

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 463**

51 Int. Cl.:

G21F 9/30 (2006.01)

C03C 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2009 E 09752162 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2347422**

54 Título: **Material de matriz a base de grafito y aglutinantes inorgánicos adecuado para el almacenamiento definitivo de residuos radiactivos, procedimiento para su preparación, su elaboración y uso**

30 Prioridad:

10.11.2008 DE 102008043618

26.11.2008 DE 102008044089

30.03.2009 DE 102009001977

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.03.2015

73 Titular/es:

**ALD VACUUM TECHNOLOGIES GMBH (100.0%)
Wilhelm-Rohn-Straße 35
63450 Hanau, DE**

72 Inventor/es:

**HROVAT, MILAN;
GROSSE, KARL-HEINZ y
SEEMANN, RICHARD**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 530 463 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

Material de matriz a base de grafito y aglutinantes inorgánicos adecuado para el almacenamiento definitivo de residuos radiactivos, procedimiento para su preparación, su elaboración y uso

5 La presente invención se refiere a un material de matriz que, en virtud de su especial naturaleza, es adecuado para el almacenamiento definitivo seguro de residuos radiactivos. La invención también se refiere a un procedimiento para preparar y elaborar tales materiales de matriz, así como a su uso.

10 Los residuos radiactivos pueden ser, por ejemplo, elementos combustibles (EC) gastados procedentes de centrales nucleares y los residuos resultantes del reprocesamiento, así como también sustancias radiactivas que se generan durante el desmantelamiento de instalaciones nucleares o bien durante la manipulación de sustancias radiactivas en la ingeniería nuclear, la medicina y la industria, y ya no pueden ser utilizadas.

15 En el tratamiento de elementos combustibles gastados, por ejemplo de un reactor nuclear de agua ligera (LWR, por sus siglas en inglés) o de un reactor de agua pesada (HWR) con una potencia de 1.000 MWe, se producen anualmente alrededor de 750 kg de residuos radiactivos de alta actividad. Después del tratamiento, los residuos se encuentran en forma líquida y preferiblemente se convierten por calcinación en una forma sólida. Además, los calores de desintegración (en inglés, "decay heat") y los períodos de semidesintegración ("half-life periods") de los productos de escisión correspondientes difieren entre sí en varias potencias de 10.

20 Para el acondicionamiento y almacenamiento de residuos radiactivos, por ejemplo procedentes del funcionamiento de centrales nucleares o centros de investigación, se han desarrollado una serie de procedimientos que en la actualidad se aplican de diversas formas. El acondicionamiento de residuos radiactivos significa que los residuos radiactivos son transformados a una forma adecuada para el almacenamiento definitivo. Existen diversos procedimientos para envasar de forma segura los residuos radiactivos con insignificante generación de calor y cumplir con los requisitos del almacenamiento definitivo. Por ejemplo, se pueden transformar los residuos radiactivos en las denominadas partículas revestidas (en inglés, "coated particles") o perlas de vidrio a base de vidrio de borosilicato. Sin embargo, estos residuos radiactivos acondicionados todavía deben ser almacenados de manera definitiva en condiciones de seguridad de modo que, por ejemplo, no se puedan liberar radionúclidos a la biosfera por lixiviación y migración.

El procedimiento de la técnica de vitrificación se utiliza preferiblemente para residuos altamente radiactivos después de un reprocesamiento de barras de combustible gastadas. Según el estado actual de la técnica, esta mezcla de vidrio y residuo se introduce en recipientes metálicos especiales y se prepara para el almacenamiento a largo plazo.

30 Además, también se introducen sin reprocesamiento elementos combustibles gastados en recipientes metálicos especiales para el almacenamiento a largo plazo.

35 La problemática de estos recipientes radica sobre todo en el hecho de que todos los materiales metálicos conocidos hasta la fecha tienen una resistencia a la corrosión esperada de 10.000 años como máximo, y por tanto no se da un encapsulamiento seguro de los residuos radiactivos. Se sabe que los productos de fisión tienen tiempos de semidesintegración considerablemente más largos que la supervivencia de los materiales disponibles hasta la fecha. Existen además influencias, tales como fluctuaciones del valor de pH, que conducen a una corrosión del material del recipiente y por lo tanto a la lixiviación del contenedor de residuos, lo que representa un riesgo considerable de escape de productos de fisión radiactivos. No se cumplen, por tanto, los requisitos de un almacenamiento definitivo seguro.

