



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 PATENTSCHRIFT A5

11

629 023

| | |
|---|---|
| <p>21 Gesuchsnummer: 12490/76</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 01.10.1976</p> <p>30 Priorität(en): 03.10.1975 US 619329</p> <p>24 Patent erteilt: 31.03.1982</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 31.03.1982</p> | <p>73 Inhaber: The Dow Chemical Company, Midland/MI (US)</p> <p>72 Erfinder: John Leonard Arnold, Midland/MI (US) Raymond Wallace Boyle, Midland/MI (US)</p> <p>74 Vertreter: E. Blum & Co., Zürich</p> |
|---|---|

54 Verfahren zur Einkapselung radioaktiver Abfälle.

57 Radioaktive Abfälle werden in eine Mischung aus einem hitzehärtbaren Harz und einem in Wasser unlöslichen copolymerisierbarem Monomer eingekapselt. Zuerst bildet man eine Wasser-in-Öl-Emulsion, indem man eine wässrige Lösung oder Suspension des Abfalls mit der flüssigen Mischung aus einem hitzehärtbaren Harz und einem copolymerisierbaren Monomer vermischt. Dann wird die entstandene Emulsion bei weniger als 100°C gehärtet. Das hitzehärtbare Harz ist aus der folgenden Gruppe ausgewählt:

(a) ein Vinylesterharz, das durch die Umsetzung einer ungesättigten Monocarbonsäure oder eines Dicarbonsäure-Halbesters von Hydroxy-alkyl-acrylaten oder -methacrylaten mit einem Polyepoxid oder das durch die Umsetzung von 0,1 bis 0,6 Mol eines Dicarbonsäure-anhydrids mit je einem Äquivalent einer Hydroxylgruppe eines Vinylesterharzes erhältlich ist,

(b) ein ungesättigtes Polyesterharz, das durch die Umsetzung einer ungesättigten Dicarbonsäure oder einem Anhydrid davon mit einem Alkylenglykol oder einem Polyalkylenglykol mit einem Molekulargewicht bis zu 2000 oder durch die Umsetzung einer ungesättigten Dicarbonsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich ist, oder

(c) einer Mischung aus einem Vinylesterharz und einem ungesättigten Polyesterharz.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Einkapselung von radioaktiven Abfällen in eine Mischung aus einem hitzehärtbaren Harz und einem in Wasser unlöslichen copolymerisierbarem Monomer, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Wasser-in-Öl-Emulsion bildet, indem man eine wässrige Lösung oder Suspension des Abfalls mit der flüssigen Mischung aus einem hitzebehärtbaren Harz und einem copolymerisierbaren Monomer vermischt und die entstandene Emulsion unter solchen Bedingungen härtet, dass die maximale Temperatur der Emulsion weniger als 100 °C beträgt, und wobei das hitzehärtbare Harz aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist:

(a) ein Vinylesterharz, das durch die Umsetzung einer ungesättigten Monocarbonsäure oder eines Dicarbonsäure-Halbesters von Hydroxy-alkyl-acrylaten oder -methacrylaten mit einem Polyepoxid oder das durch die Umsetzung von 0,1 bis 0,6 Mol eines Dicarbonsäureanhydrids mit je einem Äquivalent einer Hydroxylgruppe eines Vinylesterharzes erhältlich ist,

(b) ein ungesättigtes Polyesterharz, das durch die Umsetzung einer ungesättigten Dicarbonsäure oder einem Anhydrid davon mit einem Alkylenglykol oder einem Polyalkylenglykol mit einem Molekulargewicht bis zu 2000 oder durch die Umsetzung einer ungesättigten Dicarbonsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich ist, oder

(c) einer Mischung aus einem Vinylesterharz und einem ungesättigten Polyesterharz.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus dem Vinylesterharz und dem ungesättigten Polyesterharz Mengenverhältnisse von bis zu 2 Gewichtsteile Polyesterharz und bis zu 3 Gewichtsteile Vinylesterharz enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasser-in-Öl-Emulsion 30–70 Gew.-% einer wässrigen Lösung oder Aufschlämmung des Abfalls enthält.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Einkapselung radioaktiver Abfälle.

