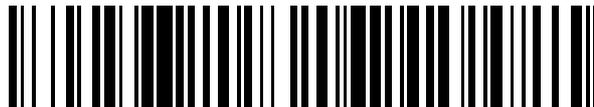


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 183**

51 Int. Cl.:

**G21F 9/28** (2006.01)

**G21F 9/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2012 E 12794429 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 2774155**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de una vaina que contiene hidruro de calcio sinterizado**

30 Prioridad:

**03.11.2011 FR 1159939**

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

**11.04.2016**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**SELLIER, SERGE;  
LECLERC, ARNAUD;  
VERDELLI, JANICK y  
GODLEWSKI, JOËL**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 566 183 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 vaina que contiene hidruro de calcio sinterizado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al ámbito del tratamiento de residuos nucleares.

Se refiere en particular al tratamiento de una vaina que contiene hidruro de calcio (CaH<sub>2</sub>) sinterizado.

10

**Antecedente de la técnica**

En los estudios de irradiación realizados en un reactor nuclear de neutrones rápidos (RNR), se utiliza el hidruro de calcio sinterizado que actúa como moderador de la reacción de fisión nuclear.

15

Este material se suele presentar en forma de tortas, que se apilan en una vaina cilíndrica estanca de acero.

Cuando se realizan los estudios de irradiación, se consigue una vaina en cuyo interior se encuentran las tortas, que constituyen al mismo tiempo un riesgo radiológico (presencia de un material radiactivo tal como un material que contiene tritio), pero también un riesgo químico, ya que el hidruro de calcio, cuando entra en contacto con el agua, desprende hidrógeno, que es un gas altamente inflamable.

20

El itinerario de tratamiento de los residuos nucleares obliga a neutralizar el riesgo químico, al mismo tiempo que se disminuye, en la medida de lo posible, el volumen de los residuos y que se optimiza su acondicionamiento posterior.

25

Para satisfacer esta doble limitación, sería por tanto deseable disponer de un tratamiento en el cual, por una parte, los residuos de la vaina, y por otra los residuos de las tortas de hidruro de calcio irradiadas, se desechen por rutas adaptadas a la naturaleza de cada residuo.

30

En la práctica, esto requiere limitar al máximo toda la contaminación, en especial la radioactiva, del residuo a otro.

Si se consiguiera dicho resultado, esto permitiría, ventajosamente:

35

- vaciar la vaina hacia un itinerario de tratamiento en la que la gestión de los residuos fuera más sencilla debido a la ausencia de material radiactivo, incluso reciclar dicha vaina (transformación o reutilización);
- gestionar los residuos de las tortas de hidruro de calcio irradiadas en forma de un residuo adecuado para los itinerarios de evacuación de residuos radiactivos.

**Exposición de la invención**

40

Uno de los objetos de la invención es proporcionar un procedimiento para el tratamiento de una vaina que contiene el hidruro de calcio sinterizado y, en su caso, un material radiactivo, que tenga la totalidad o parte de las ventajas anteriormente mencionadas.

45

De esta forma, la presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de una vaina en cuyo interior se encuentra un material sinterizado que está formado, en todo o en parte, por hidruro de calcio sinterizado que, en su caso, puede incluir como mínimo un material radiactivo. El procedimiento comprende una etapa durante la cual el material sinterizado se pone en contacto con una mezcla de reacción que contiene, en porcentaje molar, del 0,5 % al 5 % de vapor de agua, del 5 % al 25 % de dióxido de carbono y del 74,5 % al 94,5 % de un gas químicamente inerte, es decir, un gas que impida una reacción entre el oxígeno (que en su caso puede estar presente en la atmósfera de reacción) e hidrógeno (producido por la reacción de carbonatación descrita a continuación).

50

La puesta en contacto se lleva a cabo durante un período que permita transformar la totalidad del hidruro de calcio sinterizado en un polvo de carbonato de calcio. Esta transformación se puede interrumpir y reanudarse, por cierto, en el momento elegido por el operador, ya que su cinética se modula en función de la cantidad de mezcla de reacción inyectada.

55

El procedimiento de tratamiento de la invención tiene como particularidad la transformación del hidruro de calcio sinterizado en un polvo de carbonato de calcio que no se adhiere a las paredes de la vaina y es químicamente inerte.

