

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo  
con el artículo 17.º de la Ley de  
Patentes de Invención y según el con-  
tenido de la memoria adjunta.

(11) NUMERO	468.490	(19) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION	3-4-1978	

PATENTE DE INVENCION

A1 468.490 — G 21 F 1/060

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
784.432	4-4-1977	EE.UU.
836.778	26-9-1977	"
884.371	9-3-1978	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G 21 F	

(52) TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO PARA EVITAR LA DISEMINACION DE MATERIAL RADIATIVO EN EL MEDIO AMBIENTE"

(71) SOLICITANTE (S)

1) PEDRO B. MACEDO y  
2) THEODORE A. LITOVITZ

(NPD-1319-2 SPAIN)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1) 6100 Highboro Drive, Bethesda, Maryland 20034, EE.UU. y  
2) 904 Devere Drive, Silver Spring, Maryland 20903, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)

Pedro B. Macedo, Theodore A. Litovitz y Joseph H. Simmons

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

(P.-68.579)

BAD ORIGINAL

1                    Fundamento del invento

5                    El desecho de grandes cantidades de residuos de  
alto nivel radiactivo generados en la regeneración de com-  
bustible nuclear agotado es un problema de considerable  
10                   importancia en la utilización de la energía nuclear. Se  
acepta generalmente que el intento más prometedor es con-  
vertir estos residuos radiactivos en forma sólida seca que  
volverían a dichos residuos química, térmica y radiolíti-  
camente estables. Este problema de estabilidad de los sólidos  
15                   secos está íntimamente relacionado con la seguridad de  
la vida humana en la tierra durante un período de más de  
20.000 años. Por ejemplo, el residuo radiactivo contiene  
los isótopos  $Sr^{90}$ ,  $Pu^{240}$  y  $Cs^{137}$  cuyas vidas medias son 29  
años, 66.000 años y 30 años respectivamente. Estos isóto-  
20                   pos solos constituyen una amenaza significativa para la vi-  
da y deben ponerse en una forma sólida seca para que sean  
estables durante miles de años. La forma del residuo radia-  
tivo sólido debe ser capaz de mantener los isótopos radia-  
tivos inmovilizados durante este período de tiempo, preferi-  
blemente incluso en presencia de un medio ambiente acuoso.

Un procedimiento para fijar materiales radiacti-  
vos en forma de sólidos secos que tengan una elevada resis-  
tencia a la lixiviación y otras formas de ataque químico no  
debe ser sólo adecuado para el desecho de residuos nucleares  
25                   radiactivos, sino también para la fabricación de fuentes  
radiactivas útiles en la industria, la medicina y en el la-  
boratorio.

Actualmente no existe ningún medio práctico y sin  
peligro para el desecho, almacenamiento e inmovilización se-  
30                   guros de material residual radiactivo perjudicial. Los reci

1 recipientes de almacenamiento de hoy en día no proporcionan su  
ficiente aislamiento e inmovilización de dicho material  
radiactivo, suficiente resistencia durante largo período de  
tiempo al ataque químico por el medio que los rodea y sufi-  
5 ciente estabilidad a temperatura elevada.

Un camino actual es el intento llamado de sólidos secos que implica el método de fijación de materiales residuales en vidrios por medio de procedimientos de fusión de vidrio. Este intento ofrece alguna mejora respecto al  
10 aislamiento y disminución de la velocidad de liberación de los elementos radiactivos cuando se destruyen las envolturas exteriores o los recipientes. Además, los vidrios permanecen relativamente más estables que los plásticos a temperaturas elevadas y en general son químicamente más duraderos en soluciones salinas que los metales. Los vidrios  
15 con durabilidad química elevada y con bajas conductividades de ion alcalino se funden a temperaturas muy altas, por ejemplo, 1800° y superiores. Dichos procedimientos de fusión elevada son económicamente poco firmes y además, originan un problema peligroso debido a la volatilización de  
20 materiales radiactivos nocivos. En vista de la dificultad total de la manipulación de material radiactivo, y especialmente en vista del peligro de volatilización del material radiactivo en la atmósfera, se dirigió la atención a emplear  
25 vidrios que tuvieran temperaturas de fusión relativamente bajas, es decir, empleando vidrios con contenido de  $\text{SiO}_2$  tan bajo como 27% en peso. Aunque se redujo el problema de volatilización de materiales radiactivos, no se controló completamente. Además, la composición de vidrio resultante  
30 presentaba durabilidad química muy reducida y velocidades

1 de difusión de ion crecientes para los materiales radiacti  
vos presentes en ella. Cuanto mayor es esta velocidad de  
difusión, menor es la capacidad del vidrio para mantener  
5 inmovilizados los materiales radiactivos en su matriz. Pa-  
ra el almacenamiento a largo plazo de residuo radiactivo,  
exigido en las normas actualmente presentes, eran inadecua-  
das estas composiciones de vidrio. Además, ninguna o muy  
pequeñas cantidades de materiales radiactivos gaseosos son  
atrapadas por los procedimientos anteriores.

10. Como será evidente más adelante de los diversos  
aspectos de las contribuciones de los solicitantes a la  
técnica, se proporcionan métodos nuevos para obtener nuevas  
composiciones y artículos para el almacenamiento de material  
radiactivo nocivo y peligroso durante períodos de tiempo  
15 extraordinariamente largos. A diferencia de los procedimien-  
tos de almacenamiento en vidrio por fusión, los métodos del  
invento no necesitan implicar etapas que expondrían al ma-  
terial radiactivo a temperaturas por encima de aproximada-  
mente 900°C, eliminando con ello el peligro ambiental debi-  
20 do a la volatilización del material radiactivo en la atmós-  
fera. Además, se proporcionan nuevos métodos para la fija-  
ción e inmovilización de residuos gaseosos radiactivos ta-  
les como Kr, I, Xe, Ra, etc, en una matriz de vidrio.

#### 25 Resumen del invento

El invento considera nuevas composiciones o artí-  
culos de vidrio no poroso con durabilidad química elevada  
frente a la corrosión acuosa y con valores del coeficiente  
de la difusión de radioisótopo lo suficientemente bajos pa-  
30 ra proporcionar protección al medio ambiente de la libera-

1 ción del material radiactivo tal como isótopo radiactivo,  
material residual nuclear, etc., encapsulado o atrapado en  
ellos. Dichas composiciones de vidrio se caracterizan por  
al menos 75% en moles de  $\text{SiO}_2$  y por una actividad de radia-  
5 ción por encima de un milicurie, preferiblemente mayor que  
un curie, por  $\text{cm}^3$  de dichas composiciones de vidrio. En un  
aspecto, la cantidad de material radiactivo contenida en  
las nuevas composiciones de vidrio es al menos 0,1% en mo-  
les, generalmente en forma del óxido, de al menos cinco, y  
10 preferiblemente al menos diez de los elementos radiactivos  
enumerados más adelante. Preferiblemente las nuevas compo-  
siciones de vidrio deben contener al menos 82% en moles de  
 $\text{SiO}_2$ , más preferiblemente más de 89% en moles de  $\text{SiO}_2$ .

Desde un punto de vista práctico, el límite supe-  
15 rior del material radiactivo contenido en la nueva compo-  
sición de vidrio no poroso se regirá, hasta cierto grado, por  
factores tales como: la concentración de  $\text{SiO}_2$  en el vidrio,  
por la concentración y tipo de los otros ingredientes que  
pueden estar presentes en el vidrio tales como  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
20  $\text{TiO}_2$ , óxido de zirconio, óxidos de metales alcalinos y  $\text{GO}_2$ ,  
por la concentración y tipo del material radiactivo encapsu-  
lado en el vidrio, por la fracción en volumen de la es-  
tructura porosa en la preforma de vidrio poroso, por las di-  
versas técnicas empleadas para encapsular el material ra-  
25 diactivo en el vidrio, y otros factores.

