



19	E3	1	NUMERO	10	A1
		21	463.745		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			31-10-1977		

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

A1 463.745 791016 G 21 F 9/74

60	PRIORIDADES:	62	FECHA	63	PAIS
61	NUMERO				
	740.541		10-11-1976		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	61	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			G21F; C03C		

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA VITRIFICACION DE RESIDUOS QUE CONTIENEN MATERIALES RADIOACTIVOS"	

71	SOLICITANTE (ES)
EXXON NUCLEAR COMPANY, INC. (U.S. 740.541)	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
777 106th Avenue, N.E., C-00777, Bellevue, Washington, EE.UU.

72	INVENTOR (ES)
William J. Bjorklund, Jack L. McElroy y John E. Mendel	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.068)	

1 FUNDAMENTO DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a la solidificación de residuos líquidos radiactivos en una forma de baja posibilidad de lixiviación.

10 Se obtienen disoluciones residuales radiactivas en la mayoría de los procedimientos de separación convencionales en los que se recupera uranio, plutonio u otros radio-núclidos a partir de combustibles nucleares irradiados. Los métodos de recuperación se basan usualmente en la extrac-  
15 ción con disolventes, la precipitación, o en técnicas de cambio de iones. Las disoluciones residuales acuosas que quedan tras los procesos de separación contienen la masa de los productos radiactivos de fisión en una forma altamente diluída, sales que se han añadido, y posiblemente agentes reductores u oxidantes que se añadieron para la conversión de actínidos de una valencia en otra.

20 La eliminación de los residuos radiactivos líquidos al medio ambiente es indeseable, ya que los residuos siguen emitiendo radiación peligrosa durante miles de años. Los residuos radiactivos líquidos son a veces altamente ácidos y corroen o destruyen los recipientes, incluso los fabricados con acero inoxidable u otros materiales resistentes, al cabo de un período de tiempo muy largo. Por esta razón, es indeseable enterrar residuos líquidos en el suelo,  
25 por la posible contaminación de aguas freáticas, o eliminar tales residuos en el mar.

30 Es necesario reducir la masa de las disoluciones residuales y convertir los productos radiactivos de fisión en una forma insoluble en el agua. En la técnica anterior

1 se ha intentado ésto de varias maneras, por ejemplo por des-  
hidratación y calcinación, solidificación del residuo radiac-  
tivo, y uso de un lecho fluidizado para calcinar el material  
radiactivo, como se describe en el artículo "Comparación  
5 técnica y económica de los métodos para solidificar y alma-  
cenar residuos líquidos de alta actividad procedentes del  
reprocesado de elementos combustibles irradiados de reacto-  
res refrigerados por agua y moderados por agua", del Sympo-  
sio sobre Management of Radioactive Wastes from Fuel Repro-  
10 cessing, de la Organización de Cooperación y desarrollo eco-  
nómico, en París, marzo de 1973. Los procedimientos de la  
técnica anterior, aun siendo eficaces para reducir el volu-  
men de material residual y el problema de la naturaleza co-  
rrosiva del residuo, tienen aún ciertos inconvenientes inhe-  
rentes, particularmente con respecto al uso del lecho flui-  
15 dizado para calcinar el material residual. El lecho fluidi-  
zado daba como resultado un producto que estaba finamente  
dividido y era susceptible de ser lixiviado al exponerse a  
la acción del agua. La obtención de un producto granular  
20 sin finos excesivos requiere controlar estrechamente la in-  
troducción de material de alimentación, para producir partí-  
culas con un intervalo estrecho de tamaños, y para que la  
decantación (elutriación) de finos se mantenga baja.

Se ha propuesto el calcinar el residuo radiacti-  
25 vo, mezclarlo con frita de vidrio, por ejemplo un vidrio de  
borosilicato, y después fundir la mezcla para formar una  
masa de vidrio en la que está dispersado el material radiac-  
tivo. Esto da un producto que es muy resistente a la lixi-  
viación. Tal procedimiento se describe en el informe BNWL  
30 1667 de la U.S. Atomic Energy Commission (o Energy Research

1 and Development Administration). Sin embargo, para asegurar  
un producto uniforme, es necesario mezclar el material cal-  
cinado y la frita. El carácter altamente radiactivo del ma-  
terial calcinado hace necesario tener un equipo de mezclado  
5 especializado, que aumenta el coste y la complejidad de la  
instalación.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

10 Las anteriores dificultades y otras se resuelven  
por el método de la presente invención, que emplea un cal-  
cinador de lecho fluidizado para simplificar la conversión  
del residuo radiactivo líquido en una forma vítrea solidi-  
ficada. La invención comprende, en breves palabras, la adi-  
15 ción proporcional de una frita de vidrio o un material simi-  
lar, directamente a un lecho fluidizado, en el que se recu-  
bre, o se mezcla íntimamente, con material radiactivo cal-  
cinado. Los materiales recubiertos son de tal naturaleza  
que permiten ser drenados y decantados desde el lecho direc-  
20 tamente a un horno de fusión, para su conversión en vidrio  
que fija el residuo calcinado radiactivo.

#### DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

25 El dibujo es una representación esquemática de  
la realización del lecho fluidizado, juntamente con el equi-  
po asociado adaptado para la calcinación de residuos líqui-  
dos, y la posterior conversión del material calcinado en  
forma de vidrio, que fija el residuo radiactivo.

1 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

5 En el procedimiento de esta invención, se inyectan continuamente residuos concentrados de alta actividad en un lecho fluidizado de frita de vidrio o material similar, que sirve como lugar de reacción para la descomposición, deshidratación y calcinación de los residuos en óxidos sólidos, vapor de agua, y gases de descomposición. Los óxidos sólidos se calcinan sobre la frita de vidrio, que está presente en el lecho fluidizado, y el material recubierto se separa continuamente por decantación y/o rebose del lecho. El material de frita de vidrio del lecho actúa como diluyente del material calcinado que se está formando en el reactor, y de este modo, reduce el problema del calor de la descomposición radiactiva, que de otro modo surgiría por las altas existencias de productos de fisión en el lecho. El uso de un material no radiactivo en el lecho permite una amplia variedad de composiciones de los residuos, incluyendo las de concentraciones de socio relativamente altas, a calentar sin apelmazamiento.

20 La invención comprende crear un lecho fluidizado de partículas de vidrio fluidizadas por un medio gaseoso tal como aire, nitrógeno o vapor de agua. Se usa aire calentado para precalentar el sistema hasta que el lecho alcanza la temperatura de autoignición del queroseno, momento en el que se introduce queroseno a través de un sistema de pulverizadores. También serán suficientes otros medios para calentar el lecho, tales como calentadores eléctricos o flúidos en circulación. El material residual se atomiza con un gas y se pulveriza en el lecho fluidizado, que se hace tra-

1 bajar a temperaturas lo bastante altas para descomponer cual  
quier sal inestable en el material radiactivo, formando  
principalmente óxidos, pero inferior a la temperatura de fu-  
sión del material del lecho. La temperatura puede variar en  
5 tre alrededor de 300°C y 1200°C, pero generalmente estará  
entre alrededor de 350°C y 700°C. La disolución residual  
atomizada, que es principalmente nitratos metálicos y ácido  
nitríco, se deshidrata y se descompone en óxidos metálicos  
y de productos de fisión, que recubren las partículas del  
10 lecho o se mezclan íntimamente con ellas, y en productos ga-  
seosos. Los productos gaseosos y las partículas arrastradas  
se barren de la zona de reacción con el gas fluidizante.  
Como en los procedimientos en lecho fluidizado conocidos,  
el material de frita de vidrio del lecho se añade continua-  
15 mente al lecho para sustituir al material del lecho que se  
separa constantemente por decantación y/o rebose del lecho.  
Se añade material del lecho para ajustar el diámetro medio  
del material del lecho a un valor entre alrededor de 100 y  
400 micras. El uso de material de frita de vidrio no radia-  
20 tivo como material del lecho asegura una baja existencia de  
productos de fisión, productores de calor, en el lecho. El  
material calcinado que se arrastra con los gases que salen  
del reactor se filtra de los gases, y, juntamente con el ma-  
terial calcinado, que rebosa del reactor, se introduce en  
25 un horno de fusión, en el que se funde al conjunto de mate-  
rial calcinado- frita de vidrio. La masa fundida se vierte  
después en un receptáculo, se desgasifica, y se deja soli-  
dificar o se trata después, por ejemplo, transformándola en  
perlas de vidrio.

30

Alternativamente, la mezcla puede fundirse direc-

07117

1 tamente en el receptáculo, que más adelante se deja enfriar.

La práctica del proceso se describe con detalle con referencia a la figura, en la que el número 10 representa de modo general el recipiente para efectuar un procedimiento en lecho fluidizado. El diámetro menor, o porción estrechada 11, contiene el medio 32 en partículas que forma el lecho fluidizado, y el diámetro mayor, en la porción 12 de desprendimiento, está sustancialmente exento del lecho fluidizado. La parte 11 se calienta por combustión de combustibles tales como hidrógeno, queroseno, butano, gas natural u otros combustibles de hidrocarburo, o, alternativamente, por calentamiento exterior, que no se muestra, tal como resistencias eléctricas enrolladas situadas junto a la parte 11. Ya en funcionamiento, se introduce gas fluidizante, tal como aire, en la parte 11 a través de la conducción 13, que está conectada con la fuente 22 de gas fluidizante. Se introduce combustible, tal como queroseno, en forma atomizada, en la parte 11, a través de la conducción 14 que está conectada con la fuente 23 de combustible. Se introduce un oxidante, tal como oxígeno, en la parte 11, bien a través de la conducción 14, la conducción 15 o por cualquier otra conducción alternativa que no se muestra. El residuo líquido se introduce en forma atomizada en la parte 11 del reactor 10, a través de la conducción 15, que está conectada con la fuente 24 de la alimentación de residuo radiactivo. La alimentación de residuo radiactivo se atomiza introduciendo un gas atomizador desde la fuente 33, a través de la conducción 34, que está conectada con la conducción 15. Alternativamente, la alimentación de residuo puede inyectarse a presión a través de una boquilla de pulverización. A través