60

Esta particularidad se debe, especialmente, a la composición concreta de la mezcla de reacción, así como al hecho de que la transformación del hidruro de calcio sinterizado en un polvo de carbonato de calcio lleva a la destrucción de la estructura del material sinterizado.

65

El polvo no adherente obtenido al finalizar el procedimiento de tratamiento de la invención, que comprende carbonato de calcio, se extrae de forma natural de la vaina simplemente por gravedad, junto con, en su caso, el material radiactivo y/o el resto de material que pudiera contener.

5 Esta propiedad de no adherencia evita, en la medida de lo posible, la diseminación del material radiactivo que pudiera estar presente en el polvo de carbonato de calcio, así como la contaminación de la vaina debido a una retención del material.

10 Esto también permite tratar la totalidad del material sinterizado a pesar de su carácter masivo y su confinamiento en el interior de la vaina. Efectivamente, incluso aunque el hidruro de calcio sinterizado reacciona superficialmente, su disgregación en forma de un polvo no adherente permite regenerar permanentemente una nueva superficie reactiva de hidruro de calcio sinterizado. Como el polvo de carbonato de calcio se extrae de la vaina simplemente por gravedad, el tratamiento puede continuar de forma natural, sin intervención del ser humano, y conseguir incluso la transformación completa del material sinterizado masivo.

15 Una vez suprimido el riesgo químico derivado del hidruro de calcio, el polvo de carbonato de calcio se puede extraer hacia un itinerario de tratamiento clásico o adaptado a los residuos radiactivos.

20 Entre el resto de residuos obtenidos durante el tratamiento de la invención, también aparece un residuo gaseoso tal como, por ejemplo, hidrógeno (H<sub>2</sub>), eventualmente tritiado (HT) y/o tritio (T<sub>2</sub>). Este efluente gaseoso se puede extraer durante, o al finalizar, el procedimiento de tratamiento.

25 En particular, cuando el material radiactivo eventualmente presente se encuentra, al final del tratamiento, en forma gaseosa (tal como hidrógeno tritiado o tritio), se extrae en forma de efluente gaseoso radiactivo.

30 De esta forma, ya no queda más material radiactivo en el polvo de carbonato de calcio. La posible presencia inicial de material radiactivo implica, como mínimo, la evacuación de este polvo hacia un itinerario de tratamiento simplificado adaptado a los residuos radiactivos, que sin embargo es menos restrictivo que el que habría que implantar debido a la presencia eficaz de un material radiactivo en el residuo a eliminar.

35 En cuanto a la vaina, esta no se altera ni se destruye durante el tratamiento de la invención, ya que el carbonato de calcio es un compuesto relativamente inerte desde el punto de vista químico, y su formación va unida a una expansión limitada.

40 Además, el polvo de carbonato de calcio no es adherente, la vaina no queda contaminada, o queda muy poco contaminada, por trazas de carbonato de calcio o por cualquier otro material eventualmente radiactivo que contuviera.

45 La vaina puede entonces enviarse a un itinerario de tratamiento simplificado, adaptado a los residuos radiactivos, para desecharse del todo o recircularse al itinerario nuclear.

Esta separación de itinerarios reduce el volumen de residuos, ya que la obtención de un polvo permite obtener un acondicionamiento compacto, y la vaina puede, eventualmente, reciclarse.

50 Al obtener como resultado un polvo no adherente, el procedimiento de la invención puede tratar por tanto en su totalidad la vaina y su contenido, limitar el volumen de los residuos obtenidos, permitiendo al mismo tiempo la eliminación, o bien la valoración, de los residuos mediante los itinerarios adaptados.

### Exposición detallada de la invención

55 Por su simplicidad de aplicación, el procedimiento de la invención permite tratar con una manipulación mínima una vaina que contiene un material sinterizado, lo que resulta especialmente ventajoso cuando dicho material incluye como mínimo material radiactivo.

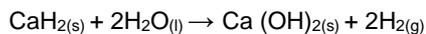
El material sinterizado comprende el hidruro de calcio sinterizado y, en su caso, al menos un material radiactivo.

El material radiactivo es, por ejemplo, un material que comprende el elemento tritio (T).

60 El procedimiento de tratamiento de la invención comprende una etapa durante la cual el material sinterizado se pone en contacto con una mezcla de reacción que contiene, en porcentaje molar, de 0,5 % a 5 % de vapor de agua, de 5 % a 25 % de dióxido de carbono y de 74,5 % a 94,5 % de un gas inerte.

