

14 FEB. 1978

ES

NUMERO

457.408.-

A1

FECHA DE PRESENTACION

31-3-77.-



ESPAÑA

**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**

457,408

(30) PRIORIDADES	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 76.09307.	31-3-76	FRANCIA.
77.02285.	27-1-77	FRANCIA.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL G21F, B01D//G21C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION  
"PROCEDIMIENTO DE DESCONTAMINACION DE UN EFLUENTE RADIOACTIVO QUE  
CONTIENE AL MENOS RUTENIO".

(71) SOLICITANTE (ES)  
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
29, Rue de la Fédération - 75015 PARIS (Francia).

(72) INVENTOR (ES)  
YVES BERTON y PIERRE CHAUVET, que ceden sus derechos a la empresa  
solicitante.-

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
D. MIGUEL FERNANDEZ-LOAYSA PINZON.

U/dg/ 6.340.-

1 La presente memoria descriptiva tiene  
como fin la declaración del objeto sobre el cual ha de recaer el  
privilegio de explotación industrial y comercial exclusivo en el  
territorio nacional de una Patente de Invención de acuerdo con  
5 la vigente Legislación sobre Propiedad Industrial, que como el  
enunciado indica, se trata de "PROCEDIMIENTO DE DESCONTAMINACION  
DE UN EFLUENTE RADIOACTIVO QUE CONTIENE AL MENOS RUTENIO".

La presente invención se refiere a un  
procedimiento de descontaminación de efluentes radiactivos, y,  
10 más en particular, está destinada a permitir una descontaminación  
satisfactoria, al menos en rutenio, de los efluentes radiactivos,  
especialmente de los efluentes radiactivos procedentes del repro-  
cesado de combustibles irradiados.

Se recuerda que la descontaminación de  
15 efluentes radiactivos se efectúa normalmente por precipitación quí-  
mica, sin separación intermedia de fases, de diferentes compuestos  
cuya función de absorbente y/o coprecipitante asegura la elimina-  
ción de los elementos radiactivos contenidos en los efluentes con-  
siderados.

20 Así, según un procedimiento conocido, la  
descontaminación de un efluente procedente del reprocesado de  
combustibles irradiados y que contienen, en particular, estroncio,  
cesio, rutenio y antimonio, se lleva a cabo formando en el seno  
del efluente precipitados de sulfato de bario (descontaminación  
25 en estroncio), de ferrocianuro de níquel (descontaminación en ce-  
sio), y de sulfuro ferroso (descontaminación en rutenio).

30 Según este procedimiento, los precipita-  
dos se obtienen adicionando sucesivamente al efluente: ácido sul-  
fúrico; un precipitado previamente formado, de ferrocianuro de  
níquel; sulfuro de amonio; hierro en estado ferroso, y nitrato de

1 bario. Se precisa que, para un pH final de orden de 8,5, los otros elementos radiactivos asimismo contenidos en el efluente a tratar, en particular el cerio, el circonio, el niobio y los emisores  $\alpha$ , son arrastrados por los precipitados formados.

5 Sin embargo, este procedimiento presenta el inconveniente de no permitir un arrastre satisfactorio del rutenio contenido en el efluente.

10 La presente invención, tiene precisamente por objeto un procedimiento de descontaminación de efluentes radiactivos que contienen, al menos, rutenio; el cual procedimiento palia el inconveniente anteriormente citado: precisamente, porque permite, además de una perfecta descontaminación del efluente en diferentes elementos radiactivos, una eliminación satisfactoria del rutenio contenido en el efluente.

15 El procedimiento de descontaminación de un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio - objeto de la presente invención -, se caracteriza porque se provoca la formación, en el efluente a tratar, de un precipitado de sulfuro de cobalto.

20 Así, cuando se lleva a la práctica el procedimiento de la invención, con vistas a la descontaminación de un efluente procedente del reprocesado de combustibles - es decir, conteniendo, en particular, estroncio, cesio, rutenio y antimonio -, se forma en el efluente unos precipitados de ferrocianuro de níquel, de sulfuro de cobalto y de sulfato de bario; y posteriormente, se separan los lodos así contenidos. Estos precipitados se forman, en el caso en el tratamiento se efectúa en una cuba hecha de un material que no resistirá la corrosión por los iones sulfuro en medio ácido, añadiendo sucesivamente al efluente: ácido sulfúrico, ferrocianuro de níquel, sosa, sulfuro de amonio,

25  
30

1 sulfato o nitrato de cobalto y nitrato de bario.

5 Una realización práctica preferencial del procedimiento de la invención, destinado a la descontaminación de un efluente del tipo anteriormente aludido, consiste en  
10 adicionar al efluente: ácido sulfúrico, a razón de 3.000 a 18.000 mg/l en iones sulfato; ferrocianuro de níquel, bajo la forma de una suspensión de precipitado coloidal preformado, en concentraciones de 300 mg/l en iones ferrocianuro y de 100 mg/l en iones níquel; una cantidad de sosa que permita ajustar el pH del efluente a un valor del orden de 8,5; sulfuro de amonio, a razón de 200 mg/l en iones sulfuro; nitrato o sulfato de cobalto, a razón de 250 mg/l en iones cobalto, y nitrato de bario a razón de 1.500 a 2.000 mg/l en iones bario.

15 De acuerdo con una primera disposición preferencial de la invención, es posible mejorar aún el arrastre del rutenio contenido en el efluente, de suerte que se disminuya aún más el arrastre del rutenio contenido en el efluente, de suerte que se disminuya aún más la actividad residual del efluente tras el tratamiento; pues esta actividad residual se debe en su mayor parte al rutenio, a razón de 80 a 90%.

20 Según esta disposición preferencial, el procedimiento de la invención se caracteriza porque se efectúa, antes de la formación del precipitado de sulfuro de cobalto, una reducción del efluente a tratar; llevándose a cabo esta reducción preferentemente, por adición al efluente de hidracina o de una sal de hidracina.

25 Se puede hacer notar que la reducción previa del efluente por la hidracina o una sal de hidracina, permite, además, aumentar el arrastre del rutenio; presentando el agente reductor, así mismo, la ventaja de no ser generador de lo-

30

1 dos.

5 Al llevar a la práctica el procedimiento de la invención, conforme a la disposición previamente citada, con vistas a la descontaminación de un efluente radiactivo procedente del tratamiento de combustibles irradiados - es decir, que contiene, principalmente, estroncio, cesio, rutenio y antimonio - se realiza, sucesivamente: la reducción del efluente por la hidracina o una sal de hidracina; la formación de un precipitado de ferrocianuro de níquel, de sulfuro de cobalto y de sulfato de bario; y, posteriormente, la separación de los lodos así obtenidos.

10 Al llevarse a cabo la citada realización práctica, los precipitados se forman añadiendo sucesivamente al efluente: ácido sulfúrico; hidracina o una sal de hidracina; ferrocianuro de níquel; sosa; sulfuro de amonio; sulfato o nitrato de cobalto, y nitrato de bario. Estos reactivos se añaden al efluente en las mismas proporciones que las previamente citadas.

15 Para una realización práctica de este tipo, se añadirá, con preferencia, al afluente una proporción de 50 a 500 mg/l de hidracina o de una sal de hidracina.

20 Según una segunda disposición preferencial de la invención, destinada más en particular a la descontaminación de efluentes radiactivos que contienen rutenio y antimonio - al menos -, resulta posible asegurar una eliminación satisfactoria del antimonio contenido en el efluente, y, al mismo tiempo, mejorar aún la descontaminación en rutenio del efluente.

25 Según esta segunda disposición, asociada o no a la primera disposición relativa al pretratamiento de reducción, el procedimiento de la invención se caracteriza porque se forma, además, en el efluente a tratar, un precipitado de un hi-

30

1 dróxido de un elemento de la columna IVa de la tabla de clasifi-  
cación periódica de los elementos; elemento escogido, preferente-  
mente, en el grupo que incluye el titanio, el torio y el zirco-  
nio; estando el citado procedimiento caracterizado, así mismo,  
5 porque se separan los lodos así obtenidos.