Ein Hauptproblem, welches mit der Verwendung von Kernenergie verbunden ist, beruht auf der Beseitigung radioaktiver Abfälle. Bei der heutigen Produktion in Kernkraftwerken entsteht eine Anzahl verschiedener radioaktiver Abfälle. Die wässrigen Verdampfer-Abfälle sind nicht nur radioaktiv, sie können auch äusserst sauer bis hoch alkalisch durch die Lösung verschiedener Verbindungen sein. Man kann Ionenaustauscherharze verwenden, um das in der Anlage verwendete Wasser zu entionisieren. Diese Harze müssen von Zeit zu Zeit ersetzt werden. Die Bündel von Wärmeaustauschern sollte ebenfalls von Zeit zu Zeit entkrustet werden, wobei dann grosse Mengen an radioaktiven Abfällen in Form von Reinigungslösungen entstehen. Durch weitere übliche Massnahmen, wie z.B. das Waschen von Uniformen und Arbeitskleidern, entstehen zusätzliche radioaktive Abfälle von Reinigungslösungen.

Die beständige Beseitigung derartiger Abfälle umfasst sehr oft die Einverleibung der Abfälle in undurchlässige Medien und Überführung dieser einverleibten Abfälle in Erdaufschüttungen oder andere Abfallplätze, die dafür bestimmt sind. Undurchlässige Medien, die bisher verwendet worden sind, sind z.B. Beton, Asphalt, hitzehärtbare Harze wie Harnstoff-Formaldehydharze und thermoplastische Harze, wie z.B. Polyäthylen. Ein Verfahren zur Einverleibung radioaktiver wässriger oder organischer Abfallrückstände in Asphalt oder Polyäthylen umfasst eine Stufe des Mischens der Abfall-Lösung, der Abfallaufschlämmung oder des Abfallfeststoffes mit im Handel zugänglichem Asphalt, einer geschmolzenen Asphaltbasis oder geschmolzenem Polyäthylen und anschliessend die Erhöhung der Temperatur, um die Abfallflüssigkeit zu verdampfen. Die Feststoffe bleiben in

einem innig dispergierten Zustand in dem Asphalt oder dem Polyäthylen zurück und das Produkt fliesst von unten aus dem Verdampfer in ein Auffanggefäss bei einer Temperatur von 120 bis 160 °C. Die Abfallstoffe, die in Asphalt einverleibt werden, müssen entweder neutral oder alkalisch sein. Es wird nicht empfohlen, saure Abfallstoffe oder Abfallstoffe, die grosse Mengen an Oxydationsmittel enthalten, in Asphalt einzuverleiben, da Säuren den Asphalt zersetzen und die Umsetzung der Oxydationsmittel mit dem Asphalt kann lebensgefährlich sein. Kaustische, nicht oxydierend wirkende Abfälle können leicht weiter verarbeitet werden. Mit zufriedenstellenden Resultaten kann man sowohl saure als auch alkalische Abfälle in Polyäthylen einverleiben.

Abfallstoffe, die in Zement einverleibt werden, um Beton zu bilden, müssen alkalisch sein, da Beton unter sauren Bedingungen sich schlecht härten lässt. Die Verwendung von Zement zur Einverleibung von Abfällen umfasst eine Ausrüstung, um die Probleme des Auftretens von Staub zu vermindern. Es wurde festgestellt, dass es schwierig ist, radioaktive Abfälle einheitlich in Beton zu dispergieren, da Flecke mit höherer Radioaktivität entstehen, bezogen auf den Mittelwert für eine gegebene Containergrösse. Die Abschirmung, die für den Transport oder ein Vergraben benötigt ist, basiert auf dem höchsten Niveau der Radioaktivität an einem beliebigen Punkt der Oberfläche einer gegebenen Masse. Da Beton einen sehr schweren Stoff darstellt, ist seine Handhabung kompliziert und der Transport zu den Stellen, wo er vergraben werden soll, ist sehr teuer.

Abfallstoffe, die in Harnstoff-Formaldehydharze einverleibt werden sollen, müssen sauer sein, damit man das Harz richtig härten kann. Harnstoff-Formaldehydharze, welche wässrige Abfallstoffe enthalten, schrumpfen sehr leicht, wobei das wässrige Material aus dem gehärteten Harz «herausblutet».

