

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 274**

51 Int. Cl.:

G21F 9/06 (2006.01)

G21F 9/28 (2006.01)

G21F 9/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09784222 .3**

96 Fecha de presentación: **24.06.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2311044**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.04.2011**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de una estructura que contiene sodio y un material radioactivo**

30 Prioridad:
25.06.2008 FR 0803541

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.06.2012

73 Titular/es:
**Commissariat à l'Énergie Atomique et aux
Énergies Alternatives
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:
**SELLIER, Serge;
VERDELLI, Janick;
GODLEWSKI, Joël;
SOUCILLE, Michel y
POULAIN, Sandrine**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 383 274 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de una estructura que contiene sodio y un material radiactivo.

Campo técnico

La presente invención se encuentra en el campo del tratamiento de desechos nucleares.

- 5 Se refiere en particular al tratamiento de desechos que contienen sodio y un material radiactivo, pudiendo estar generados estos desechos, por ejemplo, en el proceso de depuración del circuito primario de un reactor de neutrones rápidos enfriado con sodio ("RNR-Na").

Estado de la técnica

- 10 El cesio es uno de los principales contaminantes del sodio que constituye el termoportador de un reactor nuclear de tipo "RNR-Na". Por razones de protección, es necesario extraer los isótopos radiactivos del cesio con el fin de reducir la actividad radiológica del sodio durante o después de la explotación del reactor. Para ello, se licua el sodio contaminado con cesio y después se filtra a través de una trampa de cesio.

Esta trampa comprende generalmente una estructura porosa protegida por una vaina. Se trata, por ejemplo, de un cartucho basado en carbono vítreo reticulado denominado "cartucho RVC", descrito a continuación.

- 15 Aunque en el transcurso de la filtración la trampa de cesio retiene principalmente el cesio por adsorción, tiene como inconveniente retener igualmente una parte del sodio en sus poros.

La trampa constituye entonces un desecho nuclear que presenta un doble riesgo en términos de protección y seguridad:

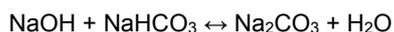
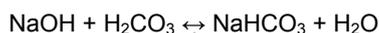
- 20 - un riesgo químico debido al sodio residual que debe mantenerse bajo un gas inerte (tal como argón o nitrógeno) con el fin de no presentar riesgo de reacción química como, por ejemplo, de explosión con agua o de inflamación con aire;

- un riesgo radiológico debido a la contaminación por los isótopos radiactivos del cesio (en particular el cesio 137) que introduce a esta trampa en la clasificación de desechos radiactivos, lo que impone drásticos niveles de protección y seguridad.

- 25 Con el fin de poder tratar dicho desecho nuclear con los trámites clásicos de evacuación de desechos contaminados, conviene en primer lugar suprimir el riesgo químico, es decir, eliminar el sodio residual de la trampa que contiene cesio.

- 30 Ahora bien, en el campo nuclear, el sodio se trata clásicamente con la ayuda de una reacción de hidrólisis (véase, por ejemplo, la solicitud de patente FR 2.598.248). Esta reacción se realiza lo más frecuentemente en una celda de tratamiento o en un autoclave y consiste esencialmente en hacer reaccionar el sodio en estado líquido o sólido con agua con el fin de producir sosa. Sin embargo, tiene el inconveniente de que es difícil controlar y generar los efluentes líquidos, que hace falta tratar a su vez.

- 35 Con el fin de intentar resolver estos problemas, el sodio sólido puede tratarse con una reacción de carbonatación en la que la sosa obtenida mediante la reacción de hidrólisis se transforma a continuación en carbonato mediante la adición de dióxido de carbono en forma gaseosa según las reacciones siguientes:



- 40
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow 2 \text{NaHCO}_3$$

El tratamiento por carbonatación presenta la ventaja de generar como desecho final carbonato en forma sólida.

- 45 Se describe una instalación destinada al tratamiento por carbonatación, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 2.888.231. En esta, se introduce sodio fluido en estado líquido en un recipiente que comprende una pluralidad de placas en las que se solidifica el sodio en forma de capas finas antes de la ejecución de la reacción de carbonatación.