40 No se ha previsto hasta la fecha el uso de materiales no metálicos como recipientes debido a diversos factores tales como, por ejemplo, insuficiente resistencia a la corrosión y la lixiviación, insuficiente consistencia, excesiva porosidad.

45 Los materiales de grafito y aglutinantes orgánicos también presentan inconvenientes. Los aglutinantes aseguran que los componentes individuales estén unidos entre sí durante el proceso de preparación. Sin embargo, los aglutinantes introducidos deben ser a continuación eliminados de los materiales, ya que, de lo contrario, su permanencia afecta negativamente a las propiedades del producto preparado, puesto que el aglutinante orgánico se ve afectado por la radiación radiactiva y se descompone parcialmente en componentes gaseosos, que después escapan del material. Estos productos de descomposición gaseosos son en parte inflamables, y por tanto representan un riesgo potencial para el almacenamiento definitivo. Se originan además poros, que son indeseables ya que deterioran considerablemente la resistencia del producto a la corrosión y la lixiviación.

50 La patente DE 29 17437 C2 de 1979 describe un procedimiento para la inclusión de residuos radiactivos y tóxicos sólidos en una matriz de grafito a base de grafito natural con azufre o un sulfuro metálico como aglutinante, mencionándose como aglutinante exclusivamente sulfuro de níquel.

55 El documento abierto a inspección pública (Offenlegungsschrift) DE 31 44754 A1 de 1983 describe la preparación de un cuerpo moldeado de grafito y un aglutinante inorgánico para el encapsulamiento de manera segura a largo plazo de residuos radiactivos. Este documento se refiere esencialmente a la preparación de un cuerpo moldeado a base

de tal mezcla de materiales, estando limitado aquí el aglutinante a sulfuros metálicos, esencialmente sulfuros de níquel. Representa una desventaja en comparación con la presente invención el que el sulfuro de níquel es en efecto difícilmente soluble en agua, pero su solubilidad aumenta en gran medida en medios ácidos, lo que pone en cuestión su idoneidad como masa de encapsulamiento apropiada para el almacenamiento definitivo.

- 5 La patente DE 31 44755 C2 de 1984 describe un cuerpo moldeado de grafito y sulfuro de níquel para la inclusión de barras de combustible nuclear gastadas y un procedimiento para prepararlo.

10 Esto rige también para materiales que comprenden grafito y aglutinante. En la publicación de M. Hrovat *et al.* "Highly Dense Graphite Matrix: New Materials of the Conditioning of Radioactive Waste", Nuclear Technology, volumen 61, junio de 1983, páginas 460-464, se describe la inclusión de un HLW (residuo de alto nivel de actividad, por sus siglas en inglés) simulado, en una matriz de grafito-(sulfuro de níquel). El inconveniente de una matriz de grafito-(sulfuro de níquel) es en particular la estabilidad dependiente del pH del material. El valor de corrosión correspondiente, medido en salmuera saturada con HCl 0,1 M a temperatura ambiente, es superior en más de una potencia de diez al valor medido a 100 °C sin adición de HCl.

- 15 El documento abierto a inspección pública (Offenlegungsschrift) DE 31 44764 A1 de 1981 describe un cuerpo moldeado para el encapsulamiento de residuos radiactivos y su preparación utilizando sulfuro de níquel en forma de Ni_3S_2 como aglutinante para grafito.

La patente DE 32 37163 C2 de 1982 describe un material de construcción a base de 20 - 80% en peso de sulfuro metálico y carbono para uso en la preparación de elementos constructivos con buenas propiedades de deslizamiento.

- 20 El documento US 4,274,976 describe un procedimiento para incluir residuo radiactivo en una estructura cristalina a base de óxidos que, en virtud de sus espaciados reticulares, deben asegurar una desmovilización del residuo. Aquí resultó ser extremadamente difícil la compactación del material para proporcionar cuerpos moldeados de la densidad requerida.

25 El documento US 3,624,005 del año 1962 describe un material de grafito y vidrio que se utiliza para fabricar escobillas para motores eléctricos y cojinetes de grafito. Son contenidos esenciales de esta invención, además de las ya mencionadas aplicaciones de este material, su facilidad de elaboración y aptitud para el pulido, así como la buena resistencia al desgaste y bajo valor de fricción mostrados. Estas son todas características que no tienen ninguna relevancia para la presente invención. Debido a la porosidad con contenidos de grafito por encima de 60% en peso, el material aquí descrito no proporciona protección suficiente contra la penetración de fases acuosas.