Die vorliegende Erfindung bezieht sich nun auf ein Verfahren zur Einkapselung von radioaktiven Abfällen in eine Mischung aus einem hitzehärtbaren Harz und einem in Wasser unlöslichen copolymerisierbaren Monomer.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Wasser-in-Öl-Emulsion bildet, indem man eine wässrige Lösung oder Suspension des Abfalls mit der flüssigen Mischung aus einem hitzehärtbaren Harz und einem copolymerisierbaren Monomer vermischt und die entstandene Emulsion unter solchen Bedingungen härtet, dass die maximale Temperatur der Emulsion weniger als 100 °C beträgt, und wobei das hitzehärtbare Harz aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist:

(a) ein Vinylesterharz, das durch die Umsetzung einer ungesättigten Monocarbonsäure oder eines Dicarbonsäure-Halbesters von Hydroxy-alkyl-acrylaten oder -methacrylaten mit einem Polyepoxid oder das durch die Umsetzung von 0,1 bis 0,6 Mol eines Dicarbonsäureanhydrids mit je einem Äquivalent einer Hydroxylgruppe eines Vinylesterharzes erhältlich ist,

(b) ein ungesättigtes Polyesterharz, das durch die Umsetzung einer ungesättigten Dicarbonsäure oder einem Anhydrid davon mit einem Alkylenglykol oder einem Polyalkylenglykol mit einem Molekulargewicht bis zu 2000 oder durch die Umsetzung einer ungesättigten Dicarbonsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich ist, oder

(c) einer Mischung aus einem Vinylesterharz und einem ungesättigten Polyesterharz.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann für solche radioaktiven Abfälle Anwendung finden, die entweder in Lösungen oder als Aufschlämmungen vorliegen und anorganische, organische Verbindungen oder Mischungen davon enthalten.

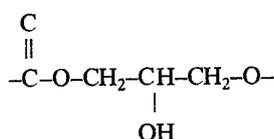
Die einzukapselnden Abfälle können sauer, neutral oder basisch sein. Im erfindungsgemässen Verfahren werden leicht zugängliche Materialien eingesetzt, die man auf einfache und sichere Weise handhaben kann. Die zu verarbeitenden Abfälle stammen von Abfallbehandlungsoperationen ab, wie z.B. Ver-

dampfung, Ausflockung, Koagulation, Filtration, Sedimentation, Chelatbildung und Ionenaustausch.

Wasser-in-Öl-Emulsionen, die unter Verwendung von Vinylesterharzen, ungesättigten Polyesterharzen oder Mischungen davon hergestellt sind, sind gut bekannt. Es ist weiter bekannt, dass man in Wasser lösliche Verbindungen, wie z.B. basische Borate, in die Wasser-in-Öl-Emulsionen einverleiben kann. Es ist ebenfalls bekannt, dass man Feststoffe, wie z.B. verhackte Glasfasern, Sand, Asbest, Perlit, Vermiculit, Staub von Sägespänen und Metalle in Pulverform, wie z.B. Bronze, Eisen und rostfreien Stahl, in diese Emulsion einverleiben kann.

In der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten gehärteten Wasser-in-Öl-Dispersion ist der radioaktive Abfall innerhalb der ganzen Dispersion auf solche Weise vollständig einheitlich verteilt, so dass das Strahlungsniveau aus einem Container, welcher mit der Dispersion gefüllt ist, auf allen Seiten einheitlich ist.

Bevorzugte Vinylesterharze, die sich für die Einsetzung im erfindungsgemässen Verfahren gut eignen, weisen die folgende charakteristische Bindung auf



und sie enthalten endständige, polymerisierbare Vinylidengruppen. Geeignete Vinylesterharze können hergestellt werden, indem man die Carbonsäure-Halbesten von Hydroxyalkylacrylaten oder Methacrylaten mit Polyepoxidharzen umsetzt. Eine weitere bevorzugte Methode zur Herstellung der genannten Verbindungen beruht darauf, dass man ein Glycidylacrylat oder Methacrylat mit dem Natriumsalz eines zweiwertigen Phenols umsetzt, wie z.B. Bisphenol A.

