

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 572**

51 Int. Cl.:

G21F 9/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.11.2002 PCT/BG2002/00027**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2003 WO03041088**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2002 E 02802593 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 1459325**

54 Título: **MÉTODO E INSTALACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS RADIATIVOS**

30 Prioridad:

09.11.2001 BG 10609701

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

26.06.2017

73 Titular/es:

**VLADIMIROV, VLADIMIR ASENOV (100.0%)
6, N. VOIVODOV STR. ENTR. B, APP. 20
3000 VRATSA, BG**

72 Inventor/es:

VLADIMIROV, VLADIMIR ASENOV

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 619 572 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 e instalación para el tratamiento de residuos radiactivos

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método y a una instalación para el tratamiento de residuos radiactivos resultantes del funcionamiento de centrales nucleares con reactores que tienen agua a presión que usan regulación de reactividad de boro y destinados para la producción de productos tales como bórax, boratos de calcio-magnesio, ácido de boro y disolución de hidróxido de sodio con un contenido permitido de isótopos radiactivos adecuados para múltiples usos y para una protección medioambiental exhaustiva.

Antecedentes de la invención

15 Se conoce un método para el tratamiento de agua residual radiactiva (documento BG60569B1) que se concentra en primer lugar para obtener una sal casi seca y posteriormente se trata con alcoholes con cadenas de carbono más largas. En el tratamiento de sales que contienen ácido de boro con alcoholes, comienza una esterificación del ácido de boro y alcohol. El éster así obtenido se trata mediante una destilación a alta temperatura (por encima de 100°C) hasta que se produce ácido de boro.

20 El inconveniente principal de este método es que todos los procedimientos se realizan a altas temperaturas, usando alcoholes de cadena de carbono más larga y aplicando destilación de éster de ácido de boro con gran consumo de energía calorífica. Básicamente, este procedimiento es muy complicado y requiere mucho trabajo.

25 También se conoce un método (documento BG51265A) para el tratamiento de residuos radiactivos hasta que se obtiene sal de ácido de boro - bórax, que contiene radionúclidos con una concentración medioambientalmente permitida. El método consiste en varias etapas, concentración de residuos radiactivos con diferentes indicaciones de pH (inferior a 4,5 y superior a 8,5) y posteriormente mezclado de los concentrados. En un régimen de temperatura apropiado, se produce el residuo radiactivo que contiene ácido de boro con una concentración de 15-20 g/l y el bórax con una concentración de isótopos radiactivos medioambientalmente permisible, lo cual es un residuo no radiactivo. Mediante una tecnología adecuada (intercambio iónico o electrodiálisis), a partir del bórax no radiactivo, puede obtenerse una disolución de ácido de boro.

35 Un inconveniente de este método y la instalación usada es mantener el contenido de ácido de boro no radiactivo 15-20 g/l en el residuo radiactivo, sujeto a un almacenamiento adicional a largo plazo. El producto final contiene ácido no radiactivo, que ocupa grandes capacidades en las instalaciones de almacenamiento de residuos radiactivos, reduce las resistencias de la matriz de hormigón y también permite isótopos radiactivos que se eliminan mediante lavado de la matriz en caso de aplicación de un método de cementación de residuos radiactivos.

40 **Sumario de la invención**

Un objeto de la presente invención es establecer un método y una instalación para el tratamiento de residuos radiactivos líquidos, que permitan la preparación de los residuos radiactivos para un almacenamiento a largo plazo con un contenido en ácido de boro no radiactivo mínimo y la producción de materiales no perjudiciales para el medio ambiente para su uso adicional.

La solución a este problema puede encontrarse mediante un método, mediante el cual, tras separar y recoger los residuos radiactivos ácido y básico, se realiza su concentración.

