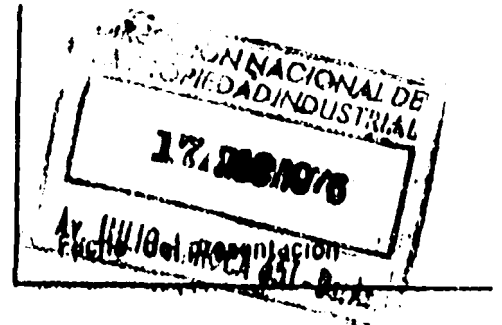


PATENTE DE INVENCIÓN



COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA, CESIONARIA DE:

1º) Titular: ~~XXXXXXXXXXXX~~ Gustavo A. Dupetit, Juan G. Flegenheimer, Ferdy Kaufmann, Alberto J.G. ~~XXXXXX~~, Carlos A. Peluffo.

MAROTO

2º) Residencia: ~~XXXXXXXXXXXX~~ - Capital Federal

Prov. ~~XXXXXXXXXXXX~~
Estado ~~XXXXXXXXXXXX~~

País: Argentina 000

3º) Título de la invención Procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado

POR 15 AÑOS

4º) Reválida de la N°

País:

Adicional a la N°

5º) Ley 17.011. Fecha prioridad:

País:

N°

6º) Agente N°

Carlos
(Firma)

Cap. Hav. Carlos Castro Madero
Presidente CIPA

Para uso de la Dirección Nacional de la Propiedad Industrial

N° de Acta: 265904

N° de Patente: 210295

Fecha de concesión: 15-7-77

Fecha de vencimiento: 15-7-92

Clase: Arg. 32 Int. C2 G 21 F 9/16

Carácter: INDEPENDIENTE

N°

País:

Valores fiscales: EXENTA

Acompaña dibujo: NO ☐



MEMORIA DESCRIPTIVA DE LA PATENTE DE INVENCION

SOBRE:

265904

PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE PRODUCTOS DE FISION DE
SOLUCIONES DE URANIO IRRADIADO

SOLICITADA POR:

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA, CESIONARIA DE:

GUSTAVO ALBERTO DUPETIT

JUAN GERSON FLEGENHEIMER

FERDY KAUFMANN

ALBERTO JORGE GERARDO MAROTO

CARLOS ALBERTO PELUFFO

POR EL TERMINO DE QUINCE AÑOS



Descripción a grandes rasgos del objeto y finalidad del procedimiento.-

Esta invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado.

Cuando se recupera el uranio, plutonio y neptunio presentes en los combustibles nucleares que han pasado por su etapa de utilización en el reactor, se aplican procesos químicos basados en la extracción por solventes. Estos procesos están destinados a separar los materiales indeseables presentes en forma de elementos altamente radiactivos, producto de la fisión del uranio, de los materiales útiles que pueden ser reelaborados y vueltos al reactor. Por lo tanto se requiere que el proceso utilizado permita alcanzar altos factores de decontaminación, y ocasionalmente surgen problemas para evitar que el deterioro sufrido por la exposición del solvente al combustible irradiado disminuya su capacidad de extracción y conduzca a la formación de agentes extractantes con afinidad por los productos de fisión.

La presente invención proporciona un novedoso y mejorado procedimiento para la eliminación de más del 90% del circonio y niobio entre otros radiactivos, que es especialmente adecuado para su inclusión antes de las etapas de extracción utilizadas en los procesos mencionados.



Para ello se ha desarrollado una técnica basada en las propiedades que presentan ciertos sólidos amorfos de alta área específica de absorber por mecanismos de intercambio iónico ó formación de complejos superficiales, a especies iónicas de elementos radiactivos presentes en solución, en particular a los productos de fisión circonio y niobio que contribuyen fuertemente a la radiación gamma total. Entre otros materiales ensayados, se ha determinado que la sílice (SiO_2) finamente dividida presenta la particularidad de ser un absorbente eficaz y que permanece insoluble en el medio, con el consiguiente beneficio en la pureza química del mismo. A esas ventajas se debe sumar el hecho de que el SiO_2 posee estabilidad térmica y a las radiaciones, circunstancia que permite un uso prolongado de ése material.