Zur Herstellung der im erfindungsgemässen Verfahren einsetzbaren Vinylester kann man beliebige bekannte Polyepoxide verwenden. Sehr nützliche Polyepoxide sind z.B. Glycidylpolyäther von mehrwertigen Alkoholen sowie auch mehrwertige Phenole, Epoxy-novolake, epoxidierte Fettsäuren und trocknende Ölsäure, epoxidierte Diolefine, epoxidierte doppelt ungesättigte Säureester und epoxidierte ungesättigte Polyester, die in der Regel mehr als eine Oxirangruppe pro Molekül enthalten. Bevorzugte Polyepoxide sind die Glycidylpolyäther von mehrwertigen Alkoholen oder mehrwertigen Phenolen, welche ein Epoxidäquivalentgewicht von 150 bis zu 2000 aufweisen.

Ungesättigte Monocarbonsäuren, die man mit Vorteil zur Herstellung der genannten Vinylester, die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden, verwenden kann, sind z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, halogenierte Acrylsäure oder halogenierte Methacrylsäure, Zimtsäure und Hydroxyalkylacrylat- und Methacrylat-Halbesten von Dicarbonsäuren, in welchen die Hydroxyalkylgruppe vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisen.

In einer weiteren Ausführungsform des vorliegenden erfindungsgemässen Verfahrens wird ein modifiziertes Vinylesterharz eingesetzt, das man durch die Umsetzung von 0,1 bis 0,6 Mol eines Dicarbonsäureanhydrids mit je einem Äquivalent einer Hydroxylgruppe eines Vinylesterharzes herstellt. Die Lagerungsstabilität der Wasser-in-Öl-Emulsion, hergestellt aus dem modifizierten Vinylesterharz, beträgt aber etwas weniger als die Stabilität von Emulsionen aus nicht modifizierten Vinylesterharzen. Die Carbonsäureanhydride, die man mit Vorteil zur Modifizierung von Vinylesterharzen verwenden kann, sind z.B. ungesättigte Anhydride, wie z.B. Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid, gesättigte Anhydride, wie z.B. das Anhydrid der Bernsteinsäure, und aromatische Anhydride, wie z.B. Phthalsäureanhydrid.

Es besteht die Möglichkeit, eine grosse Menge verschiedener ungesättigter Polyesterharze, die leicht erhältlich sind, oder die man leicht nach bekannten Verfahren herstellen kann, im erfindungsgemässen Verfahren zu verwenden. Im allgemeinen erhält man geeignete Polyester durch die Zwischenveresterung einer äthylenisch ungesättigten Dicarbonsäure, wie z.B. Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit einem Alkylenglykol oder einem Polyalkylenglykol, wobei die Verbindungen ein Molekulargewicht bis zu 2000 aufweisen. Die häufigsten Dicarbonsäuren weisen keine äthylenische Doppelbindungen auf, und sie sind z.B. Phthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure und Bernsteinsäure und sie können in einem molaren Bereich von 0,25 bis 15 Mol pro Mol der ungesättigten Dicarbonsäure eingesetzt werden, wobei ein Teil der ungesättigten Dicarbonsäure durch die genannten Säuren ersetzt wird. Die entsprechenden Säureanhydride, falls sie existieren, kann man auch verwenden, und diese werden in der Regel bevorzugt, falls sie im Handel zugänglich sind. Es besteht die Möglichkeit, ungesättigte Polyesterharze herzustellen, indem man die Carbonsäure eher mit einem Alkylendioxyd als mit einem Alkylenglykol oder einem Polyalkylenglykol umsetzt.

In einer weiteren Variante des erfindungsgemässen Verfahrens werden ebenfalls Mischungen aus geeigneten Vinylesterharzen und aus ungesättigten Polyesterharzen eingesetzt. Vorzugsweise verwendet man eine Mischung von zwei der genannten Harzarten, wobei die Mischung bis zu zwei der genannten Harzarten, wobei die Mischung bis zu zwei Gewichtsteilen des Polyesterharzes und bis zu drei Gewichtsteilen des Vinylesterharzes enthalten kann. Diese Mischung kann entweder durch einfaches Mischen der beiden Harze, die in den gewünschten Gewichtsmengen vorliegen, hergestellt werden, oder man kann auch das Vinylesterharz in Gegenwart eines ungesättigten Polyesterharzes herstellen.

