



360545

360545

SECCION TECNICA
 CLASIFICACION I. P. C.
 CLASE G-21
 SUBCLASE F

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: UGINE KUHLMANN

RESIDENCIA: 10, rue du Général Foy, PARIS 8e,
Francia

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE DESCONTAMINACION
DE EFLUENTES RADIOACTIVOS".-

Prioridad: Patente francesa n.º PV 130.760 del 4-12-1.967

360545

27



1 Los tratamientos de descontaminación de efluentes
radiactivos líquidos tienen por objeto separar los radioele-
mentos del líquido de forma que éste deje de ser peligroso.
Estos radioelementos se concentran a continuación en un sólido
5 do de volumen reducido que los envuelve, por ejemplo en hor-
migón, para almacenarlos en espera de que su actividad haya
disminuído.

Los tratamientos corrientemente utilizados hasta aho-
ra consisten fundamentalmente en arrastrar los radioelemen-
tos mediante un precipitado formado in situ. Son eficaces
10 con el conjunto de los radioelementos actuales, con excepción
del rutenio que les escapa de forma prácticamente total por-
que este último se encuentra presente en los efluentes bajo
formas químicas complejas y especialmente en forma de radi-
15 cal (RuNO) que está unido a diversos ligandos. La elimina-
ción del rutenio requiere un tratamiento previo destinado a
destruir los complejos o a transformarlos químicamente de for-
ma que se les comunique una reactividad química suficiente
para hacerlos entrar en combinaciones eliminables por preci-
20 pitación o fijables por las zeolitas.

El presente invento, debido a los trabajos de Jean-
Louis Verot y Jean-Jacques Jaumier, se refiere a un nuevo
procedimiento de tratamiento de los efluentes radiactivos lí-
quidos que permite una descontaminación mejorada, especial-
25 mente cuando éstos efluentes contienen rutenio o cuando su
grado de actividad inicial es relativamente poco elevado.

El procedimiento del invento consiste esencialmente en
ajustar el pH del efluente a un valor comprendido entre 1 y
3, filtrar este efluente sobre hierro activado de gran super-
30 ficie específica, a una temperatura no superior a 70°C, lle-



360545

1 vañ el pH a un valor comprendido entre 8 y 10 y efectuar sobre el efluente un tratamiento con zeolitas.

5 Este procedimiento es la combinación de un tratamiento con hierro activado dividido y un tratamiento con zeolitas. En efecto, se ha comprobado que el factor de descontaminación en rutenio por las zeolitas es mejorado notablemente, a un nivel inicial comparable de actividad, cuando el tratamiento con zeolitas ha sido precedido de un tratamiento con hierro activado dividido. Se produce un efecto sinérgico. Cuando se parte de un efluente real no tratado, este procedimiento tiene por lo tanto un factor global de descontaminación muy bueno, superior a 1000 y un factor particular de descontaminación en rutenio superior a 200. También es notable que contrariamente a lo que ocurre con otros procedimientos, el tratamiento combinado del invento conserva este excelente factor de descontaminación cuando se utiliza para efluentes ya tratados químicamente y con un nivel de actividad relativamente poco elevado, por ejemplo inferior a $2 \cdot 10^{-3}$ Ci/m³, porque son las últimas trazas las más difíciles de eliminar
10
15
20 siempre.

El mínimo absoluto de actividad alcanzado con este procedimiento es finalmente, por lo tanto, netamente más bajo que el de los procedimientos conocidos.

25 De una forma general, el procedimiento del invento permite reducir la concentración de los radioelementos procedentes de la fisión de ²³⁵U hasta las proximidades de las concentraciones máximas admisibles (CMA) definidas por la Comisión Internacional de Protección contra las Radiaciones.

30 El procedimiento del invento es especialmente ventajoso cuando entre los elementos radiactivos a depurar figura el



360545

1 rutenio.

El hierro dividido que se emplea se encuentra preferi-
blemente en forma de lana de hierro muy fina, cuyas briznas
tienen de preferencia un diámetro inferior a 50μ por térmi-
5 no medio y sobre la que fluye el efluente. Pero no se exclu-
ye la posibilidad de utilizar polvo de hierro en granos muy
finos, por ejemplo de dimensiones medias inferiores a 100μ ,
obtenido por reducción con hidrógeno y que se dispersa en el
seno del efluente.

10 Para la eficacia del procedimiento es necesario que
el hierro se encuentra en estado activado.

Para esta activación la firma solicitante preconiza,
de forma no limitativa, un desengrasado del hierro dividido
mediante un disolvente orgánico, por ejemplo acetona, alco-
15 hol, tricloroetileno, etc, un lavado con agua destilada li-
geramente acidulada, por ejemplo con ácido nítrico y un repo-
so de más de 12 horas en una solución que contenga por lo me-
nos una sal de uno de los metales del grupo constituido por
cobre, níquel, cobalto y manganeso.

20 Otra forma de activación, que también puede completar
a la anterior, consiste en calentar el hierro a 900°C en una
corriente de hidrógeno.

