



ESPAÑA

| | | |
|-------|-----------------------|-------|
| 10 ES | 11 453559 | 10 AI |
| 21 | FECHA DE PRESENTACION | |
| 22 | 23-11-76 | |

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.475
Case 41
HL 42 256

| | | |
|-----------------|----------|---------|
| 30 PRIORIDADES: | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 31 NUMERO | | |
| 634.591 | 24-11-75 | EE.UU. |

| | | |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | G21F 9/00 | |

| |
|--|
| 64 TITULO DE LA INVENCION |
| "UN METODO DE PRODUCIR UNA COMPOSICION DE ENCAPSULACION" |

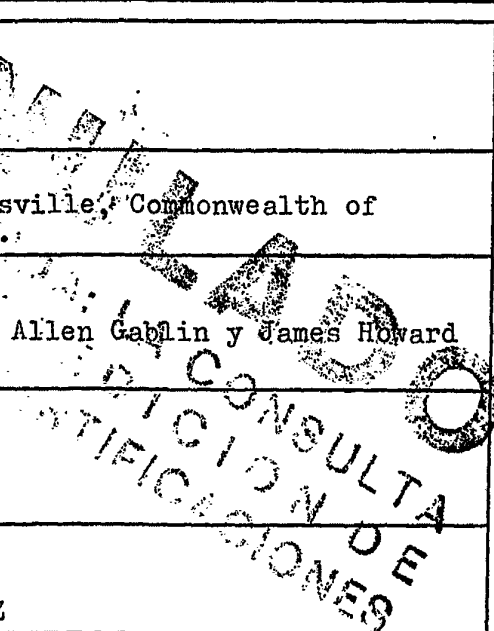
| |
|-----------------------------------|
| 71 SOLICITANTE (S) |
| NUCLEAR ENGINEERING COMPANY, INC. |

| |
|---|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| 9200 Shelbyville Road, City of Louisville, Commonwealth of Kentucky, Estados Unidos de América. |

| |
|--|
| 72 INVENTOR (ES) |
| Stanley Leonard Cosgrove, Kenneth Allen Gablin y James Howard Leonard. |

| |
|-----------------|
| 73 TITULAR (ES) |
| |

| |
|----------------------------------|
| 74 REPRESENTANTE |
| DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ |



1 La presente invención se refiere a un método de
encapsular residuos radioactivos y a una composición de en-
capsulación para los mismos y, más en particular, a la en-
capsulación de residuos radioactivos, utilizando resina de
5 urea-formaldehído como material de encapsulación.

La urea formaldehído proporciona un excelente
medio para inmovilizar residuos radioactivos y permitir que
los mismos sean evacuados en un vertedero o escombrera o en
otro lugar de evacuación adecuado. Sin embargo, uno de los
10 problemas de tales sistemas de evacuación reside en el he-
cho de que los materiales residuales radioactivos pueden
ser extraídos de la masa sólida por lixiviación, por un con-
tacto continuado con agua. Por consiguiente, se han sugerido
diversos métodos de resolver este problema; sin embar-
15 go, la mayor parte de los mismos implican la utilización de
operaciones adicionales o la utilización de resinas distin-
tas de la urea-formaldehído y adicionalmente a ellas.

Resulta ventajoso proporcionar una masa sólida
que tenga resistencia a la lixiviación y para la evacuación
20 de residuos se requieren normas de esta naturaleza. Por lo
tanto, la presente invención está encaminada hacia un méto-
do de proporcionar la encapsulación del material residual
radioactivo con urea-formaldehído, en el cual se corrige sus-
tancialmente el problema de la lixiviación.

25 El objeto principal de la presente invención
es proporcionar un procedimiento para preparar un material
de producto residual evacuable, utilizando resina de urea-
formaldehído, en el cual se efectúan mejoras en el mate-
rial radioactivo dentro de una masa resinosa, cuando la ma-
30 sa está sometida a un medio ambiente de agua.

1 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento sencillo y barato para evacuar material residual nuclear, que está conforme con las normas de control del medio ambiente.

5 Un objeto adicional de la invención es proporcionar una composición de encapsulación, adecuada para la inmovilización y encapsulación de material residual químico tóxico, mediante la cual dicho material puede ser manipulado y evacuado con seguridad.

10 Otros objetos y ventajas resultarán evidentes a medida que la memoria avanza, y las características nuevas y útiles de la invención serán definidas más completamente en las reivindicaciones adjuntas a la misma.

