

PATENTE DE INVENCION



287715

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"UN METODO DE INSOLUBILIZACION DE PRODUCTOS DE FISION NUCLEAR"

Solicitante: UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION, - Entidad norteamericana, con domicilio en GERMANTOWN, MARYLAND (U.S.A.).-

Inventores: D. Warren E. WINSCHÉ y D. Milton W. DAVIS JR.

La invención se refiere a un método nuevo para la disposición de desechos de reactores nucleares, más particularmente a la deshidratación, insolubilización y solidificación de soluciones acuosas de desechos de reactores nucleares, conteniendo radioisótopos de vida larga, de un modo tal que

5.



287715

los sólidos resultantes sean aptos para ser almacenados por un período indefinido, y a un nuevo aparato para su realización.

5. No se ha encontrado ningún método completamente satisfactorio para la disposición de los productos de fisión formados en reactores nucleares y separados en posibles procesos de combustibles. Los elementos combustibles irradiados neutrónicos, tales como el uranio metal u óxido de uranio, son disueltos comúnmente en un ácido mineral acuoso como el ácido nítrico y las soluciones resultantes se despojan, entonces, de sus cantidades de uranio y plutonio por extracción con disolventes o cualquier otro método de extracción. La solución remanente ácida del desecho es altamente radioactiva por la presencia de un amplio espectro de productos de fisión incluyendo estroncio, cesio, rutenio y zirconio.
- 10.
- 15.

20. La corriente acuosa del desecho puede contener también materiales de revestimiento tales como aluminio, acero inoxidable, zirconio y elementos aleados, dependiendo de si el combustible ha sido tratado separadamente antes de la disolución. También puede haber presentes otros materiales tales como productos químicos añadidos para cambiar el pH o el estado de oxidación del sistema.

25. Los medios más comunes para la disposición de tales corrientes de desechos han sido concentrar la solución en un aparato de calentamiento que la deshidrata y también, en el caso de soluciones de nitratos, la desnitra en alguna extensión expulsando vapores de NO_2 . Otros ácidos minerales, tales como el ácido clorhídrico, son expulsados del mismo modo. La solución concentrada de desechos, bien ácida o neutralizada, se almacena entonces en grandes tanques subterráneos. Se ha experimentado una gran dificultad, no obstante, en conseguir tales tanques enteramente a prueba de
- 30.



287715

escapes; se han de localizar estanques en forma de platillos debajo de los tanques con líneas de sumideros con bombas dentro de ellos para evitar filtraciones de los materiales radioactivos que de otra manera, se irían con el agua subterránea.

5. Además, siempre existe una amenaza de un desastre mayor en el caso de que un tanque fuera dañado por un movimiento de tierras o un terremoto, la acción del enemigo, o incluso por corrosión en gran escala.

- Otro método propuesto es evaporar una corriente de desechos a sequedad y calcinar entonces los sólidos a altas temperaturas para convertir las sales solubles tales como los nitratos, cloruros y similares en formas insolubles como los óxidos. Las desventajas de este método son que los materiales calcinados secos tienden a convertirse en polvo lo que les hace más difíciles de manejar que en estado líquido, y uno de los principales productos de fisión, el rutenio-106, tiende a volatilizarse en la forma de tetróxido de rutenio. Consideraciones de seguridad exigen que este isótopo emisor de radiaciones gamma no pueda llegar a la atmósfera y los filtros, usados para este propósito, son caros y constituyen un problema de disposición serio.
- 10.
- 15.
- 20.

- Otros medios propuestos para fijar los desechos es introducirlos en una masa tal como vidrio o cemento para reducir la porosidad. No obstante, este método es bastante caro y los materiales son vulnerables a la exposición prolongada a una alta radiación. Aún más, estos materiales deben ser manejados como sólidos y no se pueden bombear.
- 25.

- El objeto general de esta invención es proporcionar un método de calcinación y solidificación de desechos de reactores nucleares.
- 30.

Un objeto más particular es proporcionar un método de insolubilización y solidificación de una solución acuosa de desechos de un reactor nuclear sin los inconvenientes de



pulverización y volatilización de tetróxido de rutenio.

Otro objeto es proporcionar un aparato nuevo para la realización de los métodos anteriores.

Otros objetos aparecerán en la descripción del proceso.

- 5.
- De acuerdo con la presente invención, las especies de productos de fisión, especialmente las presentes en soluciones acuosas y en forma de barros, son insolubilizadas incorporándolas en una masa de azufre fundido, promoviendo la deshidratación y progresiva conversión de las especies a formas insolubles sustancialmente, y posterior enfriamiento de la masa para solidificarla, encapsulando las especies resultantes dentro de una matriz sólida repelente del agua que es inmune virtualmente a la degradación por la radiación de dichas especies. También se ha encontrado que los materiales de revestimiento del desecho tales como aluminio disuelto, acero inoxidable y similares, como están con frecuencia presentes en tales corrientes de desechos son insolubilizados también, generalmente, de manera beneficiosa y encapsulados con las especies de productos de fisión por el tratamiento instantáneo con azufre. La matriz resultante es una masa sólida coherente que, no obstante, es capaz de ser fundida a temperaturas relativamente bajas por lo que se puede colocar con facilidad en recipientes protectores siendo retirados más tarde y convertidos en diferentes formas que pueden ser comparativamente pequeñas a la salida para su enfriamiento superficial, y que pueden hacerse más grandes con el paso del tiempo conforme el calor de la radioactividad disminuye; la matriz fundida puede ser manejada también por bombeo aún dentro de agujeros cavados profundamente en cavidades o formaciones rocosas en la tierra. Cuando se dispone, según el modo ultimamente mencionado, de la repelencia al agua de la matriz junto con la insolubilización de las especies y la acción oclusiva de la matriz, se minimiza
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



287715

- la porosidad de las especies radioactivas que podrían perjudicar el agua subterránea al alcanzar el sitio del dispositivo subterráneo, disminuyéndose así grandemente el riesgo de un azar. El método objeto del presente invento es más simple y económico debido a que la deshidratación, insolubilización y oclusión dentro de la matriz puede realizarse en un proceso de una etapa, utilizando un equipo simple, y se puede recurrir al azufre crudo que es un material abundante y barato.
- 5.
10. He descubierto varias facetas que se han de preferir en la realización de la invención. Estas son ciertas temperaturas y la presencia o ausencia de ciertos materiales, que serán explicadas en la descripción del proceso que sigue.
15. Es preferible, antes de la práctica de la invención, deshidratar la solución de desechos por métodos de evaporación convencionales hasta que se transforme en un barro espeso. A partir de este punto, las desventajas de los métodos convencionales tales como la pulverulencia no se han de temer y la sola consideración práctica es que el barro no sea demasiado espeso para poder bombearlo, lo que ocurre normalmente cuando los sólidos exceden de un 70%. De hecho, la solución se puede deshidratar hasta el punto donde llega a ser una mezcla de sales libre de otra agua que no sea la de hidratación; no obstante, éste es desventajoso en que la mezcla ordinariamente tiene que ser fundida para poderla bombear. El barro se pone en contacto con azufre por cargas intermitentes, o preferentemente de manera continua. Cualquiera que sea el método usado, el contacto debe ser, preferentemente, en un recipiente cerrado para prevenir salpicaduras de azufre y agua, con una atmósfera inerte. Se puede usar cualquiera de los gases inertes, pero el nitrógeno es suficientemente inerte para este propósito y se prefiere a causa de su baratura.
- 20.
- 25.
- 30.