La limitación ligada a la formación de capas finas hace que esta instalación no pueda utilizarse para tratar sodio que sea difícilmente accesible, tal como el sodio contenido en la estructura porosa de una trampa de cesio.

No puede considerarse en particular proceder al despiece de esta trampa para acceder al sodio, pues se intenta por el contrario limitar las operaciones de manipulación en presencia de un material radiactivo.

5 Efectivamente, dicho material requiere lo más frecuentemente trabajar en un recipiente de confinamiento bajo gas inerte tal como una caja de guantes. Ahora bien, las operaciones de despiece son delicadas a causa de las dificultades de manipulación inherentes a este tipo de recipiente. Se intenta por tanto en general limitarlas.

Por otra parte, dichos despieces pueden provocar la contaminación de las herramientas de despiece por el material radiactivo tal como cesio 137.

Divulgación de la invención

10 Uno de los objetivos de la invención es por tanto realizar un procedimiento que permita tratar una estructura que comprende un material radiactivo y sodio difícilmente accesible, teniendo especialmente este procedimiento las ventajas de ser fácilmente controlable, de producir desechos sólidos que no requieran un tratamiento posterior y de minimizar las operaciones que deben ejecutarse en presencia de material radiactivo.

El objeto de la invención se refiere así a un procedimiento de tratamiento del sodio contenido en los poros abiertos interconectados de una estructura situada en una vaina, conteniendo los poros además un material radiactivo.

15 El procedimiento comprende las etapas sucesivas siguientes:

a) se realizan al menos dos hendiduras a todo lo largo de la vaina;

20 b) se transforma por una reacción de carbonatación el sodio en carbonato de sodio poniendo en contacto la estructura, a través de las hendiduras, con una mezcla gaseosa de reacción que comprende vapor de agua, dióxido de carbono y un gas inerte frente al sodio, de tal modo que la expansión del carbonato provoque la apertura de la vaina y de la estructura a partir de las hendiduras, así como la propagación de la reacción de carbonatación en el interior de la estructura.

Uno de los puntos esenciales en el origen del procedimiento de tratamiento de la invención es el aprovechamiento del hecho de que el carbonato formado en la reacción de carbonatación presenta un volumen mayor que el volumen ocupado inicialmente por el sodio en el interior de los poros.

25 La reacción de carbonatación se realiza por lo tanto de tal forma que la expansión volumétrica del carbonato permita ventajosamente provocar la apertura de la vaina a partir de las hendiduras que se habían realizado entonces en la estructura.

Resulta un aumento de la superficie de contacto entre el sodio y la mezcla gaseosa de reacción, lo que permite acelerar la reacción de carbonatación.

30 Gracias a la sucesión de etapas de apertura de la estructura y de aceleración de la reacción de carbonatación, esta última puede propagarse en el interior del conjunto de la estructura.

35 Así, a pesar de la baja accesibilidad inicial del sodio contenido en los poros de la estructura, su carácter "abierto" (a saber, que una parte de estos poros comunica con la superficie de la estructura y por tanto con el medio exterior) y su carácter "interconectado" permiten a la mezcla gaseosa de reacción penetrar en profundidad y en la totalidad de la estructura. Esta última puede tratarse por lo tanto con la ayuda del procedimiento de la invención sin que esta requiera una operación de despiece suplementaria.

40 Esto es particularmente ventajoso pues, por la presencia de un material radiactivo, la etapa (a) y/o (b) del procedimiento de la invención se realiza lo más frecuentemente en un recipiente de confinamiento tal como una caja de guantes o una celda blindada en la que, como se indica anteriormente, se intentan limitar las operaciones de despiece.

Por otro lado, a causa de la ejecución de la reacción de carbonatación, el procedimiento de tratamiento según la invención tiene como ventaja producir solo desechos sólidos (carbonato y material radiactivo) y gaseosos (hidrógeno) que no requieren tratamiento posterior.

45 Además, al contrario que el sodio o la sosa, el carbonato es un producto estable e inerte, particularmente frente al aire.