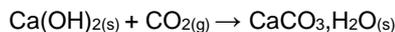
65 Se puede utilizar cualquier gas que sea químicamente inerte con respecto al hidruro de calcio. El gas inserte se selecciona, por ejemplo, entre nitrógeno, argón, o sus mezclas.

La naturaleza y la proporción de los componentes de la mezcla de reacción permiten un tratamiento controlado y completo del hidruro de calcio sinterizado de acuerdo con las reacciones globales de carbonatación siguientes:



5

El dióxido de carbono reacciona a continuación con hidróxido de calcio:



10 La duración de la puesta en contacto de la mezcla de reacción con el hidruro de calcio sinterizado depende de la cantidad de hidruro de calcio y de la composición de la mezcla de reacción. El experto en la materia puede adaptar fácilmente esta duración, especialmente, prolongándola hasta la obtención del tratamiento total de la vaina que se determina, por ejemplo, por el cese del desprendimiento de un gas tal como hidrógeno.

15 La duración de la puesta en contacto es, por ejemplo, de al menos 1 día, normalmente comprendida entre 1 día y 15 días para cantidades de hidruro de calcio sinterizado a tratar de aproximadamente un hectogramo.

20 La puesta en contacto se realiza preferentemente a una temperatura comprendida entre 40 °C y 55 °C, especialmente para ajustar el porcentaje molar de vapor de agua para evitar que el agua condense, y que no reaccione de forma violenta con el hidruro de calcio.

25 Cuando el material sinterizado contiene, como mínimo, un material radiactivo, el tratamiento de acuerdo con la invención se realiza más frecuentemente en un recinto de confinamiento tal como una caja de guantes o una vitrina blindada.

Entonces, la mezcla de reacción se introduce de forma general en el recinto de confinamiento de acuerdo con un caudal que permita su renovación continua al menos una vez cada hora.

30 La forma de propagación de la reacción, mediante transformaciones sucesivas en forma pulverulenta del material sinterizado, permite tratar una vaina en cuyo interior este material es relativamente inaccesible, por ejemplo, una vaina de geometría compleja o de dimensiones importantes.

35 Efectivamente, durante la reacción de carbonatación, el hidruro de calcio sinterizado se transforma en un polvo de carbonato de calcio, pero la obtención de este polvo no limita la cinética de la reacción, lo que permite tratar la totalidad del hidruro de calcio sinterizado presente en la vaina.

40 Es importante, sin embargo, asegurarse de que el material sinterizado pueda entrar en contacto con la mezcla de reacción. Además, esta puesta en contacto permite que el polvo de hidruro de calcio se extraiga de la vaina. Cuando la vaina es estanca, en este caso es necesario practicar, como mínimo, una abertura, por ejemplo, mediante perforación o corte de la vaina.

La vaina puede estar en posición inclinada o vertical, para favorecer la extracción por gravedad del polvo de carbonato de calcio (y, en su caso, de todo el material que contenga).

45 Al finalizar el procedimiento de tratamiento de la invención se obtienen diferentes residuos:

- el hidruro de calcio sinterizado se transforma en un polvo de carbonato de calcio que contiene el material o materiales radiactivos, en su caso, y/o cualquier otro material inicialmente presente en el material sinterizado, o como resultado de su tratamiento. Este polvo no tiene ninguna reactividad química con respecto al agua y el aire.
- 50 En ausencia de material radiactivo, el polvo se puede enviar directamente a un itinerario de tratamiento clásico. En presencia de material radiactivo, el polvo se puede incorporar a vidrio o cemento, o disolverse en forma de  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  en la mayoría de los ácidos utilizados en el itinerario de tratamiento de los residuos nucleares.
- en su caso, los gases producidos durante el procedimiento de tratamiento de la invención (por ejemplo, el hidrógeno eventualmente tritiado y/o tritio) se pueden extraer como efluentes gaseosos y evacuarse a un
- 55 itinerario específico para su tratamiento.
- la vaina suele quedar intacta, o no ha experimentado ninguna alteración importante. En ese sentido, para limitar el impacto de la mezcla de reacción sobre la vaina, esta puede estar hecha de metal (preferentemente un acero), de plástico o de cerámica.

60 Otros objetos, características y ventajas de la invención se van a precisar en la descripción que se indica a continuación de una realización concreta del procedimiento de la invención, que se proporciona como ejemplo y no como limitación, en referencia a las figuras 1 a 4 anexas.

