través de la resina de intercambio iónico. Por ello, el torio de la solución acuosa pasa a través de la resina de intercambio iónico a una velocidad menor que la velocidad de la solución acuosa, debido a que el torio gasta sólo una fracción de su tiempo libre en la solución acuosa y el resto de su tiempo está enlazado a la resina de intercambio iónico. En ésta invención, puesto que el tiempo promedio de residencia del torio en la resina de intercambio iónico es igual ó mayor al tiempo promedio requerido para la descomposición radioactiva del torio, cada ión de torio que es retenido por la resina de intercambio iónico, el cual se descompone y es lavado de la resina mediante el flujo continuo de la solución acuosa, es reemplazado por un ión fresco de torio. La solución acuosa que

emerge de la resina de intercambio iónico contiene el producto de la descomposición radioactiva del torio, uranio y protactinio pero es sustancialmente libre de torio.

En una modalidad preferida de la presente invención, la solución acuosa soporta un proceso de pretratamiento para incrementar su capacidad de liberar torio de la resina de intercambio iónico.

Se conoce la remoción de torio y uranio de una solución mediante intercambio iónico, por ejemplo en US-A-2 898 185, GB-A-2 144 111, US-A 5 854 968 y EP A 0 527 096.

Aunque en el medio se conoce la remoción de torio y uranio de una solución mediante de intercambio iónico, es nuevo un proceso de intercambio iónico donde el torio es removido del efluente y a la vez se le deja descomponer en la misma columna de intercambio iónico, bajo operación continua. Esto hace un proceso mucho más simple y eficiente que el intercambio iónico tradicional, el cual debe estar acompañado de la elución del torio de la columna y el subsecuente tratamiento y manipulación del torio removido de la columna ó disposición de la resina de intercambio iónico cargada de torio.

Descripción de la invención

La presente invención consiste en un proceso de intercambio iónico en el cual se pasa un flujo continuo de una solución contaminada con torio, a través de una resina de intercambio iónico la cual retarda selectivamente el torio por un período de tiempo lo suficientemente largo para permitir que el torio experimente descomposición radioactiva, removiendo así el torio de la solución acuosa. El sistema de intercambio iónico corre continuamente sin requerir la regeneración de la resina de intercambio iónico ó el almacenamiento separado de los sólidos de torio radioactivo, mientras ellos se descomponen.

Se seleccionan el tipo de resina de intercambio iónico, la cantidad de resina de intercambio iónico y la velocidad de flujo de la solución acuosa a través de la resina de intercambio iónico, de modo que el tiempo de residencia del torio en la columna de intercambio iónico es más largo que el tiempo de descomposición radiolítica. Esto asegura que el torio nunca alcanza el punto de quiebre y que por ello la columna no requiere regeneración.

Se selecciona la resina de intercambio iónico particular a ser usada de acuerdo con su capacidad para intercambiar ión torio, su selectividad de torio sobre otros iones metálicos presentes en la solución acuosa a ser tratada y la compatibilidad química de la resina de intercambio iónico con la solución acuosa. Por ejemplo, en la modalidad preferida en la que el refinado es la solución acuosa a ser tratada, la resina de intercambio iónico debería ser selectiva para torio sobre hierro, gadolinio y uranio, los cuales también están presentes en el refinado, y la resina de intercambio iónico debe ser compatible con el ácido nítrico que también está presente en el refinado. Para empleo con refinado, las resinas de intercambio iónico preferidas particularmente incluyen, pero no se limitan a, resina Purolite S950 (fabricada por Purolite Company, Bala Cynwyd, Pennsylvania), resina Amberlyst A15 (fabricada por Rohm and Haas Company, West Philadelphia, Pennsylvania) y el intercambiador iónico inorgánico pentóxido de antimonio.

Alguien con destreza en el medio de las resinas de intercambio iónico debería ser capaz de elegir una efectiva resina de intercambio iónico ó un efectivo intercambiador iónico inorgánico, para cualquier solución acuosa particular que contenga torio, basado en un análisis químico conocido para aquella solución.

Preferiblemente, la resina de intercambio iónico es colocada dentro de una columna, donde la solución acuosa aplicada en la cabeza de la columna fluye hasta el fondo de la misma, pero puede usarse cualquier otra configuración que le de a la solución acuosa una vía de flujo a través de sustancialmente toda la cantidad de resina de intercambio iónico.

