



(10) ES

(11)

NUMERO

47108

(10) A1

(21)

FECHA DE PRESENTACION

23 JUN. 1978

(22)

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

PATENTE DE INVENCION

20 FEB. 1979

<b>(30) PRIORIDADES:</b>		
<b>(31) NUMERO</b>	<b>(32) FECHA</b>	<b>(33) PAIS</b>
PV 77 20228	24 de junio de 1977	FRANCIA
<b>(47) FECHA DE PUBLICIDAD</b>	<b>(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL</b>	<b>(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</b>
	G 21 F	
<b>(64) TITULO DE LA INVENCION</b>		
PROCEDIMIENTO PARA EL ACONDICIONAMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE FISION PROCEDENTES DE UN REPROCESAMIENTO DE COMBUSTIBLES IRRADIADOS POR VIA SECA.		
<b>(71) SOLICITANTE (S)</b>		
URANIUM PECHINEY UGINE KUHLMANN.		
<b>DOMICILIO DEL SOLICITANTE</b>		
23 bis rue Balzac, 75008 Paris, Francia.		
<b>(72) INVENTOR (ES)</b>		
Jacques BLUM, Ing. Jean-Louis VEROT, Ing.		
<b>(73) TITULAR (ES)</b>		
<b>(74) REPRESENTANTE</b>		
GOMEZ-ACEBO		

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de acondicionamiento de productos de fisión procedentes del reprocesamiento de combustibles irradiados por vía seca, que permite obtener un producto resultante que ofrece una gran estabilidad con relación al entorno.

Es bien conocido por el técnico en la materia que el reprocesamiento de combustibles irradiados se efectúa principalmente por el procedimiento de vía acuosa dando productos de fisión en solución de alta actividad.

La literatura especializada ha propuesto también procedimientos de concentración y de acondicionamiento de los efluentes radioactivos procedentes de las instalaciones de reprocesamiento de los combustibles irradiados y transformarles en una masa sólida, prácticamente insoluble y de pequeño volumen, destinada al almacenaje a largo plazo.

Por este motivo se ha preconizado en el caso de los efluentes líquidos que contienen productos de fisión, separar los radio-elementos de la fase acuosa de tal forma que tras haber sido purificada, esta fase pueda ser reintroducida sin peligro en las vías naturales tales como ríos, arroyos... En cuanto a la fase sólida así extraída, sea introducida en un recipiente estanco y almacenada en esta forma hasta la extinción de la emisión radioactiva en un local que asegura la completa protección radiológica.

Ahora bien, todos los procedimientos conocidos, por muy interesantes que sean, no aportaban soluciones plenamente satisfactorias al gran problema del acondicionamiento de los efluentes radioactivos sólidos procedentes de la recuperación de los productos de fisión por vía seca.

Hasta entonces, el acondicionamiento de los polvos

de elementos radioactivos recuperados por una u otra de las vías húmeda o seca, consistía, como ya se ha indicado, en introducir estos polvos en receptáculos estancos, después colocar estos receptáculos en un recinto hecho de cemento de gran espesor, estanco a las radiaciones, hasta su extinción natural.

Tal procedimiento de acondicionamiento exigía la utilización de medios de seguridad draconianos tanto en el momento del rellenado de los receptáculos como durante las manteniones hacia el almacenaje, para evitar cualquier fuga de producto cuya inhalación o ingestión provocaría daños para el hombre.

Debido a esto, ante tales riesgos, la solicitante, prosiguiendo sus investigaciones, ha encontrado y puesto a punto un nuevo procedimiento de acondicionamiento de los productos de fisión que aporta una verdadera solución a los inconvenientes mayores anteriormente citados.

El procedimiento según la invención se caracteriza porque se forma una mezcla que comprende una proporción mayor de una zeolita y una proporción menor de un producto de fisión, bruto de tratamiento, porque esta mezcla se lleva a su temperatura de fusión y a continuación se mantiene a esta temperatura hasta la obtención de una fase homogénea que se deja refrigerar.

El procedimiento según la invención es tal que permite obtener la formación de un producto mineral de estructura definida.

En su acepción más general, el procedimiento consiste en mezclar íntimamente una proporción mayor de una zeolita que responde a la fórmula general



con una proporción menor de productos de fisión en estado de polvo, en tratarla térmicamente a una temperatura de al menos 1200°C.

5 En esta fórmula representativa de zeolitas, M puede ser sodio, potasio, rubidio, cesio, calcio, estroncio o bario, mientras que n y m están relacionados entre sí por la relación  $n/m$  que puede variar entre 2 y 16.