Um die Viskosität des Vinylesterharzes oder des ungesättigten Polyesterharzes oder der Mischung dieser Harze herabzusetzen, wird das hitzehärtbare Harz mit einem copolymerisierbaren Monomer vermischt. Geeignete monomere Verbindungen sollten im wesentlichen in Wasser unlöslich sein, damit man das Monomer in der Harzphase in der Wasser-in-Öl-Emulsion aufrechterhalten kann. Eine vollständige Unlöslichkeit des Monomers ist nicht unbedingt notwendig, da eine geringe Menge des Monomers, welches in dem emulgierten Wasser gelöst ist, keinen negativen Einfluss hat. Geeignete monomere Verbindungen sind z.B. aromatische Vinylverbindungen, wie Styrol, Vinyltoluol und Divinylbenzol; Acrylat- oder Methacrylatester von gesättigten, aliphatischen Alkoholen, wie z.B. Methylalkohol, Äthylalkohol, Isopropylalkohol und Äthylalkohol; Ester von ungesättigten aliphatischen Säuren und ungesättigten aliphatischen Alkoholen, wie z.B. Diallylmalat und Dimethylallylfumarat; Ester von gesättigten Monocarbonsäuren und ungesättigten aliphatischen Alkoholen, wie z.B. Vinylacetat; sowie auch Mischungen, der genannten Verbindungen.

Bei der praktischen Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens kann die Wasser-in-Öl-Dispersion, die den radioaktiven Abfall enthalten soll, auf verschiedene Weise hergestellt werden: Im allgemeinen vermischt man die Harzphase mit einem Katalysator, welcher freie Radikale zur Verfügung stellt. Eine wässrige Lösung oder Suspension des radioaktiven Abfalls wird dann mit Harzphase vermischt. Anschliessend dispergiert man den genannten Abfall mit dem Harz unter solchen Bedingungen, dass eine Wasser-in-Öl-Emulsion entsteht. Während die Scherbedingungen in einem grossen Masstab verändert werden können, sollte man in der Regel bei wässrigen Lösungen oder Suspensionen des Abfalls eine genügend grosse Scherung anwenden, damit eine verhältnismässig einheitliche Emulsion, die aus Tröpfchen kleiner Grösse besteht, entsteht.

Die Emulsionen sollten eine genügend hohe Stabilität bei der Lagerung aufweisen, die mindestens solange dauert, dass

eine anfängliche Gelierung der Emulsion eintreten kann. Emulsionen, die z.B. mit Vinylesterharzen hergestellt werden, weisen in der Regel eine genügende Stabilität auf, ohne dass man Emulgiermittel hinzufügen muss. Emulsionen, die mit ungesättigten Polyesterharzen hergestellt wurden, bedürfen sehr häufig des Zusatzes eines Emulgiermittels. Derartige Emulgiermittel sind bekannt und eine richtige Auswahl kann durch einfache, Routineversuche ausgeführt werden. In vielen Fällen, insbesondere mit ungesättigten Polyesterharzen, die als Endgruppen Carboxyreste aufweisen, wird das Natriumcarboxylatsalz des Harzes bewirken, dass eine Emulgierung der Abfallmischung ohne Zugabe eines Emulgiermittels stattfindet.

Mischungen aus einem Vinylesterharz und einem ungesättigten Polyesterharz, insbesondere solche Mischungen innerhalb des bevorzugten Bereiches, die leicht eine Wasser-in-Öl-Emulsion mit dem Abfall auf die gleiche Weise bilden, wie es für die Vinylesterharze beschrieben wurde, obgleich es sich um ungesättigte Polyesterharze selbst handelt, bilden keine stabilen Emulsionen und man muss vor allem ein Emulgiermittel hinzufügen oder den pH-Wert entsprechend einstellen.

Die Proportionen in den wässrigen Lösungen oder der Suspension des radioaktiven Abfalls in der Emulsion sind wichtig, damit die Lösung oder die Suspension als Wärmeabfluss dienen kann und bei der Kontrolle des maximalen Temperaturanstieges während der Härtung der Emulsion hilft. Vorzugsweise werden solche Wasser-in-Öl-Emulsionen hergestellt, die 30% bis 70 Gew.-% der wässrigen Lösung oder der Suspension des radioaktiven Abfalls enthalten, wobei der Unterschied die Harzphase ausmacht.