El material radiactivo que puede estar encapsula-  
do e inmovilizado en la matriz de vidrio incluye elementos  
radiactivos (isótopos que existen en la naturaleza e isóto-  
pos hechos por el hombre y que existen en forma de líquidos,  
30 sólidos o gases), generalmente en forma del óxido, tal como

1 -carbono, rubidio, estroncio, lantánidos, cobalto, cadmio,  
plata, zirconio, molibdeno, tecnecio, niobio, rutenio, ro-  
dio, paladio, telurio, cesio, bario, francio, yitrio, radio,  
actínidos y los gases de kriptón, yodo, bromo, xenón y ra-  
5. dón. Especialmente adecuados en la práctica del invento son  
los residuos radiactivos de los reactores nucleares u otros  
procedimientos que producen residuos.

Una realización del invento se dirige a nuevos  
artículos de vidrio con propiedades de almacenamiento mejo-  
10. radas y caracterizados por un revestimiento exterior cuya  
composición es al menos 90% en moles de sílice, preferible-  
mente mayor de 95% en moles y cuyo núcleo interior contie-  
ne los materiales radiactivos. El elevado contenido de sí-  
lice del revestimiento imparte a los artículos una durabi-  
15. lidad química considerablemente mayor. El núcleo interno  
tiene una concentración de sílice menor, del orden recogido  
más adelante, es decir, al menos 75% en moles de sílice,  
preferiblemente 82% en moles, y más preferiblemente 89% en  
moles.

20. Diversos aspectos del invento se dirigen a nuevos  
métodos para producir las nuevas composiciones o artículos  
antes mencionados. El método amplio se dirige a encapsular  
o atrapar material radiactivo en una matriz de vidrio que  
comprende impregnar los poros de una preforma de vidrio po-  
25. roso con material radiactivo, secar cuando sea necesario,  
calentar dicha preforma de vidrio poroso hasta que ocurra  
el aplastamiento de la estructura porosa, atrapando con  
ello dicho material en el producto de vidrio no poroso, quí-  
micamente inerte resultante.

30. Los isótopos radiactivos, como se ha indicado an-

1 tes, existen en forma de gases, líquidos o sólidos. Los  
isótopos líquidos están formando parte generalmente de sa-  
les u otros compuestos que, como con los isótopos sólidos,  
están disueltos en solución. Más adelante, se tratarán di-  
5 chas soluciones separadamente de los isótopos gaseosos. En  
el caso de las soluciones, se describen dos realizaciones  
del invento.

La bibliografía describe adecuadamente la prepa-  
ración de preformas de vidrio poroso. Las preformas adecua-  
10 das que pueden ser utilizadas en los nuevos métodos contie-  
nen generalmente  $\text{SiO}_2$  como un componente principal. En la  
práctica de las diversas realizaciones del invento la con-  
centración de  $\text{SiO}_2$  es deseablemente al menos 75% en moles  
de  $\text{SiO}_2$ , preferiblemente al menos 82% en moles de  $\text{SiO}_2$ , y  
15 más preferiblemente al menos 89% en moles de  $\text{SiO}_2$  (y prefe-  
riblemente menor que un 1% en moles de óxido de metal alcali-  
lino). Dichos vidrios están descritos en la bibliografía,  
véase por ejemplo las patentes de EE.UU. números 2.106.744,  
2.272.342 y 2.326.059. De acuerdo con la primera realización,  
20 el impurificante que consiste en los isótopos radiactivos  
en forma de sales, óxidos u otros compuestos se difunde en  
los poros de la preforma; la preforma se separa luego de la  
solución del impurificante y se seca. La sinterización de  
los vidrios porosos "de relleno molecular" permite la des-  
25 composición de las sales en óxidos y la incorporación en la  
matriz de vidrio. La sinterización se realiza a temperatu-  
ras generalmente mucho menores que las temperaturas de fu-  
sión del vidrio y así se hacen mínimos los riesgos de eva-  
poración del material radiactivo en la atmósfera. El vidrio  
30 no poroso resultante así producido tiene una concentración

1 finita de impurificante en todas partes. De acuerdo con la  
segunda realización, la solución de impurificante que con-  
tiene los compuestos radiactivos se difunde en los poros  
de la preforma; la preforma se separa de la solución de im-  
5 purificante y se sumerge en una o varias soluciones de di-  
solvente tal como agua, metanol, etanol, acetona y ácido  
nitríco. La preforma se separa luego de la(s) solución(es)  
de disolvente(s) después de que ha sido desarrollada una  
10 región sustancialmente libre de impurificante y suficiente-  
mente gruesa en la superficie de la preforma y se seca. La  
sinterización como en el método de la primera realización  
sobreviene para formar un vidrio no poroso con una región  
de núcleo interior que contiene el impurificante radiacti-  
vo, y una región de revestimiento exterior con un conteni-  
15 do de sílice de al menos 90% en moles, preferiblemente ma-  
yor que 95% en moles, y que no contiene esencialmente mate-  
rial radiactivo.

De igual modo se citan a continuación dos reali-  
zaciones del invento para atrapar gases radiactivos en la  
20 matriz de vidrio. De acuerdo con la primera realización la  
preforma de vidrio poroso se seca y a continuación se expo-  
ne al gas (residuo) radiactivo a una presión determinada  
por la concentración de gas atrapado deseada en el vidrio,  
dejando que se disuelva el gas en la matriz de vidrio, y  
25 los poros se sinterizan a temperaturas elevadas en presen-  
cia del gas radiactivo. De acuerdo con la segunda realiza-  
ción, la preforma de vidrio poroso se sumerge primero en  
una solución que contiene uno o más compuestos impurifican-  
tes deseablemente en forma de sus sales, antes del secado.  
30 Estos compuestos impurificantes pueden elegirse para aumen-

1 tar la superficie específica que a su vez aumenta la solu-  
bilidad del gas radiactivo en el vidrio o para hacer descen-  
der la temperatura de transición vítrea. Si se desea puede  
5 variarse la concentración de los compuestos impurificantes  
en el vidrio. Después de precipitar dichos compuestos impu-  
rificantes, la preforma se seca y, si es necesario, se ca-  
lienta además para descomponer los compuestos impurifican-  
tes generalmente a su forma de óxido. La preforma se expo-  
ne luego al gas residual radiactivo a una presión determi-  
10 nada por la concentración de gas atrapado deseada en el vi-  
drio, dejando disolver el gas en la matriz de vidrio, y los  
poros se sinterizan a temperaturas elevadas en presencia del  
gas residual radiactivo.

La variación en la concentración de impurifican-  
15 te en la preforma de vidrio antes del secado y la incorpo-  
ración del gas residual radiactivo puede ser deseable por  
varias razones. Si el impurificante es otro producto resi-  
dual radiactivo, será deseable hacer descender su concen-  
tración tan baja como sea posible cerca de la superficie  
20 de la preforma de vidrio para reducir más su riesgo de es-  
caparse al medio ambiente. En segundo lugar, si el impuri-  
ficante empleado aumenta la solubilidad del gas en la es-  
tructura porosa de la preforma, también será deseable dis-  
minuir su concentración tan baja como sea posible cerca de  
25 la superficie de la preforma puesto que esto dará como re-  
sultado una concentración de gas radiactivo disuelto dismi-  
nuida cerca de la superficie del vidrio y disminuye así su  
riesgo de escaparse al medio ambiente. En tercer lugar, si  
el impurificante hace descender la temperatura de transi-  
30 ción del vidrio de la matriz de vidrio, y su concentración

1 se varía para tener un máximo en el interior de la prefor-  
ma y un mínimo en la capa adyacente a la superficie, en-  
tonces se obtendrán diferencias correspondientes en la con-  
centración de los gases radiactivos disueltos.