Se determinan la cantidad de resina de intercambio iónico empleada y la velocidad de flujo de la solución acuosa a través de la resina de intercambio iónico, con base en la cantidad de torio residual deseada en la solución acuosa que abandona la resina de intercambio iónico. Aunque pueden calcularse la cantidad de resina de intercambio iónico y la velocidad de flujo de la solución acuosa, a partir de la afinidad conocida de la resina de intercambio iónico por el torio y una concentración conocida de torio en la solución acuosa no tratada, ellos también pueden ser determinados experimentalmente, de la siguiente forma:

Se pasa a una velocidad de flujo conocida, una muestra de la solución acuosa que contiene torio a través de una columna que contiene una muestra de la resina de intercambio iónico hasta que el sistema alcanza el equilibrio, según se mide mediante el perfil de radiación en la cabeza, mitad y fondo de la columna, y la cantidad medida de torio que emerge del fondo de la columna. Si la cantidad de torio medida en el equilibrio que emerge del fondo de la columna, es superior que la deseada entonces puede ajustarse hacia arriba la cantidad de resina y/o puede ajustarse hacia abajo la velocidad de flujo de la solución acuosa a través de la resina. Si la cantidad de torio medida en el equilibrio que emerge del fondo de la columna, es inferior que la deseada entonces puede ajustarse hacia abajo la cantidad de resina y/o puede ajustarse hacia arriba la velocidad de flujo de solución acuosa a través de la resina. Una vez que se han alcanzado las condiciones deseadas, se calcula el escalamiento del proceso con base en una extrapolación lineal del tiempo de residencia hidráulica, es decir el volumen de resina de intercambio iónico dividido por la velocidad de flujo de la solución acuosa.

ES 2 281 321 T3

El proceso de la presente invención remueve entre aproximadamente 75% y aproximadamente 95% del torio original de la solución acuosa, y la solución acuosa terminada puede ser descartada con seguridad. Opcionalmente, la solución acuosa terminada puede ser neutralizada antes de descartarla.

5 En una modalidad preferida de la invención, se trata la solución acuosa antes de que entre en contacto con la resina de intercambio iónico, para hacer la solución acuosa más amigable a la remoción del torio. Los pasos para el pretratamiento de la solución acuosa incluyen uno ó más de los siguientes:

10 Dilución con agua desionizada para mejorar la eficiencia de carga del torio respecto a los cationes competidores y para bajar la concentración de los iones formadores de complejos de torio, tales como el fosfato

Adición de agentes formadores de complejos para competir con el torio por los contraiones disponibles en la solución acuosa, reduciendo de éste modo la fracción de torio secuestrado en complejo con los contraiones, y mejorar la eficiencia de carga de torio.

15 Ajuste de la concentración de ácido ó base para prevenir la degradación química de la resina de intercambio iónico

20 Y remoción de las trazas orgánicas para prevenir la degradación y taponamiento de la resina de intercambio iónico

El tratamiento del efluente previo a su procesamiento por el sistema de intercambio iónico asegura que el torio puede ser cargado sobre la resina de intercambio iónico, minimiza el tamaño del sistema de intercambio iónico requerido y garantiza que el sistema de intercambio iónico pueda ser operado en forma continua por un tiempo extendido sin degradación ó falla de la resina de intercambio iónico. Generalmente, el análisis químico de la solución acuosa está disponible ó puede ser efectuado para permitirle a una persona diestra en el medio determinar el tratamiento apropiado para el refinato, de modo que se asegure que la concentración de torio no es tan alta como para superar la capacidad de la resina de intercambio iónico, que se previene sustancialmente que cualquier agente formador de complejos que pueda formar complejos con el torio forme tales complejos, y que el refinato no sufrirá daños químicos ó taponará la resina de intercambio iónico.

En la modalidad particular en la que la solución acuosa es un refinato del proceso de purificación de uranio por extracción por solvente, preferiblemente el refinato se diluye con agua, tanto para mejorar la carga de torio como para reducir la concentración de ácido nítrico del refinato. Típicamente, el refinato es aproximadamente dos y medio a tres molar en ácido nítrico. La dilución con agua en una relación 2:1 agua a refinato, baja la concentración de ácido nítrico a uno molar ó menos y evita tener que añadir una base para neutralizar parcialmente el ácido antes del intercambio iónico. Generalmente, la dilución 2:1 con agua suministra una dilución suficiente para lograr una remoción razonable de torio del refinato diluido mediante la resina de intercambio iónico. Sin embargo, con ciertos refinatos se emplean relaciones más altas de dilución, tales como los que contienen altas cantidades de fosfatos, que puedan formar complejos con el torio dificultando el intercambio iónico efectivo. La dilución con agua es el primer paso del pretratamiento del refinato, y es acompañado de mezcla.