Katalysatoren, die man zur Härtung oder zur Polymerisation der Harze verwenden kann, sind z.B. Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, tertiäres Butylhydroperoxid, Methyläthylketonperoxid, tertiäres Butylperbenzoat und Kaliumpersulfat. Die Menge des verwendeten Katalysators beträgt in der Regel 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Harzphase.

Nützliche chemische Beschleuniger oder Beschleunigungsmittel sind z.B. Blei- oder Kobaltnaphthenat, Dimethylanilin und N,N-Dimethyl-p-toluidin. Diese Stoffe werden im allgemeinen mit Konzentrationen eingesetzt, die in einem Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% liegen, bezogen auf die Harzphase. Die chemischen Beschleunigungsmittel kann man zusammen mit dem Katalysator zur Harzphase geben, bevor die Emulsion hergestellt wird, oder man kann die Emulsion herstellen, nachdem die anderen Komponenten miteinander vermischt wurden. In dem Fall, wo der Abfall sauer ist, z.B. bei der Einsetzung von Ionenaustauscherharzen in der Säureform, gibt man im allgemeinen einen Amin-Beschleuniger zu der Wasser-in-Öl-Emulsion, nachdem die anderen Komponenten miteinander vermischt waren.

Die beschleunigte und katalysierte Emulsion kann zu einem Gelzustand innerhalb von 3 bis 30 Minuten und zu einem festen Zustand innerhalb von 30 Minuten bis 2 Stunden gehärtet werden, gerechnet von der Zeit der Vermischung und abhängig von der ursprünglichen Temperatur der Komponenten, der Konzentration des Katalysators und des chemischen Beschleunigers. Man kann die Härtung der Emulsion auch durch Erhitzen der Emulsion auf eine Temperatur, die weniger als 100 °C beträgt, einleiten. Für die Durchführung des vorliegenden erfindungsgemässen Verfahrens kann man die übliche Praxis einer Nachhärtung von hitzegehärteten Artikeln bei erhöhten Temperaturen während verschiedenen Zeitperioden anwenden.

Die Auswahl und die Konzentration des Katalysators sowie des Beschleunigungsmittels müssen insbesondere eine solche sein, dass die maximale Temperatur der Härtung der Emulsion weniger als 100 °C beträgt, wobei das Harz genügend widerstandsfähig ist, um einem erhöhten Dampfdruck der siedenden Abfälle zu widerstehen. Falls die Temperatur der Emulsion höher als 100 °C ist, bevor man die Härtung des Harzes beendet

hatte, kann das siedende Wasser den Verlust von radioaktivem Abfallmaterial, welches aus der Emulsion freigesetzt wird, verursachen.

Die Härtung zu einer festen Dispersion kann in einem geeigneten Gefäss ausgeführt werden, z.B. in einer Trommel, welche einen Inhalt von 2,08 l hat. Man kann auch grössere oder kleinere Gefässe verwenden, abhängig von der Menge des Abfalls, der beseitigt werden soll, der zugänglichen Ausstattung der Gefässe und der Begrenzung in bezug auf die Handhabung und den Transport des eingekapselten Abfalls.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens werden in den nachfolgenden Beispielen beschrieben. In diesen Beispielen beziehen sich alle Angaben auf Teile und Prozente auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben ist.

Beispiel 1

Man stellte einen künstlichen radioaktiven Verdampfungsabfall her, indem man die folgenden Bestandteile miteinander vermischte: 416,5 g Wasser, 24,5 g Natriumsulfat, 4 g Trinitriumphosphat und 1 g Motoröl. Man gab Kobalt 60 in der Chloridform und Cäsium 137 in der Chloridform in einer solchen Menge hinzu, die nötig ist, damit das gewünschte Niveau der Radioaktivität entsteht. Der pH-Wert der Mischung wurde durch Zugabe einer Natriumhydroxydlösung auf 10,6 eingestellt.

Man stellte eine Wasser-in-Öl-Emulsion des radioaktiven Abfalles her, indem man zuerst 338 g eines Vinylesterharzes und 8,45 g einer Emulsion hinzugab, die 40% Benzoylperoxyd in Dibutylphthalat enthielt. Diese Emulsion wurde in einem grossen Metallgefäss unter gutem Mischen mit einem Rührer hergestellt. Das Vinylesterharz konnte aus den folgenden Mengen an Ausgangsstoffen erhalten werden: 32,6 Teile des Diglycidyläthers von Bisphenol A zusammen mit 8,7 Teilen Bisphenol A, wobei man diese Stoffe mit 1,2 Teilen Maleinsäureanhydrid und 7,5 Teilen Methacrylsäure umsetzte. Das Vinylesterharz wurde dann in 50 Teilen Styrol aufgelöst.