Finalmente, el procedimiento de tratamiento de la invención es controlable sencillamente, ya que la reacción de carbonatación puede ralentizarse reduciendo la proporción de vapor de agua en la mezcla gaseosa de reacción, hasta detenerse reemplazando esta mezcla por un gas inerte. El desprendimiento de calor o de hidrógeno o incluso la difusión del material radiactivo que resultan de la reacción de carbonatación pueden limitarse así fácilmente.

50 Esto confiere una gran seguridad al procedimiento de la invención y abre la vía al tratamiento de grandes cantidades de sodio.

Asociado a su relativa simplicidad de ejecución, el procedimiento de la invención tiene igualmente como ventaja que permite tratar en una sola operación un número muy alto de estructuras tales como trampas de cesio, lo que constituye una ventaja económica importante.

5 Así, en un modo de realización particular, la estructura tratada mediante el procedimiento de la invención (que es generalmente un elemento filtrante) está compuesta por carbono vítreo reticulado y/o el material radiactivo que contiene comprende al menos uno de los isótopos radiactivos del cesio tal como cesio 137. El procedimiento de la invención está entonces más particularmente destinado al tratamiento de una trampa de cesio tal como un "cartucho RVC". Cuando la vaina de la estructura a tratar es de forma esencialmente tubular, como es el caso más frecuente para un "cartucho RVC", se realizan preferiblemente en el transcurso de la etapa (a) al menos dos hendiduras
10 diametralmente opuestas que permiten favorecer la apertura de la vaina y de la estructura.

La mezcla gaseosa de reacción que penetra a través de las hendiduras y eventualmente los extremos de la estructura está constituida preferiblemente por una fracción molar de 0,5 a 5,5% de vapor de agua y de 5 a 25% de dióxido de carbono, siendo el resto gas inerte (a saber, un gas químicamente inerte, tal como por ejemplo un gas noble o nitrógeno).

15 Esta mezcla provoca una reacción con el sodio, lo que tiene particularmente como resultado producir un carbonato compuesto esencialmente por carbonato de sodio Na_2CO_3 y/o hidrogenocarbonato de sodio NaHCO_3 .

Aún más preferiblemente, con el objetivo de optimizar la duración del tratamiento de carbonatación, la mezcla gaseosa de reacción está constituida por una fracción molar de 3,5 a 4% de vapor de agua y de 10 a 20% de dióxido de carbono, siendo el resto gas inerte, eventualmente llevado a una temperatura comprendida entre 35 y 45°C.

20 Resultarán evidentes otros objetos, características y ventajas de la invención con la lectura de la descripción siguiente, dada a título ilustrativo y no limitante, con referencia a las Figuras 1 a 5 adjuntas.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una gráfica que representa la evolución de la producción de hidrógeno o del consumo de sodio en el transcurso de la etapa (b) del procedimiento de tratamiento de la invención.

25 Las Figuras 2 a 5 reproducen fotografías tomadas en diferentes momentos del tratamiento tales como se señalan en la Figura 1.

Descripción detallada de modos de realización particulares

1 – Dispositivo conveniente para la ejecución del procedimiento de la invención

30 El procedimiento de tratamiento de la invención se realiza generalmente en un recipiente que permita confinar la reacción de carbonatación. Por la presencia de material radiactivo en el interior de la estructura a tratar, este recipiente es generalmente una caja de guantes.

Este recipiente está asociado a varios módulos que cumplen las funciones siguientes:

- mezclado de los gases de tratamiento con el fin de obtener una mezcla gaseosa de reacción,
- análisis del gas antes y después del recipiente,
- 35 - evacuación de los efluentes gaseosos.

El recipiente y sus módulos asociados se describen a continuación.

1.1 – Recipiente de tratamiento

Este recipiente permite confinar la reacción de carbonatación y en particular el material radiactivo que está contenido en la estructura antes y después del tratamiento.

40 Constituye así una primera barrera que permite evitar la contaminación de la instalación en la que se ejecuta el procedimiento de la invención.