1 de la conducción 19 se realiza una retirada intermitente o  
continua de las partículas mayores que sedimentan en el fon-  
do de la parte 11. La conducción 18 de rebose proporciona  
un medio de retirar una parte del material calcinado del le-  
5 cho fluidizado. La parte ensanchada 12 del reactor 10 es  
una parte de desprendimiento que es de mayor diámetro que  
las áreas del corte transversal de la parte inferior 11, pa-  
ra permitir el desprendimiento de las partículas de los ga-  
ses. Los gases y las partículas arrastradas salen del reac-  
10 tor 10 por medio de la conducción 17, y van al separador de  
gas-sólido 35. El separador 35 está preparado para la sepa-  
ración de gases, sirviendo los filtros 20 para retener cual-  
quier sólido fino transportado con el medio gaseoso que sa-  
le del reactor 10 por la conducción 17. Los filtros del gas  
15 pueden ser cualquier filtro conveniente, tal como elementos  
filtrantes de metal sinterizado, con una capacidad de reten-  
ción de 3 micras, u otros separadores de gas-sólido. Las  
partículas sólidas separadas del medio gaseoso que sale del  
reactor 10 se retiran del separador 35 a través de la con-  
20 ducción 26. La conducción 18 y la conducción 19 del reactor  
10 están interconectadas con la conducción 26, de modo que  
las partículas sólidas que rebosan de la parte 11 por la  
conducción 19 se entremezclan en la conducción 26 con las  
partículas sólidas del separador 35, y la mezcla se intro-  
duce después en el horno de fusión 27. El material de vidrio  
25 del lecho recubierto de material calcinado se funde en el  
horno de fusión 27. La masa fundida se separa después del  
horno 27 por la conducción 36, y se lleva a un receptáculo  
28, donde la masa fundida se deja solidificar. En caso de  
30 pérdida de fluidización, la válvula 29 permitiría el paso

1 de material del lecho por la conducción 30 al receptáculo  
31. En caso alternativo, la conducción 30 podría conectarse  
con el horno de fusión 27.

5 En lugar de usar un horno de fusión por separado,  
el receptáculo 28 puede calentarse a una temperatura sufi-  
ciente para fundir la frita de vidrio.

10 En la práctica de esta invención, los gases flui-  
dizantes entran en la parte 11 a una velocidad suficiente  
para fluidizar eficazmente el material hasta el nivel desea-  
do por medios conocidos en la técnica. En general, el gas  
fluidizante se introduce a una velocidad de paso controlada  
de alrededor de 0,27 a alrededor de 0,33 metros por segundo.  
Una carga inicial de partículas que tienen un intervalo de  
15 tamaños de alrededor de 100 a 600 micras forman el lecho  
que se fluidiza fácilmente por un medio fluidizante. El ma-  
terial del lecho, en la puesta en marcha, puede ser distin-  
to de la frita de vidrio, tal como alúmina o sílice, si se  
produjeran temperaturas superiores al punto de fusión de la  
frita de vidrio por inflamación del combustible. Una vez al-  
20 canzada la temperatura de trabajo del lecho fluido, se aña-  
diría frita de vidrio para sustituir el material original  
del lecho. La disolución de alimentación que contiene el re-  
siduo radiactivo se introducen en forma atomizada en el le-  
cho fluidizado a una velocidad apropiada para la capacidad  
25 de calcinación del calcinador. Cuando el material radiacti-  
vo residual se calcina sobre las partículas del lecho flui-  
dizado, las partículas se descargan del lecho fluidizado a  
una velocidad controlada por el operario del proceso.

30 Las partículas de frita de vidrio que forman el  
lecho fluidizado pueden ser de diversas composiciones de vi-  
drio. El vidrio ha de seleccionarse para que dé las caracte-  
07117

1 rísticas del producto final deseado. En general, la frita  
de vidrio de borosilicato es el material preferido para for-  
mar el lecho fluidizado.