Las relaciones entre azufre y la cantidad de desecho



287715

- a ser calentado, pueden variar, considerablemente. En general, cualquiera que sea la forma del desecho, ya sea solución acuosa, barro, hidrato fundido u otra, el volumen de azufre al que es incorporada debe exceder al del desecho, de manera que el azufre pueda constituir una fase sustancialmente continua a través del tratamiento a elevada temperatura, en interés de la promoción de una reacción eficiente. Para ésto es apropiado usar aproximadamente dos a cuatro partes de azufre por una de alimentación de desecho. También es bastante ventajoso emplear azufre suficiente para proporcionar un sustancial exceso gravimétrico por encima de los materiales de desecho insolubilizados resultantes en la última condición solidificada, con objeto de favorecer la cohesividad de la masa sólida. Ordinariamente, la masa de revestimiento del material combustible, cuando presenta pequeñas cantidades de especies de productos de fisión, es el factor de control. Por ejemplo, en el uso de desechos derivados de elementos combustibles de revestimiento de aluminio disuelto, la concentración de aluminio en la masa no debe exceder de 10 "molar" (es decir, 10 moles por litro de masa fundida); en el caso de revestimientos de acero inoxidable, el hierro combinado, el cromo y la concentración de níquel puede ser tan alta como 20 molar con buenos resultados.

- La temperatura de la reacción inicial entre el desecho y el azufre es importante. Esta debe ser mantenida mejor a unos 155°C pues a esta temperatura la viscosidad del azufre es mínima, incrementándose marcadamente conforme se aumenta o se disminuye la temperatura. En general, el intervalo de temperatura desde 130° a 160°C es satisfactorio especialmente. El agua en el desecho, incluyendo el agua de hidratación, debe dejar la mezcla como vapor, y también lo deben hacer tales gases volátiles como los óxidos de nitrógeno, cloruro de hidrógeno y similares que son productos de descomposición de los aniones de los ácidos minerales que



-6

287715

se hidrolizan a esta temperatura. Una agitación vigorosa es beneficiosa en este punto, con objeto de favorecer el escape de los vapores y otros gases; de otra manera la mezcla tenderá a hacer espuma y a escapar del recipiente de reacción.

5. Esta agitación debe continuarse hasta que cese la evolución de los gases, que depende de la cantidad de reactantes dentro del recipiente.

Después que la eliminación de los gases sea completa, la temperatura de la masa es subida preferentemente a lo que yo llamo temperatura de insolubilización. En otros procesos se la conoce como temperatura de calcinación, pero mi proceso se puede realizar a unas temperaturas mucho más bajas que las convencionales temperaturas de calcinación, y además tengo razones para creer que mi proceso causa la insolubilización de ciertos materiales por otras razones que la calcinación. De aquí, que como más que calcinación yo llamaré esta fase de mi proceso insolubilización. He encontrado que puede realizarse dentro del intervalo de entre 350° a 444° C, siendo la última temperatura el punto de ebullición del azufre a presión atmosférica. Mientras es innecesario, generalmente, realizar el proceso a presiones superatmosféricas y a temperaturas por encima del punto de ebullición, se las puede usar para alcanzar aún más rápidamente relaciones de reacción. He encontrado que dentro del intervalo de 350° a 444° C los productos de fisión son calcinados ampliamente o, si no, convertidos en formas insolubles de manera que son aptos para un almacenamiento largo.

10.

15.

20.

25.

Debido a la complejidad de los desechos no es posible ofrecer una explicación detallada de todas las reacciones químicas aplicadas, pero parece que el azufre, en el caso del rutenio, actúa como un agente reductor, conservándolo por ello en un estado de oxidación más bajo de 8 y eliminando la producción del tetróxido volátil. Con respecto a

30.



287715

- ciertos otros constituyentes, el azufre actúa promoviendo la calcinación, pero se ha encontrado que el aluminio se convierte principalmente en alúmina. En otros casos, su acción puede considerarse simplemente metatética como cuando el nitrato de hierro, el cloruro y otras sales se convierten en sulfuros reaccionando con el azufre de la masa. Debe advertirse que es ventajoso particularmente que el aluminio no sea convertido en sulfuro, pues el Al_2S_3 , en vez del Al_2O_3 , es algo soluble en agua. Aún en el caso de los productos de fisión ocasionales tales como el cesio, que tiene muy pocas sales insolubles, el tratamiento y encapsulamiento de ellas con azufre, de acuerdo con la invención, prueba prevenir o reducir grandemente su porosidad; esto puede, desde luego, ser debido enteramente a oclusión física por el azufre aunque se ha sugerido que la formación de complejos más insolubles puede ser la responsable. Cualquiera que sea la validez de éstas u otras teorías concernientes a la operación de mi invención, yo no deseo ligarme a ninguna rigurosamente; la invención se ofrece sobre la base de mis resultados empíricos basados en experimentos actuales.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- He encontrado que son preferibles ciertas temperaturas dentro del intervalo de insolubilización de 350° a 444°C para soluciones de desechos. Para soluciones de elementos combustibles revestidos con acero inoxidable y de aquí predominantemente de hierro, cromo y níquel, el límite superior, o 444°C, da los mejores resultados cuando se realiza durante 3, y preferiblemente 5 horas. Para elementos combustibles revestidos con aluminio los resultados a 400°C son superiores a los resultados a 444°C. No se ha establecido ninguna explicación completa para esta variación; fotomicrografías de moldes parecen indicar que una estructura definitivamente más granular se produce a la temperatura más
- 25.
 - 30.



287715

baja, pero aquí otra vez mis resultados se ofrecen sobre una base empírica sin ligar a cualquier teoría particular.