El desarrollo del procedimiento que es motivo de la presente invención se completa con la selección de un floculante efectivo para las condiciones particulares que presenta el absorbente. En efecto, por ser el SiO_2 utilizado un sólido de alta área específica, su velocidad natural de sedimentación es lenta, y esta última incompleta de no mediar la acción de un agente floculante. Para ello se ha seleccionado, mediante técnicas experimentales adecuadas, el floculante de mayor efectividad entre una completa gama de polímeros ligeramente aniónicos de la acrilamida, cuyos pesos moleculares oscilan entre 6×10^6 y $1,5 \times 10^6$ encontrándose que la gelatina de-



sarrolla flóculos grandes que sedimentan rápidamente y dejan al líquido sobrenadante perfectamente claro. Se encontró además, que dentro del rango de acidez estudiado (0,2 - 2 M) la velocidad de sedimentación es independiente de la acidez del medio. A su vez, se determinó que la velocidad de sedimentación de la gelatina en función de su concentración posee un rango óptimo entre 90 y 120 partes por millón, con un máximo en 100 partes por millón de gelatina.

La selección del intercambiador se ha limitado a los de origen inorgánico, debido a que las resinas sintéticas presentan el inconveniente de su estabilidad, tanto frente a las intensas radiaciones ionizantes procedentes de la desintegración de los elementos radiactivos como a la temperatura, disminuyendo su capacidad y perdiendo su selectividad iónica debido a la hidrólisis de los grupos funcionales.

Los intercambiadores inorgánicos parecen ser promisorios para éste tipo de aplicación debido a su selectividad iónica, estabilidad térmica y estabilidad frente a las radiaciones; sin embargo se ha preferido orientar la búsqueda entre los intercambiadores sintéticos debido a que se ha encontrado que los naturales (zeolitas) son inestables en medio ácido de alta concentración.

Este trabajo se ha realizado empleando :

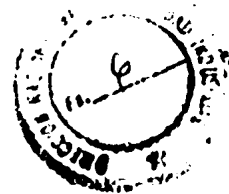
a) Sílice fabricada a partir del tetracloruro de silicio, cuyas características principales son :



Area específica : 350 metros cuadrados por gramo, tamaño de partículas primarias : 3 - 15 micrones.

b) Sílice producida "in situ" con metasilicato de sodio cristalizado (pro-análisis) en medio ácido.

El método utilizado para obtener el porcentaje de ión absorbido consistió en agitar durante un determinado tiempo un volumen dado de la solución de los iones, problema de concentración conocido, con cantidades pesadas de absorbentes. Las dos fases (sólido y líquido) fueron separadas agregando floculante y posterior centrifugación. La fase acuosa fué analizada respecto del ión problema. Por diferencia se halló la cantidad fijada en el intercambiador. Estos estudios fueron realizados a temperatura ambiente y a ebullición. La efectividad de la separación del absorbente fué realizada con ayuda de un espectrofotómetro. Los estudios realizados empleando metasilicato de sodio muestran una curva de absorción del par circonio-niobio que alcanza valores del orden del 90% para concentraciones del adsorbente del orden de 10 gramos por litro ó superiores. Sin embargo, a partir de una concentración de 20 gramos por litro (expresado como SiO_2), en ácido nítrico 2 M, se produce la gelación de la solución. Este fenómeno hace que no sea posible su utilización en escala de Planta de Reproconsumiento. Las pruebas realizadas utilizando el SiO_2 producido a partir de tetracloruro arrojan valores de ad-



sorción del par Circonio-Niobio similares a la producida con metasilicato, pero a diferencia de éste, no se observa el fenómeno de gelación, y los únicos productos de fisión adsorbidos sobre el SiO_2 son : Circonio, Niobio, Hafnio y Cerio; éstas conclusiones fueron obtenidas trabajando en medio nítrico 2 M y a ebullición, indicando que éste método, basado en la adsorción selectiva del par Circonio-Niobio por la Sílica Coloidal, permite eliminar más del 90% de dichos productos de fisión de soluciones de uranio irradiado, sin que se haya detectado adsorción de otros elementos tales como uranio, neptunio, plutonio, cesio, lantano, rutenio, berilio y rodio.