Cuando se lleva a la práctica el proce-  
dimiento de la invención, conforme a la segunda disposición pre-  
viamente citada; con vistas a la descontaminación de un efluente  
radiactivo procedente del tratamiento de combustibles irradiados-  
10 es decir, que contiene, en particular, estroncio, cesio, rutenio  
y antimonio - se forman en el citado efluente (eventualmente tras  
una reducción previa del efluente, según la primera disposición  
preferencial de la invención) unos precipitados formados por: un  
15 hidróxido de un elemento de la columna IVa de la clasificación  
periódica de los elementos, ferrocianuro de níquel, sulfuro de co-  
balto y sulfato de bario; procediéndose, a continuación, a sepa-  
rar los lodos así obtenidos. De manera más precisa, los citados  
precipitados se forman por adición al efluente, sucesivamente:  
20 de ácido sulfúrico, de una sal de un elemento de la columna IVa  
de la tabla periódica de los elementos, de ferrocianuro de níquel,  
de sosa, de sulfuro de amonio, de sulfato o nitrato de cobalto,  
y de nitrato de bario.

La adición al efluente del ácido sulfúri-  
co, del ferrocianuro de níquel, de sosa, de sulfuro de amonio,  
25 de nitrato o de sulfato de cobalto y de nitrato de bario, se lle-  
va a cabo según el orden y las proporciones indicadas con anterio-  
ridad para el procedimiento de la invención, conforme o no a la  
primera disposición preferencial previamente aludida.

Las cantidades preferenciales de la sal  
30 de un elemento de la columna IVa de la clasificación periódica de

1 los elementos, se darán con posterioridad.

5 De acuerdo con la invención, la precipitación de un hidróxido de titanio se efectúa por adición al efluente de una sal de titanio, bajo la forma de una solución acuosa ácida de sulfato de titanio.

10 Se obtiene "in situ" un precipitado de sulfato de bario que absorbe el estroncio contenido en el efluente; un precipitado de hidróxido de titanio que absorbe el antimonio (y así mismo una parte, del orden del 50%, del rutenio contenido en el efluente); un precipitado de ferrocianuro de níquel que absorbe el cesio contenido en el efluente, y un precipitado de sulfuro de cobalto que absorbe el rutenio que quedaba en el efluente.

15 La solución ácida de sulfato de titanio utilizada, consiste en una solución de fórmula  $(SO_4)_2 Ti, H_2 SO_4, n H_2 O$ .

20 Según el procedimiento de la invención, la solución acuosa ácida de sulfato de titanio utilizada se adiciona, preferentemente, en una proporción tal, que se disponga de unos 300 mg de iones titanio por litro de efluente. Además, el pH final del efluente está comprendido, con preferencia, entre 6 y 8.

25 De acuerdo con la invención, la precipitación de un hidróxido de zirconio se efectúa por adición al efluente de una sal de zirconio, bajo la forma de una solución de nitrato de zirconilo.

30 De esta forma, se obtiene "in situ" un precipitado de sulfato de bario que absorbe el estroncio contenido en el efluente; un precipitado de hidróxido de zirconio que absorbe el antimonio e igualmente cerca del 50% del rutenio con-

1  
tenido en el efluente; un precipitado de ferrocianuro de níquel  
que absorbe el cesio contenido en el efluente, y un precipitado  
de sulfuro de cobalto que absorbe el rutenio que quedaba en el e-  
fluente.

5  
La solución de nitrato de zirconilo se  
adiciona, con preferencia, en cantidad tal, que se disponga de  
unos 400 mg de iones zirconio por litro de efluente. Además, el  
pH final del efluente es, preferentemente, de 6,5.

10  
Según la invención, la precipitación de  
hidróxido de torio se efectúa por adición al efluente de una sal  
de torio, bajo la forma de una solución de nitrato de torio.

15  
Tratando el mismo efluente que el trata-  
do por una sal de zirconio, definida con anterioridad, por una  
solución de nitrato de torio adicionada en cantidad tal, que se  
disponga de 300 mg de iones torio por litro de efluente tratado,  
a un pH de 8,5, se obtiene un factor de descontaminación en anti-  
monio de 6.

20  
Se precisa que, de acuerdo con el procedi-  
miento de la invención, el precipitado de sulfuro de cobalto puede  
formarse tras haber ajustado el pH del efluente, o bien a un va-  
lor superior a 7 (como en las realizaciones prácticas previamente  
citadas, cuando el tratamiento se efectúa en cubas no susceptibles  
de resistir a la corrosión), o bien a un valor inferior a 7 (con  
preferencia inferior a 2), de suerte que la formación del preci-  
25  
pitado en un pH ácido permite aumentar el factor de descontamina-  
ción en rutenio y en antimonio, pero necesitándose unas cubas de  
tratamiento hechas de un material apropiado.

30  
De esta forma, según otro modo de realiza-  
ción práctica, la formación de los precipitados - eventualmente  
consecutiva a una reducción previa del efluente - se consigue

1  
5  
adicionando sucesivamente al efluente a tratar: ácido sulfúrico; eventualmente hidracina o una sal de hidracina; eventualmente una sal de un hidróxido de la columna IVa de la tabla de clasificación periódica de elementos; ferrocianuro de níquel; sulfuro de amonio; nitrato o sulfato de cobalto; sosa; y nitrato de bario, llevándose a cabo esta adición, preferentemente, en las proporciones previamente aludidas.

10  
Se puede hacer notar que la reducción con hidracina del efluente, y la precipitación de sulfuro de cobalto en medio ácido, permiten obtener una descontaminación en antimonio; pudiendo completarse esta última, si se hace necesario, con la precipitación de un hidróxido de la columna IVa de la tabla de Mendeleiev.

15  
La elección de los parámetros de ejecución práctica del procedimiento de acuerdo con la invención - siguiendo una, al menos, de las disposiciones preferenciales previamente citadas - se deducirá más claramente de la lectura de la descripción expuesta a continuación, en relación con las figuras 1 a 6 anexas, en las que se ha representado.

20  
Para comprender mejor la naturaleza del invento, en el plano adjunto representamos (a título de ejemplo meramente ilustrativo y no limitativo) una forma preferente de realización industrial a la que nos remitimos en nuestra descripción; sobre dicho plano,

25  
30  
En cada una de las figuras 1 y 2, para un efluente del tipo anteriormente aludido, tratado por el procedimiento de la invención conforme a la primera disposición preferencial (reducción del efluente por la hidracina o una sal de hidracina), la curva E de variación del potencial de oxidación-reducción ECS del efluente (electrodo de calomelanos saturado) en

1  
función de la cantidad de hidrato de hidracina añadida al efluen-  
te - expresada en miligramos por litro de efluente -; y la curva  
F de variación del factor de descontaminación en rutenio,  $FDRu$ ,  
5 después del tratamiento del efluente de acuerdo con el modo de  
realización práctica, con pH básico, del procedimiento de la in-  
vención, en función de la cantidad de hidrato de hidracina (en  
miligramos por litro de efluente).

10  
En la figura 3, para un modo de realiza-  
ción práctica del procedimiento de la invención conforme a la se-  
gunda disposición (precipitación de un hidróxido de un elemento  
de la columna IVa de la clasificación periódica de elementos),  
las curvas que dan el factor de descontaminación en antimonio,  
en rutenio, en actividad total B y en actividad total  $\chi$ ; en fun-  
15 ción de la cantidad de iones de titanio en mg por litro de efluen-  
te tratado.

20  
En la figura 4, para un modo de realiza-  
ción práctica del procedimiento que sea idéntico al modo de rea-  
lización que conduce a la figura 3, las curvas que dan el factor  
de descontaminación en antimonio, en rutenio, actividad total B  
y en actividad total  $\chi$ ; en función del pH del efluente.

25  
En la figura 5, siempre para una realiza-  
ción práctica del procedimiento que se acomode a la segunda dis-  
posición anteriormente indicada, las curvas que dan el factor de  
descontaminación en antimonio, en rutenio y en actividad total  $\chi$ ;  
en función de la cantidad de iones zirconio, en mg por litro de  
30 efluente tratado.

En la figura 6, para una realización prác-  
tica del procedimiento que sea idéntica a la que corresponde a  
las curvas de la figura 5, las curvas que dan el factor de descon-  
taminación en antimonio, en rutenio, en actividad total  $\chi$ ; en

1 función del pH del efluente.