Comprende generalmente los orificios y conexiones necesarios para el empalme con un sistema de preparación de mezcla gaseosa de reacción y la derivación de los efluentes gaseosos. Estos orificios estarán preferiblemente dotados de filtros metálicos de acero inoxidable fritado (por ejemplo, los comercializados por la compañía SYNTERTEC) para evitar cualquier extracción de polvos de carbonato de sodio eventualmente contaminado.
45

La estructura a tratar puede disponerse en el recipiente sobre un soporte con el fin de optimizar el contacto con la mezcla gaseosa de reacción y favorecer la expansión debida al carbonato.

1.2 – Módulo de mezclado del gas de tratamiento

La reacción de carbonatación se ejecuta con la ayuda de una mezcla gaseosa de reacción que comprende vapor de agua, dióxido de carbono y un gas inerte frente al sodio (preferiblemente nitrógeno).

5 El módulo de mezclado de gas permite controlar la composición, temperatura (y por tanto higrometría) así como el caudal de la mezcla gaseosa de reacción

La humedad del gas es inferior al límite de saturación determinado con los márgenes de seguridad para evitar cualquier condensación de agua sobre las paredes del recipiente de tratamiento, las tuberías de entrada y salida y las utilizadas para el módulo de análisis de gas. Esto puede requerir el calentamiento de los elementos afectados.

10 Estas precauciones permiten al sodio reaccionar lentamente al contacto con humedad para transformarse en sosa (NaOH) y producir volúmenes limitados de hidrógeno (H₂) que se evacúan por el gas inerte que barre el recipiente de tratamiento. La sosa reacciona con el gas carbónico (CO₂) formando bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y carbonato de sodio (Na₂CO₃) sólidos.

1.3 – Módulo de análisis de gas

15 Este módulo permite determinar la composición e higrometría i) de la mezcla gaseosa de reacción antes del recipiente de tratamiento y ii) de los efluentes gaseosos después del recipiente con el fin particular de asegurarse del avance de la reacción de carbonatación.

Comprende generalmente un cromatograma que permite medir los contenidos de gas inerte (tal como nitrógeno), hidrógeno, dióxido de carbono u oxígeno. El contenido de hidrógeno antes del recipiente de tratamiento constituye un buen indicador de la terminación de la reacción de carbonatación.

20 Otro parámetro que permite seguir la progresión de la reacción de carbonatación es la evolución de la masa de la estructura a tratar.

1.4 – Módulo de evacuación de efluentes gaseosos

Para tener una buena progresión de la reacción de carbonatación, hace falta asegurar la renovación continua de la mezcla gaseosa de reacción en el interior del recipiente de tratamiento.

25 Para ello, un dispositivo permite evacuar continuamente del recipiente los gases, manteniendo una ligera sobrepresión.

El conducto de evacuación asociado está dotado clásicamente de un dispositivo antirretorno de gas y de un dispositivo de filtración para evitar la difusión del material radiactivo en la atmósfera exterior.

2 – Tratamiento de un “cartucho RVC”

30 2.1 – Características de un “cartucho RVC”

La industria nuclear emplea habitualmente un “cartucho RVC” para extraer los diversos isótopos radiactivos del cesio (como el cesio 137) del sodio que constituye el termoportador de un reactor nuclear de tipo “RNR-Na”.

35 Dicho cartucho está generalmente constituido por una estructura de carbono vítreo reticulado (RVC) dispuesta en una vaina tubular de acero cerrada en sus dos extremos por un filtro, que puede retirarse total o parcialmente con el fin de que la mezcla gaseosa de reacción penetre igualmente a través de estos extremos.

El carbono vítreo reticulado es un material de porosidad abierta que presenta una densidad aparente de aproximadamente 0,06 g/cm³. Comprende poros abiertos interconectados que tienen para un 60% de ellos un diámetro comprendido entre 10 y 300 µm.

2.2 - Tratamiento

40 Una parte del circuito primario de un reactor “RNR-Na” se filtra con la ayuda de un “cartucho RVC”.

Al término de esta etapa de filtración, el cartucho contiene en sus poros cesio radiactivo y sodio residual.

Este cartucho se dispone a continuación en una caja de guantes llevada a una temperatura que es función de la tasa de humedad utilizada, con el fin de tratarlo con la ayuda del procedimiento de la invención. La temperatura de tratamiento está generalmente comprendida entre 15 y 45°C.