50 Los residuos radiactivos con pH por encima de 5,5 se tratan hasta alcanzar una concentración en ácido de boro (sales de boro) de desde 35 hasta 200 g/l. Los residuos radiactivos con pH inferior a 5,5, libres de ácido de boro, se concentran hasta alcanzar el contenido en sales totales de 400 a 500 g/l. Después se mezclan los concentrados en una razón de desde 0,5:1 hasta 1:2, basándose en un recálculo de la razón equivalente a gramos de hidróxido de sodio con respecto a ácido de boro en los residuos radiactivos. Esta razón da como resultado que se alcanza un pH de desde 8,0 hasta 10,1 de la disolución mixta. Si se necesita una corrección adicional del pH, pueden usarse aditivos correctivos, por ejemplo ácido nítrico u otro ácido mineral, carbonato de sodio o hidróxido de sodio. Por tanto, se realiza un procedimiento de separación de bórax y la concentración en ácido de boro en las aguas madre alcanza desde 20 hasta 25 g/l. Los cristales de bórax separados se disuelven y se filtran con el fin de separación de precipitados conjuntos de sales. A partir de la disolución purificada se recristaliza bórax que contiene una cantidad de isótopos radiactivos que permite su almacenamiento en almacenes convencionales para productos químicos, por ejemplo con un nivel de radiación que es seguro para el medio ambiente.

65 Tras la filtración de los cristales de bórax, puede usarse una parte del filtrado con una concentración de 20-25 g/l (o puede prepararse una disolución con la misma concentración a partir de cristales de bórax separados) para el tratamiento mediante electrodiálisis hasta obtener una disolución de ácido de boro con una concentración de desde 0,1 hasta 60 g/l e hidróxido de sodio con una concentración de hasta 150 g/l. El centro de electrodiálisis funciona por

medio de membranas resistentes al calor y corriente eléctrica con una tensión de desde 5,0 hasta 55 V y un amperaje de desde 0,2 hasta 45 A.

5 La parte principal del residuo radiactivo obtenido (filtrado) que contiene ácido de boro con una concentración de 20-25 g/l se trata mediante sales de metales alcalinotérreos en la que se separan boratos insolubles y se produce un residuo radiactivo (filtrado) que contiene 2 - 4 g/l de ácido de boro.

Como sales de metales alcalinotérreos, pueden usarse sales de calcio y magnesio o mezclas de las mismas.

10 En el procedimiento para la purificación de residuo radiactivo según la presente invención se obtienen:

- Bórax con un contenido medioambientalmente permitido de isótopos radiactivos que sólo incluyen isótopos de cesio con una concentración total máxima de 800 Bq por kilogramo de bórax;

15 - Boratos de calcio, magnesio o calcio-magnesio con un contenido medioambientalmente permitido de isótopos radiactivos;

- Disolución de ácido de boro con un contenido medioambientalmente permitido de isótopos radiactivos;

20 - Disolución de hidróxido de sodio que sólo contiene isótopos de cesio con una concentración total máxima de 800 Bq por kilogramo de hidróxido de sodio.

- Residuo radiactivo que contiene ácido de boro a menos de 5 g/l (sales de boro).

25 El método según la presente invención se realiza con una instalación para el tratamiento de residuos radiactivos.

La instalación incluye un reactor-homogeneizador 4, alimentado mediante un depósito 1 para residuos radiactivos con pH por debajo de 5,5 y un depósito 2 para residuos radiactivos con pH por encima de 5,5, así como un depósito 3 para aditivos correctivos del pH, conectados al mismo.

30 El reactor-homogeneizador 4 también está conectado al separador 5 para la separación de fase de cristales de bórax y residuo radiactivo líquido que contiene ácido de boro 20-25 g/l.

35 El residuo radiactivo líquido discurre hasta un tanque 6 de mezclado-sedimentación que está conectado en su parte superior a un depósito 7 para la alimentación con disoluciones de sales de metales alcalinotérreos y en su parte inferior con un separador 8 para la separación de boratos alcalinotérreos. A partir del separador 8 la fase de cristales de estos boratos alcalinotérreos se somete a purificación en el separador 9 y después de eso se alimenta a la unidad 21 de empaquetado. El residuo radiactivo líquido que contiene sales de boro 2-4 g/l se alimenta al depósito 10 para residuo radiactivo tratado.