La elección de las cantidades de hidracina para la reducción del efluente, aparece en las figuras 1 y 2.

5 El efluente utilizado para el trazado de las curvas de estas figuras 1 y 2, presenta las siguientes características:

- Acidez (nítrico) : 0,4 N

- Concentración en Al <sup>+++</sup> : 30 mg/l

10 - Concentración en Fe <sup>+++</sup> : 11 mg/l

- Radiactividad total  $\gamma$  : 7,4 Ci/m<sup>3</sup>, de los que 2,5 Ci/m<sup>3</sup> proceden del rutenio 106.

15 Se precisa que las figuras 1 y 2 correspondan, respectivamente, a un efluente tal como el previamente citado, de débil concentración en nitritos (concentración inferior a 50 mg/l de nitritos), y a un efluente tal como el anteriormente aludido, pero de alta concentración en nitritos (un efluente de alta concentración en nitritos corresponde a un efluente recientemente obtenido).

20 Así, se observa, en la figura 1, que el potencial de oxidación-reducción desciende rápidamente de 670 mV ECS hasta 570 mV ECS, para estabilizarse posteriormente en 500 mV; y que el factor de descontaminación en rutenio es una función creciente de la cantidad de hidrato de hidracina añadida al efluente, aumentando rápidamente este factor de descontaminación, desde 25 hasta 150, para estabilizarse más tarde en un valor superior a 150.

25  
30 Añadiendo al efluente una cantidad de iones nitrito, del orden de 300 mg/l, para simular un efluente obtenido recientemente, se observa en la figura 2 que la curva E

1 de variación del potencial de oxidación-reducción del efluente,  
presenta una primera zona horizontal a 750 mV, que corresponde a  
la destrucción de los nitritos; y posteriormente, una segunda zo-  
5 na horizontal, a 570 mV. Paralelamente, la curva F de variación  
del factor de descontaminación en rutenio presenta una primera  
zona horizontal para un factor de descontaminación del orden de  
15; y una segunda zona horizontal para un factor de descontamina-  
ción del orden de 90.

10 Así, se puede observar que la adición de  
hidrato de hidracina entraña la destrucción de los nitritos y qui-  
zás la de ciertos complejos nitrato y/o nitroso nitrosil-rutenio,  
lo que aumenta el rendimiento del tratamiento químico.

15 La elección de los parámetros relativos  
al tratamiento de un efluente con formación de un precipitado de  
hidróxido de titanio y de un precipitado de sulfuro de cobalto,  
se deducirá claramente de la lectura de la siguiente descripción,  
hecha a la vista de las figuras 3 y 4. El estudio de estos pará-  
metros se ha hecho estudiando un efluente cuyas características  
son las siguientes:

20 - Acidez : pH= 1,3;  
- Potencial de oxidación-reducción ECS  
(electrodo de calomelanos saturado) = + 630 mV;  
- Consumo de Mn O<sub>4</sub> K 20 mg/l;  
- Residuo seco, tras neutralización con  
25 sosa : 34,70 g/l;

- Elementos analizados en mg/l

Al +++ 118

Fe +++ 33

Ni ++ 8

30 Cu ++ 3

1  
  
  
  
5  
  
  
  
10  
  
  
  
15  
  
  
  
20  
  
  
  
25  
  
  
  
30

U <sup>6+</sup>	100
- Radiactividad en Ci/m <sup>3</sup>	
α	0,55
B	7,0
γ	{ 60 Co      0,06
	{ 106 Ru     2,49
	{ 125 Sb     0,1
	{ 137 Cs     0,03

De igual manera general, el estudio de la influencia de los diferentes parámetros (dosis de iones de titanio, pH final, tiempo de contacto) sobre los resultados obtenidos al tratar el efluente definido más arriba, por el procedimiento de la invención, se reagrupe en la Tabla I anexa.

De acuerdo con la figura 3, se observa que la descontaminación en antimonio es una función creciente de las cantidades de titanio añadidas al efluente (curva 1: para una dosis de 460 mg de iones titanio por litro de efluente, se alcanza prácticamente una zona horizontal; el factor de descontaminación correspondiente es de alrededor de 50). La descontaminación en rutenio resulta, por su lado, mejorada en un factor comprendido entre 2 y 3 (curva 2). La descontaminación global en actividad B y en actividad γ se mejora según un factor 3 y 4 (curvas 3 y 4).

Por otra parte, se observa, según la figura 4, que la zona de pH óptimo se halla comprendida entre 3,5 y 5,5 para el antimonio (curva 5; FD ≈ 90), y que la zona de pH óptimo está comprendida entre 4,5 y 6,5 para el rutenio (curva 6; FD ≈ 200). Prácticamente, la eficacia global máxima del tratamiento (curvas 7 y 8) se sitúa en una zona de pH comprendido entre 6 y 8.

1 En lo que concierne al tiempo de contacto entre el efluente a tratar y la solución acuosa ácida de sulfato de titanio, se constata que el arrastre del antimonio por el precipitado de hidróxido de titanio es muy rápido, del orden  
5 de 15 minutos aproximadamente. Un tiempo de contacto excesivamente prolongado (por ejemplo, superior a 60 minutos) puede conducir incluso a una ligera neutralización.

10 La elección de los parámetros relativos al tratamiento con una sal de zirconio, se desprenderá con toda claridad de la lectura de la descripción expuesta a continuación, relativa a las figuras 5 y 6. El estudio de estos parámetros se ha llevado a cabo estudiando un efluente que presenta las características siguientes:

15 - Acidez: pH = 1,3;  
- Potencial de oxidación-reducción ECS = + 630 mV;

- Consumo de  $MnO_4K$  20 mg/l;  
- Residuo seco tras neutralización con  
20 sosa : 34,70 g/l;

- Radiactividad en Ci/m<sup>3</sup>.

α 0,55

B 7,0

25 γ { 60 Co 0,06  
106 Ru 1,60  
125 Sb 0,09  
137 Cs 0,03

30 El estudio de la influencia de los diferentes parámetros (dosis en iones zirconio, pH final) sobre los resultados obtenidos tratando el efluente ahora definido, según el procedimiento de la invención, aparece reagrupado en la Tabla

1 II anexa.

La influencia de las cantidades de Zirconio utilizadas aparece representada en la figura 5.

5 Según esta figura 5, se observa que la descontaminación en antimonio es una función creciente de las cantidades de zirconio añadidas al efluente (curva 9); por razones de costo de tratamiento y de volumen de lodos, se ha limitado voluntariamente la cantidad de zirconio añadida, hasta 400 mg por litro. El factor de descontaminación en antimonio es del orden de 80, lo que representa una mejora de la descontaminación en 50 veces, con respecto a un tratamiento sin zirconio. La descontaminación en rutenio se ve mejorada en un factor de 1,8 (curva 10).

10 De acuerdo con la figura 6, se observa que la zona de pH óptimo se halla comprendida entre 4 y 6,5 para el antimonio (curva 12;  $FD \approx 15$ ). Prácticamente, la eficacia global del tratamiento (curva 14) se obtiene a un pH de aproximadamente 6,5.

15 Si se compara los resultados obtenidos con una sal de titanio y los resultados obtenidos con una sal de zirconio, se puede hacer las observaciones siguientes:

20 - para la descontaminación en antimonio, el empleo de zirconio es, en pH alcalino, más eficaz que el de titanio : en efecto, se obtiene un factor de descontaminación en antimonio de entre 40, 30 y de 20 con el zirconio, mientras que se llega a un factor de descontaminación en antimonio de 17,8 y 7 con el titanio; obteniéndose estos resultados, respectivamente, con pH de 8,5, 9,5 y 10,5;

25 - para la descontaminación en rutenio, el ejemplo de zirconio aporta una mejora de un factor de 1 a 1,8, mientras que el empleo de titanio aporta una mejora de un factor

30

1 de 1 a 1'8, mientras que el empleo de titanio aporta una mejora de un factor entre 1 y 4.

5 Así, la precipitación de un hidróxido de zirconio o de un hidróxido de titanio mejora la descontaminación en antimonio del efluente tratado, con un factor igual, al menos, a 7. Con relación al titanio, el zirconio presenta la ventaja de ser eficaz hasta pH del orden de 10. Por el contrario, la utilización del titanio es más económica.