- 30 Uno de los requisitos más importantes para poder almacenar de manera definitiva el residuo radiactivo, por ejemplo el residuo altamente radiactivo (HLW), es la inclusión segura del residuo a lo largo de períodos de tiempo geológicos. Son deseables lapsos de tiempo de hasta 1 millón de años o más. Este requisito no lo cumple ninguno de los procedimientos conocidos hasta ahora para el almacenamiento definitivo. Lo mismo se aplica a los respectivos materiales.

- 35 La misión de la presente invención es, por tanto, poner a disposición un material de matriz que sea adecuado para el encapsulamiento y almacenamiento definitivo seguros de residuos radiactivos.

40 La misión se logra mediante un material de matriz para el almacenamiento intermedio y/o definitivo seguro de residuos radiactivos, que es adecuado para el almacenamiento definitivo de residuos radiactivos, caracterizado por que el material de matriz comprende grafito y un aglutinante inorgánico seleccionado de vidrios, aluminosilicatos y/o silicatos y/o boratos, en donde el material de matriz comprende de 60% en peso a 90% en peso de grafito y de 10% en peso a 40% en peso de aglutinante inorgánico y en donde la densidad del material de matriz alcanza al menos 97% del valor de la densidad teórica.

Preferiblemente, el aglutinante inorgánico es un vidrio, utilizado más preferiblemente en forma de polvo de vidrio. Como alternativa, el aglutinante inorgánico también puede ser un silicato, aluminosilicato o borato.

- 45 Otra ventaja de esta matriz de grafito es su alta conductividad térmica, elevada dureza/consistencia y relativamente baja expansión térmica, así como una susceptibilidad al agrietamiento excepcionalmente reducida.

Como aglutinante inorgánico son adecuados, como se ha dicho antes, vidrios, aluminosilicatos y silicatos o boratos. Aluminosilicatos es la denominación de minerales y compuestos químicos del grupo de los silicatos, que están constituidos por bloques básicos constructivos de tetraedros de SiO_4 y tetraedros de AlO_4 .

- 50 Formas de realización preferidas de esta invención comprenden vidrios como aglutinante inorgánico, más preferiblemente un vidrio de borosilicato. La ventaja de los vidrios de borosilicato es una buena estabilidad frente a la corrosión. Los vidrios de borosilicato son vidrios muy resistentes frente a agentes químicos y temperatura. La buena resistencia química, por ejemplo frente al agua, muchos agentes químicos y productos farmacéuticos se explica por el contenido de boro de los vidrios. La estabilidad térmica y la insensibilidad de los vidrios de borosilicato frente a fluctuaciones repentinas de la temperatura son una consecuencia del bajo coeficiente de dilatación térmica,
- 55

aproximadamente $3,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, del vidrio de borosilicato. En la fecha de solicitud, son vidrios de borosilicato comunes, por ejemplo, vidrio de Jena, Duran®, Pyrex®, Ilmabor®, Simax®, Solidex® y Fiolax®. La persona experta selecciona fácilmente un vidrio de borosilicato adecuado.

- 5 El aglutinante inorgánico representa entre 10 a 40% en peso, referido a la totalidad del material de matriz. En particular, el aglutinante inorgánico representa preferiblemente de 10 a 30% en peso y más preferiblemente de 15 a 25% en peso.

El aglutinante inorgánico es, preferiblemente, un material que en estado reblandecido o fundido moja el grafito, ya que así puede obturar por sí mismo los huecos entre las partículas de grafito por fuerzas capilares o fuerzas de adhesión, sin que se requiera una presión externa para la compactación.

- 10 Cuando en esta descripción y en las reivindicaciones se habla de residuos radiactivos o de residuo radiactivo, se quiere significar con ello todos los residuos radiactivos. Así pues, estos términos se refieren no sólo a los residuos radiactivos de alto nivel de actividad, sino también a los residuos radiactivos de bajo nivel y los residuos radiactivos de nivel intermedio.

El residuo radiactivo se puede presentar, por ejemplo, como

- 15 - partículas de residuo revestidas,
- perlas de vidrio cargadas con residuo,
- polvo radiactivo calcinado,
- esferas de elementos combustibles gastados,
20 - residuo radiactivo en forma de polvo y/o segmentos de elementos combustibles prismáticos o bloques reflectores,
- barras de combustible gastadas de LWR (reactor de agua ligera) y/o HWR (reactor de agua pesada)
- residuo radiactivo insoluble ("lodo de alimentación") procedente de la disolución de elementos combustibles

La lista es ilustrativa y no exhaustiva.