- Los desechos, a partir de elementos combustibles sin revestir separadamente pueden ser tratados de acuerdo con la invención. No obstante, cuando está presente un metal, la resistencia a la formación de porosidades es a veces significativamente mejor que cuando está ausente tal metal. Esto debe explicarse como debido a un efecto de oclusión que acompaña la formación de sulfuros del metal de revestimiento, tal como el sulfuro de hierro en el caso del acero inoxidable. No obstante, en el caso de elementos de revestimiento de aluminio se observa que poco, si algo del aluminio, es convertido en sulfuro; como se estableció anteriormente la mayoría de él se convierte en alúmina con menores cantidades de sulfato de aluminio, o tiosulfato.
- 5.
- 10.
- 15.

- En la disposición de soluciones de desechos, mi invención propone la deshidratación general e insolubilización como se ha descrito anteriormente. La masa fundida de azufre y desecho se puede entonces moldear en formas con dimensiones que permitan la disipación del calor generado por la radioactividad de los productos de fisión. Para este propósito yo prefiero un cilindro de entre 10 a 20 centímetros de diámetro y de cualquier longitud conveniente. Con preferencia el moldeo se puede hacer en un tubo metálico con estas dimensiones interiores, permaneciendo el tubo sobre el cilindro como una protección adicional. El aluminio es mi metal preferido para este propósito, a causa de su resistencia a la corrosión y bajo coste.
- 20.
- 25.

- Los cilindros envasados, o tubos, se pueden dejar de manera beneficiosa en agua para la absorción del calor durante tres años, hasta que la mayor parte del calor producido por la radioactividad disminuya. Después de esto, los tubos se pueden colocar bajo tierra para proteger al público de los radioisótopos de vida larga tales como el S^{90} y
- 30.



287715

5. Cs¹³⁷ cuya decadencia es cuestión de siglos. Alternativamente, las probetas se pueden sacar de sus tubos, fundirlas por vapor y hacerlas fluir en cavidades subterráneas por el proceso de extracción de azufre de Frasch, trabajando a la inversa. Esto es considerado ser una ventaja de la invención sobre los métodos que emplean vidrio y cemento como materiales de encapsulamiento, que no pueden ser manejados de esta manera.

10. En la realización de la invención, se ha encontrado ser útiles ciertos aditivos. Aproximadamente un uno por ciento en peso de Thiokol A, un polímero similar al caucho conteniendo azufre, añadido al azufre, mejora la resistencia al agrietamiento de los especímenes de la probeta. Aproximadamente un 0,77 por ciento en peso de yodo elemental reduce la viscosidad del azufre a su máximo lo que ocurre dentro del intervalo de entre unos 188°C a unos 265°C. Aún más, he encontrado que el cromo derivado de su presencia en el desecho inicial, parece mejorar la resistencia a la formación de poros y la resistencia mecánica de los especímenes de la probeta que contienen compuestos de hierro. De hecho, la presencia de compuestos de hierro, cromo y níquel ha sido hallado tener un efecto tan pronunciado en el endurecimiento, resistencia y solidificación de la matriz ultimada de azufre, que estos materiales pueden añadirse ventajosamente a la masa fundida para lograr tal mejora adicional.

15. Ahora se dirige la atención a los dibujos, cuya figura es esquemática parcialmente, mostrando un aparato para la realización de la invención.

20. El número 1 designa un depósito de calentamiento previo, el 2 un segundo depósito de calentamiento y el 3 un tercer depósito de calentamiento. Rodeando de manera cerrada el primer depósito de calentamiento 1 está el serpentín calefactor 4 que es capaz de subir el contenido del recipiente a la temperatura de deshidratación de entre 130°C a 160°C



287715

y dentro de él hay un agitador 5. Entrando en el recipiente 1 está el conducto de desecho acuoso 6 y de azufre 7; y conduciendo desde él el gas, está el conducto 9, y el conducto de transferencia de líquido 8.

5. El segundo recipiente de calentamiento 2 está rodeado de manera cerrada por el serpentín calefactor 10 que es capaz de subir la temperatura al contenido del recipiente 2 de 350° a unos 444°C que es la de insolubilización. Conduciendo el líquido al recipiente 2 desde el recipiente 1, está el conducto 8, y conduciendo desde él el producto de desecho tratado, está el conducto 11 que conduce a los medios de almacenamiento del desecho 12. Conduciendo también fuera del recipiente 2 el gas está la línea de conducción 13. El recipiente 2 tiene un agitador 13a.

10. La primera torre de lavado 14 tiene en su parte superior la línea de introducción de agua 15 que alimenta el rociador de cabeza 16 que distribuye el agua sobre el relleno 17. Entrando en la primera torre de lavado 14 a través de su base, están las líneas de conducción de gas 9 y 13 y la línea de drenaje de líquido 18, está saliendo.

15. El tercer recipiente calentador 3 tiene rodeándolo de manera cerrada un serpentín calefactor 19 que es capaz de mantener la temperatura del contenido del recipiente desde unos 130° a unos 160°C. El recipiente 3 tiene el agitador 20. Se ha de comprender que los agitadores 5, 13a y 20 están todos conectados a fuentes de energía (no mostradas). La línea de drenaje 18 conduce la solución producida en la torre de lavado 14 al recipiente 3.

20. La segunda torre de lavado 21 tiene medios para la introducción de agua, cabeza rociadora 23 y relleno 24. La línea de conducción del gas de salida 25 le lleva desde el recipiente 3 hasta la torre de lavado 21, y la línea de drenaje del líquido 26 conduce la solución producida en la



287715

segunda torre de lavado 21 al suelo 27.

- Durante la operación entra un flujo continuo de azufre al recipiente 1 a través de la línea de azufre 7 y entra también un flujo continuo de barro acuoso por la línea
5. 6, la relación de flujo entre éstos es preferible que esté entre 2 y 4 a 1, y preferentemente 3 a 1. El azufre es precalentado y la línea 7 puede estar provista, si se desea, por medios de calentamiento (no mostrados). Los dos reactantes entran al recipiente 1 cerca de su base y van subiendo
10. gradualmente a la superficie ayudados por el agitador 5. El serpentín de calentamiento 4, manteniendo una temperatura de unos 155°C, provoca la deshidratación de la mezcla de desecho y azufre dentro del recipiente 1 y también expulsa los componentes más volátiles del barro que son principalmente los productos de descomposición de los aniones de los ácidos minerales o sales tales como los óxidos de nitrógeno, cloruro de hidrógeno, cloro, óxidos de azufre y similares; todos estos, juntos con el agua vaporizada, escapan a través
15. de la línea 9 a la primera torre de lavado 14.
20. Obturando algo la línea de gas 9, se puede generar suficiente presión dentro del recipiente 1 para causar una elevación del gas desde la parte superior de la mezcla de azufre desecho 28 a la línea de transferencia de líquido 8 y de aquí al recipiente 2 donde la línea 8 entra cerca de
25. la base.
- En el recipiente 2, la reacción de insolubilización tiene lugar al más alto intervalo de temperatura de entre 350° a 444°C mantenidos por el serpentín calefactor 10. Como en el caso del recipiente 1, el contenido sube desde la
30. base a la parte alta y, finalmente, es elevado por el gas a través de la línea 11 hacia los medios de disposición de desechos finales 12. El gas que sale desde el recipiente 2 será menor que el que sale del recipiente 9 pero la menor cantidad producida es conducida a través de la línea 13 a de la



287715

primera torre de lavado, 14.