10

15

20

25

30

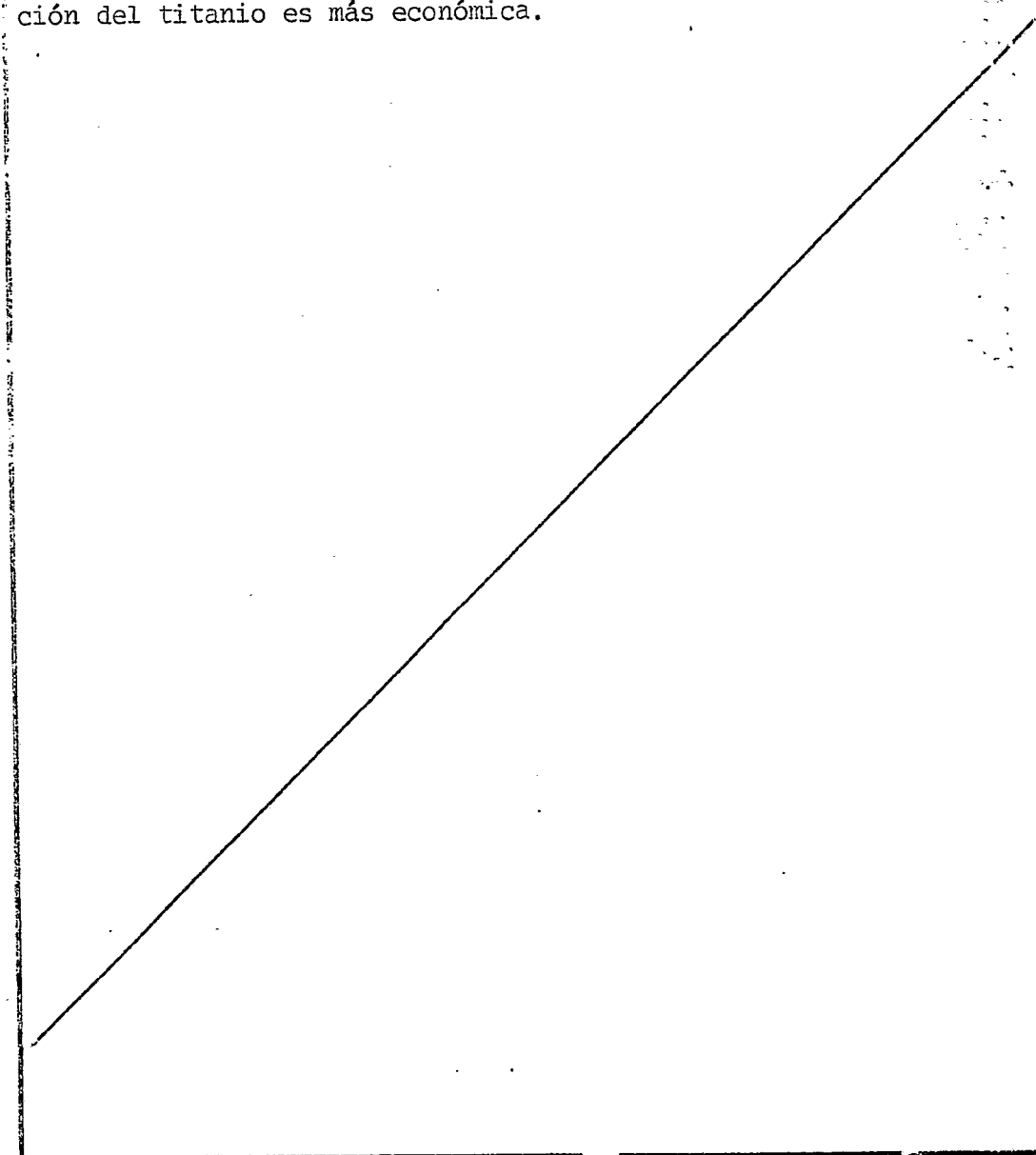


TABLA I

Parámetros estudiados.		106Ru		125Sb		
Ti	pH final	Tiempo de contacto(mn)	F.D.	R <sub>eff</sub>	F.D.	R <sub>eff</sub>
<u>Influencia de las dosis de titanio.</u>						
0	8'5	15	72	23	2'3	-
82	8'5	15	111	29	3'5	1'5
165	8'5	15	156	51	7	3
250	8'5	15	208	110	9'5	4'1
300	8'5	15	244	102	17	6'7
350	8'5	15	268	90	24	10'1
470	8'5	15	280	117	56	24'3
590	8'5	15	270	90	50	21'8
<u>Influencia del tiempo de contacto.</u>						
300	8'5	15	244	102	17	6'7
300	8'5	30	307	104	17	6'7
300	8'5	60	308	103	15	6'5
300	8'5	120	270	80	13	5'6
<u>Influencia del pH final.</u>						
300	3'5	15	13	117	95	41
300	4'5	15	70	211	99	43
300	5'5	15	173	275	74	32
300	6'5	15	330	187	39	16
300	7'5	15	244	93	29	12'6
300	8'5	15	244	102	17	6'7
300	9'5	15	82	31	8	3'5
300	10'5	15	59	24	7	3'0

F.D.: Factor de Descontaminación - R<sub>eff</sub>: Relación de eficacia debida a aportación Titanio.

TABLA II

Parámetros estudiados			F.D.			R <sub>eff</sub>		
Zr mg/l.	pH final	Tiempo de contacto (mn)	Y	<sup>106</sup> Ru	<sup>125</sup> Sb		Ru	Sb
<u>Influencia de las dosis Zr</u>								
0	8'5	15	11	10	1'6	1	1	1
100	8'5	15	13	11	4'5	1'2	1'1	3
200	8'5	15	17	13	20	1'5	1'3	12
300	8'5	15	23	16	39	2'1	1'6	24
400	8'5	15	28	18	82	2'5	1'8	51
<u>Influencia del pH final</u>								
300	3'5	15	20	15	41			
300	4'5	15	22	32	77			
300	5'5	15	22	30	69			
300	6'5	15	28	30	66			
300	7'5	15	28	24	41			
300	8'5	15	23	16	39			
300	9'5	15	16	10	29			
300	10'5	15	14	8	19			

F.D. : Factor de descontaminación.

R<sub>eff</sub> : Relación de eficacia debida a la aportación de Zirconio.

1 A continuación se exponen los ejemplos  
1 a 5 de realización práctica del procedimiento de la invención,  
destinado a la descontaminación de diferentes efluentes del tipo  
5 anteriormente aludido. Según cada uno de estos ejemplos, la des-  
contaminación del efluente se lleva a cabo según uno u otro de  
los modos de realización práctica descritos anteriormente (pH. á-  
cido básico).

10 Para los ejemplos 1 a 4, se han represen-  
tado en la figura 7 adjunta las curvas F. 1, F. 2, F.3, y F.4.  
de variación del factor de descontaminación en rutenio, en fun-  
ción de la cantidad de hidrato de hidracina añadida (mg/l).

Salvo especificaciones en sentido contra-  
rio, mencionadas en los ejemplos, se efectúa la adición de los  
reactivos enumerados a continuación, según las dosis siguientes:

- 15 - ácido sulfúrico : 1.200 mg/l en iones  
sulfato,  
- precipitado de ferrocianuro de níquel :  
300 mg/l en iones ferrocianuro y 100 mg/l en iones níquel,  
20 - sulfuro de amonio : 200 mg/l en iones  
sulfuro,  
- sulfato de cobalto : 250 mg/l en iones  
cobalto, y  
- nitrato de bario : 2.000 mg/l en iones  
bario.

25 Se precisa que para el tratamiento de un  
efluente en pH básico, se añadirá una cantidad de sosa tal, que  
el pH final sea del orden de 8'5.

EJEMPLO 1.

30 Tratamiento de un efluente de actividad  
media, que presenta las características siguientes:

- 20 -

- pH : 0'4

- Actividad  $\gamma$  : 6'9 Ci/m<sup>3</sup>, de los cuales 3 en rutenio 106.