40 El otro producto que sale del separador 5, la fase de cristales de bórax, se alimenta y se disuelve en el interior de un depósito 11 regulador para la disolución de bórax, pasa a través de un filtro 12 y se transporta a un reactor-cristalizador 13 y un separador 14 para bórax recristalizado, a partir del cual el bórax recristalizado se alimenta al separador 16 y las aguas madre se recogen en un depósito 15 y después de eso se devuelve al interior del depósito 11 regulador intermedio para la disolución de bórax.

45 Una parte del bórax recristalizado del separador 16 se alimenta a la unidad 21 de empaquetado y la otra parte se alimenta al depósito 17 para disolverse una vez más, y después de eso se alimenta al centro 18 de electrodiálisis a partir del cual las disoluciones obtenidas de ácido de boro y de hidróxido de sodio se alimentan al depósito 19 para ácido de boro y al depósito 20 para hidróxido de sodio.

50 Las ventajas de este método y de la instalación para el tratamiento de residuos radiactivos según la presente invención consisten en las siguientes:

55 - se obtienen productos adecuados para su uso a partir de los residuos radiactivos: bórax, boratos de calcio-magnesio, disolución de ácido de boro y de hidróxido de sodio con un contenido medioambientalmente permitido de isótopos radiactivos;

60 - el residuo radiactivo obtenido como resultado del método según la presente invención contiene cantidades muy pequeñas de ácido de boro, por ejemplo no ocupa grandes espacios en la zona de almacenamiento de residuos radiactivos con productos no radiactivos.

La presente invención se explica mediante el esquema técnico adjunto de la instalación para el tratamiento de un residuo radiactivo resultante del funcionamiento de centrales nucleares, la figura 1.

65 Hoja de explicación de la figura

ES 2 619 572 T3

La instalación consiste en los siguientes equipos:

- 5 1 - depósito para residuos radiactivos con pH por debajo de 5,5
- 2 - depósito para residuos radiactivos con pH por encima de 5,5
- 3 - depósito para aditivos correctivos para el ajuste del pH
- 10 4 - reactor - homogeneizador
- 5 - separador de fase de cristales de bórax y residuo radiactivo líquido
- 15 6 - tanque de mezclado-sedimentación
- 7 - depósito para disoluciones de sales de metales alcalinotérreos
- 8 - separador de borato (de calcio y magnesio)
- 20 9 - separador
- 10 - depósito para residuos radiactivos tratados con una concentración en sales de boro de aproximadamente 2 - 4 g/l.
- 25 11 - depósito regulador para disolución de bórax
- 12 - filtro
- 13 - reactor - cristalizador
- 30 14 - separador de bórax recristalizado
- 15 - depósito intermedio
- 35 16 - separador de bórax
- 17 - depósito para disolver bórax recristalizado
- 18 - centro de electrodiálisis
- 40 19 -depósito de disolución de ácido de boro
- 20 -depósito de disolución de hidróxido de sodio
- 45 21 - unidad de empaquetado

La instalación funciona de la siguiente manera:

50 Se mezclan residuo radiactivo con pH por debajo de 5,5 del depósito 1 y residuo radiactivo con pH por encima de 5,5 del depósito 2 en el reactor-homogeneizador 4 con aditivos del depósito 3. Como resultado de la interacción, se produce el bórax en el separador 5. La fase de cristales de bórax se transfiere y se disuelve en el depósito 11 regulador, se filtra mediante el filtro 12, se transporta al reactor-cristalizador 13 y se transfiere al separador 14 de bórax recristalizado. Después se alimenta al separador 16 para la separación de bórax y se empaqueta en la unidad 21 de empaquetado. Las aguas madre del separador 14 se recogen en el depósito 15 y se alimentan al depósito 11 regulador una vez más.

