

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 541**

51 Int. Cl.:

**G21F 9/00** (2006.01)

**G21F 9/28** (2006.01)

**G21F 9/30** (2006.01)

**C03C 1/00** (2006.01)

**G21F 9/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2011 E 11791481 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2638546**

54 Título: **Método para el acondicionamiento de residuos procedentes del desmantelamiento de centrales nucleares**

30 Prioridad:

**12.11.2010 IT MI20102105**

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

**27.03.2015**

73 Titular/es:

**ECIR - ECO INIZIATIVA E REALIZZAZIONI - S.R.L.  
(100.0%)**

**Via Turati 6  
20121 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**COSTA, PIER PAOLO y  
COSTA, LORENZO**

74 Agente/Representante:

**RUO, Alessandro**

**ES 2 532 541 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

Método para el acondicionamiento de residuos procedentes del desmantelamiento de centrales nucleares

5 **Campo de la invención**

[0001] La presente invención se refiere a un método para el tratamiento de residuos nucleares ferrosos, normalmente residuos producidos en operaciones de decapado de superficies metálicas contaminadas.

10 **Antecedentes de la invención**

[0002] Todos los subproductos radiactivos no reutilizables o residuos de procesos, o más en general de operaciones, en los que se han generado o usado sustancias reactivas, se identifican como "residuos nucleares". Debido a su peligrosidad para los seres humanos y el medio ambiente, los residuos nucleares de cualquier tipo y origen se deben tratar y almacenar según metodologías bastante particulares, que garanticen que la radiación y los elementos o isótopos nucleares queden confinados incluso durante periodos de tiempo muy prolongados.

[0003] Existen numerosos tipos de procesos en los que se usan elementos o radiación nucleares, que producen residuos a diversos niveles de concentración y peligrosidad. Una clasificación propuesta, de uso en Italia, divide estos residuos en:

- categoría 1, que comprende todos los residuos con un bajo nivel de radiactividad; es la categoría más grande, que comprende, en peso, el 90 % aproximadamente de los residuos producidos, pero únicamente el 1 % de la radiactividad (son ejemplos los materiales médicos usados en medicina nuclear, prendas desechables suministradas durante una visita a una planta nuclear, etc.);
- categoría 2, que comprende todos los residuos con un nivel medio de radiactividad; esto requiere protección, pero únicamente constituye el 7 % de los residuos, con una radiactividad total del 4 % (son ejemplos las vainas de los elementos combustibles de un reactor);
- categoría 3, que comprende todos los residuos con un alto nivel de radiactividad, constituyen únicamente el 3 % de los residuos pero representan el 95 % de la radiactividad; son los más peligrosos debido a la elevada dosis de radiación que supondría su exposición accidental y debido a la descomposición del orden de millones de años para algunos de los isótopos radiactivos que contienen.

[0004] Los diferentes tipos de residuos requieren diferentes procedimientos de eliminación. En los últimos 60 años se han investigado y descrito numerosas técnicas para este propósito. Los resultados son de dominio público y en general son de fácil acceso; no obstante, para los métodos específicos relacionados con el almacenamiento a largo plazo de tipos de residuos que contienen isótopos de vida prolongada y/o muy móviles, las conclusiones siguen siendo inciertas. Las fuentes investigadas en estos estudios son presumiblemente enormes; aquellas a investigar para el acondicionamiento y el almacenamiento a largo plazo de residuos nucleares existentes (incluyendo la recuperación de los sitios asociados) se conocen parcialmente: sólo para los Estados Unidos se han evaluado en cientos de miles de millones de dólares.

[0005] La eliminación de estos residuos en general requiere una fase de acondicionamiento, que consiste en la transformación de los residuos en una forma adecuada para su almacenamiento; y el almacenamiento de los residuos acondicionados en sitios adecuados, ya sean naturales o producidos industrialmente.

[0006] Un tipo particular de residuos nucleares, muy importante estratégicamente, es el generado en operaciones de recuperación de reactores nucleares que han dejado de ser activos y de sitios nucleares que han quedado obsoletos. En este caso los residuos nucleares normalmente se generan en operaciones de recuperación y descontaminación de grandes estructuras metálicas, que, expuestas al contacto y/o a la radiación de isótopos radiactivos, a su vez se han vuelto radiactivas (limitado a la superficie expuesta), por contaminación química o por mutación nuclear (por acción de la radiación). El complejo de operaciones asociadas a estas operaciones de recuperación se denomina "desmantelamiento" en este campo, y este es el término que se usará de aquí en adelante. La técnica prevalente en las operaciones de descontaminación de superficies metálicas se denomina "decapado".