Necesidades de orden práctico que motivan la presente invención.

La presencia de materiales altamente radiactivos durante la etapa de extracción por solventes produce fenómenos de deterioro del extractante con la consiguiente disminución de su capacidad separativa, formación de interfases que interfieren con el funcionamiento de los equipos de extracción y contaminación del producto final con elementos indeseables.

Dificultades técnicas que se resolverán con la aplicación del invento que se trata.-

Con la aplicación del invento que se trata, la reducción de la actividad gamma es del orden del 80 % del total en



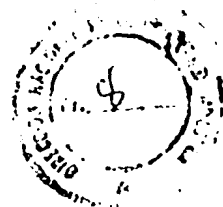
condiciones de enfriamiento del combustible consideradas normales. Por consiguiente, la actividad aguas abajo del proceso de disolución se reduce considerablemente con el beneficio consiguiente en el primer ciclo de extracción y la posibilidad de reducir el número de etapas de extracción del proceso.

Ventajas que reporta la solución de las dificultades.-

La reducción en el nivel de radiación en los extractores del proceso que resulta de la aplicación del invento que se trata, conduce en forma inmediata a la reducción del blindaje de la planta de tratamiento en la zona posterior a la etapa de disolución,

Recursos técnicos de que se vale para resolver el problema planteado, ya sean las sustancias o elementos que compongan el nuevo producto o las etapas operativas que definan un procedimiento.-

El procedimiento motivo de la presente invención está basado en tres etapas operativas, que configuran un ciclo, a saber: 1) el agregado de un agente portador de los productos de fisión bajo la forma de una suspensión de SiO_2 al líquido proveniente de la disolución del elemento combustible irradiado. 2) La floculación de los sólidos resultantes por el agregado de gelatina. 3) La clarificación de la suspensión resultante. Dicho ciclo puede ser repetido sobre la solución resultante hasta lograr el nivel de radiación ga-



mma adecuado, aunque con la aplicación de un solo ciclo se obtiene una reducción del orden del 80%.

Descripción en forma precisa del procedimiento, haciendo referencia a cada una de las partes ó etapas operativas de elaboración.

En una forma preferida de realización, el procedimiento consiste en el agregado de una suspensión de SiO_2 en ácido nítrico diluido al líquido del disolvedor hasta alcanzar una concentración de 10 gramos por litro de solución, debiendo encontrarse el sistema a nó menos de 100°C para asegurar su ebullición; la suspensión así formada es mantenida a ésa temperatura y en agitación por un lapso de nó menos de 2 horas, al término del cual se procede al agregado del floculante, que és una solución al 0,5% de gelatina comercial en agua, y hasta alcanzar una concentración del orden de 100 partes por millón en el líquido del disolvedor, seguido lo cual se procede a enfriar la suspensión hasta alcanzar la temperatura ambiente y a su posterior clarificación por centrifugación ó filtración para la separación de los barros radiactivos de la solución dicha. A continuación se describen 4 ejemplos de aplicación :

Ejemplo 1: se utiliza la sílice obtenida a partir de la hidrólisis del tetracloruro de silicio, y a la gelatina como agente floculante.

a) Preparación de la solución floculante.



Se calienta agua destilada a temperatura de 40°C y se adiciona la gelatina comercial en forma pulverulenta, con agitación simultánea. La concentración de la solución resultante es del 1%. Debe evitarse realizar ésta operación a temperatura más elevada, ya que disminuye la efectividad.