Con este efluente, el pretratamiento con 250 mg/l de hidrato de hidracina, asociado a una adición de iones de sulfato y cobalto en pH básico, hace pasar el F.D<sub>Ru</sub> de 26 a 45 (ver curva F. 1), es decir, una mejora de la descontaminación en rutenio, con un factor 1'7.

Tras ocho días de envejecimiento, y de resultas de la evolución del efluente y de la descomposición de los nitritos, la cantidad de hidrato de hidracina necesaria alcanza únicamente 100 mg/l.

Con este efluente, el efecto combinado del pretratamiento y de la adición de iones sulfuro y cobalto en pH ácido permite obtener un F.D<sub>Ru</sub>  $\approx$  250, junto con un F.D<sub>Sb</sub>  $\approx$  13.

#### EJEMPLO 2.

Descontaminación de un efluente (denominado magnésico) resultante del desencamisado químico de los combustibles de la hilera grafito-gas.

Este efluente presenta las características:

- acidez libre : 0'75 N.

- contenido en magnesio : 16'5 g/l.

- actividad  $\gamma$  : 109 Ci/m<sup>3</sup>, de los cuales 34 en rutenio 106.

A este efluente se añaden los reactivos según las dosis indicadas previamente, salvo en lo que concierne al ácido sulfúrico, que se añade a razón de 18.000 mg/l en iones sulfato.

1 El pretratamiento con 120 mg/l de hidrato de hidracina (ver curva F.2) hace crecer el  $F.D_{Ru}$  desde 17 hasta 100, es decir, una mejora de un factor 5'8.

5 EJEMPLO 3.

Descontaminación de un efluente, que resulta de la descontaminación de las baterías de extracción. Este efluente presenta las características siguientes:

- 10 - acidez libre : 1'8 N.  
- actividad  $\gamma$  : 29 Ci/m<sup>3</sup>, de los que 22 son en rutenio 106.

15 Si bien el tratamiento habitual en pH básico da un  $F.D_{Ru}$  de 200, un pretratamiento con 150 mg/l de hidrato de hidracina (ver curva F. 3) lleva el  $F.D_{Ru}$  a 300. Sin embargo, la actividad residual es debida al rutenio. Un pretratamiento seguido de un tratamiento con adición de iones cobalto y sulfuro en pH ácido, permite obtener un  $F.D_{Ru} \approx 800$ .

20 EJEMPLO 4.

Descontaminación de un efluente de media actividad, que presenta las características siguientes:

- 20 - pH : 0'4  
- contenido en nitrito : 200 mg/l  
- actividad  $\gamma$  : 15 Ci/m<sup>3</sup>, de los que 5 son en rutenio 106.

25 El pretratamiento con 250 mg/l de hidrato de hidracina (ver curva 4) hace crecer el  $F.D_{Ru}$  de 30 a 50, es decir, una mejora de un factor 1'6, y conduce a un factor de descontaminación en antimonio igual a 1'5. La actividad residual es todavía debida al rutenio 106 y al antimonio 125.

30 El pretratamiento por el hidrato de hidracina, seguido de la precipitación del sulfuro de cobalto en

1 medio ácido (con pH inicial de 0'4) permite alcanzar un F.D<sub>Ra</sub>  
de 200, con un F.D<sub>Sb</sub> de 16. Si se lleva a cabo, además, por adi-  
5 ción de 300 mg/l de titanio, bajo la forma de sulfato de titanio,  
una precipitación de hidróxido de titanio en medio ácido (pH de  
0'4), el F.D<sub>Sb</sub> alcanza un valor igual a 300.

EJEMPLO 5.

10 Se ha llevado a la práctica el pro-  
cedimiento de la invención según, únicamente, la segunda dispo-  
sición preferencial; para lo que se han empleado diferentes mues-  
tras de efluentes-referenciados con nº 1, nº 2, nº 3, nº 4, nº  
15 5 -, utilizando una solución ácida de sulfato de titanio, en can-  
tidad tal que se disponga de 300 mg de iones titanio por litro  
de efluente. Los resultados se reagrupan en la Tabla III anexa.  
Según esta Tabla, se ve que el empleo de una solución de titanio  
mejora la descontaminación en antimonio según un factor que osci-  
la entre 10 y 60. Para la descontaminación en rutenio, el factor  
se ve mejorado en un valor de 1 a 4.

Referencia del efluente	Tratamiento	TABLA III Actividad en mCi/m <sup>3</sup>				106 Ru		125 Sb	
		106 Ru		125 Sb		F.D.	R <sub>eff</sub>	F.D.	R <sub>eff</sub>
		Bruto	Sin Ti	Bruto	Sin Ti				
Nº 1.	Bruto	27	-	-	-	-	-	-	-
	Sin Ti	0'81	1'43	17'9	91	2'6	-	-	-
	Con Ti	0'68	0'05	0'7	218	67	26	> 28	
Nº 2.	Bruto	677	47	47	-	-	-	-	-
	Sin Ti	7'4	17'9	17'9	91	2'6	-	-	-
	Con Ti	3'1	0'7	0'7	218	67	26		
Nº 3.	Bruto	15'3	2'7	2'7	-	-	-	-	-
	Sin Ti	0'18	1'2	1'2	85	2'3	-	-	-
	Con Ti	0'10	0'02	0'02	153	135	58		
Nº 4.	Bruto	455	68'6	68'6	-	-	-	-	-
	Sin Ti	6'6	36'0	36'0	69	1'9	-	-	-
	Con Ti	4'3	0'67	0'67	105	102	54		
Nº 5.	Bruto	771	57'3	57'3	-	-	-	-	-
	Sin Ti	83	41'2	41'2	9'3	1'4	-	-	-
	Con Ti	20	0'64	0'64	38	89	63		

F.D. : Factor de descontaminación.

R<sub>eff</sub> : Relación de eficacia debida a la aportación de titanio.

1                    Descrita suficientemente la naturaleza del  
presente invento, así como su realización industrial, sólo cabe  
añadir que en su conjunto y partes constitutivas es posible intro-  
ducir cambios de forma, materia y disposición, sin salirse del  
5                    cuadro del invento, en cuanto tales alteraciones no desvirtúen su  
fundamento.

                    El solicitante, al amparo de los Convenios  
Internacionales sobre Propiedad Industrial, se reserva el derecho  
de extender la presente demanda a los países extranjeros, si fue-  
10                    ra posible reivindicando la misma prioridad de la presente solici-  
tud.


                    Igualmente el solicitante se reserva el dere-  
cho de introducir en la presente invención cuantos perfeccionamien-  
tos se deriven del mismo, mediante la solicitud de los correspon-  
15                    dientes Certificados de Adición en la forma señalada por la Ley.

N O T A

                    La Patente de Invención que se solicita por  
veinte años como nueva en España, de acuerdo con la vigente Legis-  
lación sobre Propiedad Industrial, deberá recaer sobre "PROCEDI-  
20                    MIENTO DE DESCONTAMINACION DE UN EFLUENTE RADIATIVO QUE CONTIENE,  
AL MENOS, RUTENIO", en todo de acuerdo con las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento de descontaminación de un  
efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, del tipo se-  
25                    gún el cual, en el efluente que contiene elementos radiactivos se  
forma un cierto número de precipitados que presentan propiedades  
absorbentes y/o coprecipitantes frente a los elementos radiactivos  
contenidos en el efluente; formándose los citados precipitados sin  
separación intermedia de fases, caracterizado porque, en el efluen-  
30                    te a tratar, se forma un precipitado de sulfuro de cobalto.






1 níquel, de sulfuro de cobalto y de sulfato de bario; y porque se  
separan los lodos así formados.

5 8.- Procedimiento de descontaminación de  
un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque los ci-  
tados precipitados se forman adicionando sucesivamente, al efluen-  
te a tratar, ácido sulfúrico, ferrocianuro de níquel, sosa, sulfu-  
ro de amonio, una sal de cobalto elegida de entre el grupo que in-  
cluye un nitrato de cobalto y un sulfato de cobalto, y nitrato de  
10 bario.

15 9.- Procedimiento de descontaminación de  
un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque los cita-  
dos precipitados se forman adicionando sucesivamente, al efluen-  
te a tratar, ácido sulfúrico, ferrocianuro de níquel, sulfuro de  
amonio, una sal de cobalto elegida de entre el grupo que incluye  
un nitrato de cobalto y un sulfato de cobalto, sosa, y nitrato de  
bario.

