

431.771

2º CERTIFICADO DE ADICION
BA 5148/3/B.5362.3.

Int. Cl.: G21F

CONCORDIA

Memoria Descriptiva

sobre:

MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL
400.843 PRESENTADA EL 16 DE MARZO DE 1972, por: PROCEDIMIENTO
PARA EL ACONDICIONAMIENTO DE DESECHOS RADIOACTIVOS.

Solicitante: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa
residente en, 29, rue de la Fédération, PARIS 15º
Francia.

La patente principal se refiere a un procedimiento para
el acondicionamiento de desechos radioactivos, según el cual se
incorporan los desechos radioactivos, previamente llevados al esta-
do de polvo seco, en una resina polimerizable a la temperatura am-
biente y se copolimeriza a continuación esta resina con un monómero

de manera a obtener un bloque sólido.

El presente certificado de adición tiene por objeto una variante mejorada del procedimiento de acondicionamiento de desechos radioactivos, objeto de la patente principal.

5. Esta variante del procedimiento de acondicionamiento de desechos radioactivos, objeto de la presente invención, se caracteriza porque los desechos radioactivos están constituidos por radio-elementos fijados en una resina intercambiadora de iones que ha servido para la purificación de aguas contaminadas y/o por radioelementos incorporados a ayudantes de filtración y/o de floculación.

10. Así pues, merced al procedimiento, objeto del presente certificado de adición, se puede ventajosamente acondicionar resinas intercambiadoras de iones que han servido para la purificación de aguas contaminadas, en particular las de una pila.

15. En efecto, las resinas intercambiadoras de iones utilizadas para purificar aguas, en particular aguas de pilas, sufren al cabo de un cierto tiempo fenómenos de degradación y, en consecuencia, pierden su eficacia. Se trata entonces de almacenar estas resinas intercambiadoras de iones usadas. Ahora bien, durante su utilización, estas resinas han fijado un fuerte número de radioelementos que les confieren una cierta radioactividad. El procedimiento, objeto de la presente invención, permite justamente acondicionar estas resinas intercambiadoras de iones después de su uso, asegurando a la vez una buena retención de su radioactividad.

20. Las resinas intercambiadoras de iones que se pueden almacenar, según el procedimiento de la invención, son o bien resinas catiónicas, tales como por ejemplo las resinas comercializadas bajo el nombre de "I R N 77" por la Sociedad "RHOM y HAAS" y las resinas comercializadas bajo el nombre de "MICROIONEX CH" por la Sociedad "DIAPROSIM", que son resinas de poliestireno reticuladas con divinilbenzeno, que

30.

5. comprenden grupos sulfónicos SO_3H , o bien resinas aniónicas tales como las resinas comercializadas bajo el nombre de "I R N 78" por la Sociedad "RHOM y HAAS" y las resinas comercializadas bajo el nombre de "MICROIONEX ADH" por la Sociedad "DIAPROSIM", que son resinas de poliestireno reticuladas con divinilbenzeno, que comprenden funciones hidroxilo OH fijadas en un grupo amonio cuaternario.

A continuación, se da, a título no limitativo, dos ejemplos de puesta en práctica del acondicionamiento de resinas intercambiadoras de iones por el procedimiento considerado.

10. EJEMPLO I

Se mezcla una parte de una resina intercambiadora de iones "I R N 77" o "I R N 78" con una parte de resina epoxi comercializada con el nombre de "araldite" por la Sociedad "CIBA".

15. La reacción se efectúa a la temperatura ambiente (25°C). Al cabo de 24 h. la reacción de polimerización es efectuada y se obtiene un bloque homogéneo.

EJEMPLO II

20. Se mezcla una parte de una resina intercambiadora de iones del tipo "I R N 77" o "I R N 78", cuyo grado de humedad es del 60% después del escurrimiento, con una parte de resina de poliéster insaturada comercializada con el nombre de "STRATYL A 116" por la Sociedad PECHINEY, que es una resina idéntica a la utilizada en la patente principal, a saber una resina a base de maleofalato de propileno-glicol que se copolimeriza con un monómero. Se adiciona a la mezcla un 25. 1% de un catalizador (peróxido de metil-etil-cetona) y 0,1% de un acelerador (naftenato de cobalto).

30. La reacción se realiza a la temperatura ambiente (25°C). Al tener la resina intercambiadora de iones una fuerte proporción en humedad, la polimerización no es totalmente efectuada más que al cabo de una veintena de horas. El hecho de que esta polimerización se

5. efectue muy lentamente tiene por efecto desplegar en el tiempo el calor de la reacción y, en consecuencia, no hay riesgos de elevación sensible de la temperatura en el seno del medio reaccional. Esto presenta la ventaja que no hay degradación térmica de la resina intercambiadora de iones revestida. Por otra parte, a pesar de la duración relativamente larga de la solidificación, no hay decantación de la resina intercambiadora de iones, ya que la densidad aparente de ésta es próxima de la del poliester no polimerizado. Esto presenta la ventaja de que la resina intercambiadora de iones permanece regularmente repartida en el poliester.