- 25 Los aglutinantes inorgánicos específicos según la presente invención tienen la ventaja de que el aglutinante empleado en cada caso, contrariamente a los aglutinantes convencionales, no forma durante el tratamiento térmico productos de craqueo gaseosos que conduzcan a la formación de poros en la matriz. Esto significa que el aglutinante inorgánico según la presente invención no experimenta procesos de conversión y no se originan por ello poros. El aglutinante inorgánico según la presente invención utilizado en cada caso tiene además la ventaja de que
30 cierra los poros que aun así puedan formarse, lo que conduce a las altas densidades y buena resistencia a la corrosión.

Mediante el encapsulamiento del residuo radiactivo en el material de matriz de acuerdo con la invención, se mejora significativamente la evacuación del calor de desintegración de los radionúclidos, gracias a la elevada conductividad térmica del material de matriz.

- 35 Además, el material de matriz representa una excelente barrera resistente a la corrosión y la lixiviación. La velocidad de corrosión por unidad de superficie del material de matriz a 95 °C en una salmuera¹ rica en cloruro magnésico es menor que $2 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2$ por día, más preferiblemente menor de $2 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2$ por día e incluso de manera especialmente preferible menor de $2 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2$ por día. Un litro de salmuera salina empleada para la determinación de la tasa de corrosión se compone de 937,1 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,13 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 4,13 g de NaCl, 1,42 g de KCl y 39,68 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disueltos en agua desionizada. La tasa de corrosión a 95 °C se determina como sigue:
40 se sumerge un cuerpo moldeado producido a partir del material de matriz con dimensiones $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ en 100 ml de salmuera, que se encuentra en un vaso de precipitados de material sintético. En este caso, el cuerpo moldeado se suspende de un cordel de modo que ninguna de las caras laterales toque el vaso de precipitados. Después de 3 meses o de un año se determina con una precisión de 0,1 mg el peso del cuerpo moldeado, y a través de la pérdida de peso se determina la tasa de corrosión por unidad de superficie. Como alternativa, se determina el
45 contenido de silicio lixiviado hacia la solución salina y, por tanto, también la tasa de corrosión del vidrio.¹

Es acorde con la invención que el material de matriz comprenda de 60% en peso a 90% en peso de grafito y de 10% en peso a 40% en peso de aglutinante inorgánico, alcanzando la densidad del material de matriz al menos 97% del valor de la densidad teórica. Idealmente se consigue una densidad de más del 99% de la densidad teórica.

¹ Salmuera 2 según "Stellungnahme des Arbeitskreis HAW-Produkte: Korrosionsexperimente an verglasten Abfällen, Salzlösungen zu S/V-Verhältnis; 1986"

Se prefiere, según la invención, que el material de matriz tenga una porosidad abierta inferior a 5%, aún más preferiblemente inferior a 2%.

5 El concepto de densidad o de densidad teórica se utiliza en la presente descripción como sinónimo de ausencia de poros en el material. Por densidad teórica se entiende la densidad que se puede calcular, por ejemplo, a partir de datos roentgenográficos (masa molar, número de unidades de fórmula en la celda elemental, volumen de la celda elemental). Es importante que el material de matriz tenga una densidad elevada, de modo que, por ejemplo, no pueda penetrar humedad en el material de matriz. La conductividad hidráulica del material de matriz en la presente invención debe ser $<1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Además, por su estructura densa, el material de matriz impide la penetración en el material de, por ejemplo, fases acuosas.

10 El concepto de porosidad es una magnitud física y representa la proporción de volumen de espacio hueco frente al volumen total de un material o mezcla de materiales. La porosidad sirve como medida clasificada de los espacios huecos realmente presentes.

Se prefiere que el grafito en el material de matriz según la invención se componga de 20% en peso a 100% en peso de grafito natural y de 0% en peso a 80% en peso de grafito sintético.

15 Se prefiere además que la mezcla de grafito en el material de matriz según la invención se componga de 60 a 100% en peso de grafito natural y de 0 a 40% en peso de grafito sintético. El grafito sintético también puede ser denominado electropolvo grafitado (electrografito). Según la invención, se prefiere especialmente que el grafito del material de matriz según la invención comprenda una porción de grafito natural. El grafito natural tiene la ventaja de que es barato, el grano de grafito no tiene, contrariamente al grafito sintético, microfisuras, y además puede ser, por ejemplo, fácilmente prensado para dar cuerpos moldeados con densidad casi teórica.