- En la torre de lavado 14 los gases salientes desde las líneas 9 y 10 suben a través del relleno 17 donde encuentran y son disueltos por el agua descendiendo en cascada desde la cabeza rociadora 16, creando la solución 29 que va a través de la línea 18 hacia el tercer recipiente 3. Este recipiente está cargado con azufre 30, pero como esto es solamente una medida de seguridad, es suficiente con que el azufre sea añadido en cargas en lugar de hacerlo de una manera continua. Como el serpentín 19 mantiene la temperatura del recipiente 3 desde unos 130° a 160°C el agua y otras sustancias volátiles pasarán rápidamente a través de la línea de conducción de salida de gas 25 y entrarán en la segunda torre de lavado 21. El objeto del azufre 30 es simplemente recoger las menores cantidades de sustancias no volátiles arrastradas por el vapor de agua que viene desde los recipientes 1 y 2, y como éstas no son muy grandes, una carga del recipiente 3 dura indefinidamente.

- El gas saliente forma una segunda solución 31 en la segunda torre de lavado 21 del mismo modo que en la primera torre de lavado 14 que desagua a través de la línea 26 al suelo o es descargado similarmente.

EJEMPLO I

- Elementos combustibles de aleaciones de aluminio-uranio natural revestidos con aluminio fueron retirados de un reactor nuclear después de un período de servicio en él y disueltos en ácido nítrico acuoso. La solución resultante se diluyó con agua y después de una extracción con disolventes de sus cantidades de uranio, la solución resultante de alimentación era 2,0 molar en aluminio y tenía suficiente plutonio para dar $2,3 \times 10^7$ d/m/ml (desintegraciones por minuto por mililitro) como mostró el análisis radiométrico. La cuenta gamma fué $1,25 \times 10^9$ c/m/ml (cuentas por minuto por mililitro) y su cuenta beta fué $1,39 \times 10^{10}$ c/m/ml,



287715

siendo atribuibles las últimas cuentas, desde luego, a un amplio espectro de productos de fisión.

La solución de alimentación fué introducida gradualmente en azufre fundido en una cantidad suficiente para lo-

5. lograr 4,7 moles de aluminio en cada 1.000 c.c. de producto final. La masa solución-azufre se mantuvo a 150°C hasta que cesó el desarrollo de gases, después de lo cual se calentó a 444°C, manteniéndose esta temperatura durante una hora. Durante el calentamiento a ambas temperaturas el gas saliente
10. fué conducido a una torre de lavado con agua y la solución acuosa resultante fué contada para su actividad gamma y beta. La fracción de estas actividades así contadas, comparadas con la de la solución de alimentación está registrada en la tabla 1.

15. A continuación del calentamiento, se fundieron muestras de la masa en cilindros sólidos circulares de un diámetro de 3,17 cm y de 3,8 cm de alto, los cuales, al solidificar, se colocaron en frascos separados y se añadieron 175 ml de agua a cada frasco.

20. Cada semana el agua de inmersión de cada frasco fué sacada y contada para su actividad beta y gamma y se colocaron cargas frescas de agua de 175 ml en cada frasco.

- El agua de inmersión también fué analizada radiométricamente para plutonio. Las cuentas y los análisis de plutonio se registraron y se convirtieron para cada tipo de actividad para los datos de porosidad en términos de milésimas de pulgada de penetración por año de acuerdo con la fórmula siguiente:
- 25.

$$\frac{2,52 \times 10^7 \times A_w}{P \times A_s \times S} = R$$

30. donde A_w es la actividad del agua de inmersión en cuentas por minuto por mililitro (c/m/ml), P es el período de inmersión en días, A_s es la actividad del cilindro sólido, la cual es la actividad en la solución de alimentación en cuentas



por minuto dividida por el número de centímetros cúbicos en la masa (c/m/cc), S es el área superficial del cilindro en centímetros cuadrados y R es la relación de penetración en milésimas de pulgada por año. Como R es la penetración por porosidad que se puede esperar sobre la superficie de una matriz basada en azufre hecha de acuerdo con la invención, da una idea de lo que se ha de esperar en el futuro si el agua llegara a estar en contacto con una matriz de esta clase durante el almacenamiento del desecho.

5.

10.

La porosidad de las muestras en milésimas de pulgada por año se da en la siguiente Tabla I determinadas por las actividades beta y gamma del agua de inmersión y los análisis de plutonio; este último está indicado como "Pu" en la Tabla y las actividades beta y gamma tabuladas separadamente, son atribuidos a los productos de fisión.

15.

TABLA I

RESULTADOS DE CALCINAR RESIDUOS DE ALTA ACTIVIDAD EN AZUFRE

Actividad de la Alimentación

$$\gamma = 1,25 \times 10^9 \text{ c}/(\text{min})(\text{ml})$$

20.

$$\beta = 1,39 \times 10^{10} \text{ c}/(\text{min})(\text{ml})$$

$$\text{Pu} = 2,3 \times 10^7 \text{ d}/(\text{min})(\text{ml})$$

Concentración de aluminio en la alimentación, M	2,0
---	-----

Concentración de aluminio en el producto, M	4,7
---	-----

Calentamiento

25.

(Mezcla calentada a 150°C hasta que cesa el desarrollo de gases)

Temperatura de insolubilización, °C	444
-------------------------------------	-----

Tiempo, hora	1
--------------	---

Actividad en el equipo de limpieza de gases de salida, fracción de actividad

30.