Pueden añadirse al refinato agentes formadores de complejos, tales como aluminio, pero generalmente ello es necesario solo cuando el refinato tiene un alto contenido de fluoruro. El análisis de fluoruro puede ser ejecutado sobre el refinato diluido para determinar la concentración de fluoruro. Una persona diestra en el medio del intercambio iónico, es entonces capaz de determinar si la concentración de iones fluoruro es suficientemente alta para interferir con el proceso de intercambio iónico. Adicionalmente, ello puede determinarse experimentalmente mediante la adición de un agente formador de complejos a una muestra de prueba de refinato diluido, seguida de intercambio iónico y comparación con el intercambio iónico de una muestra de refinato diluido que no tiene adición de agente formador de complejos.

Si el refinato contiene, después de la dilución, suficiente concentración de ácido ó base como para dañar la resina de intercambio iónico ó evitar una efectiva carga de torio en la resina de intercambio iónico, se ajusta el pH del refinato usando ácido ó base para prevenir el daño de la resina de intercambio iónico y permitir una efectiva carga de torio. Una persona diestra en el medio del intercambio iónico es capaz de determinar si la acidez/basicidad del refinato dañará la resina de intercambio iónico ó el proceso de intercambio iónico, y además es capaz de ajustar el pH para corregir la situación.

Pueden removerse del refinato compuestos orgánicos traza, antes del intercambio iónico para prevenir la degradación y atascamiento de la resina de intercambio iónico. La remoción puede ser efectuada por cualquier método conocido. Se prefiere la filtración del refinato ó refinato diluido, seguida de tratamiento con carbón activado.

Descripción detallada de las modalidades preferidas

65 Los siguientes son ejemplos de los resultados obtenidos durante pruebas de desarrollo de procesos a escala del laboratorio, en los cuales se investigaron los efectos del pretratamiento del refinato.

ES 2 281 321 T3

La columna de intercambio iónico empleada tenía un diámetro interior de 1,0 pulgada y la columna de vidrio contenía 400 ml de resina de intercambio iónico Amberlyst 15 (la altura del lecho de resina tenía 31 pulgadas). La velocidad de flujo a través de la columna de intercambio iónico fue de 200 ml/hr.

La columna de intercambio iónico había sido operada continuamente durante 6 meses, y estuvo siendo operada con una alimentación preparada a partir de refinato que contenía 2,4, 0,14 y 0,33 g/l de gadolinio, hierro y aluminio respectivamente, y 2,5 molar de ácido nítrico. Con la alimentación de la columna que contenía 1 parte de refinato y 3 partes de agua, se estuvo añadiendo 0,2 g/l de aluminio como formador de complejos adicional para el fluoruro presente en el refinato. Bajo estas condiciones, se removía el 96-97% del torio. Cuando se terminó la adición del aluminio a esta alimentación, comenzó a decrecer de modo sostenido el porcentaje de remoción de torio. En el punto donde había descendido al 82%, se inició nuevamente la adición de aluminio. El porcentaje de torio removido por el lecho de intercambio iónico subió nuevamente al nivel de 95 a 98%, donde se mantuvo por 5 días de operación. Al final de los 5 días, se bajó la dilución de la alimentación a 1 parte de refinato y 2 partes de agua, con adición de aluminio, como antes. Bajo estas condiciones de proceso con menor dilución de refinato, la remoción de torio bajó a 91-92% por los dos días remanentes de operación con éste refinato.

Otro ejemplo del efecto de la adición de aluminio a la alimentación si ésta contiene fluoruro, ocurrió con una solución de alimentación que era 1 parte de refinato y 2 partes de agua. El refinato contenía 3,9, 0,24 y 0,23 g/l de gadolinio, hierro y aluminio respectivamente. La concentración de ácido nítrico en el refinato era 2,4 molar, y el refinato contenía fluor como resultado de la contaminación con fluor del uranio en polvo que era procesado a través de la instalación de extracción con solvente. Con una cantidad adicional de 0,2 g/l de aluminio añadida a la alimentación, el lecho de intercambio iónico estuvo removiendo 91-96% del torio durante el primer período de cuatro días. Cuando se terminó la adición de aluminio a la alimentación, la remoción de torio descendió rápidamente a 68%, punto en el cual se reinició la adición de aluminio. La remoción de torio se incrementó rápidamente a 90% y permaneció en el rango de 88 a 90% por tres días, tiempo en el cual se terminó el uso del refinato.