60 El residuo radiactivo líquido tras la separación de bórax del separador 5 se transporta al tanque 6 de mezclado-sedimentación en el que se mezcla con disoluciones de sales alcalinotérreas del depósito 7. Después de eso, los compuestos de borato se separan en el separador 8, se purifican en el separador 9 y se empaquetan en la unidad 21 de empaquetado. El residuo radiactivo líquido así obtenido en el tanque 6 de mezclado-sedimentación que contiene sales de boro a desde 2 hasta 4 g/l a través del separador 8 se alimenta al depósito 10 para residuos radiactivos tratados para su almacenamiento.

65 Se alimenta bórax recristalizado del separador 16 tras disolverse en el depósito 17 al centro 18 de electrodiálisis. Después de eso, en el depósito 19 se producen disoluciones de ácido de boro con una concentración de hasta 60 g/l y en el depósito 20 se producen disoluciones de hidróxido de sodio con concentraciones de hasta 150 g/l.

Ejemplos para la implementación de la invención

La presente invención se ilustra, pero no se limita, mediante los siguientes ejemplos.

5

Ejemplo 1

10

Se mezcla un litro de residuo radiactivo con pH 8,0 que contiene ácido de boro (sales de boro) 35 g/l con residuo radiactivo con pH 10,1 hasta que la mezcla alcanza un pH de 9,1. Tras la separación del bórax como masa cristalina, se añaden 9,0 ml de disolución de nitrato de calcio con una concentración de 900 g/l al resto del residuo radiactivo líquido. Se separa el borato de calcio insoluble resultante de la mezcla y se somete el residuo radiactivo líquido a concentración hasta que el residuo radiactivo alcanza una concentración de ácido de boro de 2,2 g/l. Se someten varias veces los boratos de calcio separados a lavado con agua y se separan como producto no radiactivo. A partir del bórax separado y recristalizado se prepara una disolución con una concentración de 20 g/l, que se somete a electrodiálisis. En el centro de electrodiálisis se usan membranas resistentes al calor y también electricidad con una tensión de 5,2 V y un amperaje de 0,35 A. Los productos obtenidos son: disolución de ácido de boro con una concentración de 10 g/l y disolución de hidróxido de sodio con una concentración de 1,5 g/l.

15

Ejemplo 2

20

Se mezcla un litro de residuo radiactivo con pH 10,0 que contiene ácido de boro (sales de boro) 200 g/l con residuo radiactivo con pH 4,0 hasta que la mezcla alcanza un pH de 8,2. Tras la separación de bórax como fase de cristales duros, al residuo radiactivo líquido residual se le añaden 9,4 ml de disolución de cloruro de magnesio con una concentración de 500 g/l. Se separan los boratos de magnesio insoluble resultantes de la mezcla y se concentra el residuo radiactivo líquido para dar ácido de boro 3,4 g/l.

25

A partir del bórax separado tras la recristalización se prepara una disolución con una concentración de 25 g/l, que se trata mediante electrodiálisis. En el centro de electrodiálisis se usan membranas resistentes al calor y también electricidad con una tensión de 55 V y un amperaje de 45 A. Se obtienen disolución de ácido de boro con una concentración de 59 g/l y disolución de hidróxido de sodio con una concentración de 150 g/l.