[0007] Muchos de los residuos procedentes del desmantelamiento generados de esta manera pertenecen a la categoría 3 anteriormente mencionada, y normalmente contienen isótopos con una vida media prolongada y con una alta movilidad, que siempre requieren el acondicionamiento específico para residuos muy peligrosos. A pesar de que se han identificado procesos aprobados industrialmente y económicamente viables para la gestión completa de residuos nucleares pertenecientes a las categorías 1 y 2, para los de categoría 3 los resultados obtenidos son importantes pero todavía parciales, especialmente en el aspecto poco rentable del acondicionamiento requerido, y hasta la fecha no existe depósito operativo para el almacenamiento a largo plazo.

[0008] Con respecto al acondicionamiento de los residuos de desmantelamiento, y que normalmente se generan mediante decapado, los expertos han llegado a la conclusión de que es necesario usar matrices vítreas con una alta

estabilidad, tanto química como termomecánica, para todos los isótopos radiactivos de vida prolongada y/o muy móviles; véase, por ejemplo, el artículo "Glass packages guaranteed for millions of years", de E. Y. Vernaz, Clefs CEA, No. 46 (2002), p. 81-84. Se han propuesto numerosos ejemplos de vitrificación de residuos de categoría 3, incluidos a nivel industrial, pero estaban plagados de problemas en cuanto a la fiabilidad de proceso y unos costes normalmente elevados.

[0009] Recientemente, entre los materiales vítreos más prometedores para el propósito de retener isótopos radiactivos, especialmente si es en presencia de sulfatos, cromatos, fosfatos y haluros, se han acreditado sistemas vítreos de fosfato que contienen hierro. Los sistemas de este tipo se describen en las patentes de Estados Unidos 5.750.824 y 5.840.638 y en la solicitud de patente de Gran Bretaña 2.371.542 A.

[0010] Entre estas, la patente de Estados Unidos 5.750.824 es particularmente interesante y enseña la producción de cristales de fosfato que contienen entre el 30 y el 70 % en peso de óxido de fósforo (en forma de  $P_2O_5$ ) y del 22 al 50 % de óxido de hierro, con el resto que consiste en óxidos de otros metales, incluyendo los derivados de los residuos nucleares; además, este documento enseña que los mejores resultados se obtienen con cristales en los que el hierro está presente en al menos el 50 %, preferentemente al menos el 80 % y más preferentemente al menos el 90 %, en estado de oxidación 3, es decir, en forma de ion de  $Fe^{3+}$ . Según este documento, los cristales de fosfato con una alta relación de  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  se caracterizan por las mejores propiedades de resistencia química (por ejemplo, a la lixiviación, es decir, el lavado con agua), de densidad y de resistencia termomecánica.

[0011] Los métodos enseñados en estos documentos contemplan la preparación de una mezcla de polvos de óxidos o sales de fósforo y de hierro en las relaciones ponderales deseadas; la fusión de esta mezcla; la adición, antes o durante dicha fusión, del residuo a eliminar; y la solidificación del fundido en moldes adecuados.

[0012] Otro método para la descontaminación de superficies metálicas y el acondicionamiento de los residuos resultantes se conoce del documento de patente de Estados Unidos 2006/0217584A1, que desvela el uso de gel y espuma a base de soluciones químicas de ácido difosfónico.

[0013] Un problema aún pendiente con estos métodos es la gestión de los enormes volúmenes de líquido de las soluciones en las que inicialmente se disuelve el residuo de desmantelamiento. De hecho, en algunos casos las soluciones se añaden directamente al fundido de óxidos o sales de fósforo y hierro, generando no obstante enormes volúmenes de vapores que a continuación se deben condensar, descontaminar y eliminar; en otros casos, en primer lugar se secan las soluciones, y el residuo se añade en forma de polvo al fundido, pero de nuevo en este caso la obtención de los polvos de residuos supone la evaporación de grandes cantidades de líquido.