15 En general, la invención es adecuada para la evacuación de cualquier forma de material residual nuclear de baja concentración. Por ejemplo, el residuo nuclear puede ser sólido o líquido, o puede ser orgánico o inorgánico. Cuando el material está en forma sólida, es preferible desmenuzarlo hasta un tamaño de malla ASTM 20 ó más pequeño.

20 Los líquidos se tratan con más facilidad de acuerdo con la invención y son, preferiblemente, pero no necesariamente, acuosos, pudiendo contener materiales sólidos disueltos, dispersados o en suspensión. Los núclidos emisores de radiaciones pueden estar presentes como aniones o como cationes (en forma de complejos o sin formar complejos), metales o compuestos organometálicos, y pueden estar presentes en forma de soluciones verdaderas, o en forma de dispersiones, o en forma de suspensiones. En general, los núclidos en forma de ión son particularmente susceptibles de lixiviación
25 por el agua y la presente invención es particularmente va-
30

1 liosa para la encapsulación de tales formas, constituyendo una masa que presenta una resistencia mejorada a la lixiviación.

5 La concentración de los núclidos emisores de radiaciones puede variar desde, por ejemplo, menos de una parte por millón hasta aquellas concentraciones que igualan a la tolerancia frente a las radiaciones de la matriz polímera de encapsulación. Esta tolerancia es de aproximadamente 10^{10} ergios por gramo, C, para el espacio de vida anticipada del sistema.

10 El residuo nuclear de baja concentración puede contener también una diversidad de materiales no radioactivos. Específicamente, pueden tolerarse ácido bórico en concentraciones hasta la de saturación y mayores para las mezclas que contienen cristales de ácido bórico sólidos, y sulfato sódico en concentraciones hasta la de saturación y mayores para las mezclas que contienen cristales de sulfato sódico sólidos (en forma anhidra o en forma de decahidrato). Como estos materiales están asociados frecuentemente a los
15 residuos nucleares y representan un problema para ciertos sistemas de evacuación, resulta especialmente valiosa la aptitud del método de la presente invención para tolerar tales materiales.

20 De acuerdo con la invención, se trata el residuo nuclear para su evacuación, añadiendo el material residual a un agente de encapsulación capaz de formar un material resinoso que mantenga al residuo nuclear inmovilizado en su interior, mezclando el material residual con el agente de encapsulación y curando el agente de encapsulación
25 hasta que se logra la masa resinosa deseada.

1 De acuerdo con la invención, el agente de en-
capsulación es un prepolímero de urea-formaldehído, y el
prepolímero se trata preferiblemente con materiales adicio-
5 nales, antes de usarlo para la evacuación de residuos nu-
cleares.

Los prepolímeros de urea-formaldehído pueden
adquirirse en el comercio y son adecuadas cualquiera de las
composiciones usuales así asequibles y capaces de curar pa-
ra dar un alto polímero por adición de un agente de curado
10 ácido. Sin embargo, el prepolímero de urea-formaldehído pre-
ferido se prepara utilizando de 1 a 2 moles de formaldehí-
do por mol de urea y, preferiblemente, una proporción de
1,5 a 1. En la solicitud divisional citada anteriormente,
tales prepolímeros de urea-formaldehído se han utilizado
15 con agentes de curado ácidos, para encapsular materiales
residuales nucleares. Sin embargo, muchas encapsulaciones
tienen tendencia a ser lixiviadas cuando el bloque sólido
se pone en contacto con agua, y se han sugerido sistemas
adicionales para manejar la lixiviación como un problema in-
20 dependiente. De acuerdo con la presente invención, se han
efectuado mejoras en el procedimiento de encapsulación y en
las composiciones de encapsulación, de tal manera que el po-
límero propiamente dicho tenga una resistencia mejorada a
la lixiviación.

25 Una de estas mejoras se lleva a efecto utilizan-
do ácido nítrico o fosfórico como agente de curado. Los re-
sultados experimentales indican que cuando se utilizan es-
tos agentes de curado, se obtiene una resistencia mejorada
a la lixiviación para el polímero de urea-formaldehído fi-
30 nal. Además, se proporcionan mejoras en la composición de

1 encapsulación, tratando la composición con una resina cambiadora de cationes, o con un agente de quelación, antes de su contacto con el residuo radioactivo, y curando inmediatamente para encapsular el mismo.