10. Los bloques obtenidos después de la polimerización son sometidos a diferentes ensayos de lixiviación de modo a medir la eficacia de la retención de la radioactividad por el procedimiento considerado. Estos ensayos de lixiviación consisten en sumergir en agua permutada bloques de 50 mm de diámetro y de 50 mm de altura, obtenidos de la manera descrita anteriormente y en medir a continuación periódicamente la fracción de radioactividad que ha pasado al agua.

15. A continuación se da, un estudio comparativo entre la proporción en radioelementos de una resina catiónica "I R N 77" y de una resina aniónica "I R N 78", después de su utilización para la purificación de las aguas de una pila, y los resultados obtenidos durante ensayos de lixiviación efectuados sobre bloques de estas resinas revestidas según el procedimiento descrito en el ejemplo II.

20. La proporción global en radioelementos de una resina catiónica "I R N 77", después de su utilización para la purificación de las aguas de la pila Mélusine, es igual a $8,5 \cdot 10^{-1}$ $\mu\text{Ci/g}$.

25. La proporción global en radioelementos de una resina aniónica "I R N 78", después de su utilización para la purificación de las aguas de la pila Mélusine, es igual a $1 \mu\text{Ci/g}$.

30. Los resultados de los ensayos de lixiviación efectuados en

bloques que contienen estas mismas resinas, revestidas en un poliéster insaturado según el procedimiento descrito en el ejemplo II, son los siguientes:

5.	Radioelemento	Grado de lixiviación en cm/día para 100 días.
	^{60}Co	$< 10^{-6}$
10.	^{137}Cs	$< 2,10^{-5}$

Para los otros radioelementos, la actividad del agua de lixiviación es indescubrible.

15. Por otra parte, la resina mecánica de los bloques obtenidos es superior a 1,3 toneladas/cm² para la resina aniónica "I R N 78", y superior a 2 toneladas/cm² para la resina catiónica "I R N 77" y para las resinas "MICROTONEX" catiónica y aniónica.

20. Se ve que los resultados obtenidos son mejores que los obtenidos por revestimiento de las resinas intercambiadoras de iones en el hormigón.

Esto muestra la eficacia del acondicionamiento de las resinas intercambiadoras de iones, que han servido para la purificación de las aguas de una pila, por revestimiento de estas en una resina termoendurecible en frío.

25. El procedimiento, objeto de la presente invención, permite igualmente acondicionar de forma ventajosa radioelementos adicionados, con vistas en particular a su tratamiento sobre un filtro, de agentes de filtración y/o de floculación.

30. Según una característica de la presente invención, la incorporación de los radioelementos mezclados a adyuvantes de filtración

y/o de floculación a la resina polimerizable puede tener lugar antes de la reducción completa de estos últimos en su estado de polvo seco.

5. En efecto, los adyuvantes utilizados para favorecer la filtración de radioelementos presentes en una solución, podrían como los concentrados de evaporador, ser desechados y tratados en forma de polvo como se indica en la patente principal. Pero su naturaleza físico-química y sus propiedades absorbentes permiten revestirles en una resina termoendurecible mientras que su proporción en agua sea todavía elevada, del orden por ejemplo de 40 a 60%, lo que puede conseguirse por simple escurrimiento y/o secado por corriente de aire a temperatura ambiente. Esto constituye evidentemente una ventaja económica no despreciable, que procura la puesta en práctica del procedimiento, objeto de la presente invención. Los productos de filtración y/o de floculación utilizados según la invención son de origen mineral u orgánico. 10. se puede citar por ejemplo las tierras diatomeas, la celulosa, la perlita etc. 15.

A continuación se describe a título no limitativo, dos ejemplos de puesta en práctica del acondicionamiento de lodos radioactivos que comprenden agentes de filtración, y de floculación, por el procedimiento considerado. 20.

EJEMPLO III

Se trata un lodo compuesto ponderalmente del 55% de agua, 38% de tierra de diatomeas y 7% de productos de corrosión radioactivos (óxidos de hierro, cobre, y níquel esencialmente). Se añade a esta mezcla una parte igual de resina poliéster comercializada con el nombre de "STRATYL A 116" por la Sociedad PECHINEY, que es una resina idéntica a la que se describe en la patente principal, a saber una resina a base de maleo-ftalato de propileno-glicol que se copolimeriza con un monómero. Se añade a la mezcla un 1% de un catalizador (peróxido de metil-etil-cetona) y 0,1% de un acelerador (naftenato de cobalto). 25. 30.

La reacción se realiza a temperatura ambiente (22°C). Al cabo de 24 horas la reacción de polimerización es efectuada y se obtiene un bloque sólido homogéneo.