Gamma	$1/(5,4 \times 10^4)$
-------	-----------------------

Beta	$1/5(5,9 \times 10^4)$
------	------------------------

Relación de penetración (muestras duplicadas), milésimas de



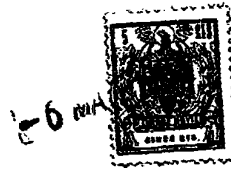
287715

	pulgada/año	γ	β	Pu
	1ª semana	75-71	12-10	-
	2ª semana	41-53	5-7	-
	3ª semana	57-49	8-7	-
5.	4ª semana	37-37	5-5	-
	5ª semana	27-27	4-4	-
	6ª semana	27-27	4-4	-
	7ª semana	29-29	4-4	-
	8ª semana	18-20	3-3	1-1
10.	9ª semana	23-19	4-3	-

En adición a los anteriores datos de penetración se ha realizado una observación visual de las muestras de es te ejemplo y después de 14 semanas mostraron una apariencia firme y sin agrietar.

15. EJEMPLO II

Una solución acuosa de alimentación tenía una molaridad de 2,7 de los nitratos combinados resultantes de la disolución en ácido nítrico de un acero inoxidable que tenía los siguientes porcentajes en peso: Cr aproximadamente 18, Ni aproximadamente 10 y el resto Fe. Esta solución se dividió en partes alícuotas, algunas de las cuales fueron inoculadas con trazas de cantidades de radioestroncio, otras con radiocesio y otras no fueron inoculadas. Las partes alícuotas fueron alimentadas separadamente en un recipiente de acero inoxidable calentado por un serpentín externo y con un agitador a unos 7 mm de la base con cuatro paletas de acero inoxidable. El azufre a 150° estaba en el recipiente en un volumen de aproximadamente 3 veces el de cada parte alícuota. La masa fundida se mantuvo a 150°C con agitación hasta que cesó el desarrollo de gases. A continuación, continuando la agitación, las partes alícuotas se calentaron a 400°C o a 440°C durante tiempos variables como se indica a continuación; la masa fundida resultante fué vertida en



287715

5. cilindros de 3,17 cm de diámetro y 3,81 cm de alto y sometidos a los ensayos de penetración sumergiendo cada uno en 175 ml de agua, estando cada muestra en un recipiente separado. A intervalos, el agua de inmersión fué separada y contada radiométricamente para radioactividad y las cuentas convertidas en milésimas de pulgada por año como en el ejemplo I, se usaron 175 ml de agua fresca para reemplazar el agua separada de cada recipiente.

10. En la Tabla II están los resultados de este procedimiento:

TABLA II

ENSAYOS DE PENETRACION DE PROBETAS DE DESECHO DE ACERO INOXIDABLE CONCENTRADO EN AZUFRE.

15. Mezclas calentadas a 150°C durante la adición de desecho de azufre.

20.	Calentamiento de premoldeo	Componentes del desecho añadido al azufre, g/cm ³ de probeta			Trazador en la probeta	Penetración en el agua separada a 22°C	Condición de la probeta sumergida
		Fe	Cr	Ni			
25.	400 1	0,202	0,050	0,028	ninguno	días mils/año ^(a)	agrietó pasados 40 días. Rompió después de 278 días
30.		0,240	0,060	0,033	Cs	0-28 132 28-56 83 56-84 108 84-112 49 112-140 48 140-168 45 168-196 42 196-224 47 224-252 41	Muestra rota por la mitad pasados 24 días. No cambió después de 285 días
35.	400 3	0,226	0,056	0,031	ninguno		Sólida después de 280 días
40.		0,240	0,060	0,033	Cs	0-28 67	Se desmoronó por la base pasados 242 días



287715

5.	Calentamiento de premoldeo	Componentes del desecho añadido al azufre, g/cm ³ de probeta			Trazador en la probeta	Penetración en el agua separada a 22°C	Condición de la probeta sumergida
		Fe	Cr	Ni			
	400 3	0,240	0,060	0,033	Cs	28-56 66 56-84 12 84-112 <10 112-140 <10 140-168 <10 168-196 <10 196-224 <10 224-252 <10	
10.							
15.	400 5	0,202	0,050	0,028	ninguna		sólida pasados 287 días
		0,225	0,056	0,031	Cs	0-28 44	sólida pasados 255 días
20.						28-56 <10 56-84 <10 84-112 <10 112-140 <10 140-168 <10 168-196 <10 196-224 <10	
25.		0,240	0,060	0,033	Sr	0-14 21	Se desmoronó pasados 21 días
30.						14-28 38 28-35 54	
	444 1	0,426	0,106	0,059	Cs	0-28 27	sólida después de 124 días
35.						28-56 10 56-84 <10 84-112 <10	
		0,426	0,106	0,059	Sr	0-28 10	sólida pasados 139 días
40.						28-56 10 56-84 10 84-112 10 112-140 10	
	444 3	0,385	0,096	0,053	Cs	0-28 10	sólida pasados 121 días
						28-56 10 56-84 10 84-112 10	



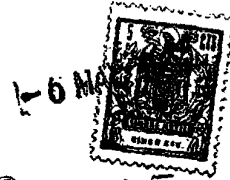
687715

	Calentamiento de premoldeo		Componentes del desecho añadido al azufre, g/cm ³ de probeta			Trazador en la probeta	Penetración en el agua separada a 22°C		Condición de la probeta sumergida
	°C	hora	Fe	Cr	Ni		días	mils/año (a)	
5.			0,550	0,137	0,076	Sr	0-28	10	sólida pasados 133 días
10.							28-56	10	
							56-84	10	
							84-112	10	
							112-140	10	
15.	444	5	0,480	0,119	0,067	Ca	0-28	10	sólida pasados 105 días
							28-56	10	
							56-84	10	
20.			0,958	0,239	0,133	Sr	0-28	10	sólida pasados 129 días
							28-56	10	
							56-84	10	
							84-112	10	

25. (a) El límite inferior de la medida analítica fué 10 mils/año. Especialmente notable en los resultados de la Tabla II es la demostración de que para una matriz conteniendo acero inoxidable la resistencia a la penetración y al agrietamiento se mejora cuando la mezcla es calentada a 444° en vez de a 400°C.

EJEMPLO III

30. El mismo procedimiento del Ejemplo II fué realizado empezando con una solución de alimentación 2,4 M en nitrato de aluminio en lugar de un derivado de acero inoxidable. La Table III, a continuación, muestra que en general, la penetración detectada fué algo más grande que en el Ejemplo II, pero que para un sistema rico en aluminio la insolubilización a 400°C es superior a la de calentamiento a 444°C.



287715

TABLA III

ENSAYOS DE PENETRACION DE PROBETAS DE DESECHO CONCENTRADO -
ALUMINIO CON AZUFRE.