45 Con la ayuda de una herramienta de mecanizado, tal como una sierra fresadora, que se emplea sin lubricante, se realizan a todo lo largo del cartucho dos hendiduras diametralmente opuestas. Estas hendiduras se practican sobre todo el grosor de la vaina tubular y por tanto la atraviesan, con el fin de que la mezcla gaseosa de reacción se ponga

en contacto con la estructura de RVC. Se vigila sin embargo que no alcancen esta estructura, con el fin de limitar la contaminación de la herramienta de despiece y de su entorno por el cesio radiactivo.

5 Llegado el caso, se eliminan los puntos de soldadura presentes en la vaina mediante amolado o con la ayuda de la herramienta de despiece con el fin de suprimir cualquier punto de resistencia a la apertura posterior del cartucho bajo la acción de la expansión del carbonato (Na_2CO_3 y NaHCO_3 en el presente caso).

Al término de esta etapa de despiece, se presenta la vaina metálica en forma de dos cubiertas semitubulares que conservan una cierta cohesión a causa del efecto adhesivo del sodio contenido en la estructura de RVC.

10 Con el fin de iniciar la reacción de carbonatación, se introduce en la caja de guantes con caudal continuo una mezcla gaseosa de reacción que comprende una fracción molar de entre 3,5 y 4% de vapor de agua, entre 10 y 20% de dióxido de carbono y el resto nitrógeno.

El valor del caudal es tal que permita mantener en el interior del recipiente de tratamiento una composición atmosférica que favorezca la progresión continua de la reacción de carbonatación. Este valor depende generalmente del volumen del recipiente de tratamiento. En el presente caso, siendo el volumen igual a 550 l, el caudal se fija en 8,7 l/min.

15 La progresión de la reacción de carbonatación se sigue con la ayuda de un sistema de análisis de gas de tipo cromatógrafo que mide después de la caja de guantes el contenido de hidrógeno (expresado en porcentaje molar de hidrógeno desprendido) con la ayuda de los coeficientes estequiométricos de la reacción de formación de sosa:



20 La evolución en función del tiempo (expresado en días) de estos parámetros se reproduce en la Figura 1. Puede variar en función de la composición de la mezcla gaseosa, de la estructura a tratar y del caudal de introducción de la mezcla gaseosa en el recipiente de tratamiento.

Las Figuras 2, 3, 4 y 5 reproducen fotografías tomadas en diferentes etapas de la reacción de carbonatación (tales como se señalan en la Figura 1).

25 Después de poner en contacto la mezcla gaseosa de reacción con la estructura de RVC a través de las hendiduras y los extremos de la estructura (Figura 2), la reacción de carbonatación acelera rápidamente como atestigua el desprendimiento de hidrógeno desde el inicio del tratamiento.

30 La expansión debida los carbonatos formados provoca entonces la separación de las cubiertas semitubulares de la vaina y la liberación total de los filtros metálicos que se encuentran en el extremo del cartucho. El aumento de la superficie de contacto entre la estructura de RVC y la mezcla gaseosa de reacción que resulta permite acelerar la reacción de carbonatación, lo que se traduce por un aumento significativo del desprendimiento de hidrógeno (Figura 3) e igualmente por una expansión aumentada de los carbonatos.

Esta expansión permite propagarse a la reacción de carbonatación en el conjunto del cartucho a través de aberturas sucesivas de la estructura de RVC (Figura 4) para desembocar en el tratamiento completo del sodio que se encontraba inicialmente en los poros de la estructura de RVC (Figura 5).

35 El final del tratamiento puede revelarse sencillamente por la ausencia de desprendimiento de hidrógeno, y esto a pesar de la introducción de la mezcla gaseosa de reacción en el interior del recipiente de tratamiento.

Al término del procedimiento de tratamiento de la invención, el "cartucho RVC" no presenta ya riesgo químico. Puede integrarse en adelante en los trámites clásicos de evacuación de desechos contaminados con el fin de eliminar el riesgo radiológico restante debido a los isótopos radiactivos del cesio.