Dann wurden 422,5 g der radioaktiven Abfallzusammensetzung langsam zu dem Vinylesterharz, welches den Katalysator enthielt, gegeben. Die Mischung wurde mit grosser Geschwindigkeit gerührt, damit eine gute Emulgierung stattfinden konnte. Der chemische Beschleuniger, 1,125 g Dimethyltoluidin, wurde zu der Emulsion hinzugefügt und dann rührte man die Emulsion 60 Sekunden lang. Die Emulsion wurde in zylindrische, plastische Container gegeben. Die Emulsion gelierte in jedem Container innerhalb von 10 Minuten und härtete zu einem harten, homogenen Feststoff innerhalb einer Stunde. Dieser Feststoff hatte die Dimensionen: 4,75 cm im Durchmesser und 7,3 cm Länge mit einem Gewicht von 135 g. Die Härtungsemulsion betrug nicht mehr als 100 °C.

Man führte einen Auslaugungs-Test einer der Proben auf die folgende Weise durch: die Probe wurde aus ihrem Container entfernt und in eine Flasche von 473 ml Inhalt gegeben, welche 250 ml Wasser mit einem pH-Wert 6,5 enthielt und eine Leitfähigkeit von 10 Mikrosiemens pro cm aufwies. Die Flasche wurde mit einer Kapsel versiegelt und die Probe dann in das Wasser in der Flasche eine Woche lang bei einer Temperatur von 20 °C eingetaucht. Bevor der Eintauchung enthielt die Probe 0,83 Mikrocure an Kobalt 60 und 0,37 Mikrocure an Cäsium 137. Nach einer Woche enthielt das ausgelaugte Wasser 0,035 Mikrocure an Kobalt 60 und 0,017 Mikrocure an Cäsium 137. Die Menge des radioaktiven Kobalts und des Cäsiums in dem Auslaugewasser beträgt 4,2 bzw. 4,6%, bezogen auf die Menge der ursprünglichen Abfallzusammensetzung.

Man entfernte eine zweite Probe aus ihrem Container und setzte sie einer Gammabestahlung von 20×10^6 Rad aus. Dies ist ein Äquivalent in bezug auf eine Aussetzung 10 Curie von Kobalt 60 in einem Gesamtvolumen von 55 Gallonen gegenüber. Ein Auslaugetest der Probe nach der Bestahlung wurde

auf die gleiche Weise ausgeführt, wie es weiter oben beschrieben ist. Nach einer Woche enthielt das Auslaugewasser 0,033 Mikrocurie an Kobalt 60 und 0,017 Mikrocurie an Cäsium 137.

Beispiel 2

Eine Probe von Mischbettharzen, die verwendet wurde, um Wasser in einem Kernreaktor, der siedendes Wasser enthält, zu entionisieren, wurde in einer Wasser-in-Öl-Dispersion eingekapselt. Man verwendete das gleiche Vinylesterharz, den gleichen Katalysator und Beschleuniger, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist. 0,78 ml der Katalysatoremulsion wurden mit 31,2 ml des Vinylesterharzes vermischt. Zu dem Vinylesterharz, welches den Katalysator enthielt, gab man 65,2 ml eines 90 Vol.-%igen Mischbettharzes/10 Vol.-% wässrige Aufschlammung. Das Harz enthielt den Katalysator und die Aufschlammung wurde gut gemischt, wobei man eine weiße Wasser-in-Öl-Emulsion erhielt. Zu der Emulsion gab man 0,065 ml Dimethyltoluidin. Die Emulsion wurde in Polyäthylenformen gegeben und man liess sie sich verfestigen. Die maximale Temperatur der Emulsion während des Härtens betrug weniger als 100 °C. Jede Probe der verfestigten Dispersion hatte einen Durchmesser von 2,6 cm und eine Länge von 4,5 cm und die Proben wogen je 24,5 g. Eine der Proben wurde dem folgenden Auslaugungstest unterworfen. Man entfernte die Probe aus der Polyäthylenform und gab sie in eine Flasche von 118 ml Inhalt, welche 85 ml Wasser enthielt, das einen pH-Wert von 6,5 und eine Leitfähigkeit von 10 Mikrosiemens pro cm aufwies. Bevor dem Eintauchen enthielt die Probe 854 Mikrocurie an Kobalt 60 und 30 Mikrocurie an Cäsium 137. Die Flasche wurde versiegelt und man liess sie 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 21 °C stehen. Nach 24 Stunden wurde die Aktivität des Auslaugungswassers gemessen. Dann trocknete man die Probe und gab sie in 85 ml frisches Wasser, welches den gleichen pH-Wert und die gleiche Leitfähigkeit wie das erste Wasser aufwies. Dieser Auslaugungstest wurde 10 Tage lang durchgeführt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Prozent an Kobalt 60 und Cäsium 137 angegeben, bezogen auf die ursprüngliche Menge in der Probe, welche in jedem Auslaugungswassertest gefunden wurde.