20 10.- Procedimiento de descontaminación de  
un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3, carac-  
terizado porque se reduce el efluente a tratar; porque, en el -  
efluente reducido, se forma unos precipitados de ferrocianuro de  
níquel, de sulfuro de cobalto y de sulfato de bario; y porque, -  
25 posteriormente, se separan los lodos así obtenidos.

30 11.- Procedimiento de descontaminación de  
un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque se redu-  
ce el efluente; y porque se forman los citados precipitados, adi-  
cionando sucesivamente, al efluente a tratar, ácido sulfúrico, hi-



1 dracina o una sal de hidracina, ferrocianuro de níquel, sosa, sul-  
furo de amonio, nitrato o sulfato de cobalto, y nitrato de bario.

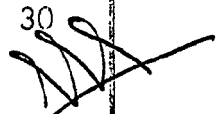
5 12.- Procedimiento de descontaminación de  
de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque se redu-  
ce el efluente; y porque, posteriormente, se procede a formar los  
citados precipitados, para lo que se adicionan sucesivamente, al  
efluente a tratar, ácido sulfúrico, hidracina o una sal de hidra-  
cina, ferrocianuro de níquel, sulfuro de amonio, nitrato o sulfato  
10 de cobalto, sosa, y nitrato de bario.

13.- Procedimiento de descontaminación de  
un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo -  
de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, ca-  
racterizado porque se añade al efluente una proporción de 50 a  
15 500 mg/l de hidrato de hidracina o de sal de hidracina.

14.- Procedimiento de descontaminación de  
un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque, en el  
efluente a tratar, que también contiene antimonio, se forma un -  
20 precipitado de un hidróxido de un elemento de la columna IVa de  
la tabla de clasificación periódica de los elementos; y porque,  
posteriormente, se procede a separar los lodos así obtenidos.

15.- Procedimiento de descontaminación de  
un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
25 de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado  
porque, en el efluente a tratar, que también contiene antimonio,  
se forma un precipitado de un hidróxido de un elemento de la co-  
lumna IVa de la tabla de clasificación periódica de los elemen-  
tos.

30 16.- Procedimiento de descontaminación de



1 un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque se for-  
ma, en el efluente a tratar, unos precipitados de un hidróxido de  
5 un elemento de la columna IVa de la tabla de clasificación periódica, de ferrocianuro de níquel, de sulfuro de cobalto y de sulfato de bario; y porque, posteriormente, se procede a separar los lodos así obtenidos.

10 17.- Procedimiento de descontaminación de un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque los citados precipitados se forman por adición, al efluente a tratar, sucesivamente, de ácido sulfúrico, de una sal de un elemento de la columna IVa de la tabla de clasificación periódica de los elementos, de ferrocianuro de níquel, de sosa, de sulfuro de amonio, de una sal de cobalto elegida de entre el grupo que incluye  
15 un nitrato de cobalto y un sulfato de cobalto, y de nitrato de bario.

20 18.- Procedimiento de descontaminación de un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque los aludidos precipitados se forman por adición sucesiva, al efluente a tratar, de ácido sulfúrico, de una sal de un elemento de la columna IVa de la tabla de Mendeleiev, de ferrocianuro de níquel, de sulfuro de amonio, de una sal de cobalto elegida de entre el grupo  
25 que incluye un nitrato de cobalto y un sulfato de cobalto, de sosa, y de nitrato de bario.

19.- Procedimiento de descontaminación de un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque se reduce el efluente a tratar; porque se forma, en el efluente reducido

30

1 unos precipitados de un hidróxido de un elemento de la columna  
IVa de la tabla de Mendeleiev, de ferrocianuro de níquel, de sul-  
furo de cobalto, y de sulfato de bario; y porque, finalmente, se  
procede a separar los lodos así obtenidos.

5 20.- Procedimiento de descontaminación de  
un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque  
se reduce el efluente; y porque se forma los citados precipitados  
adicionando sucesivamente al efluente a tratar: ácido sulfúrico,  
10 hidracina o una sal de hidracina, una sal de un elemento de la  
columna IVa de la tabla de clasificación periódica de los elemen-  
tos, ferrocianuro de níquel, sosa, sulfuro de amonio, nitrato o  
sulfato de cobalto, y nitrato de bario.

15 21.- Procedimiento de descontaminación de  
un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
de acuerdo con la reivindicación 19, caracterizado porque se re-  
duce el efluente; y porque se forma los aludidos precipitados,  
por adición sucesiva, al efluente a tratar, de ácido sulfúrico,  
de hidracina o una sal de hidracina, de una sal de un elemento de  
20 la columna IVa de la tabla de clasificación periódica de los ele-  
mentos, de ferrocianuro de níquel, de sulfuro de amonio, de nitra-  
to o sulfato de cobalto, de sosa, y de nitrato de bario.

25 22.- Procedimiento de descontaminación de  
un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21, -  
caracterizado porque la sal de un elemento de la columna IVa de  
la tabla de clasificación periódica de los elementos está consti-  
tuida por una sal de titanio, bajo la forma de una solución acuo-  
sa ácida de sulfato de titanio.

30  23.- Procedimiento de descontaminación de

1 un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque  
la solución acuosa ácida de sulfato de titanio se adiciona en can-  
5 tidad tal, que se disponga de 300 mg de iones titanio por litro  
de efluente a tratar.

24.- Procedimiento de descontaminación de  
un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 a 21, caracterizado  
porque la sal de un elemento de la columna IVa de la tabla de cla-  
10 sificación periódica de los elementos está constituida por una sal  
de zirconio, bajo la forma de una solución de nitrato de zirconi-  
lo.

25.- Procedimiento de descontaminación de  
un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
15 de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque  
la solución de nitrato de zirconilo se adiciona en cantidad tal,  
que se disponga de 400 mg de iones zirconio por litro de efluente  
a tratar.

26.- Procedimiento de descontaminación de  
20 un efluente radiactivo que contiene, al menos, rutenio, en todo  
de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 25, ca-  
racterizado porque se añade al efluente una proporción de 50 a 500  
mg/l de hidrato de hidracina o de sal de hidracina.

27.- "PROCEDIMIENTO DE DESCONTAMINACION  
25 DE UN EFLUENTE RADIATIVO QUE CONTIENE, AL MENOS, RUTENIO".

Según queda sustancialmente descrito en  
la presente memoria descriptiva que consta de treinta y una hojas,  
mecnografiadas por una sólo cara, acompañadas de sus correspon-  
dientes dibujos.