La solución puede ser preparada poniendo un litro de agua desionizada en un matraz de boca ancha, sobre un agitador magnético y agitado hasta producir un remolino que abarque las 2/3 partes del fondo del recipiente. Se agregan lentamente 10 gramos del producto seco al remolino, de una manera uniforme, evitando la formación de masas gelatinosas.

Se continúa agitando hasta disolución completa (por un lapso) de tiempo de 1 a 2 horas.

b) Eliminación de los productos de fisión de una solución de uranio irradiado.

La solución de uranio posee la siguiente composición:

Acidez : 0,4 molar en ácido nítrico.

Uranio : 2,6 gramos por litro.

Aluminio : 1,9 molar en nitrato de aluminio.

Productos de fisión: expresados en función de la radiación gamma del niobio-95 : 45 microcuries por mililitro de solución.

A una alícuota de la solución, ó al volumen total, según se desee, se agrega suficiente cantidad de sílice, expresada como SiO_2 , para llevar la solución a un valor de 10 gramos



por litro; la temperatura de la misma es elevada hasta provocar su ebullición y agitada por un período de dos horas, al término del cual se incorpora el agente floculante preparado según (a) hasta alcanzar una concentración de 100 partes por millón en el volumen de la solución de uranio.

Habiendo alcanzado la temperatura ambiente, se centrifuga la suspensión a fin de separar la sílice y productos de fisión en ella adsorbidos; midiendo la radiactividad de una alícuota de la solución sobrenadante, se encuentra que la misma se ha reducido de 45 milicuries a 4,5 milicuries por mililitro.

Ejemplo 2 : se utiliza sílice obtenida a partir de la hidrólisis del tetracloruro de silicio, y a la poliacrilamida de peso molecular entre $5 \text{ y } 6 \times 10^6$ como agente floculante.

a) preparación de la solución floculante:

se sigue el mismo método del ejemplo 1 (a), pero en éste caso, y a fin de obtener una buena uniformidad, la concentración del floculante debe ser al 0,5%, ya que a concentraciones mayores las soluciones resultantes son sumamente viscosas.

b) eliminación de los productos de fisión de una solución de uranio irradiado :

la solución tiene la misma composición que en el ejemplo 1, y se sigue igual procedimiento a fin de eliminar los productos de fisión.

Se encuentra que el valor original de 45 milicuries se vé



reducido a 6 millicuries por mililitro.

Ejemplo 3 : se utiliza sílice obtenida a partir de la hidrólisis del tetracloruro de silicio y al copolímero de la acrilamida ligeramente aniónica de peso molecular entre 2,7 y $4,3 \times 10^6$ como agente floculante.

Se siguen los mismos procedimientos según indicados en el ejemplo 2, sobre una solución de uranio irradiado cuya composición es la indicada en el mismo.

Se encuentra que el valor original de 45 millicuries se vé reducida a 6,5 millicuries por mililitro.

Ejemplo 4 : se utiliza la sílice obtenida por la hidrólisis del metasilicato de sodio en medio ácido, y la gelatina como agente floculante.

Se siguen los mismos procedimientos que en el ejemplo 1.-

La incorporación de la sílice a la solución de uranio irradiado se realiza por agregado de metasilicato de sodio.

A partir de una concentración del orden de 20 gramos por litro (expresado como SiO_2) se produce la gelación de la solución, debiendo evitarse llegar a las proximidades de ése valor.

Se encuentra que el valor original de 45 millicuries se vé reducido a 4,2 millicuries por mililitro de solución.