5 En la patente de óptica de las fibras anterior,  
patente de EE.UU. 3.938.974, se ha limitado el intervalo  
de impurificantes empleados debido a que era necesaria una  
transmisión óptica elevada y que no podían emplearse aque-  
llos impurificantes que hicieran al vidrio atenuar la luz.

10 Sin embargo, en la fijación radiactiva considerada en la  
presente memoria no necesitan aplicarse dichos criterios.

Un impurificante es un compuesto que se deposita  
en el vidrio poroso. Dicho compuesto, o en el caso de gases,  
elemento o molécula, puede incorporarse en el vidrio duran-  
te el aplastamiento recién depositado, o después de conver-  
sión al óxido apropiado. En el caso de metales se introdu-  
ce a menudo en forma de un nitrato en solución, o se preci-  
pita como un cristal de nitrato. Al calentarlo, se descom-  
pone en un cristal de óxido, que en el aplastamiento de la  
estructura, se incorpora a la estructura de la sílice.

Los impurificantes ilustrativos incluyen, natu-  
ralmente, el material radiactivo citado y descrito, los me-  
tales alcalinos, los alcalino-térreos, boro, germanio, alu-  
minio, titanio, plomo, bismuto, fósforo y las tierras raras,  
en forma de nitratos, carbonatos, acetatos, fosfatos, óxi-  
dos, boratos, arsenatos y silicatos en forma bien hidratada  
o sin hidratar o sus mezclas.

#### Descripción detallada del invento

30 La fabricación de la matriz de vidrio porosa pue-

1 de seguir cualquiera de los métodos disponibles empleados  
por un experto en la técnica para formar vidrio poroso en  
cualquier forma deseada, preferiblemente cilíndrica o rec-  
5 tangular, con una composición mayor del 75% de sílice. Se  
prefiere formar las matrices de vidrio porosas en forma de  
cilindros de acuerdo con los métodos descritos en la soli-  
citud de patente de EE.UU. pendiente S.N. 635.727, presen-  
tada el 26 de Noviembre de 1.975. Brevemente, se funde un  
vidrio que contiene sílice, trióxido de boro y dos óxidos  
10 de metal alcalino (tales como  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ) y se estira en  
varillas largas. Por un tratamiento con calor adecuado, es-  
tas varillas se separan en dos fases; una fase, rica en sí-  
lice que contiene también  $\text{B}_2\text{O}_3$  y un óxido de metal alcali-  
no y una fase pobre en sílice que contiene una cantidad ma-  
15 yor de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y un óxido de metal alcalino. Las varillas tra-  
tadas con calor se sumergen luego en una solución de lixi-  
viación adecuada con el fin de disolver y separar la fase  
que contiene la menor concentración de sílice. La separa-  
ción de esta fase y lavado subsiguiente proporciona una  
20 preforma de vidrio poroso caracterizada por un contenido de  
 $\text{SiO}_2$  mayor de 90% en moles que está listo para empleo como  
una matriz para la encapsulación del material radiactivo.  
Aquí se siguen varios procedimientos dependiendo de si los  
materiales radiactivos que van a ser encapsulados están en  
25 forma de sólidos y líquidos o gases.

#### A. Sólidos y líquidos.

En el caso de material radiactivo sólido o líqui-  
do que incluye materiales residuales nucleares, los materia-  
30 les están generalmente disponibles como una sal acuosa u

1 otra mezcla de compuestos de los diversos materiales que  
 han de encapsularse. El residuo de alto nivel consiste ge-  
 neralmente y de modo principal del refinado acuoso del pri-  
 mer ciclo del bien conocido procedimiento de extracción  
 5 con disolvente "Purex", así como de otras diversas corrien-  
 tes de residuos. Puede ocurrir una variación significativa  
 en la composición del residuo. A continuación se da en la  
 Tabla I una composición típica. El disolvente se añade al  
 material residual hasta que todos los componentes están  
 10 sustancialmente en solución. Algunas instalaciones de tra-  
 tamiento también extraen componentes individuales de las  
 mezclas residuales tales como Cs y Sr para empleo específi-  
 co.

TABLA I

15	<u>Productos de fisión</u>	<u>Concentración (% atómico)</u>	<u>Sustituciones en la solución de rellenos</u>
	Rb	1,0	Rb(NO <sub>3</sub> )
	Sr	5,2	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	tierras raras	17,8	mezcla de nitratos de tierras raras
20	Zr	20,3	Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
	Mo	18,1	-
	Tc	2,1	- Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	Ru	11,4	-
25	Rh	1,0	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	Pd	6,2	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
	Te	2,3	
	Cs	5,2	Cs(NO <sub>3</sub> )
	Ba	5,2	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
30	actínidos	4,2	mezcla de nitratos de tierras raras

1                    En el presente invento se emplean tierras raras  
y lantánidos indistintamente para significar la serie de  
elementos que consisten en lantano, cerio, praseodimio,  
5                    neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio,  
disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio.

                  En las aplicaciones no residuales los elementos  
radiactivos pueden existir únicamente, o en forma de gru-  
pos o en forma de compuestos en sales u otros compuestos.  
En cualquier caso, deben estar disueltos en solución o fun-  
10                    didos.

                  Los sustratos de vidrio poroso (convenientemente  
en forma de varillas) se sumergen en las soluciones impuri-  
ficantes que contienen los materiales radiactivos durante  
un período bastante largo para permitir la difusión de la  
15                    solución del material impurificante (solución de relleno)  
en los poros. Este tiempo depende de la temperatura de la  
solución de relleno, la estructura del poro, y el tamaño  
del alojador de vidrio poroso.

                  Pueden seguirse varios métodos una vez que la so-  
20                    lución de relleno ha llenado los poros de un material resi-  
dual u otro impurificante. De acuerdo con un método, la  
preforma de vidrio poroso se separa de la solución de relleno;  
a continuación el impurificante se hace precipitar den-  
tro de la preforma por cualquier vía, tal como evaporando  
25                    el disolvente de la solución, disminuyendo la temperatura  
de la solución, por medios químicos, etc. Si se desea, a  
la preforma puede dársele un breve lavado para limpiar su  
zona superficial. Opcionalmente, la preforma puede luego su-  
mergirse en una solución de lavado tal como un disolvente  
30                    con baja solubilidad para el impurificante durante varias

1 - horas de impregnación. A continuación, se seca la preforma,  
por ejemplo, en un desecador, una cámara de vacío, etc.,  
preferiblemente a temperaturas relativamente bajas. Este  
5 método cuando se completa por el procedimiento de secado y  
sinterización descrito más adelante, proporciona composi-  
ciones de vidrio no poroso con una concentración esencial-  
mente homogénea de materiales residuales.

De acuerdo con un segundo método, la preforma de  
vidrio poroso se separa de la solución de relleno; el impu-  
10 rificante se deja que comience la precipitación; y después  
la preforma se sumerge en un disolvente con una solubilidad  
intermedia para los materiales impurificantes durante va-  
rias horas. Este último procedimiento de impregnación per-  
mite la formación de una piel o revestimiento grueso en la  
15 superficie exterior de la preforma, en virtud de que se  
vuelve a disolver el impurificante en el disolvente. La  
impregnación en varios disolventes con solubilidad decre-  
ciente para los impurificantes permite la separación del  
purificante de esta región de piel. Una vez realizada, la  
20 preforma se seca como se ha ilustrado antes. Este método,  
cuando se completa con los procedimientos de secado y sin-  
terización descritos más adelante, proporciona composicio-  
nes de vidrio no poroso con una piel de concentración sus-  
tancialmente más baja de impurificante en la superficie  
25 exterior de la preforma. Puesto que contiene una concentra-  
ción de impurificante menor, esta piel actúa para proteger  
el interior del vidrio del ataque químico y actúa para re-  
trasar más la difusión de los materiales radiactivos del in-  
terior del vidrio a la superficie donde pueden reaccionar  
30 con el medio ambiente.