40 Se deduce de la descripción precedente que una estructura que comprende un material radiactivo y sodio difícilmente accesible puede tratarse gracias al procedimiento de la invención de manera controlable, y produciendo solo desechos sólidos que no requieren tratamiento posterior distinto del aplicado clásicamente a los desechos contaminados.

45 La seguridad y simplicidad de la ejecución, a pesar de la presencia de un material radiactivo, así como la posibilidad de tratar en una operación un alto número de estructuras, hacen al procedimiento de la invención particularmente ventajoso, especialmente cuando se trata de tratar trampas de cesio que han servido para la depuración del circuito primario de un reactor de tipo "RNR-Na".

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento del sodio contenido en los poros abiertos interconectados de una estructura dispuesta en una vaina, conteniendo los poros además un material radiactivo, comprendiendo el procedimiento las etapas sucesivas siguientes:
- 5 a) se realizan al menos dos hendiduras a todo lo largo de la vaina;
- b) se transforma por una reacción de carbonatación dicho sodio en carbonato de sodio poniendo en contacto la estructura, a través de dichas hendiduras, con una mezcla gaseosa de reacción que comprende vapor de agua, dióxido de carbono y un gas inerte frente al sodio, de tal modo que la expansión del carbonato provoque la apertura de la vaina y de la estructura a partir de dichas hendiduras, así como la propagación de
- 10 la reacción de carbonatación en el interior de la estructura.
2. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 1, en el que dicha estructura está compuesta por carbono vítreo reticulado.
3. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho material radiactivo comprende al menos uno de los isótopos radiactivos del cesio, tal como cesio 137.
- 15 4. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al ser dicha vaina de forma esencialmente tubular, se realizan en el transcurso de la etapa (a) al menos dos hendiduras diametralmente opuestas.
5. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha mezcla gaseosa de reacción está constituida por una fracción molar de 0,5 a 5,5% de vapor de agua y de 5 a 25% de dióxido de carbono, siendo el resto gas inerte.
- 20 6. Procedimiento de tratamiento según la reivindicación 5, en el que dicha mezcla gaseosa de reacción está constituida por una fracción molar de 3,5 a 4% de vapor de agua y de 10 a 20% de dióxido de carbono, siendo el resto gas inerte.
- 25 7. Procedimiento de tratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa (a) y/o (b) se realiza en un recipiente de confinamiento tal como una caja de guantes o una celda blindada.