## Sumario de la invención

[0014] El objetivo de la presente invención es proporcionar un método mejorado para el acondicionamiento de residuos de desmantelamiento, específicamente los residuos procedentes del decapado.

[0015] De acuerdo con la invención, este objetivo se consigue con un proceso que comprende las siguientes etapas:

- la disolución de las superficies metálicas contaminadas de plantas nucleares usando ácido fosfórico, obteniendo una solución con un pH por debajo de 1,5;
- la oxidación de los iones de hierro en solución de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , para así obtener una relación de  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  igual o superior a 9;
- el incremento del pH de la solución resultante hasta un valor superior a 1,5 e inferior a 10, provocando la precipitación de las sales de fosfato de hierro y de los iones metálicos presentes en la solución;
- la separación de las sales precipitadas de la fase líquida; y
- el tratamiento térmico de vitrificación de la mezcla de sólidos precipitados.

[0016] El método de la invención ofrece diversas ventajas con respecto a los métodos conocidos. En particular, no requiere el pretratamiento de enormes volúmenes de solución para recuperar las sales de los metales radiactivos que a continuación se deben añadir a los precursores del cristal de fosfato de hierro en proporciones adecuadas, debido a que con el presente proceso la mezcla de fósforo y metales se produce *in situ* en la solución, aproximadamente en las proporciones necesarias, y a continuación se obtiene a partir de esto y se envía a los tratamientos térmicos, mientras que la fase líquida que permanece se puede reciclar, después de rellenar con ácido fosfórico concentrado fresco, en un ciclo posterior de disolución (decapado), precipitación y separación, sin tener que eliminarlo por separado. De esta forma, se evitan todos los tratamientos que puedan generar contaminación secundaria.

## Breve descripción de los dibujos

[0017] La Figura 1 muestra un sistema electromecánico para llevar a cabo una realización del método de la

invención.

### Descripción detallada de la invención

- 5 **[0018]** La primera operación del proceso consiste en el lavado y disolución en ácido fosfórico de las partes metálicas contaminadas en su superficie (decapado), obtenidas del desmantelamiento de la planta nuclear. Estas se reducen convenientemente a piezas de dimensiones y pesos adecuados, por ejemplo, del orden de kilogramos o decenas de kilogramos. Las partes metálicas procedentes de las plantas nucleares normalmente están fabricadas de acero, y por tanto consisten principalmente en hierro, con pequeñas cantidades de elementos típicos de la metalurgia del acero (cromo, níquel, manganeso, etc.) y de elementos radiactivos que se hayan depositado sobre su superficie, o que se hayan producido por contacto con isótopos radiactivos o con radiación. Se ha observado que la concentración apropiada en peso de metales en la solución ácida se encuentra entre el 5 y el 12 % aproximadamente, preferentemente el 10 % aproximadamente, del peso total de la solución. A continuación esta solución se normaliza hasta la concentración y el pH deseados (por ejemplo, 9 % en peso y pH 1). Trabajando en esas condiciones en ácido fosfórico, se obtiene una solución concentrada, ideal para las posteriores operaciones de oxidación del hierro de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  y suficientemente próximas al punto de saturación para la precipitación de las sales de fosfato de hierro. La solución resultante tiene una relación ponderal de fósforo a hierro adecuada para la producción de cristales de fosfato de hierro que tienen las características necesarias para los propósitos de acondicionar los metales radiactivos presentes inicialmente en solución. Después de la separación del precipitado sólido y la fase líquida de la solución, se produce una inspección final de la composición elemental del material obtenido y, si es necesario, el ajuste de la composición opcionalmente con la adición del componente deficiente. Para los propósitos de la invención, la solución debe contener hierro y fósforo en una relación molar entre 33/66 y 45/55, y preferentemente de 40/60 aproximadamente, y debe tener un pH por debajo de 1,5.
- 25 **[0019]** La solución obtenida opcionalmente se puede analizar para determinar su composición química, y en particular la relación molar de Fe/P y la relación de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

- [0020]** Para los propósitos de la invención, es preferible que la relación molar de Fe/P esté en torno a 40/60; esta relación se puede ajustar en torno al valor óptimo mediante adición a la solución obtenida directamente del decapado de una sal soluble de hierro o de ácido fosfórico, dependiendo de cuál de los dos componentes sea deficiente con respecto a dicha relación óptima según el análisis.