5 La resina cambiadora de iones puede ser de cualquiera de una amplia diversidad de materiales asequibles en el comercio. Sin embargo, un material preferido es un poliestireno polisulfonado, el cual puede estar en forma de ácido libre, o en forma de sal del ácido libre, tal como
10 de sal sódica. En otras palabras, una resina cambiadora de iones preferida es un ácido poliestireno-sulfónico o una sal de metal alcalino del mismo. La eficacia del uso de la resina cambiadora de iones en el prepolímero de urea-formaldehído, se acrecienta significativamente, acondicionando
15 previamente la resina cambiadora de iones con agua, antes de su incorporación a la urea-formaldehído. Este acondicionamiento previo se realiza, preferiblemente, dejando estar la resina y el agua juntos, en cantidades iguales, durante aproximadamente una semana, aunque se comprenderá que también serán eficaces cantidades diferentes de agua en tiempos más cortos.
20

Otra excelente forma de composiciones de encapsulación es el prepolímero de urea-formaldehído mencionado anteriormente, que contiene una pequeña cantidad de
25 agente de quelación incorporado en él. En general, se puede utilizar cualquier agente de quelación compatible con el material, y los agentes de quelación preferidos, que son especialmente eficaces en la encapsulación de iones polivalentes, son ácido (etilendinitrilo)tetraacético, ácido nitrilo triacético, dodecilamina-di(ácido metileno-fosfónico), y los
30

1 análogos químicos de los mismos.

Para realizar el método de encapsulación, los
agentes de encapsulación descritos anteriormente se añaden
simplemente al residuo radioactivo, en las cantidades y en
5 los márgenes indicados con más detalle a continuación, re-
gulando la cantidad total de agua dentro de tales márgenes,
tanto si el agua procede del agente de encapsulación sola-
mente, como del agente de encapsulación y del material re-
sidual radioactivo juntos. Después de efectuar este mezcla-
10 do, se añade un agente de curado ácido, el cual es capaz de
disminuir el pH hasta un valor suficiente para que el cura-
do se efectúe de manera que proporcione una masa resinosa
sólida.

De acuerdo con la invención, se proporciona un
15 método de solidificar material residual radioactivo para
formar un cuerpo o masa estable por sí misma, el cual com-
prende generalmente, las siguientes operaciones, en el or-
den indicado: primeramente, se prepara una composición de
encapsulación, de acuerdo con la invención, y esta composi-
20 ción es principalmente una fase líquida acuosa del prepolí-
mero de urea-formaldehído. Se mezcla material residual ra-
dioactivo con este agente de encapsulación, y se añade un
agente de curado ácido, para provocar la polimerización de
dicho prepolímero de urea-formaldehído, siendo dicho agente
25 de curado capaz de formar un polímero curado que pueda re-
tener una porción principal del residuo radioactivo en una
forma resistente a la lixiviación con agua. En lo que res-
pecta al procedimiento, el agente de curado se agita con la
mezcla resultante, para favorecer el curado uniforme y la
30 dispersión sustancialmente uniforme del residuo radioactivo

1 con la masa polímera.

Las resinas de urea-formaldehído han podido ser adquiridas de una pluralidad de fuentes comerciales, como artículos normales de comercio, durante muchos años. Estas resinas se preparan haciendo reaccionar urea y formaldehído, en proporciones molares comprendidas entre aproximadamente 1 a 1 y 1 a 4, respectivamente, y, más usualmente, entre 1 a 1,5 y 1 a 2,5 para formar el prepolímero de urea-formaldehído. En otras palabras, se hacen reaccionar urea sólida y una solución acuosa de formaldehído, entre sí, para producir un jarabe de resina que está en la fase de termoendurecimiento, pero que es capaz de ser convertida en una fase termoendurecida. Estas resinas se pueden adquirir en forma de jarabe y, algunas veces, se pueden adquirir en forma secada por pulverización, la cual puede volverse a dispersar en agua para formar el contenido de sólidos deseados.

Se ha encontrado que se obtienen los mejores resultados, utilizando proporciones de formaldehído a urea en el extremo inferior de la escala comercial. En otras palabras, la proporción de formaldehído a urea debe estar comprendida entre aproximadamente 1 a 1 y 2 a 1, siendo una proporción preferida entre aproximadamente 1,5 moles de formaldehído a 1,0 moles de urea. Además, el prepolímero preparado debe contener entre aproximadamente 35 y 60% de agua, siendo una cifra preferida el 40% de agua. En el producto final, se puede añadir agua adicional mediante aditivos adicionales y junto con el material residual, de tal manera que la proporción final de sólidos de resina y agua que están presentes en la dispersión final, estará preferiblemente

1 te en la proporción de aproximadamente 2,5 a 1 a aproxima-
damente 5,1 partes de agua por partes de resina en peso y,
preferiblemente, entre aproximadamente 3 a aproximadamente
4 partes de agua en peso, por cada parte de sólidos de resi-
5 na.