6249  
6

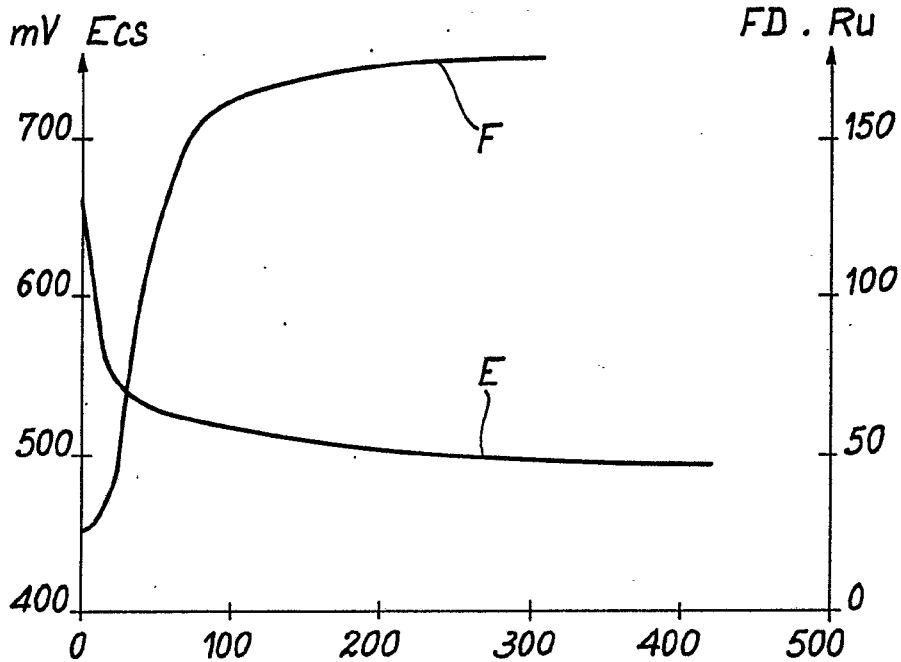


FIG. 1

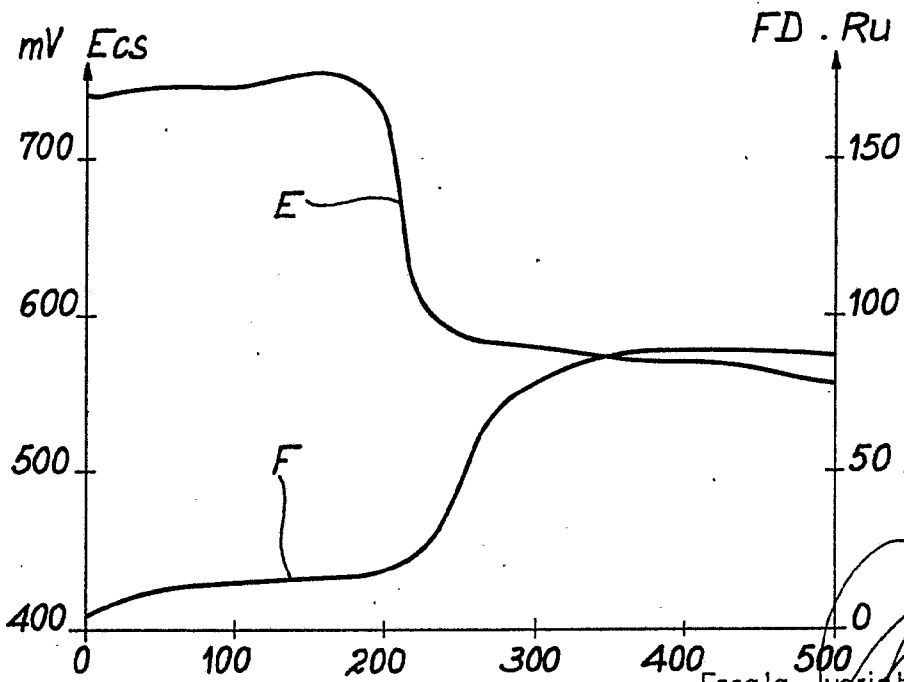
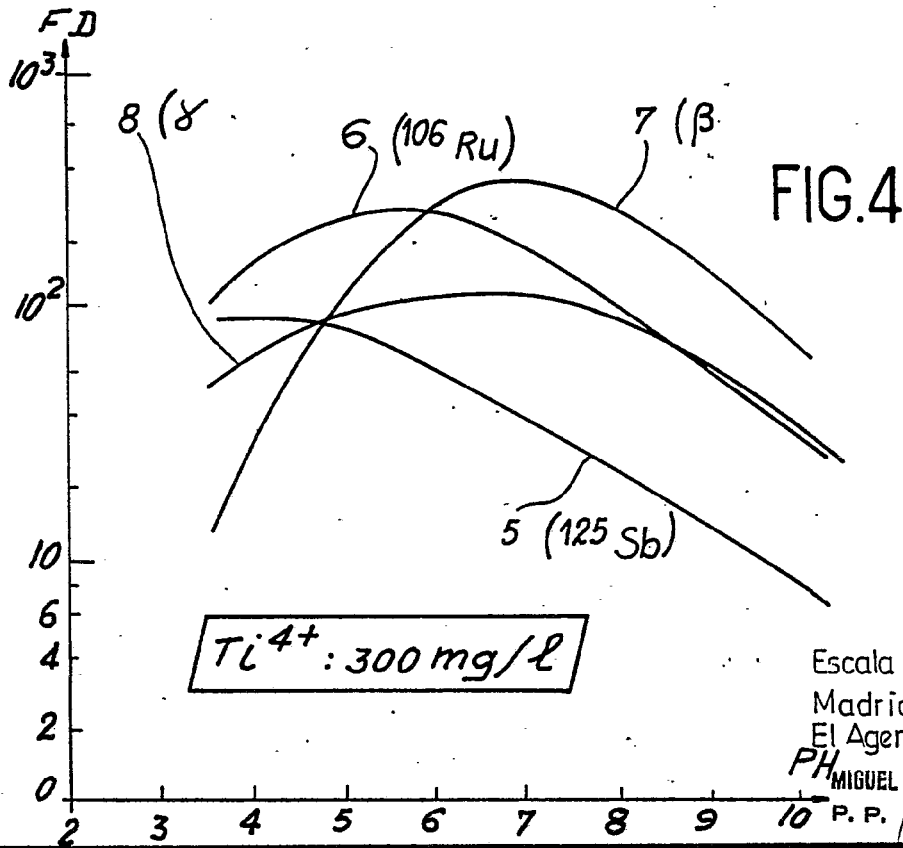
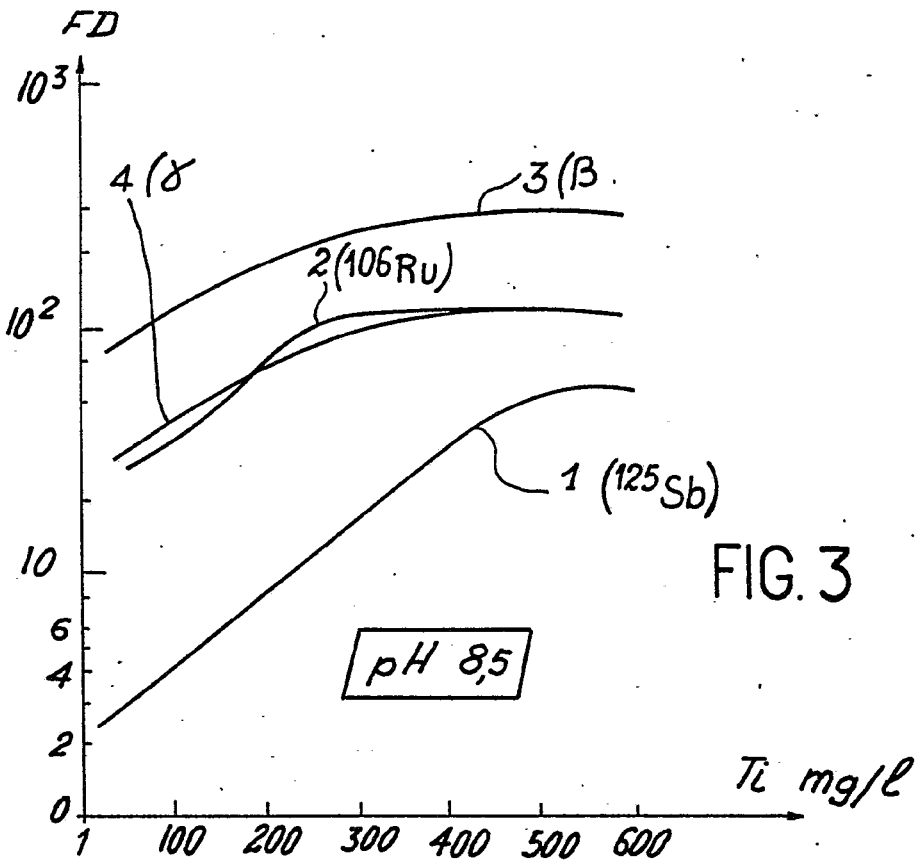