**Breve descripción de las figuras**

Las Figuras 1, 2, 3 y 4 representan imágenes fotográficas tomadas durante el tratamiento de una vaina de acuerdo con el procedimiento de la invención, la vaina incluye pastillas sinterizadas de hidruro de calcio.

5 **Exposición de una realización particular**

El ejemplo que sigue se refiere al tratamiento de una vaina de acero. Representa un tronco de una vaina procedente de un reactor nuclear de tipo RNR que se ha cortado por su parte superior e inferior.

10 La vaina tratada está formada por un tubo interno situado a lo largo del eje de un tubo externo. Incluye cuatro tortas obtenidas tras la sinterización de hidruro de calcio.

15 La pureza del hidruro de calcio es de un 99 % en masa. Las impurezas a nivel traza están formadas principalmente por aluminio y magnesio.

Las dimensiones de la vaina y de una torta son las siguientes:

- 20 – tubo externo: altura = 85 mm, diámetro externo = 116 mm, diámetro interno = 113 mm;
- tubo interno: altura = 85 mm, diámetro externo = 49 mm, diámetro interno = 46 mm;
- torta de hidruro de calcio: espesor = 20 mm, diámetro externo = 112,5 mm, diámetro interno = 49,5 mm.

25 El conjunto se mantiene colocando la parte inferior de la vaina sobre una rejilla móvil situada encima de un recipiente de recuperación.

En este ejemplo, las tortas de hidruro de calcio no contienen material radiactivo.

30 La vaina se introduce en una caja de guantes que tiene un volumen de 550 litros, que sirve de recinto de reacción. La temperatura se regula a 43 °C.

Se introduce, de forma continua, una mezcla de reacción a un caudal de 12 litros por minuto.

35 Esta mezcla está constituida, en porcentaje en volumen, del 2,5 % de vapor de agua, 10 % de dióxido de carbono, siendo el resto nitrógeno como gas inerte.

Su composición se analiza corriente arriba y corriente abajo de la baja de guantes mediante cromatografía de gases para determinar el contenido de los gases siguientes: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>. En lo que respecta al contenido de vapor de agua introducido, se mide con un higrómetro de espejo de tipo Peltier.

40 Por seguridad, el contenido en hidrógeno producido se contrala también continuamente mediante un explosímetro. En caso de superación del umbral fijado por dicho detector (un 60 % del LIE, es decir, límite inferior de explosividad de hidrógeno en aire), la reacción de carbonatación se puede detener interrumpiendo la introducción de la mezcla de reacción, y sustituyéndola en su totalidad por gas inerte.

45 La reacción de carbonatación se puede reanudar de acuerdo con su régimen inicial mediante la reintroducción de vapor de agua y de óxido de carbono en la caja de guantes sin que esto afecte a la eficacia global del procedimiento de tratamiento.

El procedimiento de la invención permite, por tanto, un tratamiento controlado en seguridad.

50 La puesta en contacto de la mezcla de reacción con el hidruro de calcio sinterizado se produce principalmente en la cara externa de la primera y última torta, pero también, en menor medida, en el perímetro interno y externo de las tortas, que están separadas 0,5 mm de las superficies con respecto a la vaina.

55 El desarrollo del tratamiento se sigue visualmente. Las Figuras 1, 2, 3 y 4 reproducen las fotografías tomadas respectivamente en los momentos siguientes: introducción de la mezcla de reacción en la caja de guantes (tiempo hasta), hasta + 2 días, hasta + 4 días, hasta + 14 días.

60 Estas figuras muestran que las tortas de hidruro de calcio sinterizado se desmenuzan progresivamente en forma de polvo de carbonato de calcio. Esta transformación provoca una expansión volumétrica limitada, lo que permite que la vaina no se altere o se destruya.

La posición vertical de la vaina permite la caída libre del polvo de carbonato de calcio y de todo el resto de material contenido como, por ejemplo, las impurezas inicialmente presentes en las tortas.