Como es bien sabido, el prepolímero de urea-
formaldehído puede ser convertido en una fase termoendure-
cida, a la temperatura ambiente, por medio de un material
catalítico de naturaleza ácida. En general, puede utilizar-
10 se cualquier ácido que tenga una constante de disociación
en agua comprendida entre aproximadamente 10^{10} y 10^{-5} . La
cantidad de material catalítico utilizada, dependerá de la
fuerza del material ácido utilizado y de la naturaleza de
la composición en la cual se utiliza éste. Por ejemplo, ma-
15 teriales como el ácido bórico tienden a inhibir la polimeri-
zación; por lo tanto, se requiere una mayor cantidad de ca-
talizador para conseguir el mismo tiempo de curado. En ge-
neral, se puede utilizar cualquier ácido capaz de proporcio-
nar en la dispersión un pH de aproximadamente 5 o un valor
20 inferior, como es bien sabido en la técnica. Como cataliza-
dores de reticulación pueden utilizarse tanto ácidos inor-
gánicos, tales como ácido clorhídrico, sulfúrico, fosfóri-
co, nítrico, o sales ácidas, tales como bisulfato, como áci-
dos orgánicos, tales como ácidos carboxílicos fuertes o áci-
25 dos carboxílicos sustituidos de manera diversa, tales como
ácido cloroacético. Los ácidos preferidos son el ácido ní-
trico y el ácido fosfórico, debido a que estos ácidos pare-
cen proporcionar una resina encapsulada formada de manera
más compacta, que tiene una resistencia mayor a la lixivía-
30 ción.

1 Las proporciones relativas de catalizadores
utilizadas dependen de la velocidad de reticulación que se
desea. Para la gelificación a la temperatura ambiente dentro
de un período de tiempo de 5 minutos desde la adición del
5 catalizador, se prefiere un 2% en volumen (con relación al
volumen combinado del prepolímero de urea-formaldehído y del
residuo radioactivo) de una solución acuosa 4,2 normal de
catalizador de ácido mineral. Correspondientemente, se pue
den utilizar volúmenes mayores de ácido catalizador más di-
10 luido; por ejemplo, un 4% en volumen de ácido 2,1 normal.
Puede ser preferible utilizar tales soluciones diluidas si
lo exigen los problemas de corrosión o de manipulación del
ácido. Debe entenderse que la cantidad de ácido catalizador
preferida previamente indicada, se basa en la encapsula -
15 ción de residuo radioactivo neutro. Los residuos que son al
calinos, exigirán cantidades correspondientemente más gran-
des de catalizador de reticulación, mientras que aquéllos
que son ácidos, pueden requerir una cantidad correspondiente
mente menor.

20 Se pueden preparar composiciones de encapsula-
ción mejoradas, combinando el prepolímero de urea-formalde
hído descrito anteriormente, con resinas cambiadoras de io-
nes. Esto acrecienta significativamente la aptitud de una
masa polímera final para retener a los elementos catiónicos
25 emisores de radiaciones, contra el ataque por lixiviación
debido al agua subterránea. En general, son eficaces cuales
quiera de una amplia diversidad de resinas catiónicas comer
cialmente asequibles, pero la resina preferida es un polies
tireno polisulfonado que puede estar en forma de ácido li-
30 bre o de una sal del ácido libre. Por lo tanto, una resina

1 cambiadora de iones que es particularmente ventajosa de acuerdo con la invención, es una resina que tiene una fórmula RSO_3M , en la que R es una resina, tal como poliestireno sulfonado, y M es un miembro de un grupo que consiste en
5 hidrógeno o en un metal alcalino.

Las resinas cambiadoras de iones pueden incorporarse bien sea como sólidos o como líquidos. Para los sólidos, la eficacia como aditivo no depende significativamente del tamaño de partícula, por lo menos dentro del margen
10 de tamaños de partícula de malla ASTM 20 a 200. Sin embargo, la eficacia de las resinas cambiadoras dependen de la cantidad presente. En concentraciones de 1,0 por ciento en peso, con relación al prepolímero de urea-formaldehído, existe un acrecentamiento significativo de la retención de
15 cesio-137 y sodio-22. Se observa un acrecentamiento correspondientemente mayor, a concentraciones más altas, de hasta un 65% en peso, inclusive. Siendo un margen de concentración preferido, por ejemplo de 2% a 8%.