Mezclas calentadas a 150°C durante la adición de desecho al azufre.

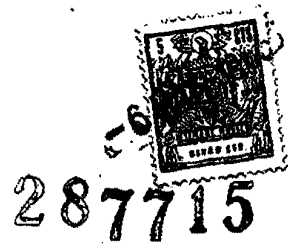
5.	Calentamiento de premoldeo 2°C hora	Aluminio añadido al azufre g Al/cm ³ de probeta	Trazador en la probeta	Penetración en el agua separada a 22°C días mils/año (a)	Condición de la probeta sumergida.
10.	400 1	0,119	ninguno		Agrietó pasados 2 días; agrietó más extensamente pasados 269 días
15.		0,223	Cs	0-28 36 - 28-56 20 56-84 26 84-112 45 112-140 66	(Sólida pasados 161 días)
20.		0,190	Sr	0-28 <10 28-56 <10 56-84 <10 84-112 10 112-140 12	(Sólida pasados 67 días) (Agrietó a los 141 días)
20.	400 3	0,222	Sr	0-28 - 28-56	(Sólida pasados 67 días)
25.	400 5	0,14	Cs	0-28 52 - 28-56 15 56-84 11 84-112 11 112-140 12 140-168 16 168-196 16	(Sólido excepto (por agrietarse (alrededor, de (la parte media, (pasados 246 días)
30.		0,191	Cs	0-28 162 28-56 173 56-84 260 84-112 226 112-140 153	(Agrietó sin rom (per pasados 120 (días)
35.		0,205	Sr	0-28 10 - 28-56 10 56-84 40 84-112 10	(Sólida pasados 154 días)
40.	444 1	0,204	Cs	0-28 37 - 28-56 36 56-84 156 84-112 303	(Pequeño agriet (miento pasados 50 días; romp (pasados 144 días)



7715

	Calentamiento de premoldeo 20 hora	Aluminio añadido al azufre g Al/cm ³ de probeta	Trazador en la probeta	Penetración en el agua separada a 22°C días mils/año (a)	Condición de la probeta sumergida
5.	444 1	0,204	Cs	112-140 173 140-168 101	
		0,205	Cs	0-28 152 28-56 137	Pequeñas grietas pasados 67 días
10.		0,178	Sr	0-28 25 28-56 16 56-84 49 84-112 110 112-140 97 140-168 94	Rompido pasados 126 días
15.	444 3	0,218	ninguno		Sólida pasados 177 días
		0,205	Cs	0-28 31 28-56 22 56-84 34 84-112 105 112-140 120 140-168 105	
20.		0,178	Sr	0-14 489 14-28 366 28-35 468	Se desmoronó pasados 35 días
	444 5	0,203	ninguno		Agrietó pasados 175 días
35.		0,251	ninguno		Severo agrietamiento pasados 41 días
		0,201	ninguno		Agrietamiento pasados 126 días
40.		0,242	Cs	0-14 253 14-28 328 28-42 255 42-56 165	Se desmoronó pasados 55 días
45.		0,178	Cs	0-14 1350 14-28 221 28-42 104 42-48 67	Se desmoronó pasados 48 días

(a) El límite inferior de medida es 10 mils/año.



5. para elementos combustibles disueltos de un reactor nuclear que contienen con preponderancia aluminio, caracterizado por el calentamiento de dichos elementos, en presencia de azufre, a una primera temperatura de unos 130 a 160°C, seguido de un segundo calentamiento a una segunda temperatura de unos 400°C.
10. 8ª.- Un método de insolubilización de productos de fisión nuclear, según la reivindicación 7ª, caracterizado porque la segunda temperatura elevada se mantiene durante unas 5 horas.
15. 9ª.- Un método de insolubilización de productos de fisión nuclear, según las reivindicaciones 2ª y 3ª, caracterizado por la oclusión de los desechos radioactivos de un reactor nuclear en una matriz de azufre, fundición de la matriz en formas de suficiente area superficial para disipar el calor, empaquetamiento de las formas con cubiertas metálicas completas, colocación de las formas cubiertas en agua por un tiempo suficiente para permitir que la mayoría del calor de radioactividad se disipe, y, finalmente, colocación de la matriz bajo tierra.
20. 10ª.- Un método de insolubilización de productos de fisión nuclear, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque mediante la deshidratación seguida de calcinación los desechos de un reactor nuclear quedan encapsulados en una masa inerte constituida por una matriz de azufre.
25. 11ª.- Un método de insolubilización de productos de fisión nuclear, según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el empleo de un aparato constituido por un primer recipiente de recalentamiento, medios de calefacción asociados intimamente con el primer recipiente y capaces de subir las temperaturas de su contenido hasta unos 130 a unos 160°C, un agitador dentro del primer recipiente, medios de alimentación de barros acuosos para que entren en el primer recipiente, medios de alimentación de azufre para que entren en el primer
- 30.



-6 MAY
287715

EJEMPLO IV

5. En 700 gramos de azufre en láminas se añadieron 600 ml. de una solución acuosa $1,75 \times 10^{-3}$ molar en CsNO_3 con trazas de Cs^{137} teniendo $4,88 \times 10^5$ gamma c/m/ml. No había ningún acero inoxidable, aluminio u otro metal de revestimiento en la solución. La mezcla se mantuvo a 155°C y se agitó con un agitador de paletas durante 20 minutos cuando cesó el desarrollo de gases.
10. Aproximadamente 60,4 ml de la mezcla fueron entonces fundidos en dos muestras en forma de cilindros de 3,17 cm de diámetro y 3,8 cm de alto, con un volumen de aproximadamente 30,2 ml y un área superficial de $57,8 \text{ cm}^2$. La concentración de Cs^{137} en las muestras en la primera fusión fué computada ser $8,03 \times 10^5$ c/m/ml. Las muestras fueron nombradas CS y CS-B.
15. Ambas muestras se colocaron entonces en recipientes individuales y se sumergieron en 175 ml de agua. De vez en cuando el agua era vertida, contada, y sustituida por 175 ml de agua fresca. Se registró la relación de cuentas y se calculó la penetración en milis de penetración por año por los mismos procedimientos usados en los otros ejemplos.
20. El agua de inmersión de la muestra CS tenía una relación de penetración inicial de 95 mils por año (mil/año) durante la primera semana, que descendió a 20,3 en el periodo de 7 días entre el 7° y el 14° , y a < 10 en el periodo de 28 días entre el 175° y el 203° . Desde el día 14 hasta el 133 fué insistentemente menor que 5.
25. La muestra CS-B tenía una relación inicial de penetración de 250 mils/año para la primera semana y continuó decreciendo a 19 en el periodo de 7 días entre los días 56° y 63° , y a menos de < 10 en el periodo de 28 días entre el 268° y el 296° . Desde el día 126° hasta el 177° la relación fué insistentemente menor que 20 y desde el 178° hasta el 394° fué insistentemente menor que 5.
- 30.