20 Se prefiere además que el grafito sea grafito natural o grafito sintético, o una mezcla de los dos componentes.

El grafito natural o sintético contenido en la matriz puede estar presente como grafito no irradiado y/o irradiado y/o contaminado radiactivamente. El vidrio utilizado también puede contener componentes radiactivos.

Además, se puede agregar al material de matriz un coadyuvante de prensado.

25 En este caso se prevén las siguientes composiciones de los componentes de matriz:

Grafito natural [% en peso]	Grafito sintético [% en peso]	Aglutinante inorgánico [% en peso]	Coadyuvante de prensado
70 - 90		30 - 10	No
0 - 70	80 - 10	10 - 30	No
	70 - 90	30 - 10	Sí
70 - 90		30 - 10	Sí
0 - 70	80 - 10	10 - 30	Sí

30 Se prevén como coadyuvantes de prensado ceras o alcoholes de alto peso molecular, volátiles a temperatura elevada o en vacío, que permitan una suficiente estabilidad del cuerpo moldeado sin acabar, pero sean eliminados por completo del cuerpo moldeado durante el proceso de sinterización, de modo que no haya que contabilizar su contenido entre los componentes de la matriz.

35 En un paso intermedio, dependiendo del modo de preparación y del residuo a encapsular, se produce mediante una operación de prensado previo un cuerpo moldeado con cavidades. La preparación del cuerpo moldeado final se lleva a cabo o bien por prensado isostático en frío, seguido de un proceso de sinterización a vacío, eventualmente con una posterior compactación isostática bajo alta presión de gas inerte, o por prensado isostático en caliente o por prensado en caliente a vacío.

Para todos los procedimientos de preparación se utiliza una mezcla homogeneizada de los componentes de la matriz, siendo ventajosa para el prensado del cuerpo moldeado una precompactación adicional del material de matriz en forma de un granulado.

El encapsulamiento de residuos radiactivos en polvo, en particular el encapsulamiento de grafito radiactivo, se puede

realizar por mezcla directa con los componentes de matriz no radiactivos, pudiendo ser estos, eventualmente, sólo polvo de vidrio. Resulta ventajoso aquí prensar en frío esta mezcla para obtener un cuerpo moldeado y luego prensar de nuevo adicionalmente tales cuerpos moldeados con una envoltura externa a base de material de matriz sin residuos radiactivos añadidos, para proporcionar un cuerpo moldeado ensamblado, o bien introducir a presión el material de matriz mezclado con residuos radiactivos en una cavidad de un cuerpo moldeado prensado en frío sin componentes radiactivos, de modo que la pared externa del cuerpo moldeado acabado, altamente compactado, no contenga materiales radiactivos.

Para el encapsulamiento de residuos radiactivos en forma de cuerpos geométricos de mayor tamaño (véase la Figura 1) se moldea previamente un cuerpo moldeado con cavidades correspondientes y, antes de la operación de prensado, se llenan por completo las cavidades de manera uniforme con las piezas de residuo y material de matriz.

Son ejemplos de posibles residuos a encapsular:

- esferas de elementos combustibles de HTR (HTR = reactor de alta temperatura, por sus siglas en inglés)
- segmentos, fragmentos o granulados procedentes de elementos combustibles prismáticos de HTR
- perlas de vidrio cargadas con residuos radiactivos
- partículas revestidas procedentes de elementos combustibles de HTR
- elementos combustibles de reactores de ensayo de materiales o segmentos de elementos combustibles de reactores de ensayo de materiales
- chatarra de vainas de elementos combustibles procedente del reprocesamiento
- barras de elementos combustibles de LWR y BWR (reactor de agua en ebullición, por sus siglas en inglés)
- segmentos de estructuras del núcleo del reactor
- polvo de HLW calcinado
- residuos radiactivos insolubles ("lodos de alimentación") procedentes de la disolución de elementos combustibles

Con el material de matriz se preparan preferiblemente cuerpos moldeados en los que se encapsulan preferiblemente residuos radiactivos.