20 Se ha encontrado otra ventaja en el uso de aditivos de resina cambiadora, que consiste en acondicionar previamente el agua de la resina cambiadora de iones, antes de su incorporación al prepolímero de urea-formaldehído. El acondicionamiento previo se efectúa, preferiblemente, mezclando las resinas con una proporción igual de agua, dejando que la mezcla permanezca en reposo durante aproximadamente una semana y, seguidamente, mezclando el prepolímero de urea-formaldehído en esta forma amortiguada o diluida.
25 Aunque se consideran óptimos esta concentración y este período de tiempo para el acondicionamiento previo, se obtienen resultados mejorados cuando la resina cambiadora de catio-

30

1 nes se acondiciona previamente con entre aproximadamente
0,1 y 10,1 partes en peso de agua y cuando la solución se
deja en reposo durante más de 12 horas por ejemplo.

5 Por consiguiente, se ve que se obtiene una com-
posición de encapsulación mejorada, tratando el prepolímero
de urea-formaldehido con la resina cambiadora de iones, y
que se logran resultados especialmente buenos cuando esta
resina cambiadora de iones ha sido acondicionada previamen-
te con agua.

10 Otra composición de encapsulación mejorada se
obtiene mediante la incorporación de agentes de quelación
al prepolímero de urea-formaldehido. Los agentes de quela-
ción preferidos, que son especialmente eficaces para la en-
capsulación de iones polivalentes, son el ácido (etilendini-
15 trilo)tetraacético, el ácido nitrilotriacético, el dodecila-
mina-(ácido metilénfosfónico), y los análogos químicos de
los mismos.

20 Un nivel eficaz mínimo de tales aditivos de
quelación, depende de la concentración de cationes emisores
de radiaciones presentes en el residuo radioactivo. Para so-
luciones radioactivas de un contenido de 10^{-10} molar de ca-
tiones, las concentraciones de agentes de quelación efica-
ces son de 0,01% en peso con relación al prepolímero de
urea-formaldehido, pudiéndose utilizar, si se desea, canti-
25 dades mayores.

30 De la descripción precedente se ve que se obtie-
nen composiciones de encapsulación mejoradas, tratando el
prepolímero de urea-formaldehido que ha de ser utilizado en
la práctica de la invención, con agentes de quelación. An-
teriormente se ha visto que el tratamiento con resinas cam-

1 biadoras de iones mejora también las características de en-
capsulación deseadas, y se comprenderá que pueden ser utili-
zados juntos, si se desea, agentes de quelación y resinas
cambiadoras de iones.

5 Los métodos preferidos para utilizar composi-
ciones de encapsulación dependen de la naturaleza física y
química del residuo radioactivo. Para residuos que son prin-
cipalmente soluciones acuosas, el prepolímero de urea-for-
maldehído que ha sido tratado con un aditivo (un volumen),
10 se mezcla con residuo radioactivo (1 a 3 volúmenes), con
una agitación suficiente para producir una mezcla bien ho-
mogeneizada. El ácido de reticulación (4,2 normal; 2 por
ciento en volumen con relación a la mezcla total) se añade
en forma de solución acuosa, con agitación, y se continúa
15 la agitación hasta la iniciación de la gelificación. La ge-
lificación tiene lugar generalmente en aproximadamente 2 a
4 minutos, a la temperatura ambiente.

La mezcla de residuo radioactivo en solución
acuosa y en fase sólida puede ser tratada de una manera si-
20 milar. El residuo radioactivo sólido puede ser tratado de
manera similar, o puede ser mezclado con agua antes de la
encapsulación. El residuo radioactivo que es fuertemente
ácido puede requerir menos cantidad de catalizador de reti-
culación, o incluso ninguna cantidad adicional. El residuo
25 alcalino debe ser ajustado hasta pH 7 con un ácido mineral,
antes de añadirle una cantidad suficiente de catalizador de
reticulación.

Con el fin de ilustrar los métodos preferidos
de la presente invención, se exponen los siguientes ejem-
30 plos. Sin embargo, debe entenderse que estos ejemplos son

1 principalmente con fines de ilustración y que cualquier enu-
meración de detalles contenidos en ellos, no debe conside-
rarse como una limitación.