287715

Este ejemplo muestra que en ausencia de un metal de revestimiento tal como el acero inoxidable o el aluminio se obtienen resultados satisfactorios si la mezcla se calienta solamente a la temperatura más baja en una etapa.

5.

EJEMPLO V

Se echaron 386 ml de una solución de alimentación acuosa durante un periodo de dos horas, 17 minutos, a 700 g de azufre a 150°C agitados por un agitador de paletas a 600 r.p.m. A continuación la masa resultante se mantuvo a la misma temperatura con la misma agitación durante una hora.

10.

La solución de alimentación era $1,75 \times 10^{-3}$ molar en $Sr(NO_3)_2$, añadido con una cantidad de trazador de Sr^{85} con una cuenta de $4,56 \times 10^5$ c/m/ml. No había ningún acero inoxidable, aluminio u otras cantidades de metales de revestimiento en la solución.

15.

Se fundió una muestra cilíndrica de la masa y su relación de penetración se determinó en mils por año como en los ejemplos precedentes. La Tabla IV siguiente muestra los resultados, las letras "W.C." indican que el agua de inmersión se cambió después del período de exposición justo encima de ellas:

20.

TABLA IV

	Periodo de Exposición	Relación de Penetración
	<u>Días</u>	<u>Mil/año</u>
25.	0-3	17,3
	3-4	12,0
	4-6	25,2
	6-7	Despreciable
	0-7	8,5
30.	W.C.	
	7-14	< 1
	W.C.	
	14-21	< 1
35.	W.C.	
	21-28	5-1



337715

EJEMPLO VI

Una mezcla fundida de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ a $140^\circ C$ y añadida con $Sr^{85} (NO_3)_2$ se alimentó en azufre fundido con agitación. La masa resultante se mantuvo a 150° durante 15 minutos

- 5. y una porción de ella se fundió en un cilindro como en los ejemplos precedentes: los procedimientos de esos ejemplos se siguieron para computar las mils por año de penetración por agua. La concentración de aluminio en el cilindro era 0,11 gramos por cc. El agua de inmersión se cambió en intervalos
- 10. semanales y se encontraron las siguientes relaciones de penetración en mils por año:

1ª semana	2000
2ª semana	1480
3ª semana	1060
4ª semana	750

- 15. El remanente de la mezcla se calentó entonces a $350^\circ C$ manteniéndose esta temperatura durante 10 horas, a continuación la mezcla fué fundida en un cilindro del mismo tamaño teniendo una concentración de aluminio de 0,12 gramos por c.c. Se siguió el mismo procedimiento y se encontraron las siguientes relaciones de penetración en mils por año:

1ª semana	< 10
2ª semana	< 10

- 25. Como estos valores estaban por debajo de los límites inferiores de medición los valores actuales eran probablemente aún más bajos; de cualquier manera, se demostró una gran mejora en la resistencia a la penetración como un resultado del calentamiento a $350^\circ C$.

EJEMPLO VII

- 30. Una masa fundida a $80^\circ C$ compuesta de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9(H_2O)$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, en la que las concentraciones molares de Fe, Cr, y Ni eran respectivamente, 0,192, 0,048 y 0,027. La masa fundida, que estaba añadida con una cantidad de



287715

trazador de Cs¹³⁷ NO₃, se alimentó gradualmente en azufre fundido con agitación y la masa resultante se mantuvo a 150°C durante 35 minutos. Se obtuvo entonces una muestra cilíndrica y se determinó la relación de penetración en mils por año

5. como en los otros ejemplos, como sigue:

1ª semana	2000
2ª semana	1480
3ª semana	1060
4ª semana	750

10. después de 100 días 153

La mezcla remanente de azufre fundida se calentó entonces a 350°C durante 10 horas y se fundió en un cilindro, se determinaron para ella las siguientes relaciones de penetración en mils por año:

15. 1ª semana	315
2ª semana	318
4ª semana	289

EJEMPLO VIII

Una masa fundida con los mismos constituyentes de la del Ejemplo VII, tenía ligeramente diferentes concentraciones molares: Fe 0,202, Cr 0,05 y Ni 0,028. La masa fundida se alimentó en azufre con agitación y la masa resultante se mantuvo a 150°C durante 30 minutos. Se fundió entonces una muestra cilíndrica, de la que las siguientes relaciones de penetración en mils por año se determinaron como en los otros ejemplos:

25. 1ª semana	550
2ª semana	465
3ª semana	440
30. 10ª semana	139

Se calentó entonces una porción de la mezcla a 150°C con una cantidad menor de "Thickol"; a partir de una muestra cilíndrica fundida de esta porción se determinaron las siguientes relaciones de penetración en mil/año:



287715

1ª semana	415
2ª semana	230
3ª semana	217
10ª semana	188

5. La mezcla original se calentó entonces a 350°C durante 10 horas. Se determinaron a partir de una mezcla cilíndrica fundida de esta porción las siguientes mil/año:

1ª semana	94
2ª semana	175
3ª semana	201
10ª semana	96

10.

A la porción remanente se añadió una cantidad menor de "Thiokol" por calentamiento a 150°C durante 30 minutos. De una muestra fundida se encontraron las siguientes relaciones de penetración en mil/año:

15.

1ª semana	68
2ª semana	42
3ª semana	32

20.

De esto se deduce que el segundo calentamiento a 350°C cambió significativamente la resistencia a la penetración y que la adición de "Thiokol" también lo hizo, aunque en menor extensión.

25.

Se ha de entender que la invención no está limitada a los ejemplos dados sino solamente por el contenido de las reivindicaciones que siguen

N O T A

30.