10 En cuanto a los productos de fisión, estos están constituidos por la mezcla de los fluoruros de los cationes procedentes del conjunto de los productos de fisión de entre los cuales los principales son: el estroncio, el cesio, el rutenio y el conjunto de las tierras raras que contengan aun trazas de transuránidos.

15 De una manera preferente, esta mezcla íntima de zeolita y de productos de fisión en estado de polvo está constituida por al menos 75 % en peso de zeolita y como máximo 25 % en peso de productos de fisión.

20 El tratamiento térmico de la mezcla precitada comprende en primer lugar una elevación de la temperatura hasta 1200°C al menos, según una velocidad del orden de 4°C/mn al menos, seguido de una residencia a esta temperatura hasta la obtención de la fase homogénea, terminándose el citado tratamiento por la refrigeración lenta del material obtenido.

25 Merced a la conjunción particularmente favorable de la composición de la mezcla y de la velocidad de elevación de la temperatura, los elementos tales como el cesio y el rutenio forman compuestos estables con la zeolita antes de alcanzar su temperatura de sublimación.

30 Así, el producto mineral de estructura definida, que resulta del procedimiento según la invención, presenta la inmen

sa ventaja de ser particularmente estable con relación al entorno, de una estabilidad del mismo orden de magnitud que la de la vitrificación pero limitando la volatilización del fluoruro de cesio en el transcurso de su elaboración.

5 Finalmente, el producto mineral de estructura definida obtenido según el procedimiento de la invención, se coloca en contenedores, ulteriormente almacenados por ejemplo en silos cementados, estancos a las radiaciones.

10 Tal como se presenta, el procedimiento permite obtener un producto, fuente de una emisión radioactiva pero que ofrece durante su manipulación riesgos muy reducidos para el hombre y para la naturaleza, puesto que está en forma no dispersable e insoluble en agua y los diversos disolventes, que no puede participar por tanto en los procesos de metabolización.

15 En ciertos casos, puede ser interesante introducir en el seno de la mezcla precitada al menos un adyuvante que tenga la propiedad de disminuir la temperatura de fusión. Este adyuvante se elige de una manera tal que el producto mineral obtenido tras la fusión presente las mismas inocuidades con relación al entorno que el obtenido sin introducción de adyuvante.

#### EJEMPLO 1

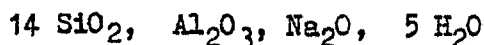
25 Se ha acondicionado un residuo de fluoruros radioactivos procedentes de la fluoración de un óxido de uranio con una mezcla de óxidos metálicos.

El fluoruro de fisión tenía la composición siguiente antes del acondicionamiento:

30	$\text{LaF}_3$	51 %
	$\text{ZrF}_4$	21 %

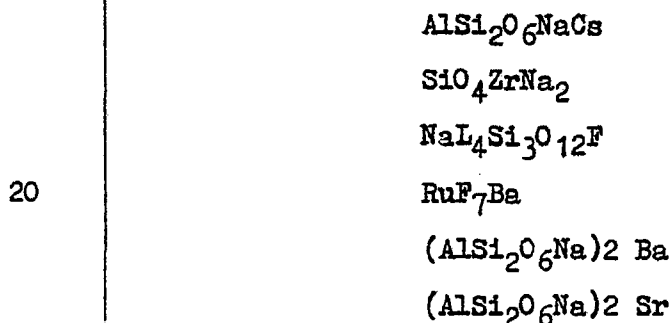
BaF <sub>2</sub> + SrF <sub>2</sub>	7 %
CsF	8 %
$xRu_yF$	4 %
otros fluoruros	9 %

5 25 partes en peso de esta fisión se han mezclado con 75 partes en peso de una zeolita que tiene la composición siguiente:

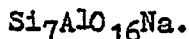


10 Esta mezcla íntima se ha llevado a 1200°C según un programa de elevación de temperatura de 450°C por hora, a continuación se ha mantenido a esta temperatura una hora, y finalmente se le deja refrigerarse naturalmente.

15 Se ha obtenido entonces un "culote" de aspecto vítreo, troceado y molido se ha sometido a la acción de una fuente de rayos X. La difracción de estos rayos ha permitido poner en evidencia los compuestos siguientes:



asi como de la zeolita de partida totalmente deshidratada:



25 EJEMPLO 2

Se ha verificado que el producto mineral de estructura definida, obtenido según el procedimiento de la invención, presentaba una excelente inocuidad con relación al agua.

30 Para hacer esto, se han preparado, según el procedimiento, 5 "culotes" constituidos por 22 % en peso de CsF y 78%

en peso de zeolita.

El CsF, antes de fusión, tenía una radioactividad de  $5.10^{-2}$   $\mu$ Ci por centímetro cúbico, y la fusión con la zeolita le hace perder menos del 1 % de esta radioactividad.