5 En los ejemplos, la eficacia de la encapsula-
ción se determina midiendo la resistencia de los radionú-
clidos seleccionados, a la lixiviación por el agua. En un
método de ensayo altamente acelerado, la muestra de ensayo
se sumerge en un baño de agua, con una circulación de agua
lenta y continua, con agua a la temperatura ambiente, por
10 la muestra. La muestra utilizada es de forma cilíndrica,
de 2,2 cm de diámetro y 5,0 cm de longitud. A intervalos re-
gulares, incluido un ensayo inicial antes de la inmersión
en el baño de lixiviación, se retira la muestra y se deter-
mina su espectro de emisión de radiaciones, utilizando un
15 detector de fuente y un analizador de canales múltiples.
Con cada uno de los radionúclidos encapsulados en la matriz
de polímero, se efectúa un cálculo para determinar el por-
centaje de retención del momento de la medición. Con los
radionúclidos de media vida relativamente corta, se efectúa
20 una corrección para compensar la desintegración natural.

Un método de ensayo de lixiviación generalmen-
te preferido, y menos altamente acelerado, implica exponer
solamente un extremo circular de la muestra cilíndrica a
los efectos de lixiviación de una circulación de agua a la
25 temperatura ambiente y lenta. Se prefiere este ensayo me-
nos altamente acelerado, porque permite una valoración más
preciosa de los méritos relativos de las diferentes compo-
siciones de matriz.

30 Con el fin de ensayar la encapsulación del ma-
terial residual, se utilizaron ciertos núclidos, indicándo-

1 se en la tabla siguiente el núclido particular, la forma
química y otros datos:

T A B L A

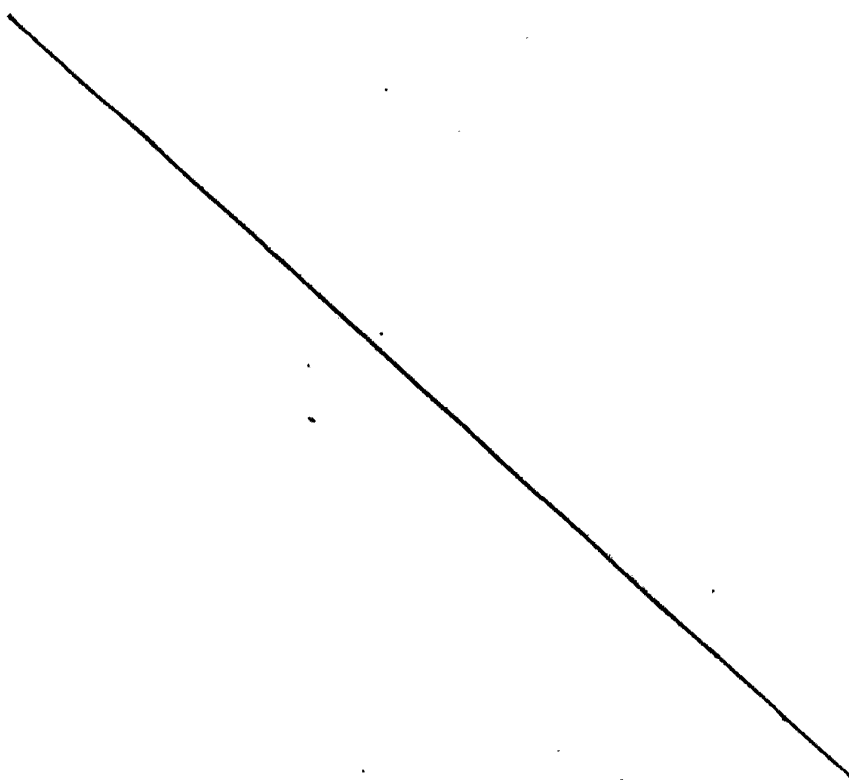
5

| Núclido | Forma química | Molalidad catiónica | Actividad aprox., micro Ci/ml. |
|-----------|--|-------------------------|-----------------------------------|
| Na-22 | Na ⁺ en 0,01M H ₂ SO ₄ | 7,3 x 10 ⁻¹¹ | 0,01 |
| Co-57 | Co ⁺⁺ en 0,01M H ₂ SO ₄ | 8,2 x 10 ⁻¹² | 0,004 |
| 10 Co-60 | Co ³⁺ (NH ₃) ₅ H ₂ O en 0,01M H ₂ SO ₄ | 8,8 x 10 ⁻¹⁰ | 0,06 |
| Sr-85 | Sr ⁺⁺ en 0,01MH ₂ SO ₄ | 9,9 x 10 ⁻¹² | 0,02 |
| Cd-109 | Cd ⁺⁺ en 0,01M H ₂ SO ₄ | 7,0 x 10 ⁻¹¹ | 0,02 |
| 15 Cs-137 | Cs ⁺ en 0,01M H ₂ SO ₄ | 3,4 x 10 ⁻⁹ | 0,04 |