- [0021]** Además, es preferible que la relación de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  tenga un valor alto, superior a 9 y normalmente superior a 24. Después de la disolución de dichas partes metálicas, el hierro está presente en solución casi completamente en forma de iones de  $\text{Fe}^{2+}$ . Dicha relación se puede llevar hasta el intervalo preferido mediante la oxidación de la solución original mediante cualquier método conocido, por ejemplo, mediante la adición de peróxido de hidrógeno, de ion permanganato, mediante el burbujeo de oxígeno en la solución, o mediante cualquier otro método conocido. La obtención de la condición  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} > 9$  (o de la condición preferida  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} > 24$ ) se puede comprobar con un análisis químico, mediante valoración de la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  (por ejemplo con  $\text{KMnO}_4$ , como es sabido en la técnica) antes o después de la etapa de oxidación, y a continuación la comparación de estas dos mediciones; la segunda medición es representativa de la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  después de la etapa de oxidación, mientras que la primera es representativa de la suma de concentraciones de iones de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en la solución después de la etapa de oxidación (a partir de la cual se puede obtener la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  con una simple resta). En la práctica, puede ser conveniente calcular estimando rápidamente la cantidad de agente oxidante necesario; esto se puede realizar asumiendo que todo el peso de la parte metálica de partida está representado por hierro, obteniendo el número de moles de hierro en base a esta aproximación, y usando una cantidad de agente oxidante en un exceso de 0,9 respecto a los moles estimados de hierro (o en un exceso de 0,96 a dichos moles estimados, en caso de que se desee la condición preferida  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} > 24$ ).

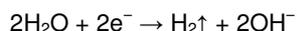
- 50 **[0022]** La tercera operación del proceso de la invención consiste en provocar la precipitación de las sales metálicas presentes en solución, incrementando el pH de esta última sin incrementar su volumen. En esta operación el pH de la solución se lleva hasta un valor comprendido entre 1,5 y 10, y preferentemente entre 1,7 y 2,5.

- [0023]** Esta condición se puede obtener añadiendo una base sólida adecuada, por ejemplo  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a la solución; la cantidad de hidróxido a añadir se puede determinar previamente conociendo el volumen y el pH inicial de la solución y proporcionando el valor de pH que se ha de obtener, por ejemplo, igual a 2 (a estos valores de pH, la hidrólisis del ion  $\text{Ca}^{2+}$  se puede ignorar para los propósitos del cálculo) o controlando el pH de la solución con un pehachimetro, que se mantiene agitada durante la adición gradual del hidróxido. Durante la precipitación de los fosfatos de hierro y de los otros metales presentes inicialmente en solución, el fosfato de calcio,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , que es muy insoluble, también precipita; no obstante, esto no supone ningún problema, sino más bien una ventaja adicional del método, debido a que esta sal vitrifica bien junto con el cristal de fosfato de hierro, sin afectar perjudicialmente a sus buenas características mencionadas anteriormente y, muy importante, puesto que no permanece en solución, no contamina el sobrenadante, que debe seguir siendo adecuado para su reciclaje. Los inventores han observado que, normalmente, un cristal de fosfato de calcio y hierro obtenido por precipitación de las sales a partir de la solución inicial cuando el pH se lleva hasta un valor igual a 2 aproximadamente tiene una relación molar de P/Ca igual a 11,5 aproximadamente; los cristales de este tipo se han demostrado adecuados para los propósitos de la invención.

**[0024]** Preferentemente, el incremento del pH se obtiene electroquímicamente.

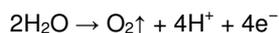
**[0025]** Una posible forma de conseguir estas condiciones es tratar la solución obtenida procedente del decapado en una semi-celda de una celda electroquímica. Más específicamente, este método generalmente consiste en:

- el suministro de una celda electroquímica separada en dos semi-celdas por medio de un separador adecuado;
- la solución a tratar se introduce en una primera semi-celda, que durante el funcionamiento del método se llevará hasta el potencial del cátodo; un primer electrodo (cátodo) se inserta en la solución;
- una solución de composición similar a la de la solución a tratar, pero que no contiene los iones metálicos a precipitar, se introduce en la segunda semi-celda, que durante el funcionamiento del método se llevará hasta el potencial anódico; por ejemplo, para este propósito es adecuada una solución de ácido fosfórico de concentración similar a la de la solución a tratar; en esta solución se introduce un segundo electrodo (ánodo);
- a continuación los electrodos se llevan hasta su potencial de trabajo, provocando la electrólisis del agua;
- en la primera semi-celda tiene lugar la reacción de reducción:



(después de la disociación de las dos moléculas de agua en dos iones  $\text{H}^+$  y dos iones  $\text{OH}^-$ ); en esta reacción, los iones  $\text{H}^+$  se consumen y se forman los iones  $\text{OH}^-$ , con el pH que se incrementa en la semi-celda que contiene la solución a tratar

- en paralelo, en la segunda semi-celda (de nuevo después de la disociación del agua) tiene lugar la reacción de oxidación:



que se puede utilizar para preparar ácido fosfórico a la concentración óptima y a coste cero, para rellenar el líquido recuperado, antes de reciclarlo al decapado.

**[0026]** Las reacciones ejemplificadas anteriormente son únicamente uno de los posibles pares redox que se pueden usar para incrementar el pH en la semi-celda que contiene la solución a tratar; se pueden obtener otras reacciones de las tablas proporcionadas en los manuales de electroquímica.

**[0027]** El método de precipitación electroquímica es ideal debido a que evita tener que añadir otras soluciones a la solución derivada del decapado, lo que incrementaría el volumen total de líquidos a tratar y eliminar, después de tratamientos de acondicionamiento adecuados, al final del proceso. Trabajando de esta manera, el componente útil para la vitrificación (los fosfatos, principalmente constituidos por fosfato férrico más trazas de otros fosfatos de los metales originalmente en solución, o simplemente de metales adsorbidos) se precipita en la proporción óptima, sin comprometer la calidad del cristal y conservar la solución de partida de ácido fosfórico para un ciclo de decapado posterior, es decir, reusando todos los componentes del residuo original y los productos secundarios del proceso; así, esta vía constituye el método ideal para evitar cualquier contaminación secundaria.

**[0028]** Una vez que los fosfatos se han precipitado en la solución, se pueden recuperar eliminando la fase líquida sobrenadante, por ejemplo, mediante decantación simple. Si fuera necesario, el precipitado a continuación se puede centrifugar, para obtener una mejor separación de la fase líquida. La mezcla de fosfatos húmedos a continuación se mezcla preferentemente de manera mecánica para homogeneizarla. De hecho, durante la etapa de incremento del pH, es posible que los diversos fosfatos precipiten en momentos diferentes, dando lugar a un precipitado en el que los diferentes fosfatos están estratificados según el orden de precipitación. La pasta húmeda no homogénea obtenida de esta manera puede dar lugar a un cristal que no es perfectamente homogéneo: aunque el precipitado se someta a fusión, la viscosidad del fundido puede ser tal que no permita la homogenización completa durante la fusión, con el riesgo de obtener un cristal final de una composición que no es perfectamente homogénea y por tanto partes del mismo (especialmente cualquier parte baja en hierro) pueden no tener las características necesarias para la aplicación.

**[0029]** A continuación el precipitado se vitrifica, poniendo en práctica todas las precauciones que requiere la presencia de radiactividad. Normalmente, el  $\text{FePO}_4$  se funde y vitrifica a una temperatura no superior a 1100 °C. La presencia de otros cationes coprecipitados con el fosfato de hierro puede generar un intervalo de temperaturas relativamente amplio al cual tiene lugar la vitrificación, normalmente entre 800 °C y 1300 °C.

**[0030]** La fase líquida, que aún contiene cantidades importantes de ácido fosfórico, y posiblemente de diversos iones metálicos, incluso trazas de isótopos radiactivos, se recupera mediante operaciones comerciales conocidas en la técnica, por ejemplo mediante decantación, y/o centrifugación y se puede reutilizar en un ciclo de disolución posterior de partes metálicas y precipitación de fosfatos, después de rellenar el ácido fosfórico para reponer la cantidad consumida en la precipitación.