Tabelle I

| Tag | % Kobalt 60 | % Cäsium 137 |
|-----|-------------|--------------|
| 1 | 0,0007 | 0,0030 |
| 2 | 0,0010 | 0,0027 |
| 3 | 0,0013 | 0,0040 |
| 4 | 0,0012 | 0,0033 |
| 5 | 0,0013 | 0,0157 |
| 6 | 0,0013 | 0,0157 |
| 7 | 0,0013 | 0,0157 |
| 8 | 0,0007 | 0,0020 |
| 9 | 0,0018 | 0,0035 |
| 10 | 0,0011 | 0,0023 |

Am Ende der ersten 10 Tage hatte das Auslaugungswasser gesamt 0,0117% von Kobalt 60 und 0,0679% von Cäsium 137 entfernt.

Beispiel 3

Eine Probe von Diatomäenerde, die verwendet wurde, um Wasser in einem Kernreaktor, der siedendes Wasser enthält, zu reinigen, wurde in einer Wasser-in-Öl-Dispersion eingekapselt. Man verwendete das gleiche Vinylesterharz, den gleichen Katalysator und Beschleuniger, wie es in Beispiel 1 beschrieben ist. 0,87 ml der Katalysatoremulsion wurden mit 34,6 ml des Vinylesterharzes vermischt. Zu dem Vinylesterharz, welches den Katalysator enthielt, gab man 59,5 ml von 90 Vol.-%iger Diatomäenerde/10 Vol.-% Aufschlammung in Wasser. Das Harz, welches den Katalysator enthielt und die Aufschlammung wurden miteinander vermischt, wobei man eine weiße Wasser-in-Öl-Emulsion erhielt. Zu dieser Emulsion gab man 0,037 ml Dimethyltoluidin. Die Emulsion wurde in Polyäthylenformen gegeben und man liess sie sich verfestigen. Die maximale Temperatur der Emulsion während des Härtens betrug weniger als 100 °C. Jede Probe der verfestigten Emulsion hatte einen Durchmesser von 2,6 cm, eine Länge 4,2 cm und ein Gewicht von 22,25 g. Eine Probe wurde einem Auslaugungstest unterworfen, wie es in Beispiel 2 beschrieben ist. Man führte den Test 10 Tage lang durch. Vor Durchführung des Auslaugungstests enthielt die Probe 156 Mikrocurie an Kobalt 60 und 69,2 Mikrocurie an Cäsium 137. Die erhaltenen Resultate des Auslaugungstests wurden in der nachfolgenden Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

| Tag | % Kobalt 60 | % Cäsium 137 |
|-----|-------------|--------------|
| 1 | 0,0064 | 0,0035 |
| 2 | 0,0031 | 0,0017 |
| 3 | 0,0013 | 0,0012 |
| 4 | 0,0009 | 0,0011 |
| 5 | 0,0005 | 0,0010 |
| 6 | 0,0005 | 0,0010 |
| 7 | 0,0005 | 0,0010 |
| 8 | 0,0011 | 0,0008 |
| 9 | 0,0018 | 0,0010 |
| 10 | 0,0088 | 0,062 |

Am Ende der ersten 10 Tage wurde das Auslaugewasser entfernt und insgesamt konnte man 0,049% an Kobalt 60 sowie 0,0195% an Cäsium 137 in der Probe feststellen.