1 Los procedimientos de secado y sinterización  
ilustrativos que incluyen mantener la preforma preparada  
por cualquiera de los dos métodos antes citados ilustrados,  
bajo vacío a bajas temperaturas durante aproximadamente 1  
5 día y calentarlos a continuación, esencialmente a una velo-  
cidad de 15°C/hora todavía bajo vacío, hasta una temperatu-  
ra por encima de la temperatura de descomposición del impu-  
rificante y aproximadamente 100°C por debajo de la tempera-  
tura de transición vítrea de la matriz de vidrio poroso  
10 exenta de impurificante. En este punto, cualesquiera con-  
diciones redox deseadas para el impurificante pueden con-  
seguirse por varias vías, tales como un calentamiento pos-  
terior a la temperatura de sinterización de la preforma ba-  
jo vacío para un estado de valencia reducida del impurifi-  
15 cante, o calentando a la temperatura de sinterización de  
la preforma bajo una atmósfera que contiene hidrógeno para  
un estado de valencia muy reducido del impurificante, o ca-  
lentando a la temperatura de sinterización de la preforma  
bajo una atmósfera que contiene oxígeno, de presión adecua-  
20 da para un impurificante parcial o totalmente oxidado.

Esta capacidad para alterar los estados de oxida-  
ción-reducción de los materiales radiactivos permite un fi-  
no control de la resistencia del vidrio al ataque químico,  
puesto que muchos de los materiales radiactivos, especial-  
25 mente los actínidos, son menos solubles en agua cuando es-  
tán en un estado reducido. La capacidad para alterar el es-  
tado de oxidación-reducción de dichos materiales peligrosos  
proporciona una salvaguardia adicional contra la dispersión  
prematura de dichos materiales en el medio ambiente.

30 Después de sinterizar a temperaturas elevadas los

1 productos se enfrían a temperatura ambiente con lo que forman un vidrio no poroso que encapsulan e inmovilizan completamente el material radiactivo en su estructura vítrea.

5 En una realización adicional, el invento proporciona el almacenamiento e inmovilización de soluciones acuosas de ácido bórico contaminadas radiactivas que resultan durante su empleo como medios de transferencia de calor para reactores nucleares enfriados y moderados por agua a presión. Dichas soluciones contaminadas contienen diversas impurezas radiactivas que incluyen Co, Cs, Mn, Cr, Sr y Zn así como impurezas inertes tales como Fe. Actualmente dichas soluciones contaminadas se desechan por fijación en formas de cemento y a continuación se entierran unos cuantos metros por debajo del suelo. Esta técnica de desecho es muy insatisfactoria puesto que el cemento tiene un factor de carga bajo debido a que el ácido bórico a temperatura ambiente tiene una solubilidad de aproximadamente 5%. Además, el cemento no es especialmente insoluble y lixivía en el nivel freático. Así, aun cuando se trata del desecho de los residuos de ciclo de combustibles nucleares de bajo nivel, es evidente el impacto perjudicial en el medio ambiente y en la población.

15 Los nuevos métodos descritos en la presente memoria proporcionan el relleno de dichas soluciones de ácido bórico contaminadas de bajo nivel radiactivo en la preforma de vidrio poroso. Dichos procedimientos de relleno puedan efectuarse a temperaturas que proporcionarán cargas varias veces mayores que las alcanzadas en la técnica de fijación en cemento. Por ejemplo, la solubilidad del ácido bórico en agua a 100°C es aproximadamente 30% en peso lo que permite

1 -te aproximadamente cargas seis veces mayores que las alcan-  
zadas a la temperatura ambiente empleando la técnica de fi-  
jación en cemento.

5 Las nuevas composiciones de vidrio no poroso de  
esta última realización se caracterizan por la encapsula-  
ción e inmovilización de residuos de ácido bórico contami-  
nados de bajo nivel radiactivo (de reactores nucleares en-  
friados y moderados por agua a presión), fijándose dichos  
10 residuos en la matriz de vidrio en forma de óxidos de boro  
e incluyendo los contaminantes radiactivos cobalto y cromo.  
Otros contaminantes tales como estroncio, cesio, manganeso  
y/o zinc, pueden también estar presentes en forma de óxido.  
Dichas composiciones contienen generalmente menos de 1% en  
15 peso de contaminantes radiactivos (en forma de su óxido).  
Sin embargo, en problemas de fuga serios en el reactor nu-  
clear enfriado y moderado por agua a presión, los residuos  
de ácido bórico pueden contener niveles de contaminantes  
mucho mayores.

20 En los Ejemplos I y II, la solución impurificante  
contiene sólo nitrato de cesio con el fin de demostrar sim-  
plemente el comportamiento del sistema de impurificante y  
vidrio poroso. El cesio se elige debido a su elevada concen-  
tración en el material residual y en virtud de ser un metal  
alcalino su coeficiente de difusión a través del vidrio es  
25 mayor que otros constituyentes excepto para el rubidio  
(otro metal alcalino) que, sin embargo, está presente en ba-  
jas concentraciones. Todas las composiciones son en una ba-  
se de mol. El cesio posee un problema adicional debido a su  
elevada presión de vapor a las altas temperaturas normalmen-  
30 te requeridas para fundir los vidrios, que se evitan por la

1 -práctica de los nuevos métodos considerados en el presente  
invento. Así, de todos los isótopos radiactivos en el resi-  
duo del reactor, el Cs posee probablemente los mayores pro-  
blemas en el almacenamiento en vidrio y los peligros mayo-  
5 res a corto plazo. Por consiguiente, un procedimiento que  
inmovilizará el cesio en una matriz de vidrio también resol-  
verá los problemas de almacenamiento asociados a otros isó-  
topos radiactivos. Por consiguiente, un método que dará co-  
mo resultado la inmovilización del cesio también inmovili-  
10 zará otros isótopos radiactivos.

En los Ejemplos III a VI siguientes, se sigue el  
procedimiento de "relleno" molecular del Ejemplo I. En el  
Ejemplo III, la solución de relleno contiene  $\text{SrNO}_3$  que de  
igual modo que  $\text{CsNO}_3$  está presente en las corrientes resi-  
15 duales nocivas. La solución en el Ejemplo IV simula posibles  
productos residuales de bajo nivel en el ácido bórico. Las  
soluciones en los Ejemplos V y VI se asemejan al material  
residual no separado real, simulando el Ejemplo VI los com-  
ponentes principales de los residuos radiactivos típicos  
20 generados en elementos de combustible de regeneración pro-  
cedente de reactores de compañías.

#### Ejemplos I y II

25 La preforma de vidrio poroso se obtiene fundiendo  
un vidrio que tiene la composición: 60,2% en moles de  $\text{SiO}_2$ ,  
32,8% en moles de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3,6% en moles de  $\text{Na}_2\text{O}$  y 3,4% en mo-  
les de  $\text{K}_2\text{O}$ , en un crisol de platino a alrededor de  $1400^\circ\text{C}$ ,  
homogeneizando la masa fundida con un agitador de platino,  
estirando después la masa fundida en varillas que emplean  
30 un cepo de vidrio, cortando en cilindros o varillas de 7

1 mm de diámetro x 30,5 cm de longitud, tratando con calor estas varillas a 550°C durante 1,5 a 2 horas, recociendo el vidrio, lavando en una solución acuosa al 2,5% de HF durante 60 segundos, lixiviando en HCl 3N y una solución acuosa de NH<sub>4</sub>Cl del 15 al 20% y por último lavando con agua. La preforma de vidrio poroso resultante se caracteriza por una estructura porosa interconectada y tiene la composición siguiente: 95% en moles de SiO<sub>2</sub>, 5% en moles de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y menos de 0,1% en moles de un óxido de metal alcalino.