30

REIVINDICACIONES

1. Método para el tratamiento de residuos radiactivos de reactores de centrales nucleares que tienen agua a presión y ajuste de la reactividad de boro, que comprende las etapas de:
- 5
- A) recoger por separado:
- (i) un residuo radiactivo ácido que tiene un pH de menos de 5,5, libre de sales de boro; y
- 10
- (ii) un residuo radiactivo alcalino que tiene un pH de más de 5,5, que contiene sales de boro; posteriormente
- B) concentrar por separado los residuos radiactivos líquidos ácido y alcalino;
- 15
- que se caracteriza porque
- C) se concentran los residuos radiactivos alcalinos hasta que su concentración en ácido de boro alcanza desde 35 hasta 200 g/l; y
- 20
- D) se concentran los residuos radiactivos ácidos, libres de ácido de boro, hasta alcanzar un contenido en sales totales de 400 g/l a 500 g/l; después de eso
- E) se mezclan los concentrados de C) y D) en una razón de mezclado de desde 0,5:1 hasta 1:2, basándose en un recálculo de razón equivalente a gramos de hidróxido de sodio con respecto a ácido de boro en los residuos radiactivos, lo cual da como resultado una mezcla con un pH de desde 8,0 hasta 10,1 y realización de un procedimiento de separación de bórax; seguido por implementar en paralelo, por un lado
- 25
- F) filtración, posterior lavado, recristalización y separación de la masa de cristales de bórax con un nivel de radiación seguro para el medio ambiente; y por el otro lado
- 30
- G) separación de un filtrado que contiene 20-25 g/l de ácido de boro, del cual
- (i) una parte se mezcla con sales de metales alcalinotérreos, dando como resultado una formación y separación de boratos de metales alcalinotérreos insolubles con un nivel de radiación seguro para el medio ambiente, así como un residuo radiactivo líquido que contiene ácido de boro a desde 2 hasta 4 g/l; y
- 35
- (ii) la otra parte del filtrado, que contiene ácido de boro 20-25 g/l y/o disolución de bórax con el mismo contenido en ácido bórico, se procesa por medio de electrodiálisis hasta que se obtiene una disolución de hidróxido de sodio con una concentración de hasta 150 g/l y una disolución de ácido de boro con una concentración de hasta 60 g/l.
- 40
2. Método según la reivindicación 1, que se caracteriza porque, como sales de metales alcalinotérreos, se usan sales de calcio y/o magnesio y/o sus mezclas.
- 45
3. Método según la reivindicación 1, que se caracteriza porque la electrodiálisis del filtrado separado en la etapa G y/o la disolución de bórax respectiva se implementa usando membranas resistentes al calor con una corriente eléctrica con una tensión de desde 5,0 hasta 55 V y un amperaje de desde 0,2 hasta 45 A.
- 50
4. Instalación para el tratamiento de residuos radiactivos de centrales nucleares, que consiste en:
- a) un reactor-homogeneizador (4), alimentado mediante
- (i) un depósito (1) para el residuo radiactivo ácido con pH por debajo de 5,5; y
- 55
- (ii) un depósito (2) para el residuo radiactivo alcalino con pH por encima de 5,5; y
- (iii) un depósito (3) para los aditivos correctivos para ajustar el pH; conectados al mismo, así como
- 60
- b) un separador (5) para la fase de cristales de bórax y residuo radiactivo líquido también conectado al reactor-homogeneizador (4),
- que se caracteriza porque
- 65
- c) el residuo radiactivo líquido, que contiene ácido de boro 20-25 g/l separado mediante el separador (5) se suministra al tanque (6) de mezclado-sedimentación, conectado en su parte superior a un depósito (7) para

ES 2 619 572 T3

la alimentación de disoluciones de sales de metales alcalinotérreos, mientras que en su parte inferior el tanque (6) de mezclado-sedimentación está conectado a un separador (8) de borato del cual

5 (i) la fase de cristales de boratos de metales alcalinotérreos se alimenta para la purificación al separador (9), conectado a una unidad (21) de empaquetado, y

(ii) el residuo radiactivo líquido que contiene 2-4 g/l de sales de boro se transporta al depósito (10) para residuos radiactivos tratados, mientras que al mismo tiempo

10 d) la fase de cristales de bórax saliente del separador (5) se suministra para disolverse en el depósito (11) regulador, se filtra a través de un filtro (12), se transporta al reactor (13) y separador (14) del que se suministra bórax recristalizado al separador (16), y

15 e) se recogen las aguas madre en el depósito (15) intermedio y después de eso se devuelven al depósito (11) regulador; mientras que

f) una parte de bórax recristalizado del separador (16) se transporta a la unidad (21) de empaquetado, y

20 g) el resto del bórax recristalizado del separador (16) se suministra para su disolución al interior del depósito (17), y

h) el bórax disuelto del depósito (17) se alimenta al centro (18) de electrodiálisis que está conectado a un depósito (19) de disolución de ácido de boro y a un depósito (20) de disolución de hidróxido de sodio.