20

25

30



1 Ejemplo 1:

5 Se preparó un prepolímero de urea-formaldehido, acuoso, en el cual la proporción molar de urea a formaldehido era de 1 a 1,5. El prepolímero contenía aproximadamente 65% de mezcla de metilol-urea y dimetilolurea, junto con algunos productos de condensación, y un 35% de agua. Se mezclaron 49 ml de esta solución con una solución acuosa (144 ml), que contenía Na-22, Co-57 y Cs-137, de las concentraciones específicas y actividad específica mostradas en la tabla anterior.

10 A esta mezcla se añadió una solución acuosa saturada de bisulfato sódico (4,0 ml, 4,2 N), con agitación vigorosa. La mezcla viscosa se vertió en un vial Nalgene, y al cabo de cuatro minutos había solidificado para dar un gel firme. Después de permitir que la muestra curara a la temperatura ambiente durante 48 horas, en el vial tapado, se retiró la tapa y se sometió el vial de muestra a lixiviación por agua corriente a la temperatura ambiente. Después de lixiviar durante 300 horas, la retención de cesio 137 era de 34,0 por ciento, la de sodio-22 era de 28,0 por ciento, y la de cobalto-57 era de 56,0 por ciento.

15 Ejemplo 2:

20 20 ml de prepolímero de urea-formaldehido, descrito en el Ejemplo 1, pero que contenía 0,01 por ciento en peso de dodecilamina-di(ácido metilfosfónico), se mezclaron con una solución acuosa (60 ml) que contenía sodio 22, cobalto 57 y cesio 137, de la concentración y actividad es-

25

30

1 pecíficas mostradas en la tabla anterior. Esta mezcla fue
reticulada con bisulfato sódico acuoso saturado (1,6 ml;
4,2 N), y se trató como se describe en el Ejemplo 1. Des-
pués de lixiviar durante 300 horas, la retención de cesio-
5 -137 era de 40,0 por ciento, la de sodio 22 era de 55,0
por ciento, y la de cobalto 57 era de 62,0 por ciento. De
la comparación anterior se ve que el uso de agentes de que-
lación, acrecienta la retención de los materiales radioacti-
vos encapsulados, sometidos al ensayo de la lixiviación.

10

Ejemplo 2A:

Se repite el método del Ejemplo 2, a excepción
de que el agente de quelación es ácido (etilendinitrilo) te-
15 tracético. Se obtienen resultados similarmente buenos.

Ejemplo 2B:

Se repite el método del Ejemplo 2, a excepción
20 de que se utiliza ácido nitrilo triacético como agente de
quelación. Se obtiene una aptitud de encapsulación similar-
mente acrecentada.

Ejemplo 3:

25

Se repite el método del Ejemplo 1, a excepción
de que el bisulfato sódico se sustituyó por ácido nítrico
acuoso (4,0 ml; 4,2 N) como agente catalizador de reticula-
ción. Después de lixiviar durante 300 horas, la retención
30 de cesio-137 era de 39,5 por ciento, la de sodio-22 era
31 52,0 por ciento, y la de cobalto-57 era de 45,2 por ciento.

1 Por estos resultados se ve que el uso de ácido nítrico como catalizador de reticulación, proporciona resultados inesperadamente mejorados con relación al uso de bisulfato sódico.

5

Ejemplo 3A:

Se repite el método del Ejemplo 3, a excepción de que se sustituye el ácido nítrico por ácido fosfórico acuoso (4,0 ml; 4,2N) como catalizador de reticulación. Los ensayos de lixiviación muestran que el uso de ácido fosfórico acrecienta también la retención de residuo radioactivo, en comparación con el uso de bisulfato sódico.

15

Ejemplo 4:

Se repite el método del Ejemplo 1, pero con las dos siguientes modificaciones. Primeramente, se añade ácido poliestireno polisulfónico, el cual había sido acondicionado previamente con un peso igual de agua durante una semana, al prepolímero de urea-formaldehído original, antes de mezclarlo con la solución acuosa de radionúclido. El prepolímero de urea-formaldehído contiene 2,8 por ciento en peso de este aditivo. En segundo lugar, el sistema polímero se reticuló con ácido fosfórico acuoso (4,0 ml; 4,2N) en lugar de con bisulfato sódico. Después de lixiviar durante 300 horas, la retención de cesio-137 era del 65,0 por ciento, la de sodio-22 era de 53,2 por ciento, y la de cobalto-57 era de 45,2 por ciento. Por este ejemplo se ve que la retención se acrecienta con el uso de la resina cambiadora

1 de iones y, en particular, la retención del cesio-137.