**[0031]** El proceso de la invención así obtiene el resultado de eliminar las partes metálicas que proceden del

desmantelamiento, evitando la necesidad de tratar grandes volúmenes de fases líquidas, habituales en los procesos de la técnica anterior. De hecho, con los procesos de la técnica anterior, los volúmenes de fases líquidas generados son proporcionales al peso de dichas partes metálicas (debido a que para cada ciclo de tratamiento de una unidad de peso de partes metálicas es necesario el uso de un volumen determinado de solución), mientras que en la presente invención el volumen de fase líquida es esencialmente el necesario para una sola operación de disolución de una alícuota de partes metálicas.

[0032] La invención se ilustra adicionalmente con el siguiente ejemplo.

#### 10 **EJEMPLO 1**

[0033] Se prepara una solución que simula un residuo líquido típico obtenido por disolución de una pieza de acero que procede del desmantelamiento de una planta nuclear. La solución se produce con 1 l de  $H_3PO_4$  2,5 M, disolviendo en ella 60 g de polvo de hierro metálico (producto # 209309 del catálogo Aldrich, pureza 97 %), 3 g de polvo de níquel metálico (Aldrich, producto # 266981, 99 %), 4,4 g de cloruro de cobalto (Aldrich, producto # 232696, 97 %) y 0,1 g de cada de nitrato de cesio (Aldrich, producto # 289337, 99 %) y acetato de antimonio (Aldrich, producto # 483265, 99,99 %), el cesio y el antimonio que representan los contaminantes habituales presentes en el acero procedente de plantas nucleares.

[0034] Después de la disolución de los polvos, se añaden 420 ml de una solución 2,7 M de  $H_2O_2$  (obtenidos diluyendo 1 l de una solución comercial de  $H_2O_2$  al 30 % en peso/peso en agua, hasta un total de 3,67 l, teniendo en cuenta que la solución de partida al 30 % en peso/peso tiene una densidad de 1,11 kg/l aproximadamente, y la solución resultante, del 9 % en peso/peso aproximadamente, tiene una densidad de 1,03 kg/l); a continuación la solución resultante se pone en un contenedor hermético a gases. Se prepara una celda electroquímica aparte, representada esquemáticamente en la Figura 1. La semi-celda catódica, 1, es un contenedor cilíndrico estanco a líquidos fabricado en cristal "Duran" abierto en su parte superior, que tiene un radio R de 4 cm y una altura h de 20 cm (volumen total 1000 cm<sup>3</sup> aproximadamente). La semi-celda anódica, 2, es cilíndrica, abierta en su parte superior, tiene un radio r de 2 cm y una altura h de 20 cm (volumen de 250 cm<sup>3</sup> aproximadamente); esta semi-celda tiene una base en forma de disco (de 1 cm de espesor aproximadamente) fabricada de politetrafluoroetileno, mientras que la pared lateral está hecha de una red de polímero de vinilo que refuerza una membrana semipermeable anódica, que tiene la propiedad de permitir el paso de aniones, pero no de cationes, y con una alta resistencia a ácidos. La semi-celda anódica se encuentra dentro de la semi-celda catódica, como se muestra en el dibujo, reduciendo así el volumen de la semi-celda catódica hasta 750 cm<sup>3</sup> aproximadamente.

[0035] En el interior de la semi-celda catódica se inserta un cátodo, 3, y en la semi-celda anódica se inserta un ánodo, 4, ambos fabricados de titanio revestido con una espuma de platino con una elevada área superficial. Los dos electrodos se conectan a un potencióstato modelo VersaSTAT 3F de Princeton Applied Research, capaz de proporcionar valores de tensión exactos y controlados en el intervalo de 0-20 V y medir las intensidades de corriente eléctrica resultantes en el intervalo de 0-2 A.

[0036] Se introducen 700 ml de la solución obtenida como se ha descrito anteriormente en la semi-celda catódica 1, y se introducen 220 ml de una solución de  $H_3PO_4$  2,5 M en la semi-celda anódica 2, obteniendo esencialmente el mismo nivel de líquido en las dos semi-celdas.

[0037] Se aplica una diferencia de potencial eléctrico de 16 V entre los electrodos; por encima del cátodo y del ánodo se colocan dos sistemas de aspiración distintos, para retirar y mantener separadas las emisiones gaseosas liberadas en los electrodos. Se observa una ligera actividad, en forma de pequeñas burbujas que se forman primero a lo largo del cátodo, y a continuación también a lo largo del ánodo. Después de un corto período de inducción, la corriente eléctrica alcanza un valor constante de 1,1 A aproximadamente. Estas condiciones operativas se mantienen durante 24 horas. Durante este período, se observa un incremento de la turbidez con el tiempo en la semi-celda catódica, junto con la precipitación de un material sólido en la parte inferior de esta semi-celda.