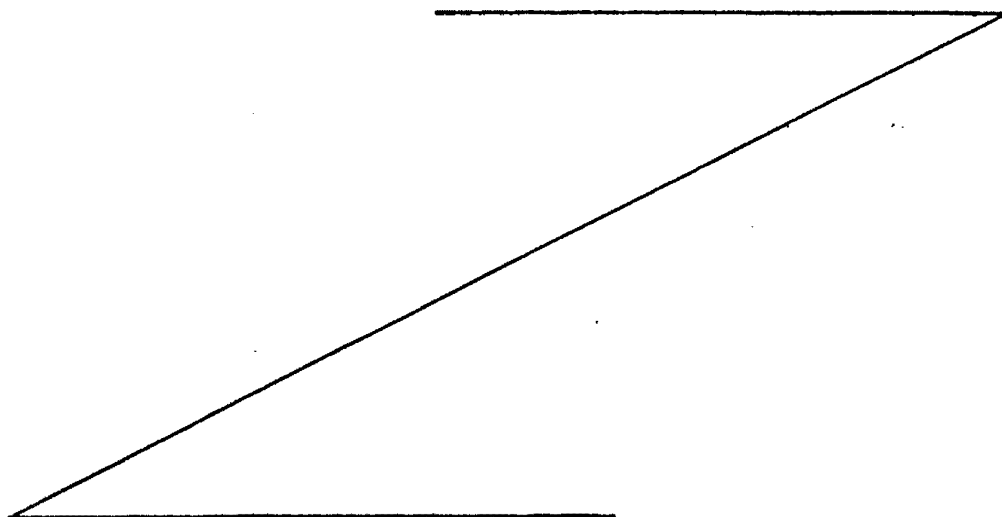
5 Los "culotes" se han sumergido, algunos de ellos, en agua destilada, otros en agua de lluvia durante varias semanas.

Cada semana, 20 ml de agua se han tomado de cada recipiente, y se han reemplazado por agua fresca.

10 Se ha medido entonces la radioactividad del agua tomada que se ha mostrado siempre inferior a  $10^{-6}$   $\mu$ Ci por mililitro, inferior a la CMA del cesio 137, que es de  $2.10^{-5}$  Ci/m<sup>3</sup>.

15 Así pues, el producto resultante de la fusión de fisión y de zeolita se revela muy perfectamente insoluble en agua.

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.



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para el acondicionamiento de los  
productos de fisión procedentes de un reprocesamiento de com-  
bustibles irradiados por vía seca, con vistas a realizar un  
producto resultante, que ofrezca una gran inocuidad con rela-  
ción al ambiente, caracterizado porque se constituye una mez-  
cla que comprende una proporción mayor de una zeolita de fór-  
mula  $n\text{SiO}_2$ ,  $m\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MO}$ ,  $z\text{H}_2\text{O}$  y una proporción menor de  
10 productos de fisión brutos de tratamiento, llevándose la mez-  
cla a su temperatura de fusión según una velocidad apropiada  
de elevación de temperatura, y porque se mantiene esta tempe-  
ratura hasta la obtención de una fase homogénea y se deja re-  
frigerar.

15 2ª.- Procedimiento de acondicionamiento según la  
reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla está consti-  
tuida por al menos 75 % de zeolita y como máximo 25 % de pro-  
ductos de fisión.

20 3ª.- Procedimiento de acondicionamiento según la  
reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de fu-  
sión de la mezcla constituida por la zeolita y los productos  
de fisión es al menos de  $1200^\circ\text{C}$ .

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque la velocidad de elevación de temperatura hasta  
la temperatura de fusión es de  $4^\circ\text{C}$  por minuto al menos.

25 5ª.- Procedimiento de acondicionamiento según las  
reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la zeolita perte-  
nece al grupo que responde a la fórmula general  $n\text{SiO}_2$ ,  $m\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
 $\text{MO}$ ,  $z\text{H}_2\text{O}$ , en la que M puede ser sodio, potasio, rubidio, ce-  
sio, calcio, estroncio o bario y en la que la relación  $n/m$  pue-  
30 de variar de 2 a 16.

5 6ª.- Procedimiento de acondicionamiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se introduce al menos un adyuvante en la mezcla constituida por la zeolita y los productos de fisión con objeto de rebajar el punto de fusión de la citada mezcla.

7ª.- Procedimiento para el acondicionamiento de los productos de fisión procedentes de un reprocesamiento de combustibles irradiados por vía seca, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 9 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 3 JUN. 1978

URANIUM PECHINEY UGINE KUHLMANN

ASEBO Y POMFO  
Ingeniero Titular de Minas