FIG. 2

Escala variable  
Madrid 31 MAR. 1977  
El Agente Oficial

MIGUEL FERNANDEZ-MAYSA PINZON  
P. P.  
JOSE VILCHES BARRIENTOS

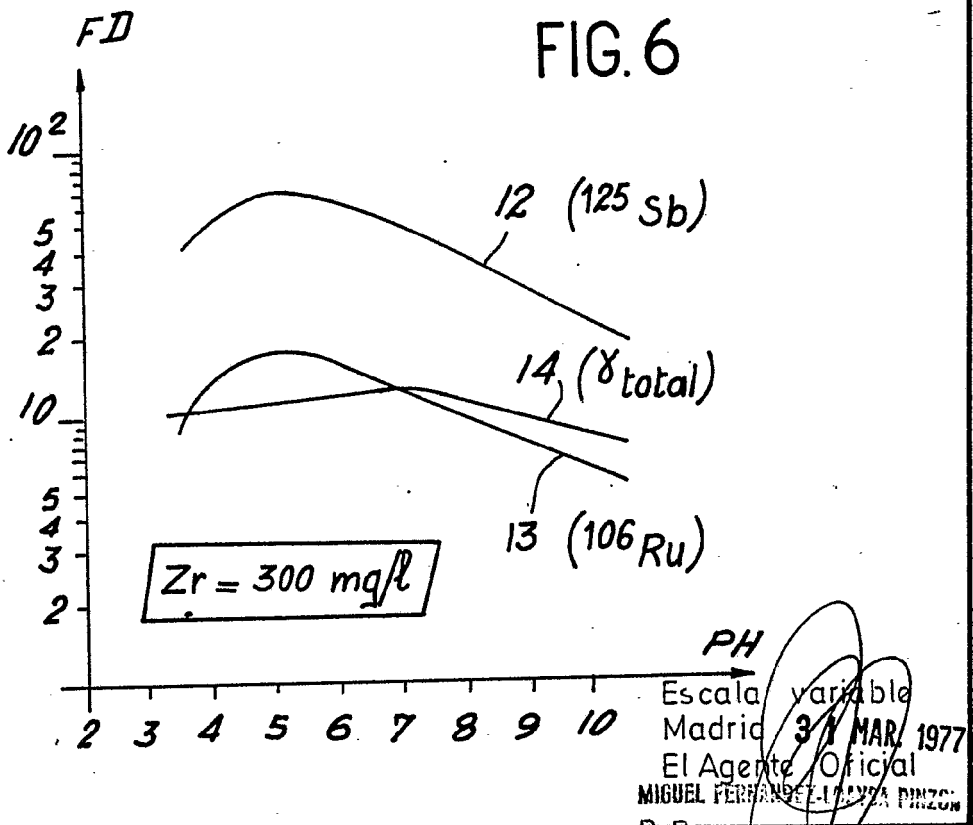
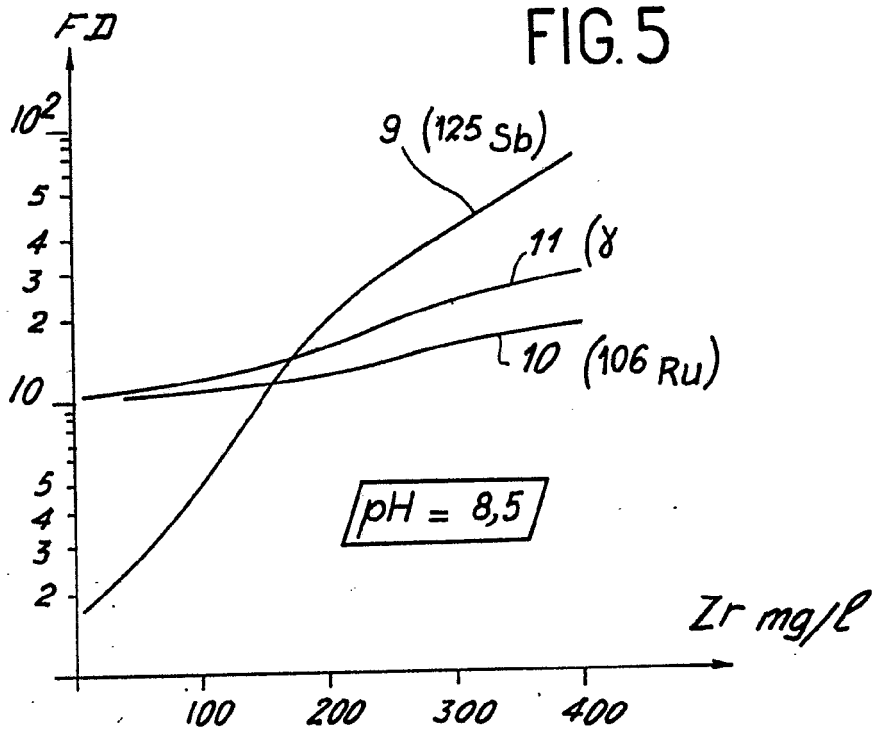
6340  
6



Escala variable  
Madrid 31 MAR 1977  
El Agente Oficial  
PH MIGUEL FERNANDEZ-LOAIZA PINZON  
P. P.

JOSE VILCHES BARRIENTOS

COPIE



Escala variable  
Madrid 31 MAR 1977  
El Agente Oficial  
MIGUEL FERNANDEZ-LINZA PINZON

JOSE VILCHES BARRIENTOS

6340  
6

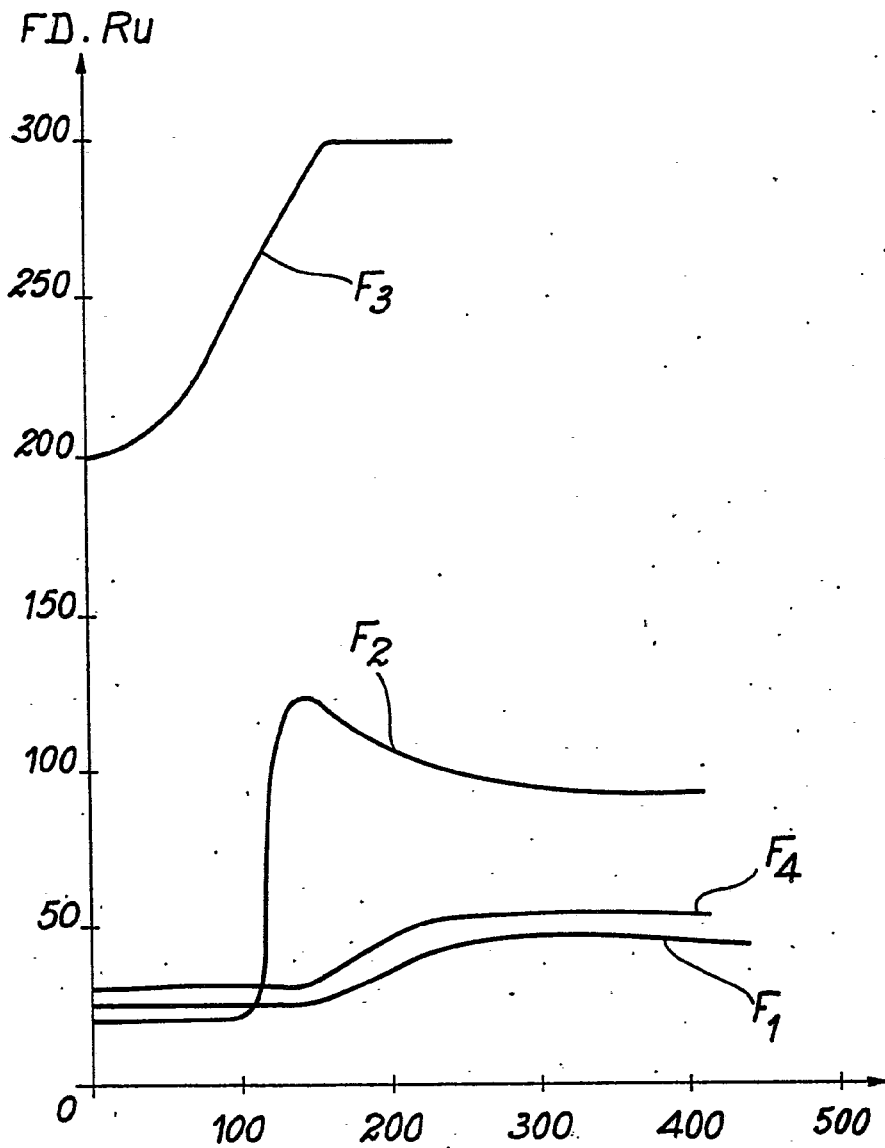


FIG. 7

Escala variable  
Madrid 31 MAR. 1977  
El Agente Oficial  
MIGUEL FERRER HERRERA SA PIZON  
P. P. JOSÉ VILCHES BARRIENTOS