Ejemplo 5:

5 Se repite el método descrito en el Ejemplo 1, pero con las siguientes modificaciones:

(1) La solución de radionúclido acuosa contiene los isótopos cobalto-60, estroncio-85 y cadmio-109, en las concentraciones y actividades que se muestran en la tabla.

10 (2) La sal sódica de un ácido poliestireno-polisulfónico, que había sido acondicionada previamente con un peso igual de agua, durante una semana, se añade al prepolímero de urea-formaldehído, antes de mezclarlo con la solución de radionúclido. El prepolímero de urea-formaldehído
15 contiene 3,4 por ciento en peso de este aditivo.

(3) El sistema polímero se reticuló con ácido nítrico acuoso (4,0 ml; 4,2 N).

Después de lixiviar durante 300 horas, la retención del cobalto 60 era de 96,0%, la de estroncio 85 era
20 de 100 por cien y la de cadmio 109 era de 96,0 por cien. El ejemplo 5 ilustra que se obtienen excelentes resultados en relación con la retención mejorada de iones contra la lixiviación, utilizando resinas cambiadoras de iones tratadas previamente y el catalizador de reticulación preferido (ácido
25 do nítrico).

De la descripción precedente se ve que se ha proporcionado un método mejorado de encapsulación de materiales residuales radioactivos, y una composición de encapsulación mejorada, el cual método tiene todas las ventajas
30 de encapsular con materiales relativamente baratos, a pesar

1 de que tiene una aptitud mayor para retener al material residual radioactivo contra la lixiviación por agua.

5

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los que se reco-
10 gen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un método de producir una composición de encapsulación para inmovilizar los componentes emisores de radiaciones de residuos nucleares de baja concentración, que comprende las operaciones de formar un prepolímero de urea-formaldehído por reacción de urea y formaldehído en una proporción molar de aproximadamente 1:1 a 2:1 en agua, siendo el contenido de agua en el prepolímero final de 25 por ciento a 60 por ciento en peso con relación al prepolí-
20 mero total, y añadir un agente de quelación en la cantidad de por lo menos aproximadamente 0,01 por ciento en peso de la composición entera.

25 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente de quelación es dodecilamina-di(ácido metilénfosfónico).

3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente de quelación es ácido (etilen dinitrilo)tetraacético.

30 4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente de quelación es ácido nitrilo-

1 triacético.

5 5a.- Un método según la reivindicación 1a, caracterizado porque dicho agente de quelación es una resina cambiadora de iones presente en una cantidad de 2 por ciento a 8 por ciento en peso de la mezcla.

6a.- Un método según la reivindicación 5a, caracterizado porque la resina cambiadora de iones es un poliestireno polisulfonado.

10 7a.- Un método según la reivindicación 5a, caracterizado porque la resina cambiadora de iones contiene el radical $-SO_3M$, donde M es un miembro de la clase que consiste en hidrógeno y un metal alcalino.

15 8a.- Un método según la reivindicación 5a, caracterizado porque la resina cambiadora de iones es un ácido poliestireno-sulfónico.

9a.- Un método según la reivindicación 5a, caracterizado porque la resina cambiadora de iones es una sal de metal alcalino de un ácido poliestireno-sulfónico.

20 10a.- Un método según la reivindicación 5a, caracterizado porque la resina cambiadora de iones se acondiciona previamente con agua, antes de su adición al prepolímero de urea-formaldehído.

25 11a.- Un método según la reivindicación 5a, caracterizado porque la resina cambiadora de iones se acondiciona previamente, antes de su adición al prepolímero de urea-formaldehído, mezclando la resina con entre aproximadamente 0,1 y 10,0 partes en peso de agua con relación a la resina, y dejando la mezcla en reposo durante más de 12 horas.

30 12a.- Un método según la reivindicación 5a, ca

1 racterizado porque la resina cambiadora de iones se acondi-
ciona previamente antes de su adición al prepolímero de
urea-formaldehído, mezclando la resina con una cantidad
igual de agua en peso, y dejando la mezcla en reposo duran-
5 te una semana.

13a.- UN METODO DE PRODUCIR UNA COMPOSICION DE
ENCAPSULACION.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de veintidós hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23. NOV 1975

P.A.

15

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

20

25

30

FMM./