Ejemplos de preparación de un cuerpo moldeado a partir de una mezcla de vidrio y grafito

Ejemplo 1:

Se mezcló grafito natural de un tamaño medio de partícula de aproximadamente 30 μm con 20% de vidrio de borosilicato (firma Schott 8250TM) de un tamaño medio de partícula de aproximadamente 30 μm , para dar un polvo homogéneo. Se precompactó esta mezcla de polvos en un compactador (Pharmapaktor[®] L 200/50 de la firma Hosokawa Bepex). El Pharmapaktor está equipado con rodillos briqueteadores con dimensiones de briqueta 11 x 11 mm y un husillo de precompactación cilindrocónico. El peso de la briqueta de las pellas así producidas era de aproximadamente 0,7 g, con una densidad de briqueta de 1,64 g/cm³. A continuación se granularon las pellas en un molino cribador. En el molino cribador está instalado un dispositivo de criba con una anchura de malla de 3,15 mm. Después del desmenuzamiento se obtuvieron aproximadamente las siguientes densidades aparentes:

Granulado: de 0,8 a 3,15 mm → 986 g/l
de 0 a 3,15 mm → 1.030 g/l

El rendimiento de granulado ascendió en este caso a 49%.

A continuación se compactó el granulado así preparado en una prensa en caliente bajo vacío ($p_{\text{abs}} < 10 \text{ mbar}$) a una temperatura de aproximadamente 1.050 °C con una fuerza de compresión de 200 kN.

El cuerpo moldeado así preparado tiene un diámetro de 80 mm y una altura de unos 50 mm. La densidad del cuerpo moldeado es de 2,21 g/cm³ y se sitúa por lo tanto cerca de la densidad teórica del monocristal de grafito de 2,26 g/cm³, lo que equivale a una estructura casi exenta de poros. Del cuerpo moldeado se prepararon muestras de cortes, que no mostraban poros visibles ni al ser observadas bajo el microscopio óptico ni tampoco con el microscopio electrónico de barrido.

Características del material:

Resistencia a la compresión: 52 - 71 N/mm²

Dureza Rockwell HR15Y:		92,2
	⊥	87,8
Resistencia eléctrica específica:		$3,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \Omega m$
	⊥	$1,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-5} \Omega m$

- 5 Una investigación realizada mediante porosimetría de mercurio no mostró ninguna macro o microporosidad abierta. Las imágenes con el microscopio electrónico de barrido tampoco ofrecen ningún indicio de la presencia de poros.

Ejemplo 2:

- 10 Una mezcla de una parte de grafito sintético (Graptech Grade CS) y cuatro partes de grafito natural de tamaño medio de partícula de aproximadamente 30 μm se mezcló con 20% de vidrio de borosilicato (Schott 8330™) de un tamaño medio de partícula de aproximadamente 300 μm para dar un polvo homogéneo, y se precompactó y se granuló como en el Ejemplo 1. Granulado: 0,8 - 3,15 mm $\rightarrow$ 932 g/l y respectivamente 0 - 3,15 mm $\rightarrow$ 954 g/l

El rendimiento de granulado ascendió en este caso a 49%.

A continuación se compactó el granulado así preparado en una prensa en caliente bajo vacío ($p_{abs} \sim 250$ mbar) a una temperatura de aproximadamente 1250 °C con una fuerza de compresión de 200 kN.

- 15 El cuerpo moldeado así preparado tiene un diámetro de 80 mm y una altura de unos 25 mm. La densidad del cuerpo moldeado es de 2,13 g/cm³ y muestra por tanto una densidad ligeramente menor que el cuerpo moldeado del Ejemplo 1. Sin embargo, un cuerpo moldeado de grafito que tiene una densidad semejante también es equivalente a una estructura casi exenta de poros. Con el examen de imágenes de cortes por medio de microscopía óptica se puede identificar el uso de partículas de vidrio más gruesas como la causa de la menor densidad.

20 Ejemplos de aplicación

Ejemplo 1: Encapsulamiento de grafito radiactivo (véase la Figura 1)