Las zeolitas empleadas en la segunda parte del proce-
dimiento son ventajosamente zeolitas artificiales que se pre-
25 sentan en forma de un polvo de gran superficie específica,
superior a $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y, preferiblemente, superior a $150 \text{ m}^2/\text{g}$.
La naturaleza de estas zeolitas es elegida, según la técnica
conocida, en función de los radioelementos que acompañan al
rutenio y que se van a eliminar del efluente tratado.

30 Según una variante preferida de ejecución del procedi-

360545

22



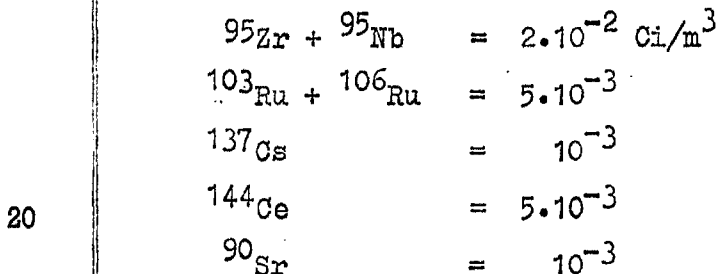
1 miento del invento, se trabaja alimentando los aparatos en
forma continua y retirando el efluente descontaminado a tra-
vés de un dispositivo filtrante, a medida que se produce.

5 Finalmente, cuando el efluente a tratar contiene una
cantidad notable de circonio, por ejemplo más de 50 mg/li-
tro, es conveniente precipitar este circonio al estado de
fosfato o de hidróxido antes de efectuar la primera etapa
del procedimiento del invento.

10 Los ejemplos siguientes ponen en evidencia las ventar-
jas del procedimiento combinado del invento con relación a
los procedimientos conocidos.

EJEMPLO 1

15 El efluente a tratar es un efluente real procedente
de un centro de investigaciones nucleares. Su actividad es-
pecífica total, de $3,2 \cdot 10^{-2}$ Ci/m³, se reparte de la forma
siguiente:



25 a) Se somete una primera fracción de este efluente a
toda la serie de tratamientos químicos usuales de copreci-
pitación (hidróxido ferroso, ferrocianuro de níquel, carbo-
nato cálcico). La actividad específica final es de $2 \cdot 10^{-3}$
Ci/m³.

30 b) Se somete una segunda fracción del efluente al pa-
so por una columna que contiene 2 g de lana de hierro de
50 μ de diámetro activada con cobre y a continuación, des-
pués de ajustar el pH a 8, se somete a una coprecipitación

360545

22 NO



1 (precipitación de hidróxido ferroso y después de ferrocianuro de níquel y carbonato cálcico). La actividad final es de $1,2 \cdot 10^{-4}$ Ci/m³.

5 c) Se somete una tercera fracción del efluente al tratamiento de la invención, es decir, paso por lana de hierro como en b) y después acción de una zeolita sintética. La actividad final es de $1,4 \cdot 10^{-5}$ Ci/m³, de la cual $1,3 \cdot 10^{-5}$ es de rutenio. El factor de descontaminación global, por lo tanto, es del orden de 2.300 y el factor de des-
10 contaminación en rutenio es de 350.

EJEMPLO 2

EL efluente a tratar es aquí un efluente real que ya ha sufrido toda la serie habitual de tratamientos químicos por coprecipitación y cambio de iones sobre resinas orgánicas y cambiadores inorgánicos hasta reducir su actividad específica a $5 \cdot 10^{-4}$ Ci/m³, Esta solución, que entonces
15 ya no era descontaminable por ningún procedimiento habitual, excepto la evaporación, constituía un producto de partida muy desfavorable debido a su pequeña actividad específica. En este estado, un tratamiento con zeolitas no da ningún re-
20 sultado sensible. Por el contrario, el tratamiento combinado por el procedimiento del invento ha permitido obtener un factor de descontaminación suplementario de 15, habiendo descendido la actividad específica a $3 \cdot 10^{-5}$ Ci/m³.

EJEMPLO 3

25 Se trata con zeolitas un efluente cuya actividad en Ru había sido llevada previamente a 10^{-3} Ci/m³ mediante un tratamiento usual de coprecipitación. Se obtiene una actividad final de 10^{-4} Ci/m³. El tratamiento con zeolitas co-
30 rresponde por lo tanto a un factor de descontaminación de