65

- 5 Esto va seguido de un aumento natural en la superficie de contacto del hidruro de calcio sinterizado aún no tratado con la mezcla de reacción. De forma paralela y temporal, las medidas cromatográficas muestran que el consumo de vapor de agua y la producción de hidrógeno aumentan debido a la aceleración de la cinética de reacción de la carbonatación. La caída de polvo permite facilitar y mantener el contacto entre la mezcla de reacción y el hidruro de calcio.
- 10 El seguimiento del contenido de hidrógeno desprendido durante la reacción de carbonatación permite, a partir de los coeficientes estequiométricos de la reacción de carbonatación, calcular la masa de hidruro de calcio sinterizado que se ha transformado.
- 15 Los cálculos y la observación de la progresión del tratamiento indican que la práctica totalidad del hidruro de calcio sinterizado (926 g de 980 g) se había transformado al cabo de 18 días en polvo de carbonato de calcio.
- La masa residual de hidruro de calcio pasa al recipiente de recuperación. A su vez, esta se puede transformar prolongan la duración del tratamiento.
- 20 Al finalizar este tratamiento, la vaina metálica vacía de su contenido, el polvo de carbonato de calcio y el hidrógeno se evacúan por itinerarios de tratamiento diferenciados.
- 25 Resulta de la descripción anterior que el procedimiento de tratamiento de la invención permite tratar totalmente una vaina, en cuyo interior se encuentra un material sinterizado que está formado, en todo o en parte, por hidruro de calcio sinterizado y que contiene, en su caso, como mínimo un material radiactivo, limitando al mismo tiempo el volumen de los residuos obtenidos, y permitiendo la eliminación, o bien la valoración, de los residuos mediante los itinerarios adaptados.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de tratamiento de una vaina, en cuyo interior se encuentra un material sinterizado que está constituido, en todo o en parte, por hidruro de calcio sinterizado, comprendiendo el procedimiento una etapa durante la cual el material sinterizado se pone en contacto con una mezcla de reacción que contiene, en porcentaje molar, del 0,5 % al 5 % de vapor de agua, del 5 % al 25 % de dióxido de carbono y del 74,5 % al 94,5 % de un gas químicamente inerte, realizándose la puesta en contacto durante un período que permita transformar el hidruro de calcio sinterizado en un polvo de carbonato de calcio.
- 10 2. Procedimiento de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material sinterizado contiene, como mínimo, un material radiactivo.
- 15 3. Procedimiento de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el material radiactivo es un material que contiene el elemento tritio.
4. Procedimiento de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la vaina está constituida de metal, de plástico o de cerámica.
- 20 5. Procedimiento de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas inerte se selecciona entre el nitrógeno, argón o sus mezclas.
6. Procedimiento de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la puesta en contacto se realiza a una temperatura comprendida entre 40 °C y 55 °C.
- 25 7. Procedimiento de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el procedimiento se realiza en el interior de un recinto de confinamiento.
- 30 8. Procedimiento de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el recinto de confinamiento es una caja de guantes o una vitrina blindada.
9. Procedimiento de tratamiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que la mezcla de reacción se introduce en el recinto de confinamiento de acuerdo con un caudal que permita su renovación continua al menos una vez cada hora.
- 35 10. Procedimiento de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la vaina está en posición inclinada o vertical, para favorecer la extracción por gravedad del polvo de carbonato de calcio.
- 40 11. Procedimiento de tratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se extrae un efluente gaseoso durante, o al finalizar, el procedimiento de tratamiento.
12. Procedimiento de tratamiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el efluente gaseoso es radiactivo.