REIVINDICACIONES

Habiendo descripto y determinado la naturaleza y alcance de la presente invención y la manera que la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara que lo que se reivindica como invención y de propiedad exclusiva, es :

1) Un procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado, caracterizado porque consiste en poner íntimamente en contacto dióxido de silicio (SiO_2) finamente dividido, con un área específica entre 300 y 350 metros cuadrados por gramo, con la solución que contiene al uranio y los productos de fisión, hasta alcanzar una concentración de SiO_2 entre 5 y 15 gramos por litro, durante un lapso suficiente para permitir el equilibrio de adsorción a una temperatura entre 100° y el punto de ebullición de la solución; agregar a la suspensión así resultante un agente elegido entre la gelatina y copolímeros de la acrilamida ligeramente aniónica, con pesos moleculares comprendidos entre $1,5 \times 10^6$ y 6×10^6 , hasta alcanzar una concentración entre 80 y 120 partes por millón, y clarificar la suspensión resultante a una temperatura comprendida aproximadamente entre 15°C y 25°C .

2) Un procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado, de acuerdo a la reivindicación (1) caracterizado por el hecho de que la solu-



ción de uranio irradiado es ácida, con un valor comprendido entre 0,2 y 2 molar.

3) Un procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado, de acuerdo a la reivindicación (1) caracterizado por el hecho de que el SiO_2 es elegido entre sílice producida por hidrólisis de metasilicato de sodio en medio ácido, y sílice obtenida a partir de tetracloruro de silicio.

4) Un procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado, de acuerdo a la reivindicación (1) caracterizado por el hecho de que el área específica del SiO_2 es 330 metros cuadrados por gramo.

5) Un procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado, de acuerdo a la reivindicación (1) caracterizado por el hecho de que la concentración de SiO_2 es de 10 gramos por litro.

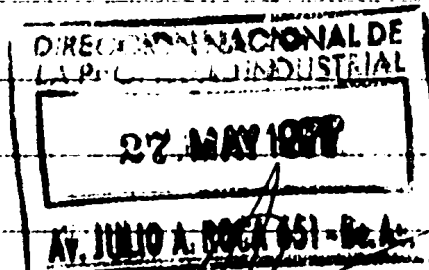
6) Un procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado, de acuerdo a la reivindicación (1), caracterizado por el hecho de que la concentración de gelatina es de 100 partes por millón.

7) Un procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado, de acuerdo a la reivindicación (1) caracterizado porque la separación de contaminantes del uranio y plutonio se lleva a cabo en una sola etapa de adsorción.



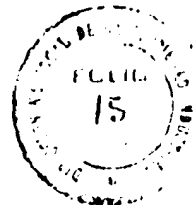
8) Un procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado, de acuerdo a la reivindicación (1) caracterizado por el hecho de que el agente de adsorción de los productos de fisión posee estabilidad térmica y a las radiaciones.

9) Un procedimiento para la eliminación de productos de fisión de soluciones de uranio irradiado, de acuerdo a las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la etapa de adsorción de productos de fisión de la solución de uranio irradiado se realiza por el agregado del agente de adsorción en forma de una suspensión del mismo a los líquidos provenientes de la etapa de disolución del combustible nuclear irradiado, antes de la etapa de extracción por solventes.



X 30/7

Carlos Alberto Peluffo



BUENOS AIRES, 15 DE JULIO DE 1977.-

VISTO LA SOLICITUD
DEL INTERESADO, ATENTO LA INFORMACION TECNICA PRESENTADA,
EXTIENDASE, A FAVOR DE COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA,
DE ESTA CAPITAL, CESIONARIA DE GUSTAVO A. BOPPELT, JUAN G.
ELEGENHEIMER, FERDY KAUFMANN, ALBERTO J.G. MARCIO Y CARLOS
A. PEREIRA.-

PATENTE DE INVENCION POR,
PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE PRODUCTOS DE FIJACION
SOLUCIONES DE URANIO IRRADIADO.-

EL TERMINO POR EL QUE
SE ACUERDA ESTA PATENTE EXPIRARA EL 15 DE JULIO DE 1992.-

ARCHIVASE ESTE EXPE-

DIENTE BAJO EL NUMERO 210.295.-

EMILIO GONZALEZ
A/C DIV. TECNICA

AGR. ARMANDO RILLOPEZ
JEFE DEPTO. PATENTES