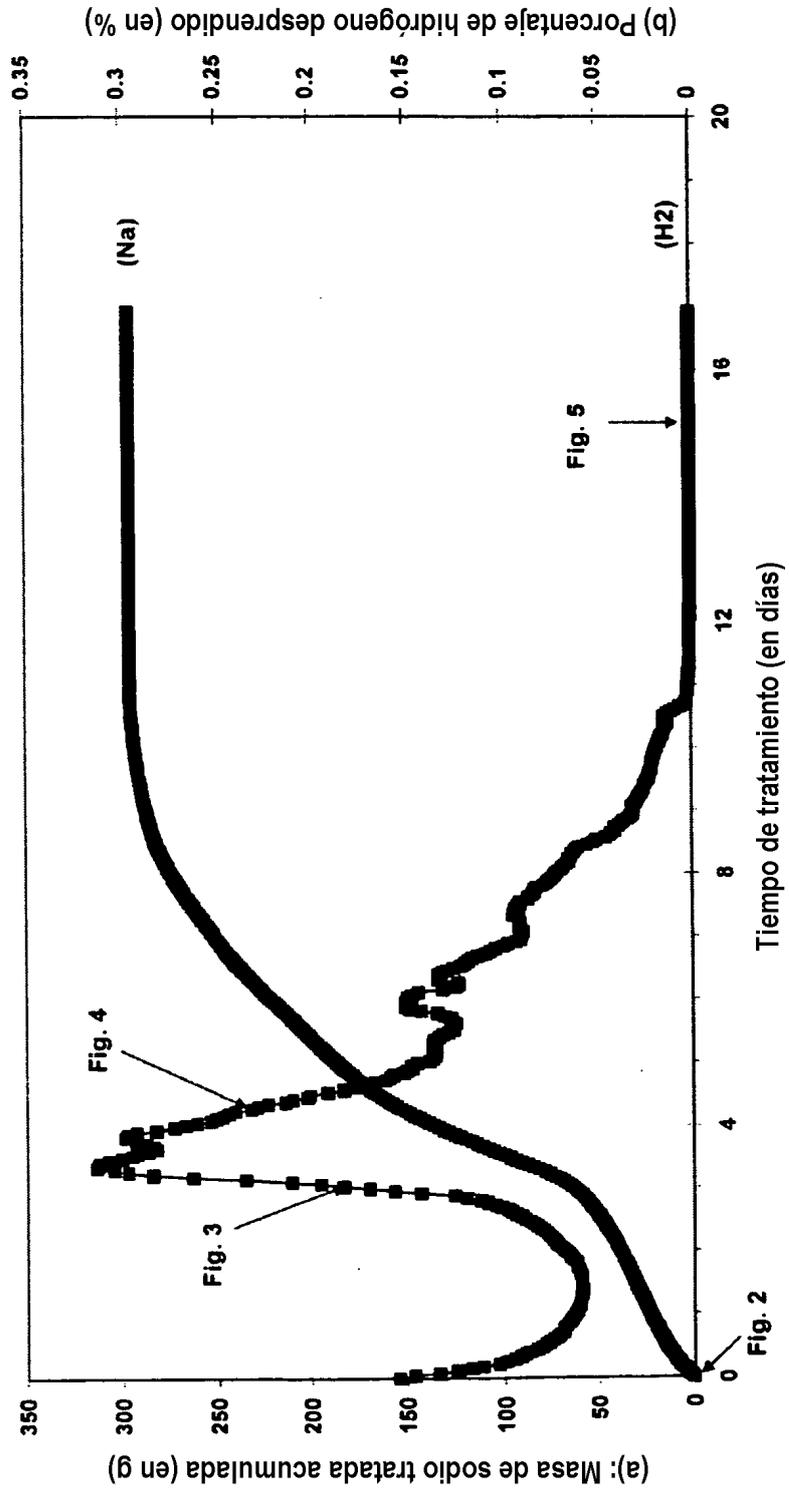


FIG. 1

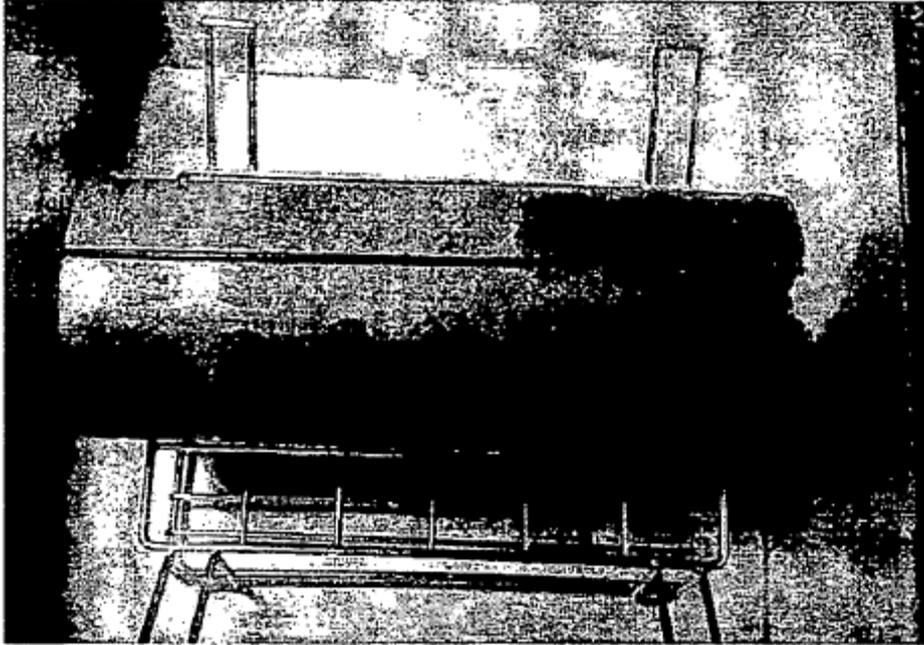


FIG. 2