360545

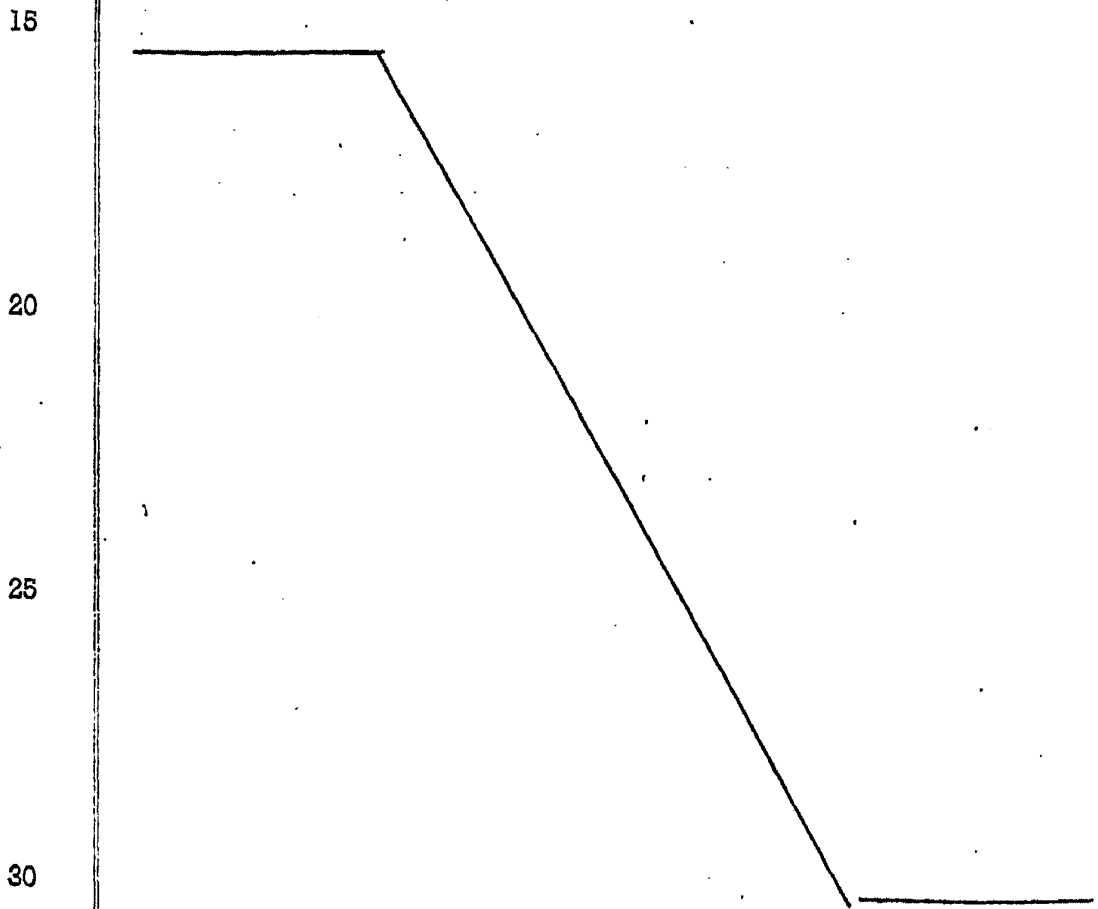
22 00

1 10 sobre el rutenio a este nivel de actividad.

Por otra parte, se trata por el procedimiento del invento un efluente comparable cuya actividad inicial en Ru era de $5 \cdot 10^{-2}$ Ci/m³.

5 La primera etapa del tratamiento con hierro activado reduce esta actividad a 10^{-3} Ci/m³, es decir, al mismo nivel que el efluente anteriormente tratado. La segunda etapa del tratamiento, con las mismas zeolitas antes utilizadas, reduce entonces el grado de actividad en Ru a $5 \cdot 10^{-5}$ Ci/m³.
10 Esto pone bien en evidencia el aumento de eficacia del tratamiento con zeolitas cuando ha sido precedido, de acuerdo con el invento, de un tratamiento con hierro activado.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:



360545



1

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento de descontaminación de efluentes radiactivos, especialmente de los que contienen rutenio, que consiste fundamentalmente en ajustar el pH del efluente entre 1 y 3, filtrar este efluente sobre hierro activado de gran superficie específica, a una temperatura no superior a 70°C, llevar el pH hasta un valor comprendido entre 8 y 10 y realizar sobre el efluente un tratamiento con zeolitas.

10

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, que comprende las características siguientes tomadas aisladamente o en combinación:

15

- a) el hierro se encuentra en forma de un polvo cuyos granos tienen menos de 100 μ ;
- b) el hierro se encuentra en forma de lana cuyas briznas tienen menos de 50 μ de diámetro;
- c) el hierro es activado por calefacción a unos 900°C en atmósfera de hidrógeno;
- d) el hierro es activado mediante desengrasado, lavado ligeramente ácido e inmersión en una solución de una sal como mínimo de cobre y/o níquel y/o cobalto y/o manganeso;
- e) las zeolitas son zeolitas artificiales de gran superficie específica;
- f) si el efluente contiene circonio, se precipita éste en estado de fosfato o de hidróxido antes de realizar la primera etapa del procedimiento según la Reivindicación 1;
- g) el tratamiento tiene lugar de forma continua.

20

25

30

3. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN



360545

1 PROCEDIMIENTO DE DESCONTAMINACION DE EFLUENTES RADIATIVOS"

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria, que consta de nueve páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 22 de noviembre de 1.968

BERNARDO UNGRIA

P.P.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "Bernardo Ungria", is written over the typed name and "P.P.".

10

15

20

25

30