En los dos ejemplos anteriores, hubo un descenso en la cantidad de torio cargada sobre la resina en la parte superior del lecho de resina de intercambio iónico (según se midió por la radioactividad en aquella región de la columna), concurrente con la observación de un descenso en el porcentaje de remoción de torio de la solución de alimentación, que seguía a la terminación de la adición de aluminio a la alimentación. Cuando se reinició la adición de aluminio, se incrementó nuevamente hasta el nivel original la cantidad de torio cargado en la parte superior del lecho de resina de intercambio iónico. Así, la adición de aluminio a una solución de alimentación que contiene fluoruro, tiene por lo menos dos efectos benéficos: 1-) Un mayor porcentaje de la remoción de torio de la solución de alimentación, y 2-) una mayor capacidad de carga de torio sobre el lecho de resina.

Se ha descrito la presente invención en conexión con algunas de sus modalidades preferidas. Estas modalidades preferidas no pretenden limitar la invención, sino ilustrar los rasgos principales de la misma. Debería entenderse que para una persona diestra en el tema, pueden saltar a la vista varias modificaciones y cambios, y que se considera que éstas modificaciones y cambios caen dentro del alcance de la invención, como se define en las reivindicaciones dadas abajo.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para la remoción de torio radioactivo de una solución acuosa que incluye

El suministro de una cantidad de resina de intercambio iónico que es selectiva para enlazar torio y que tiene una capacidad finita para enlazar torio, y

El paso de la solución acuosa a través de la cantidad de resina de intercambio iónico a una velocidad de flujo sustancialmente constante, y en una cantidad que contiene más torio que la capacidad de enlace de torio de la resina de intercambio iónico

Donde se combinan la cantidad de resina de intercambio iónico y la velocidad de flujo sustancialmente constante, para suministrar un tiempo de residencia promedio de un ion torio en la cantidad de resina de intercambio iónico, que es superior al tiempo promedio requerido para la descomposición radioactiva del ión torio.

2. El proceso continuo de la Reivindicación 1, donde la resina de intercambio iónico es selectiva para enlazar torio sobre uranio, protactinio y cualquier otro ión metálico contenido en la solución acuosa.

3. El proceso continuo de la Reivindicación 1, que además incluye la adición de agentes formadores de complejos a la solución acuosa, antes de pasar dicha solución acuosa a través de la cantidad de resina de intercambio iónico, para enlazar los iones formadores de complejos de torio presentes en la solución acuosa.

4. El proceso continuo de la Reivindicación 1, que además incluye la dilución con agua de la solución acuosa antes de pasar dicha solución acuosa a través de la cantidad de resina de intercambio iónico.

5. El proceso continuo de la Reivindicación 1, que además incluye la remoción del material orgánico de la solución acuosa antes de pasar dicha solución acuosa a través de la cantidad de resina de intercambio iónico.

6. El proceso continuo de la Reivindicación 1, que además incluye el ajuste del contenido de ácido ó base de la solución acuosa antes de pasar dicha solución acuosa a través de la cantidad de resina de intercambio iónico, para prevenir la degradación de la cantidad de resina de intercambio iónico.

7. El proceso continuo de la Reivindicación 1, donde la solución acuosa es un efluente del proceso de purificación de uranio por extracción por solvente.

8. El proceso continuo de la Reivindicación 7, que además incluye el paso de dilución con agua del efluente del proceso de purificación de uranio por extracción por solvente, previo al paso del efluente diluido a través de la cantidad de resina de intercambio iónico.

9. El proceso continuo de la Reivindicación 8, donde la cantidad de agua usada en el paso de dilución es una cantidad suficiente para reducir la concentración de ácido nítrico en el efluente diluido a 1,0 molar ó menos.

10. El proceso continuo de la Reivindicación 8, que además incluye la remoción del material orgánico del efluente ó del efluente diluido, previo al paso del efluente diluido a través de la cantidad de resina de intercambio iónico.

11. El proceso continuo de la Reivindicación 10, donde el material orgánico es removido por filtración.

12. El proceso continuo de la Reivindicación 11, donde el material orgánico es removido por filtración y por paso del efluente filtrado ó del efluente filtrado diluido a través de carbón activado.

13. El proceso continuo de la Reivindicación 10, donde el material orgánico es removido por paso del efluente ó del efluente diluido a través de carbón activado.

14. El proceso continuo de la Reivindicación 10, que además incluye la adición al efluente ó efluente diluido de agentes formadores de complejos para enlazar los iones formadores de complejos de torio que están presentes en el efluente ó el efluente diluido, donde la adición de agentes formadores de complejos ocurre previo al paso del efluente diluido a través de la cantidad de resina de intercambio iónico.

15. El proceso continuo de la Reivindicación 14, donde el agente formador de complejos enlaza fluoruro, reduciendo de este modo los complejos torio-fluoruro en el efluente ó el efluente diluido.

16. El proceso continuo de la Reivindicación 15, donde el agente formador de complejos es aluminio.