10 Una varilla de preforma de vidrio poroso así preparada se coloca luego en una solución llamada de "relleno" que contiene el material residual que en este caso es una solución acuosa de CsNO<sub>3</sub> (la concentración es 65% en peso de CsNO<sub>3</sub>) durante al menos 3 horas mientras que se mantiene la solución a 105°C. En el Ejemplo I, la solución de relleno de CsNO<sub>3</sub> se sustituye luego por una mezcla de agua fría y metanol durante unos cuantos minutos hasta que ocurra la precipitación de CsNO<sub>3</sub> en la estructura porosa, a continuación la varilla se impregna en metanol durante 3 horas. En 20 el Ejemplo II, la solución de relleno se sustituye por agua fría y metanol durante menos de 2 minutos, después de lo cual ocurre la precipitación de CsNO<sub>3</sub>. A continuación la varilla de vidrio se impregna con agua durante 3 horas a 2°C, impregnando después con metanol durante al menos otras tres 25 horas a 0°C. Estas dos impregnaciones producen una piel o revestimiento delgado del orden de 1 mm alrededor de la superficie cilíndrica de la varilla. La piel estaba exenta de CsNO<sub>3</sub>.

30 Tanto en los Ejemplos I como II, después de mantener las varillas de vidrio durante 24 horas a 0°C bajo va-

1 - cío (del orden de 0,1 mm de Hg), las varillas se secan bajo vacío a temperaturas crecientes que varían de 0° a 625° para eliminar el disolvente, el agua y el metanol, y descomponer el impurificante de nitrato de cesio en su óxido.  
5 Se emplea una velocidad de calentamiento de 15°C/hora. El calentamiento adicional a 840°C, que es la temperatura de sinterización de la varilla de vidrio poroso, se realiza bajo una atmósfera de oxígeno. Una vez que la estructura de vidrio poroso se aplasta, se considera que se ha completado la consolidación y la varilla no porosa sinterizada se  
10 retira del horno y se lleva a la temperatura ambiente.

Después, ambas varillas no porosas obtenidas de los Ejemplos I y II se ensayaron en cuanto a la concentración de cesio y al perfil del índice de refracción asociado. La composición del centro de las varillas tanto del  
15 Ejemplo I como del Ejemplo II era 92,1% en moles de  $\text{SiO}_2$ , 4,9% en moles de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , y aproximadamente 3% en moles de  $\text{Cs}_2\text{O}$  (que corresponde a un índice de refracción de 1,487) con cantidades trazas de óxido de metal alcalino. En el  
20 Ejemplo I, esta concentración se mantenía esencialmente la misma hasta una capa muy delgada (o piel) apreciablemente menor de 1 mm en la superficie. El análisis de la varilla no porosa del Ejemplo II dió un valor del índice de refracción de 1,458 en una capa de superficie gruesa de 1 mm alrededor de la varilla. Este valor del índice indica que no  
25 hay contenido de impurificante de  $\text{Cs}_2\text{O}$  medible en esta capa.

La única Figura es una representación gráfica de la fracción del material residual liberado en el medio ambiente después de 20.000 años de almacenamiento para un  
30 producto de vidrio sinterizado del Ejemplo II, comparado

1 con un producto residual obtenido por la técnica de fusión de vidrio de Battelle Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, U.S.A.

5 En dicha Figura las magnitudes representadas en los ejes son las siguientes:

Eje vertical: Temperatura de almacenamiento (°C)

Eje horizontal superior: Concentración en ppm.

Eje horizontal inferior: Fracción en peso.

10 (a) = Muestra del Ejemplo 2

(b) = Muestra obtenida de Battelle Northwest.

15 Con el fin de obtener estimaciones de la difusibilidad de los iones de cesio que permitan estimaciones de la pérdida del residuo radiactivo en función del tiempo, se realizaron medidas de conductividad eléctrica en los dos productos de vidrio no poroso obtenidos por las enseñanzas de los Ejemplos I y II anteriores y sobre un producto de vidrio (procedimiento de fusión) obtenido de Battelle Pacific Northwest Laboratory. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla II siguiente:

20

TABLA II

CONDUCTIVIDAD A DOS TEMPERATURAS

Producto de vidrio	Temperatura °C	Conductividad (ohm-cm) <sup>-1</sup>	Difusibilidad <sup>(1)</sup> (cm <sup>2</sup> /seg.)
25 Ejemplo I	100	8 x 10 <sup>-18</sup>	1 x 10 <sup>-24</sup>
Ejemplo II <sup>(2)</sup>	100	9 x 10 <sup>-16</sup>	1,4 x 10 <sup>-22</sup>
Battelle <sup>(3)</sup>	100	3,5 x 10 <sup>-13</sup>	5,3 x 10 <sup>-20</sup>
Ejemplo I	400	1 x 10 <sup>-9</sup>	3 x 10 <sup>-16</sup>
Ejemplo II <sup>(2)</sup>	400	3 x 10 <sup>-8</sup>	1 x 10 <sup>-14</sup>
30 Battelle <sup>(3)</sup>	400	7 x 10 <sup>-7</sup>	2 x 10 <sup>-13</sup>

1 (1) Estos se calcularon empleando la relación de Stokes-Einstein y son por tanto sólo valores estimados.

5 (2) Los datos recogidos para el Ejemplo II son solamente para la capa superficial. La región central tiene los mismos valores que los recogidos para el Ejemplo I.

(3) Battelle Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington. Este producto de vidrio contenía menos de la mitad de la concentración de cesio de impurificante encapsulado en productos vítreos del Ejemplo I y II.

10 En la Tabla II anterior, la difusibilidad se estima a partir de los valores de conductividad empleando la relación de Stokes-Einstein. Estos datos establecen que los productos de vidrio no poroso de los Ejemplos I y II cuando se comparan con el producto de vidrio (un producto por procedimiento de fusión de Battelle Pacific Northwest Laboratory) a temperatura ambiente, presenta valores de difusibilidad que son menores en varios órdenes de magnitud, a pesar del hecho de que los productos primeros contenían más del doble de impurificante que el último producto. De los  
15 datos, la pérdida de peso teórica después de 20.000 años de exposición en un vertedero perfecto (material que no permite la acumulación de moléculas o átomos difundidos en el límite, que es la estimación más pesimista) se muestra en la única Figura representada gráficamente en función de  
20 la temperatura de almacenamiento para un producto de varilla no poroso obtenido de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo II.

### Ejemplo III

30 Una preforma de vidrio poroso (en forma de una

1 varilla) preparada como se ha descrito en el Ejemplo I se  
sumergió en una solución que contenía 95 gramos de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$   
por 100 ml de agua a  $60^\circ\text{C}$ . La varilla se dejó impregnar en  
esta solución durante 4 horas, a continuación se retiró la  
5 varilla de esta solución y se colocó en alcohol isopropílico  
frío. La precipitación de  $\text{SrNO}_3$  ocurría lentamente dentro  
de las estructuras porosas, llevando de 2 a 3 horas para  
alcanzar al final. La varilla se impregnó luego con una so-  
lución que consistía en 66% de etanol y 34% de agua a  $0^\circ\text{C}$   
10 durante 5 horas para eliminar el impurificante  $\text{SrNO}_3$  de una  
región de revestimiento en la superficie de la varilla. Fi-  
nalmente, la varilla se impregnó con una mezcla de etanol  
al 90%-agua al 10% y a continuación con un baño de isopro-  
panol frío. Después, la varilla se secó y aplastó (sinteri-  
15 zó) como en los ejemplos I y II, comenzando una etapa de va-  
cío durante 24 horas a  $0^\circ\text{C}$ . La varilla cuando se retiró del  
horno, después de la sinterización, contenía estroncio in-  
corporado en la estructura vítrea en una región del núcleo  
de la varilla; la región de revestimiento estaba esencial-  
20 mente libre de estroncio.