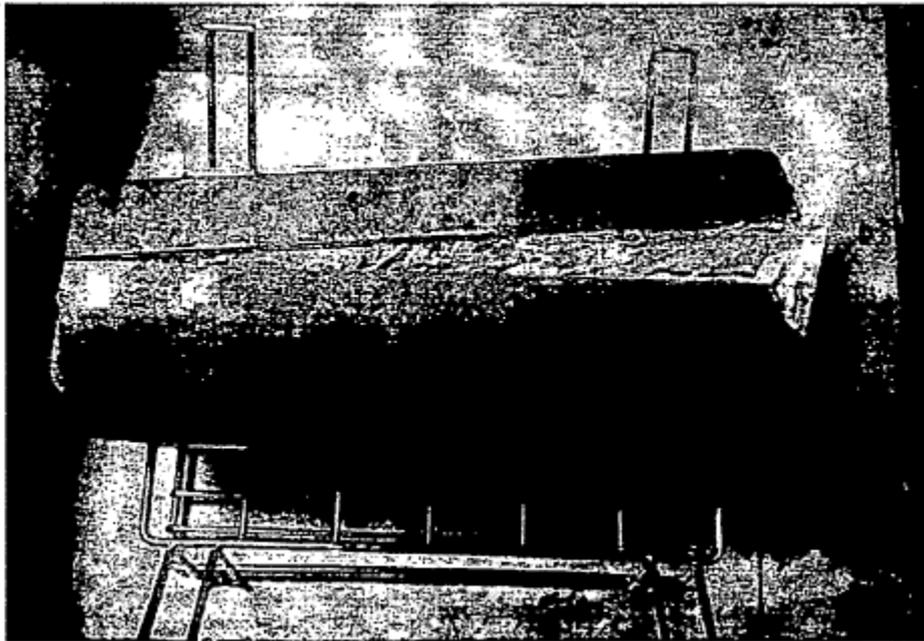


FIG. 3

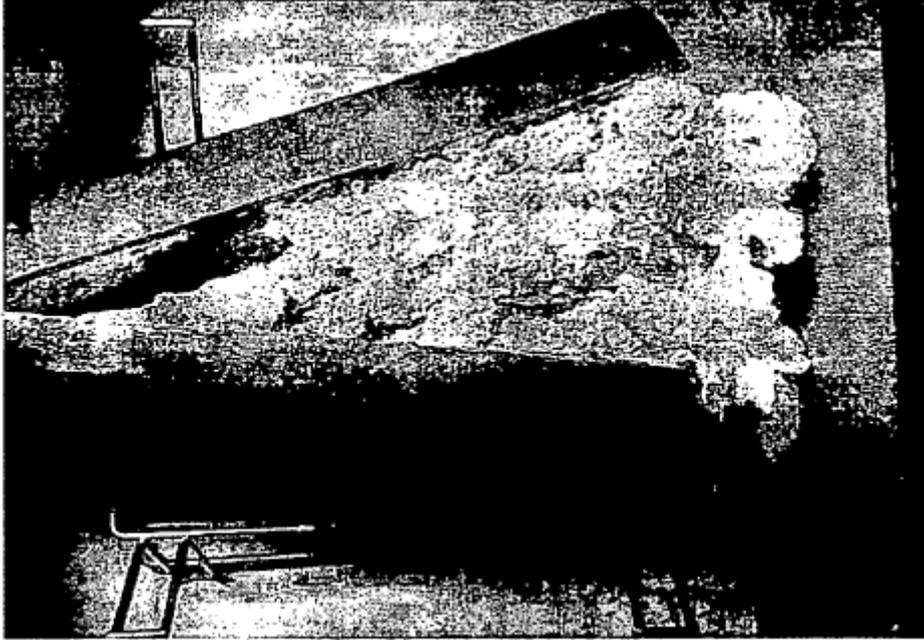


FIG. 4



FIG. 5