[0038] Después de 24 horas, la fuente de energía se apaga, los electrodos se desconectan del sistema, se retira la semi-celda anódica, el contenido de la semi-celda catódica se separa por centrifugación, obteniendo 490 ml de sobrenadante y 183 g de residuo sólido, que se seca a 50 °C.

[0039] En un análisis químico, los resultados sólidos deben estar compuestos mayoritariamente de fosfato de hierro,  $FePO_4$ , más las sales de fosfato de los otros elementos metálicos introducidos inicialmente en el sistema en forma de polvos, en relaciones ponderales que reproducen esencialmente las relaciones ponderales a hierro en la mezcla de partida. La mezcla de fosfatos está lista para la vitrificación inmediata mediante tratamiento térmico.

[0040] El sobrenadante separado mediante centrifugación por el producto sólido se puede reciclar directamente, después de completar con  $H_3PO_4$  concentrado fresco, a operaciones de decapado posteriores.

[0041] El proceso de la invención así hace posible almacenar residuos nucleares en forma sólida estable, y reutilizar los demás productos en ciclos posteriores del mismo proceso, evitando la formación de cantidades

significativas de subproductos que haya que eliminar.

## REIVINDICACIONES

1. Método para el acondicionamiento de residuos procedentes del desmantelamiento de plantas nucleares, que comprende las siguientes etapas:
- 5
- la disolución de las superficies metálicas contaminadas de plantas nucleares usando ácido fosfórico, obteniendo una solución con un valor de pH por debajo de 1,5;
  - la oxidación de los iones de hierro en solución de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , para así obtener una relación de  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  igual o superior a 9;
- 10
- el incremento del pH de la solución obtenida de esta manera hasta un valor superior a 1,5 e inferior a 10, provocando la precipitación de las sales de fosfato de hierro y de los iones metálicos presentes en la solución;
  - la separación de las sales precipitadas de la fase líquida; y
  - el tratamiento térmico de vitrificación de la mezcla de sólidos precipitados.
- 15
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1 que además comprende la recuperación de dicha fase líquida y su reciclaje en una serie de etapas posteriores del método.
3. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que, en la etapa de disolución de las superficies metálicas contaminadas, el metal se añade en una cantidad comprendida entre el 5 y el 12 % en peso del peso total de metal y el ácido fosfórico.
- 20
4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que, después de dicha etapa de disolución, se lleva a cabo un análisis elemental de la composición química de la solución, y, si se determina que la relación molar Fe/P se encuentra fuera del intervalo comprendido entre 33/66 y 45/55, se añade el componente presente en cantidades excesivamente bajas a la solución para llevar el valor de dicha reacción a dicho intervalo.
- 25
5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que, en dicha etapa de oxidación, la relación de  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  se lleva hasta un valor igual o superior a 24.
- 30
6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que dicha etapa de oxidación se lleva a cabo mediante la adición de peróxido de hidrógeno o de ion permanganato, o mediante el burbujeo de oxígeno en la solución.
7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que, en dicha etapa de incremento del pH, dicho pH se lleva hasta un valor comprendido entre 1,7 y 2,5.
- 35
8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el incremento del pH se obtiene mediante la adición a la solución de un compuesto básico en forma sólida.
- 40
9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho compuesto básico es  $Ca(OH)_2$ .
10. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el incremento del pH se obtiene mediante una reacción electroquímica.
- 45
11. Método de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende las siguientes etapas:
- el suministro de una celda electroquímica dividida en dos semi-celdas por medio de un elemento separador adecuado;
  - la introducción de la solución a tratar en la primera semi-celda y de un primer electrodo;
- 50
- la introducción en la segunda semi-celda de una solución que tiene una composición similar a la de la solución a tratar, pero que no está en contacto con iones metálicos a precipitar, y de un segundo electrodo;
  - llevar el primer electrodo a potencial catódico y el segundo electrodo a potencial anódico, provocando que tengan lugar las siguientes reacciones en la primera y la segunda semi-celda, respectivamente:
- 55
- $$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^*$$
- y
- 60
- $$2H_2O \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+ + 4e^-$$
- con la producción de iones  $OH^-$  y el posterior incremento del pH en la primera semi-celda, que contiene la solución a tratar.
- 65
12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el ion  $H^+$  producido en la reacción de la segunda semi-celda se usa para producir ácido fosfórico consumido en la precipitación de fosfatos metálicos.