#### Ejemplo IV

Una varilla de preforma de vidrio poroso prepara-  
da en el Ejemplo I se impregnó en una solución a  $100^\circ\text{C}$  que  
25 contenía 25 gramos de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0,27 gramos de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  
0,27 gramos de  $\text{Cs}(\text{NO}_3)$ , 0,27 gramos de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 0,27 gramos  
de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,27 gramos de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 80 ml de  
agua y 1 ml de  $\text{HNO}_3$  (concentración 13,4 molar) durante 3 ho-  
ras. La varilla se saca de la solución y luego se sumerge  
30 en agua a  $0^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, y se seca a vacío a  $0^\circ\text{C}$

1 durante 24 horas. La varilla se calienta subsiguientemente  
a una velocidad de 15°C/h a 625°C a vacío para eliminar  
el disolvente restante y descomponer los impurificantes de  
nitrato metálico, y a continuación se calienta a una velo-  
5 cidad de 50°C/h a 850°C bajo vacío para aplastar los poros  
y consolidar el vidrio. El producto final es un sólido de  
vidrio no poroso que contiene SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los óxidos de  
Cs, Sr, Fe, Co y Cr como una parte integral de la matriz.  
La etapa de inmersión en agua después de la etapa de impreg-  
10 nación (relleno) disminuye la concentración de impurifican-  
te cerca de la superficie de la varilla. La varilla puede  
también impregnarse con acetato de metilo o acetona después  
de la retirada de la misma de la solución de relleno con  
el fin de formar una región de revestimiento en la superfi-  
15 cie de la varilla con concentraciones bajas de impurifican-  
te. Sin embargo, las varillas preparadas de esta última  
forma presentan una tendencia a cuartearse a lo largo de  
su longitud durante las etapas de secado y aplastamiento.  
Sin embargo, dicho cuarteamiento de las varillas no es per-  
20 judicial para la fijación e inmovilización del material re-  
diactivo en ellas.

#### Ejemplo V

Se prepare una solución que comprende:

25 12,9 g de Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
18 g de Rb(NO<sub>3</sub>)  
15,9 g de Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
104,1 g de Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O  
153,6 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O  
30 4,2 g de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

1                    21,3 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
                      12,3 g de  $\text{Cs}(\text{NO}_3)$   
                      89,4 g de mezcla de nitratos de tierras raras  
y agua suficiente para hacer que se disuelvan en ella los  
5 impurificantes de metal anteriores a aproximadamente  $100^\circ\text{C}$ .  
Una preforma de vidrio poroso (en forma de varilla) hecha  
como se ha descrito en el Ejemplo I se impregnó en la so-  
lución (de relleno) anterior durante 3 horas. La varilla  
se separó luego de la solución y se insertó en una solu-  
10 ción de  $\text{HNO}_3$  3N a  $0^\circ\text{C}$  durante 10 minutos. La varilla se  
impregnó luego en acetona durante 2 horas a  $0^\circ\text{C}$  y a conti-  
nuación se colocó en una cámara de secado mantenida a  $0^\circ\text{C}$   
con medios de bombeo por succión, trabajando un periodo de  
24 horas (para retirar el disolvente de la varilla). A con-  
15 tinuación, la varilla se calentó a vacío hasta  $625^\circ\text{C}$  a una  
velocidad de  $15^\circ\text{C}/\text{hora}$ . La varilla se mantuvo a  $625^\circ\text{C}$  du-  
rante 24 horas a vacío, a continuación se calentó lentamen-  
te a  $840^\circ\text{C}$ , también a vacío para obtener un estado muy re-  
ducido para los impurificantes de material residual conte-  
20 nidos en la estructura porosa de la preforma. La varilla  
se sinterizó a alrededor de  $840^\circ\text{C}$  y se formó un producto  
de vidrio no poroso sólido con el material residual como  
una parte integrante de su estructura.

#### 25                    Ejemplo VI

Se emplea en este Ejemplo una solución que con-  
tiene 10 componentes principales de una composición de re-  
siduo radiactivo típica denominada a menudo PW8a. La con-  
centración relativa de estos componentes es representati-  
30 va de la composición de corriente residual con un factor

1 de reconcentración de tres veces. La solución contiene lo siguiente:

148,8 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

21,3 g de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

5 33,6 g de  $\text{NaNO}_3$

18,6 g de  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

19,8 g de  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

9,0 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

4,2 g de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

10 4,2 g de  $\text{CsNO}_3$

2,4 g de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

3,0 g de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

264,9 g de  $\text{HNO}_3$

150 ml de  $\text{H}_2\text{O}$

15 Se añadieron suficiente agua y ácido nítrico en las cantidades antes indicadas para mantener en solución los nitratos metálicos anteriores. La preparación de la solución se realizó por etapas a niveles de temperaturas variables; siendo la temperatura final 99°C.

20 Seis varillas porosas preparadas como en los Ejemplos I y II se sumergieron en la solución anterior mantenida a 99°C durante 3 horas, se enjuagaron con agua a 20°C durante 5 segundos, y a continuación se colocaron en un desecador mantenido a 20°C durante 16 horas (en lo sucesivo varillas "no revestidas"). Tres varillas no revestidas se sacaron del desecador y se sometieron a los tratamientos de inmersión siguientes para producir una región de revestimiento en la superficie de la varilla que tenga una concentración inferior de impurificantes (materiales residuales) que el núcleo interno de la varilla (en lo su-

1 cesivo varillas "revestidas"): 30 minutos en isopropanol  
que contenía 8% en peso de  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 4% en peso de  
2  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y 2% en peso de  $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , y 30 minutos más  
en otra solución al 80% de cloroformo y 20% de isopropa-  
5 nol. Estas tres varillas revestidas se secaron luego duran-  
te 24 horas a  $0^\circ C$ , a  $< 1$  mm de Hg; después, se colocaron  
en un horno con las tres varillas no revestidas restantes  
a temperatura ambiente y se calentaron a  $15^\circ C/hora$  hasta  
10  $625^\circ C$  a vacío para eliminar los disolventes y descomponer  
los impurificantes de nitrato metálico en óxidos metálicos.  
Las varillas se agruparon en tres parejas, una revestida y  
otra no revestida. Cada pareja se calentó luego a  $50^\circ C/hora$   
en medios ambientes diferentes, denominados (a), (b) o  
(c) siguientes:

- 15 (a) 95% de  $N_2$  y 5% de  $H_2$  a una atmósfera (estado  
muy reductor);  
(b) a vacío, es decir,  $< 1$  mm de Hg (un estado  
moderadamente reductor); y  
(c) una atmósfera de aire (un estado oxidante).

20 A aproximadamente  $860^\circ C$  ocurrieron la sinterización y aplas-  
tamiento de la estructura porosa de las varillas.

El análisis de los tres pares resultantes de los  
productos de varilla de vidrio no poroso mostraba que los  
impurificantes de óxido metálico estaban en estados de oxi-  
25 dación apropiadamente variables. Es bastante evidente que  
por la práctica de este invento pueden obtenerse nuevos  
productos de vidrio, químicamente inertes, no porosos que  
contienen materiales radiactivos (en su estado de oxidación)  
más bajo, por ejemplo, los actínidos, encapsulados e inmo-  
30 vilizados durante períodos de tiempo extraordinariamente

1 -largos, por ejemplo, siglos.

### B. GASES

5 Varias realizaciones del invento, como se ha observado antes, se dirigen a nuevos métodos para la encapsulación e inmovilización de gases radiactivos en vidrio.

10 Tal nuevo método está ilustrado por los Ejemplos VII y VIII en los que la varilla de vidrio poroso, como alojador, se seca parcialmente a 0°C a vacío durante aproximadamente 24 horas, a continuación se seca más a vacío calentando progresivamente a una temperatura de secado superior, que es de 50°C a 150°C por debajo de la temperatura de transición vítrea del vidrio consolidado no impurificado empleado como alojador. Esta temperatura de secado es aproximadamente 625°C para la varilla de vidrio porosa empleada. A 625°C, uno o varios gases radiactivos se introducen en la cámara cerrada que contiene la varilla. La temperatura se mantiene a 625°C durante aproximadamente 24 horas, a continuación la varilla se calienta a aproximadamente 20 te 50°C/hora hasta 835-900°C cuando ocurre la sinterización bajo una atmósfera de los gases radiactivos, con lo que los gases disueltos quedan atrapados en la matriz de vidrio. Las velocidades de calentamiento y las temperaturas de mantenimiento pueden alterarse fácilmente, si se desea. El calentamiento rápido, puede en algunos casos romper 25 la varilla. Esta rotura, sin embargo, no tiene efecto sobre la fijación e inmovilización del gas radiactivo dentro del alojador de vidrio.