- Para este propósito se utiliza como material de matriz el grafito irradiado, bien sea directamente o mezclado con grafito natural. En primer lugar se muele y se tamiza el residuo existente de grafito irradiado, con lo que se obtiene un polvo con un tamaño medio de partícula de 10 a 50 μm , preferiblemente 25 μm . A continuación se mezclan los componentes en polvo del grafito irradiado y polvo de vidrio, eventualmente con una adición de grafito natural, para dar un polvo homogéneo, y se granula esta mezcla. A partir de este granulado se preparan a temperatura ambiente pastillas cuya consistencia sin acabar se ajusta para que estas pastillas sean manejables. En paralelo a ello se prepara una mezcla de matriz de grafito sintético sin carga, eventualmente con adición de grafito natural, y vidrio, y también se elabora para proporcionar granulado. De este segundo granulado se prepara a temperatura ambiente un bloque con una o varias cavidades, cuya consistencia sin acabar también se ajusta de modo que este cuerpo moldeado sea manejable. En este caso la o las cavidades están configuradas de manera que pueden acoger las pastillas cargadas con material irradiado previamente preparadas. Se introducen después estas pastillas en las cavidades del bloque y se rellena el espacio libre superior previsto en las cavidades con granulado no cargado. A continuación se prensa finalmente a vacío, a una temperatura de 1.000°C, este bloque así ensamblado, hasta conseguir la densidad final, en una herramienta adecuada para ello, y se expulsa tras enfriar a 250°C.

Ejemplo 2: Encapsulamiento de elementos combustibles de LWR gastados (véase la Figura 1)

En el material de matriz de grafito natural y/o grafito sintético y vidrio se encapsulan barras de combustible gastadas procedentes de reactores de agua ligera (LWR), sin tratamiento.

- 40 En este caso, las barras de combustible se arrollan en forma de espiral y se introducen gradualmente mediante prensado a temperatura ambiente en el granulado previamente preparado del material de matriz. Posteriormente se prensa el bloque así ensamblado, tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, con este material de matriz para formar un cuerpo moldeado homogéneo.

Ejemplo 3: Encapsulamiento de esferas de elementos combustibles de HTR gastados (véase la Figura 1)

- 45 Se encapsulan en el material de matriz esferas de elementos combustibles gastados procedentes de reactores de alta temperatura (HTR, por sus siglas en inglés). Primeramente se mezclan el polvo de grafito y el polvo de vidrio (véase el Ejemplo 1 de preparación de cuerpos moldeados), y se elaboran para dar un granulado prensado. Las esferas de elementos combustibles se introducen en capas en este granulado, en una disposición desalineada y mediante la precompactación de las capas individuales se configuran en un bloque. A continuación se prensa este bloque ensamblado tal como se describe en el Ejemplo 1, con este material de matriz, para proporcionar un cuerpo moldeado homogéneo.

Descripción del dibujo

El Dibujo/Figura 1 describe ejemplos de cuerpos moldeados de grafito natural 1 y/o grafito sintético 1a y/o aglutinante 2 en los cuales se han encapsulado diferentes residuos radiactivos 3 a 6.

Lista de referencias

- 1 = grafito natural
- 5 1a = grafito sintético
- 2 = aglutinante
- 3 = grafito-I, pulverizado o granulado, residuo HLW calcinado, perlas de vidrio pulverizadas o granuladas
- 4 = esferas de elementos combustibles de HTR
- 5 = segmentos de elementos combustibles prismáticos de HTR
- 10 6 = elementos combustibles de LWR arrollados

REIVINDICACIONES

1. Un material de matriz para el almacenamiento intermedio y/o definitivo seguro de residuos radiactivos, adecuado para el encapsulamiento de residuos radiactivos, caracterizado por que el material de matriz comprende grafito y al menos un aglutinante inorgánico seleccionado de vidrios, aluminosilicatos, silicatos y boratos, en donde el material de matriz comprende de 60% en peso a 90% en peso de grafito y de 10% en peso a 40% en peso de aglutinante inorgánico y en donde la densidad del material de matriz alcanza al menos 97% del valor de la densidad teórica.
2. El material de matriz según la reivindicación 1, en donde el aglutinante inorgánico es un vidrio.
3. El material de matriz según la reivindicación 2, en donde el vidrio es vidrio de borosilicato.
4. El material de matriz según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde la fracción del aglutinante inorgánico asciende a 10 a 30% en peso, referido a la totalidad del material de matriz.
5. El material de matriz según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde la fracción del aglutinante inorgánico asciende a 15 a 25% en peso, referido a la totalidad del material de matriz.
6. El material de matriz según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde el aglutinante inorgánico en estado reblandecido o fundido es un material que moja el grafito.
7. Un material de matriz según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde el grafito es grafito natural o grafito sintético, o una mezcla de los dos componentes.
8. El material de matriz según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla de grafito se compone de 20 a 100% en peso de grafito natural y de 0 a 80% en peso de grafito sintético.
9. El material de matriz según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla de grafito se compone de 60 a 100% en peso de grafito natural y de 0 a 40% en peso de grafito sintético.
10. El material de matriz según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde el grafito comprende grafito no irradiado, irradiado y contaminado radiactivamente.
11. El material de matriz según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde al material de matriz se le añade adicionalmente un coadyuvante de prensado.
12. El material de matriz según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en donde al material de matriz se le añade adicionalmente carbón y/o grafito en forma de fibras.
13. Uso de un material de matriz según una o varias de las reivindicaciones precedentes, para preparar cuerpos moldeados sólidos.