5 Como la invención se refiere a la calcinación de  
residuos líquidos que contienen materiales radiactivos, el  
reactor de lecho fluidizado para tal proceso ha de montarse  
en un espacio protegido con una atmósfera controlada, y es-  
tar equipado con controles remotos para manejar los materia-  
les. Pueden usarse diversos materiales conocidos para cons-  
10 truir reactores de lecho fluidizado para la construcción  
del reactor 10. No se requiere un nuevo diseño de equipo pa-  
ra efectuar el proceso de esta invención.

15 Las ventajas del empleo de material de vidrio co-  
mo material del lecho en un lecho fluidizado para la calci-  
nación de residuos radiactivos incluyen la reducción de los  
problemas de eliminación de calor de descomposición radia-  
tiva, gracias a las reducidas existencias de productos de  
fisión, la simplificación del control del tamaño de partí-  
cula y del control del nivel del lecho, la supresión de  
20 equipo mecánico para mezclar residuo calcinado y frita de  
vidrio, y el permitir manejar una gama más amplia de mate-  
riales residuales radiactivos.

25 En este procedimiento, la proporción de vidrio  
a material radiactivo puede variarse según se desee para  
cumplir con la especificación de la operación y la forma  
del producto. Preferiblemente, la proporción de material  
del lecho a material residual a calcinar ha de ser de alre-  
dedor de 1,5 a 1 a alrededor de 5 a 1.

30 En una realización de la invención, el recipien-  
te de calcinación es de una sección de lecho fluidizado cua-

1 drada de 17,1 cm de lado, y una sección de desprendimiento  
de 23 cm de lado. Se usa una cámara de filtración de un diá-  
metro de 30,5 cm, que contiene siete filtros de metal sinte-  
rizado de 91,5 cm. de largo por 5,8 cm de diámetro, para se-  
5 parar los finos arrastrados del gas de escape del proceso.  
Los filtros se someten periódicamente a un soplado en direc-  
ción contraria al flujo, por medio de impulsos de aire a al-  
ta presión, para desprender el material en partículas. El  
gas de escape filtrado se hace pasar después a través de un  
10 condensador y un sistema depurador para su limpieza. Duran-  
te el funcionamiento de esta invención, se fluidiza el le-  
cho de frita de vidrio de borosilicato de alrededor de 300  
micras, mientras se suministra calor de proceso por medio  
de la combustión de aire y queroseno directamente en el le-  
15 cho. Se introduce la alimentación de material residual a  
través de una boquilla de atomización por aire, y tiene lu-  
gar la reacción de calcinación. Se añade continuamente mate-  
rial del lecho. Se mantiene en el lecho una temperatura de  
500°C. Las partículas recubiertas de material calcinado se  
20 dejan rebosar y/o decantar del lecho para mantener el grado  
adecuado de llenado del lecho. La velocidad de adición de  
sólidos al lecho depende de la operación de formación de vi-  
drio, y tiene que ser de un exceso de alrededor de 1,5 par-  
tes de material del lecho por 1 parte de material calcinado.

25 El producto calcinado tiene un diámetro medio  
comprendido entre 100 y 400 micras aproximadamente. El ta-  
maño del producto calcinado se controla por la velocidad de  
adición del material del lecho, variando las velocidades de  
alimentación, ajustando las velocidades de gas atomizador,  
y variando la velocidad de retirada de material del lecho

1 del reactor.

5 Una vez descrita anteriormente una realización preferida según la presente invención, los expertos en la técnica admitirán que pueden usarse modificaciones y alternativas de la estructura descrita, así como del proceso, comprendidas en el espíritu de la invención. Por consiguiente, sólo se considera limitado el objeto de la invención por lo indicado en las reivindicaciones que siguen.

10

15

20

25

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para la vitrificación de residuos que contienen materiales radiactivos, que comprende establecer un lecho de partículas formadoras de vidrio en un reactor, fluidizar el lecho por un medio gaseoso, pulverizar los residuos que contienen material radiactivo en el lecho fluidizado, con lo que los metales y los productos de fisión que hay en dicho material residual se calcinan sobre las partículas del material del lecho y la parte restante del residuo se vaporiza, separar las partículas formadoras de vidrio y el residuo calcinado del reactor.

15

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que las partículas formadoras de vidrio son frita de vidrio.

20

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que las partículas formadoras de vidrio son vidrio de borosilicato.

25

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el tamaño de las partículas formadoras de vidrio es de un diámetro medio de entre 200 y 400 micras.

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el lecho fluidizado se mantiene a una temperatura de alrededor de 300°C a 700°C.

30

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el lecho se calienta por combustión de combusti-

07117

ble en el lecho.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que las partículas que forman el vidrio y el residuo calcinado procedente del reactor se retiran a un horno de fusión y se funden en él, y el material fundido se enfría a continuación.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, en el que el material fundido se seca del horno de fusión antes de enfriarlo.

9ª.- Un procedimiento para la vitrificación de residuos que contienen materiales radioactivos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 07.MAY.1979

P.A.

Alberto de Elizaburo  
Por Poder,