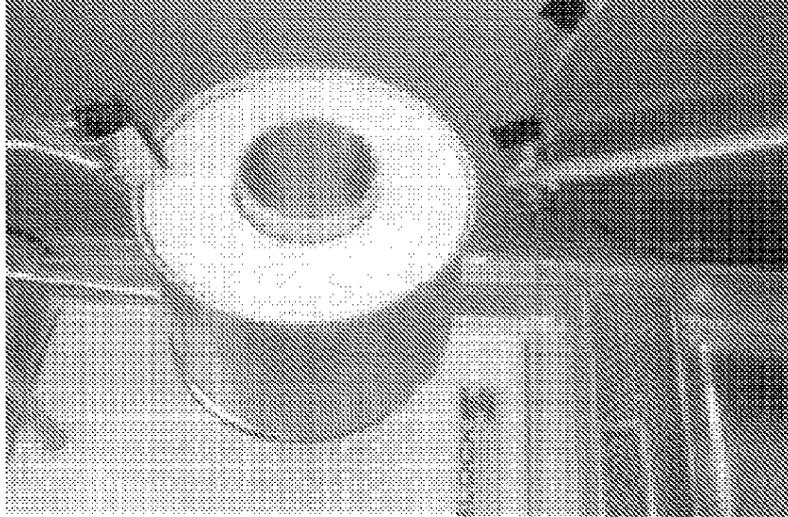


FIG. 1

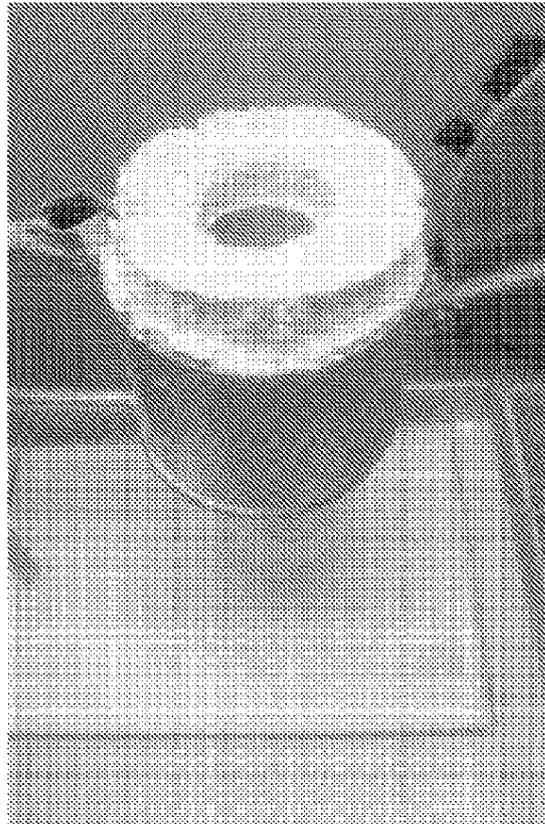


FIG. 2

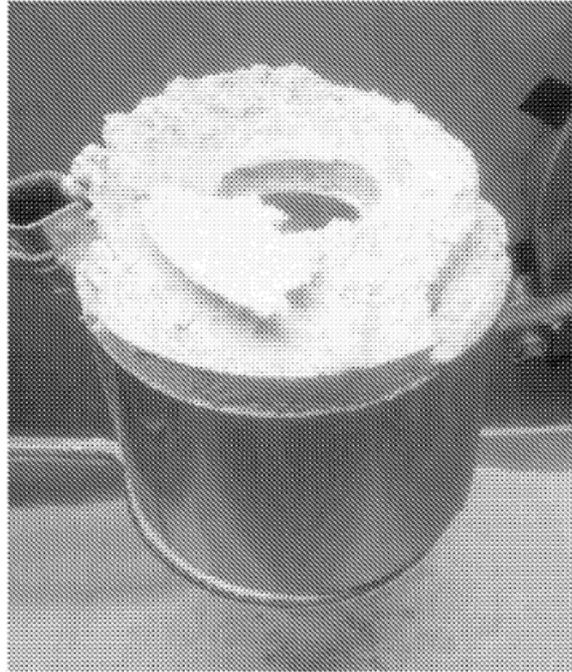


FIG. 3

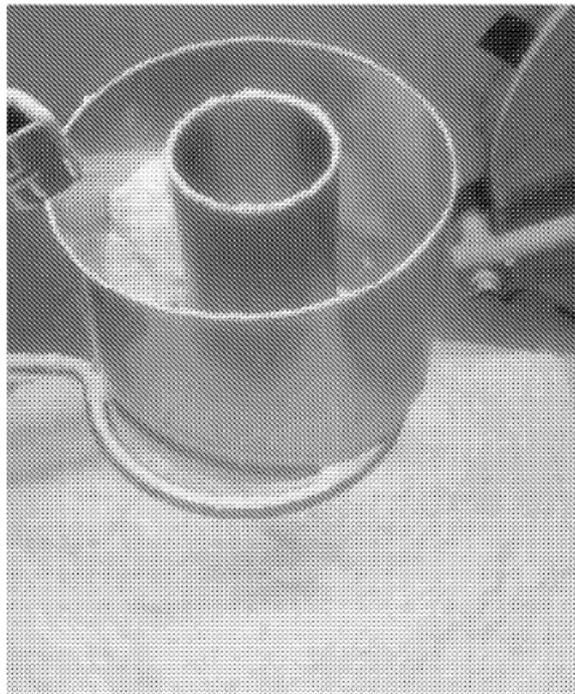


FIG. 4