EJEMPLO IV

5. Se trata un lodo que comprende 60% de agua, 31% de celulosa, 9% de productos de corrosión radioactivos. Se añade a este lodo una resina de poliéster ("Stratyl A 116") en la proporción de 1 parte de resina para 2/3 únicamente de partes de lodos, en razón de la poca densidad de la celulosa. Se polimeriza a continuación como en el ejemplo III.

10. En todos los casos, la polimerización tiene lugar a temperatura ambiente y se obtienen bloques homogéneos de buena resistencia a los esfuerzos mecánicos (resistencia a la compresión $> 2T/cm^2$) y a los agentes atmosféricos (lixiviación-ciclo-gel-desgel).

15. El procedimiento, objeto de la presente invención, permite igualmente acondicionar en una misma resina polimerizable a la vez radioelementos fijados en una resina intercambiadora de iones y radioelementos incorporados a adyuvantes de filtración y/o de floculación.

20. A continuación se da, a título no limitativo, dos ejemplos de puesta en práctica del acondicionamiento a la vez de resinas intercambiadoras de iones y de lodos radioactivos que comprenden agentes de filtración y de floculación, por el procedimiento considerado.

EJEMPLO V

25. Se mezclan 25 gramos de una resina catiónica del tipo "I R N 77", cuyo grado de humedad es del 35%, cargada de productos radioactivos, con 25 gramos de un floculante, comercializado con el nombre de "Clarcel Slo" por la Sociedad CECA, que comprenden 30% de agua y que contiene productos de corrosión radioactivos (óxidos de hierro, cobre, níquel esencialmente).

30.

A esta mezcla se añaden 70 gramos de una resina de poliéster insaturado tal como una resina a base de maleofталato de glicol que se copolimeriza con un monómero tal como estireno.

5. La reacción se realiza a temperatura ambiente. Al cabo de 24 horas, se obtiene un bloque sólido homogéneo.

EJEMPLO VI

10. Se mezcla 25 gramos de una mezcla que comprende 2/3 de una resina catiónica del tipo "I R N 77" y 1/3 de una resina aniónica del tipo "I R N 78", cargadas de productos radioactivos, con 25 gramos de un floculante, comercializado con el nombre de "Clarcel Slo" por la Sociedad CECA, que comprende 30% de agua y que contienen productos de corrosión radioactivos (óxidos de hierro, cobre, níquel esencialmente).

15. A esta mezcla se añaden 70 gramos de una resina de poliéster insaturado tal como una resina a base de maleofталato de glicol que se copolimeriza con un monómero tal como estireno.

La reacción se realiza a temperatura ambiente. Al cabo de 24 horas, se obtiene un bloque sólido homogéneo.

NOTA

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patente presentadas en Francia números 73 40005 de 9 de noviembre de 1.973 y 74 18281 de 27 de mayo de 1.974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que

25.

30. se solicita un 2º Certificado de Adición, por: MEJORAS INTRODUCIDAS EN

EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL 400.843 PRESENTADA EL 16 DE MARZO DE 1972, POR: PROCEDIMIENTO DE ACONDICIONAMIENTO DE DESECHOS RADIOACTIVOS, caracterizándose por lo siguiente:

5. 1a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal 400.843 presentada el 16 de Marzo de 1972, por: Procedimiento para el acondicionamiento de desechos radioactivos, caracterizadas porque los desechos radioactivos están constituidos por radioelementos fijados en una resina intercambiadora de iones que ha servido para la purificación de aguas contaminadas y/o por radioelementos incorporados a adyudantes de filtración y/o de floculación.
10. 2a.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la resina intercambiadora de iones está constituida por una resina aniónica.
15. 3a.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la resina intercambiadora de iones está constituida por una resina catiónica.
20. 4a.- Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque se mezcla una parte de resina intercambiadora de iones con una parte de resina de poliéster insaturado.
25. 5a.- Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque se mezcla una parte de resina intercambiadora de iones con una parte de resina epoxi.
30. 6a.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque la proporción en agua de los radioelementos incorporados a adyudantes de filtración y/o de floculación, en el momento de su incorporación a la resina polimerizable, es del orden del 40 al 60% en peso.
- 7a.- Mejoras según una de las reivindicaciones 1 o 6, caracterizadas porque el adyuvante de filtración y/o de floculación se elige en el grupo que comprende las tierras de diatomeas, la celulosa y la perlita.

8a.- Mejoras según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque se añade a la resina polimerizable un catalizador y un acelerador.

5.

9a.- Mejoras según la reivindicación 8, caracterizadas porque el catalizador es el peróxido de metil-etil-cetona y el acelerador nafteno de cobalto.

10.

10a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal 400.843 presentada el 16 de Marzo de 1972, por: Procedimiento para el acondicionamiento de desechos radioactivos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de diez páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 8 NOV. 1974

15.

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
J. GOMEZ ACEBO Y GONZALEZ
p. p. Firmado: L. Goeta Fernández