30 En un segundo nuevo método, la varilla de vidrio poroso se sumerge en una solución que contiene uno o va-

1 rios impurificantes. Si se desea, estos impurificantes pueden elegirse para aumentar la solubilidad del gas residual radiactivo en la varilla. Después que se han difundido los impurificantes en los poros de la varilla de vidrio, la varilla se retira de la solución impurificante y se sumerge en un disolvente libre de impurificante. Si se desea, la concentración de impurificante dentro de la estructura del poro pueden variarse por varios caminos. Primero, para que no haya variación de la concentración del impurificante en la varilla de vidrio, el baño de disolvente se elegirá de modo que origine la precipitación de los impurificantes uniformemente dentro de los poros de la varilla. A continuación se separa el disolvente y se seca la varilla. En segundo lugar, (véase Ejemplo IX) si se desea una capa libre de impurificante que forme la superficie de la varilla, el impurificante se precipita como en el primer caso, pero a continuación la varilla se traslada a otro disolvente o disolventes con lo que el impurificante de la capa superficial se vuelve a disolver y permite difundirse hacia fuera de la varilla, antes del secado. En tercer lugar, si se desea una variación graduada de impurificante con la estructura de la varilla, la varilla se impregna primero en un disolvente que no precipita el impurificante y permite su difusión hacia fuera de la estructura del poro. A continuación se traslada a otro disolvente o disolventes que inducen precipitación y después se seca la varilla.

Si se desea, la etapa de secado puede comenzar a 0°C a vacío. Las varillas se calientan luego lentamente, es decir, velocidad de 15°C/hora, hasta 625°C a vacío para eliminar el disolvente restante y permitir la descomposi-

1 -ción del impurificante. A 625°C, se introducen uno o varios  
gases radiactivos en la cámara de calentamiento que contie-  
ne las varillas porosas, y la temperatura se mantiene a  
625°C durante aproximadamente 24 horas. A continuación se  
5 calientan las varillas a una velocidad de 50°C/hora hasta  
835-900°C en donde ocurre la sinterización, incorporando  
así el gas disuelto en la matriz de vidrio.

En un tercer método nuevo, se puede desarrollar  
una variación radial en la concentración de los gases ra-  
10 diactivos disueltos en la estructura vítrea. Aquí la veri-  
lla de vidrio poroso se impurifica con un material que re-  
ducirá su temperatura de transición vítrea, tal como pota-  
sio en forma de nitrato de potasio. Después que el impuri-  
ficante se ha difundido completamente en los poros de la  
15 varilla, el impurificante se precipita dentro de los poros  
bien térmicamente enfriando la varilla o introduciendo un  
disolvente con una solubilidad muy baja para el impurifi-  
cante. La varilla se sumerge luego en un disolvente con 5  
a 10% de solubilidad para los impurificantes, con el fin  
20 de separar el impurificante de una capa adyacente a la su-  
perficie de la varilla. Después del secado del disolvente,  
la varilla tendrá una concentración elevada de impurifican-  
te en el interior y una concentración baja en su capa su-  
perficial. Como resultado, la varilla tendrá una temperatu-  
25 ra de sinterización mayor para su capa superficial y una  
temperatura de sinterización menor para su interior. La  
muestra se seca a vacío a 0°C durante aproximadamente 24  
horas. A continuación se calienta a 600°C a vacío a 15°C/h.  
A 600°C se introducen uno o varios gases radiactivos en la  
30 cámara que contiene la varilla. La temperatura se eleva

1 lentamente luego hasta que la región interior de la varilla  
de vidrio poroso se sinteriza, aunque manteniéndola  
por debajo de la temperatura a la que sinteriza la región  
exterior de la varilla. Ahora los gases radiactivos se se-  
5 paran del medio ambiente de la varilla y la temperatura se  
aumenta para sinterizar la capa superficial. Por este méto-  
do la región interior de la varilla contendrá gases radiac-  
tivos disueltos mientras que la capa superficial estará  
esencialmente libre de contenido de gases radiactivos di-  
10 sueltos.

#### Ejemplo VII

Una preforma de vidrio poroso preparada como se  
ha descrito en el Ejemplo I se sumergió en metanol durante  
15 3 horas a temperatura ambiente. A continuación se trasladó  
a una cámara de secado mantenida a 0°C durante 24 horas  
con medios de bombeo por succión que trabajan para secar  
la varilla. La varilla se calentó a 650°C a una velocidad  
de 50°C/h para completar el secado. A 650°C, se introdujo  
20 Kr gaseoso en la cámara que contenía la varilla a una atmós-  
fera. La varilla se mantuvo luego a 650°C durante 18 horas  
en un medio ambiente de Kr y se calentó a 880°C para alcan-  
zar la sinterización en el medio ambiente de Kr, atrapando  
así el Kr gaseoso disuelto en la matriz de vidrio.

25

#### Ejemplo VIII

Se repite el procedimiento del Ejemplo VII excep-  
to que en lugar de kriptón, se introdujo yodo gaseoso en  
la cámara a 650°C hirviendo gránulos de yodo hasta alcan-  
30 zar una atmósfera de yodo a 1/10 bares de presión. La vari-

1 lla se mantuvo durante 18 horas a 650°C en este medio ambien  
te de yodo y se calentó a 880°C para conseguir la sinteri-  
zación de los poros de la varilla atrapando así el yodo gas-  
5 seoso disuelto en la matriz de vidrio, como se pone de ma-  
nifiesto por un color rosa del producto de varilla de vi-  
drio no poroso resultante.

#### Ejemplo IX

10 Este Ejemplo ilustra la incorporación tanto de un  
impurificante sólido como gaseoso disuelto en la matriz de  
vidrio.

Una preforma de vidrio poroso preparada como se  
ha descrito en el Ejemplo I se sumergió en una solución al  
67% en peso de  $\text{CsNO}_3$  a 105°C durante 4 horas. La varilla  
15 se trasladó luego y se sumergió en agua pura a 0°C para in-  
ducir la precipitación del nitrato de cesio en los poros  
de la varilla. La precipitación total llevó 30 segundos.  
La varilla se dejó en agua a 0°C durante 3 horas para indu-  
cir una variación en la concentración de nitrato de cesio  
20 dentro de los poros, dando como resultado una capa cilíndri-  
ca libre de nitrato de cesio, adyacente a la superficie. La  
varilla se trasladó luego y se sumergió en metanol a 0°C  
donde se mantuvo durante 3 horas para reducir más la concen-  
tración de nitrato de cesio en la superficie. El secado co-  
25 menzó inmediatamente después insertando la varilla en una  
cámara de vacío a 0°C durante 24 horas. Después, la varilla  
se calentó a 625°C a una velocidad de 15°C/h para completar  
el secado e inducir la descomposición del nitrato de cesio  
en óxido de cesio. La varilla se mantuvo a vacío a 625°C  
30 durante 24 horas. El kriptón gaseoso se introdujo luego en

1 - la cámara hasta que se alcanzó una presión de una atmósfe-  
ra. La varilla se mantuvo así a 625°C durante 24 horas más  
en este ambiente de Kr, calentando después a 50°C/h a la  
temperatura de sinterización de la varilla para encapsular  
5 e inmovilizar así Kr disuelto, así como Cs, en la matriz  
de vidrio.