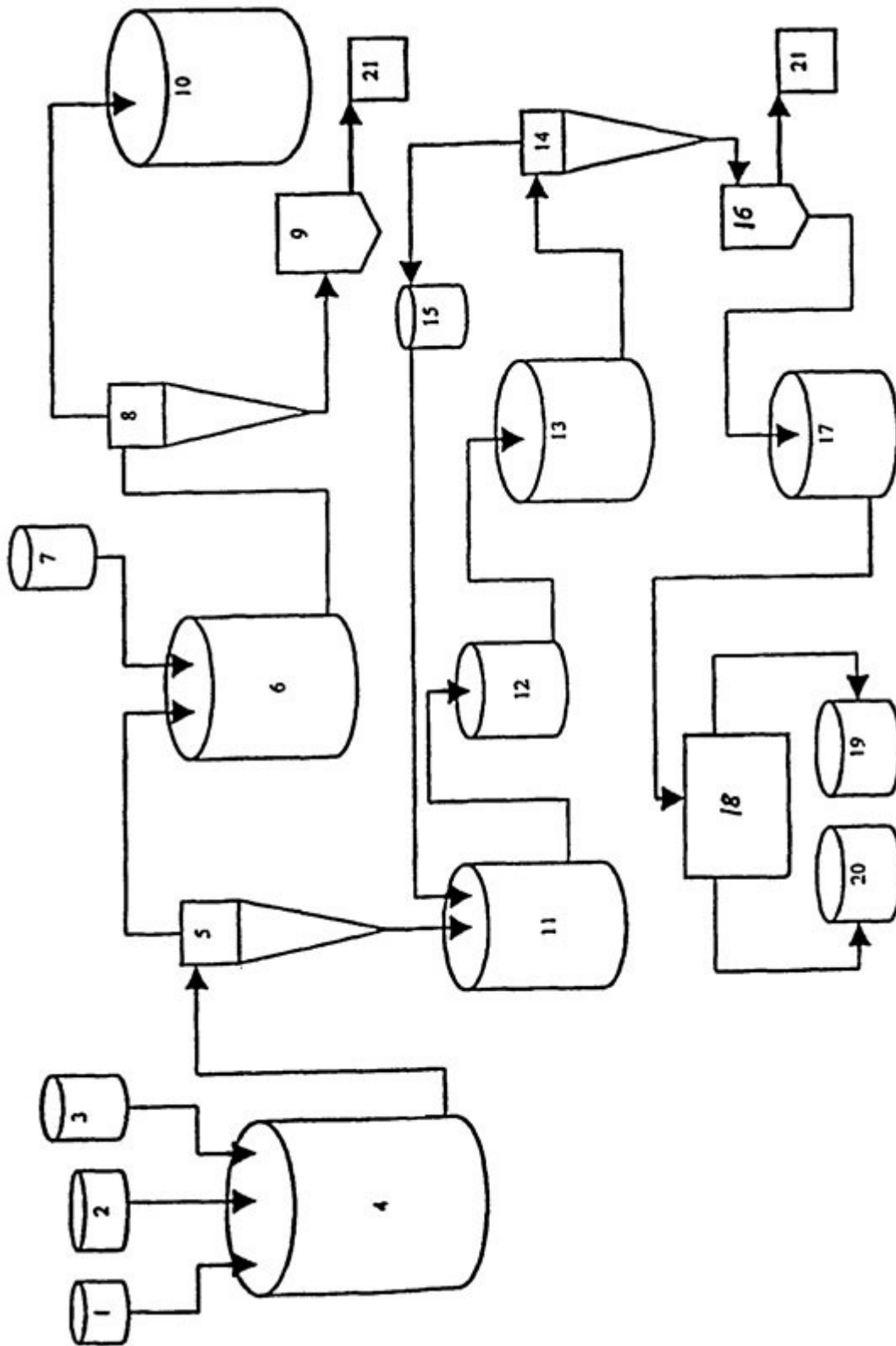


Figura 1