**13.** Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 800 °C y 1300 °C.

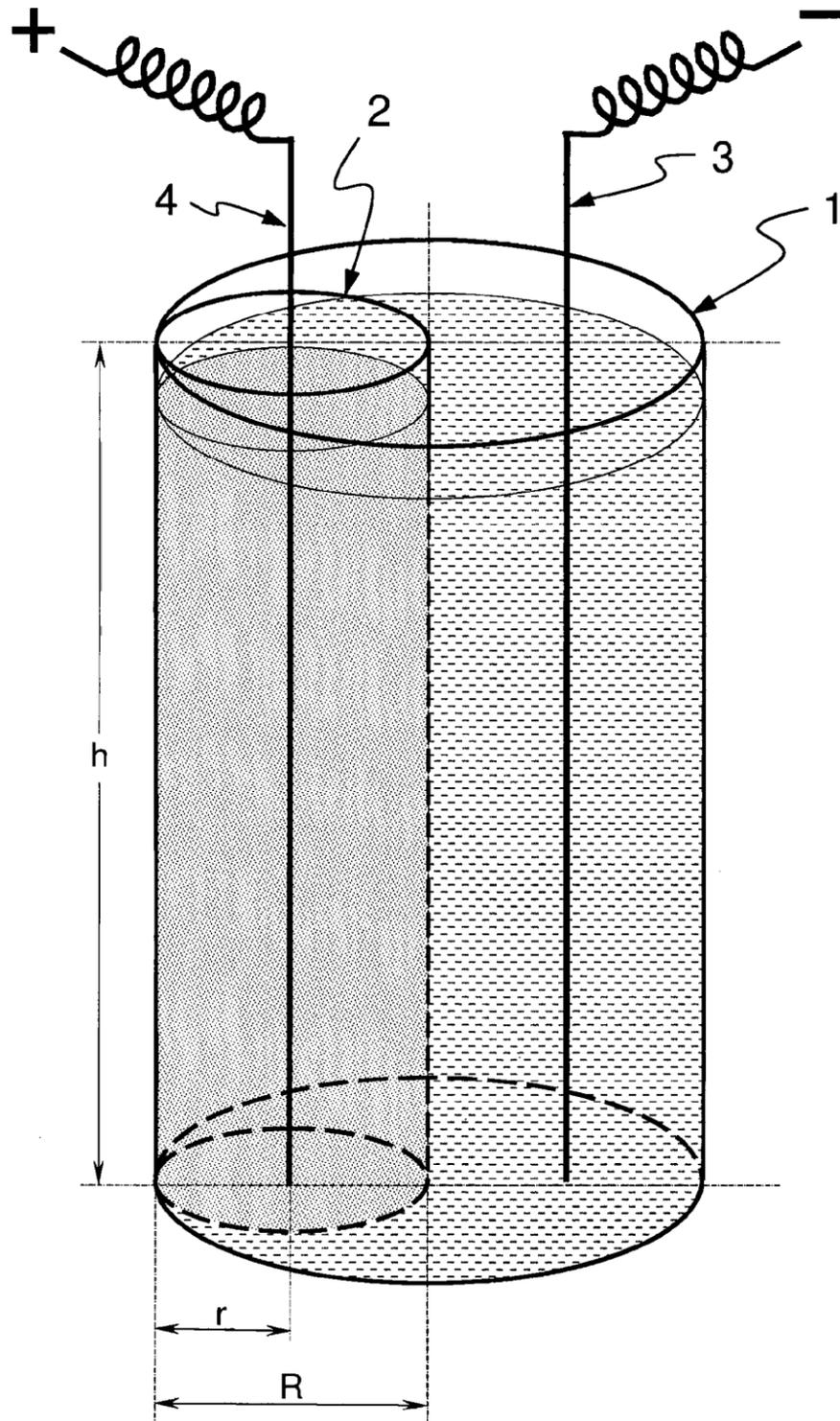


Fig. 1