Como resultado de la encapsulación mejorada del  
material radiactivo especialmente el residuo nuclear ra-  
diactivo por este invento, estos materiales radiactivos pue-  
10 den tener un empleo beneficioso para la humanidad en lugar  
de suponer una amenaza irreparable para la vida en la  
tierra. A continuación se analizan algunos ejemplos de apli-  
caciones útiles.

Después de la sinterización del vidrio poroso,  
15 los elementos radiactivos se encapsulan completamente den-  
tro de la matriz de vidrio. Estos elementos radiactivos  
están unidos químicamente e inmovilizados en el nuevo artí-  
culo de vidrio y en dicha forma representan un almacenamien-  
to a largo plazo, extraordinariamente seguro de las corrien-  
20 tes residuales nucleares radiactivas perjudiciales y noci-  
vas. Los nuevos artículos de vidrio pueden transportarse  
con poco riesgo de fuga de los isótopos radiactivos en el  
medio ambiente. Pueden depositarse en cuevas subterráneas  
para almacenamiento durante largos períodos de tiempo. Es-  
25 tas cuevas deben estar preferiblemente a más de 30 metros  
por debajo de la superficie de la tierra.

Algunos isótopos radiactivos, incluyendo algunos  
que no proceden de residuos radiactivos pueden emplearse  
para aplicaciones beneficiosas en lugar de almacenarse. Di-  
30 chas aplicaciones incluyen esterilización de alimentación

1 y medicamentos destruyendo bacterias, virus y otros micro-  
organismos; empleos en instrumentación médica e industrial,  
en dispositivos de educación, y en investigación. Para la  
esterilización, los artículos de vidrio que contienen los  
5 isótopos seleccionados que incluyen cesio, estroncio y co-  
balto radiactivos pueden emplearse para conservar alimen-  
tos y para recuperar los nutrientes en lodo fecal para in-  
clusión en el ciclo de alimentación. Estas aplicaciones  
no se emplean ampliamente de modo comercial hoy día, debi-  
10 do a que deben desarrollarse recipientes adecuados para  
evitar la contaminación de los alimentos por isótopos ra-  
diactivos y para evitar la elevada probabilidad de envene-  
namiento por radiación que ocurriría por su ingestión. El  
presente invento permitirá el empleo de materiales radia-  
15 tivos que se producen en grandes cantidades en reactores  
nucleares, encapsulándolos de modo seguro como se ha des-  
crito en la presente memoria para esterilizar productos  
alimenticios.

La encapsulación segura de los materiales resi-  
20 duales radiactivos en artículos de vidrio por el presente  
invento permite también su empleo en instrumentación médi-  
ca, industrial, de educación y de investigación en donde  
se requieren fuentes de radiación para ionización, esteri-  
lización, irradiación de pacientes, control de calidad y  
25 equipos diversos para la detección de defectos en materia-  
les por irradiación de rayos gamma.

30

6048

1

REIVINDICACIONES

5

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 recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un método para evitar la diseminación de material radiactivo en el medio ambiente que comprende: (a) impregnar los poros de una preforma de vidrio poroso con material radiactivo, caracterizándose dicha preforma por una estructura porosa interconectada, (b) calentar dicha preforma a la temperatura de sinterización para aplastar su estructura porosa, y (c) obtener un producto de vidrio no poroso que contiene una cantidad de material radiactivo encapsulado e inmovilizado en él y suficiente para proporcionar una actividad de radiación mayor que al menos un milicurie por centímetro cúbico de producto de vidrio.

15

20

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que dicha preforma contiene al menos 89 por ciento en moles de  $\text{SiO}_2$ .

25

3ª.- El método de la reivindicación 2ª, en el que dicho material radiactivo comprende al menos cinco isótopos radiactivos.

4ª.- El método de la reivindicación 2ª, en el que dicho material radiactivo comprende residuos nucleares radiactivos.

30

5ª.- El método de la reivindicación 2ª, en el que se trata la preforma, después de la etapa de impregnación,

1 para separar el material radiactivo de su superficie produ-  
ciendo con ello una capa superficial exterior que está sus-  
tancialmente libre de material radiactivo.

5 6<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 2<sup>a</sup>, en el  
que se impregna una preforma de vidrio poroso seco con un  
isótopo gaseoso radiactivo.

10 7<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 2<sup>a</sup>, en el  
que la etapa de calentamiento se lleva a cabo en una atmós-  
fera reductora, convirtiendo con ello el material radiacti-  
vo a un estado de valencia inferior.

15 8<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el  
que dicho material radiactivo es del grupo de gases normal-  
mente radiactivos y materiales volatilizables que propor-  
cionan gases radiactivos; que en el que los poros de la  
preforma de vidrio poroso se impregnan primeramente con un  
impurificante para aumentar su superficie específica, ca-  
racterizándose dicha preforma por una estructura porosa  
interconectada y un contenido de SiO<sub>2</sub> de al menos 75 por  
20 ciento en moles, se separa dicho impurificante de la super-  
ficie de la preforma para producir así una cubierta o re-  
vestimiento exterior que está sustancialmente libre de di-  
cho impurificante y una región del núcleo interior que con-  
tiene cantidades sustanciales de impurificante en él; se  
seca dicha preforma; realizándose todas las etapas antes  
25 citadas para impregnar los poros de la preforma seca con  
dicho material radiactivo.

30 9<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 8<sup>a</sup>, en el  
que dicho impurificante se introduce en los poros del vi-  
drio en forma de una solución no radiactiva.

10<sup>a</sup>.- El método de la reivindicación 8<sup>a</sup>, en el

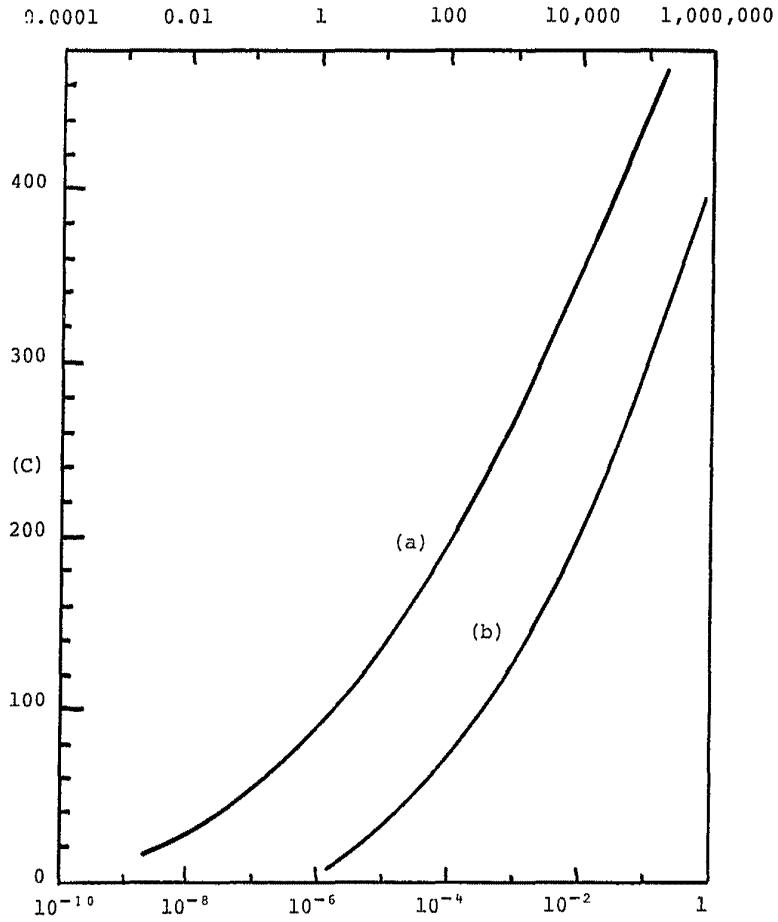


FIG 1

~~For Poder.~~