La Patente de Invención que se solicita en España, por veinte años, de acuerdo con la vigente Legislación, con prioridad de la demanda en U.S.A. Serial nº 194.739, de fecha 14 de Mayo de 1.962, deberá recaer sobre: "UN METODO DE INSOLUBILIZACION DE PRODUCTOS DE FISION NUCLEAR", según las características esenciales de las siguientes:



287715

REIVINDICACIONES

- 1º.- Un método de insolubilización de productos de fisión nuclear, caracterizado por la oclusión de dichos productos en una matriz de azufre.
5. 2º.- Un método de insolubilización de productos de fisión nuclear, constituidos de desechos de reactores nucleares, caracterizado por la oclusión de dichos desechos en una matriz de azufre.
10. 3º.- Un método de insolubilización de productos de fisión nuclear, según las reivindicaciones 1º y 2º, caracterizado por la deshidratación e insolubilización de una solución acuosa de un desecho de reactor nuclear mediante su calentamiento, en presencia de azufre, a una primera temperatura suficiente para la deshidratación y la eliminación de los componentes volátiles y productos de descomposición, seguido de un calentamiento a una segunda temperatura, suficiente para insolubilizar los otros componentes.
15. 4º.- Un método de insolubilización de productos de fisión nuclear, según reivindicación 3º, caracterizado porque la primera temperatura es desde unos 130 a 160°C, y la segunda temperatura es, por lo menos, de 350°C.
20. 5º.- Un método de insolubilización de productos de fisión nuclear, según las reivindicaciones 2º y 3º, empleado para elementos combustibles disueltos de un reactor nuclear, que contienen con preponderancia acero inoxidable, caracterizado por el calentamiento de dichos elementos en presencia de azufre a una primera temperatura de 130 a 160°C, seguido de un segundo calentamiento a una segunda temperatura de unos 444°C.
25. 6º.- Un método de insolubilización de productos de fisión nuclear, según la reivindicación 5º, caracterizado porque la segunda temperatura elevada se mantiene durante 5 horas.
30. 7º.- Un método de insolubilización de productos de fisión nuclear, según las reivindicaciones 2º y 3º, empleado



287715

- recipiente, un segundo recipiente de calentamiento, medios de calefacción asociados íntimamente con el segundo recipiente, capaces de subir la temperatura de su contenido desde unos 350°C a unos 444°C, un agitador en el segundo recipiente,
5. medios de transferencia de líquidos entre el primero y el segundo recipiente, medios de disposición de los desechos, medios de salida de líquidos desde el segundo recipiente conduciéndolos a los medios de disposición de desechos, una primera torre de lavado, medios de entrada de agua y medios de distribución de agua en la primera torre de lavado, medios de conducción del gas de salida llevándolos desde el primer recipiente a la primera torre de lavado, medios de conducción del gas de salida desde el segundo recipiente a la primera torre de lavado medios de conducción del gas de salida llevándolo desde el segundo recipiente a la primera torre de lavado,
10. un tercer recipiente de calentamiento, medios de calefacción asociados íntimamente con el tercer recipiente capaces de subir la temperatura de su contenido hasta unos 155°C, un agitador en el tercer recipiente, medios de transferencia de líquido desde la primera torre de lavado al tercer recipiente, una segunda torre de lavado, medios de conducción del gas de salida desde el tercer recipiente a la segunda torre de lavado, medios de entrada de agua y medios de distribución de agua en la segunda torre de lavado, y medios de salida de líquido de la segunda torre de lavado.
15. 20. 25.

12º.- "UN METODO DE INSOLUBILIZACION DE PRODUCTOS DE FISION NUCLEAR".

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria, que consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara, y dibujos.

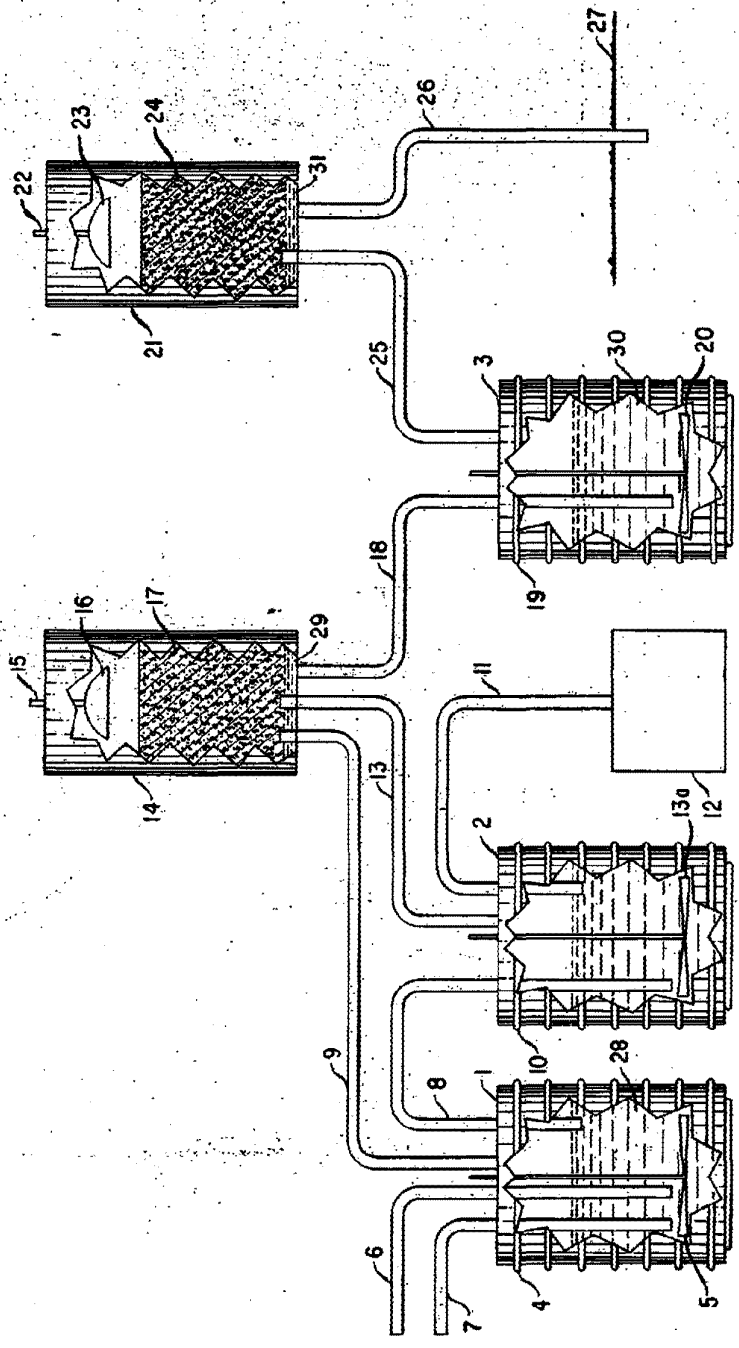
Madrid, 5 MAY. 1953

UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION

P.P. FRANCISCO GARCIA CABREZZO

287715

287715



- 6 MAY. 1963

Madrid,
 UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION
 FRANCISCO SANCHEZ GARCIA
 P. P.

[Handwritten signature]

ESCALA VARIABLE