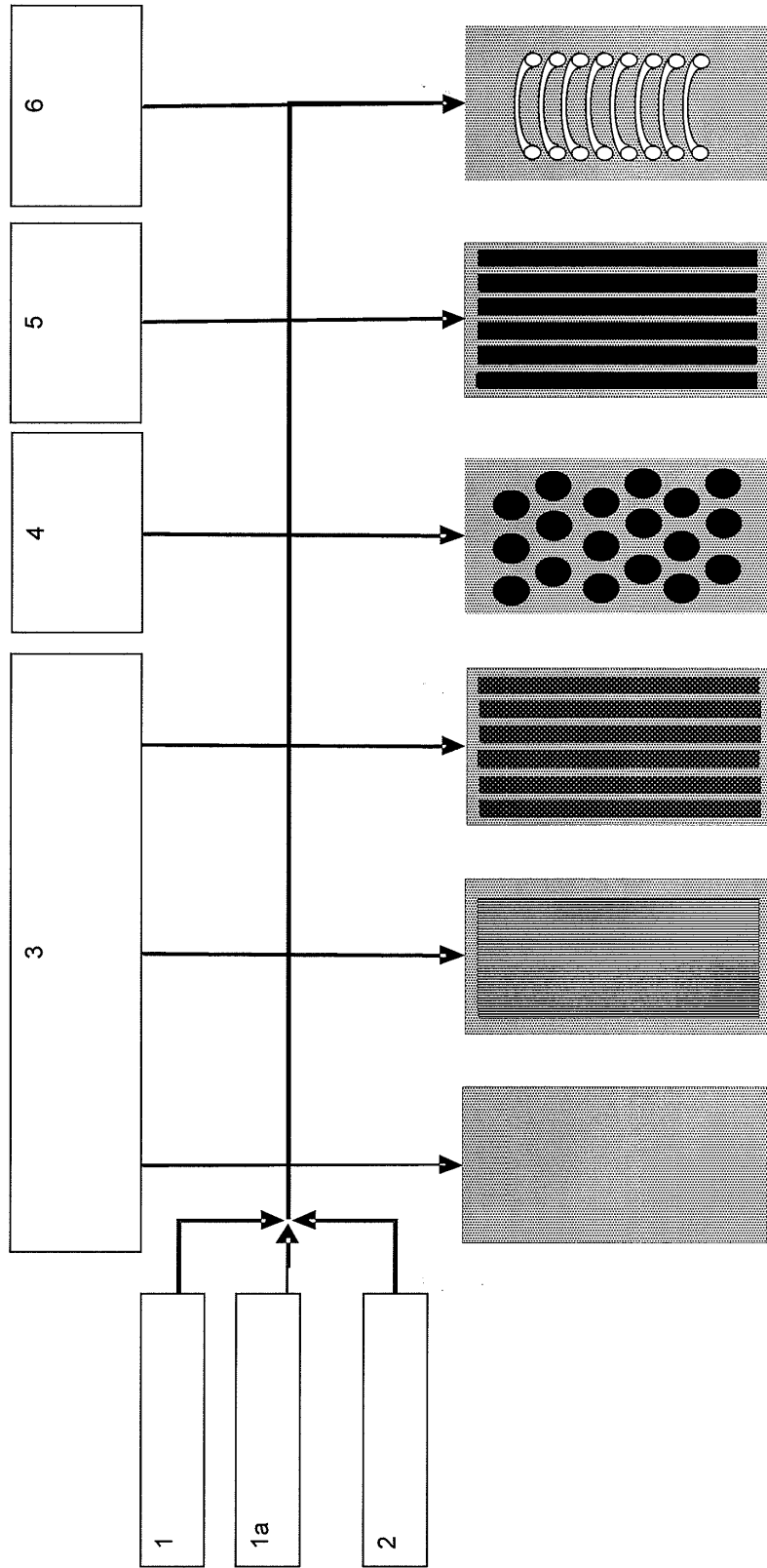


Figura 1: Ejemplos de cuerpos moldeados con diferentes residuos radiactivos encapsulados