

283165-60



PATENTE DE INVENCION

B. 405. 3.

Memoria Descriptiva 283165

sobre:

"Procedimientos de obtención de productos
sólidos conteniendo residuos radiactivos"

=====

Solicitante: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad france
sa, residente en 69, rue de Verenne, PARIS 7ème,
(Seine, Francia).

==.==.==.==.==.==

Por distintas causas -y especialmente por
razones de seguridad- se ha comprendido la conve-
niencia de preparar los residuos o desperdicios -
radiactivos en una forma y de disponerlos en luga
5. res tales que no constituyan peligros de contami-
nación.

283165



En los casos de residuos sólidos, la mayor parte de las veces resulta posible reunir los desperdicios en recipientes de buena resistencia a la corrosión, que se entierran o se sumergen, generalmente, en el mar.

5. En el caso de sustancias líquidas o de lodos, el primer tratamiento a prever tiene generalmente por efecto la obtención de un barro lo mas espeso posible, o sea con la menor cantidad de líquido (generalmente agua) susceptible de lograrse; este tratamiento, muy a menudo, recurre a la evaporación, o a la absorción de los iones radiactivos mediante resinas de cambio iónico, y/o a la coprecipitación; un tratamiento ulterior se encarga en seguida de transformar el barro citado en un producto generalmente sólido, en forma de bloques o briquetas, encerrados o no en recipientes, depositados bajo la tierra o en el mar.

10. Claro está que estos bloques pueden obtenerse igualmente partiendo de residuos radiactivos sólidos (tierras, materiales de construcción, cenizas, etc.) por ejemplo mediante envoltura con un cemento.

15. Este tratamiento consiste, generalmente, en hacer pasar directamente un sólido sin desde luego proceder por desecación, técnica que nada tiene de económica dado el consumo apreciable de calorías y la necesidad de una etapa posterior de aglomeración en medio húmedo; este tratamiento, además plantea un problema de retención de los



polvos radiactivos que se forman antes de dicha aglomeración.

Este paso al estado sólido, puede realizarse:

5. - a. por adición de cemento al lodo, lo cual tiene el inconveniente de aumentar el volumen del producto y, sobre todo, su peso (este peso se multiplica, corrientemente por un factor del orden de 2,9, y el volumen por un factor del orden de 1,4),
10. - b. por envoltura del lodo con un material plástico, generalmente una resina sintética no saturada (por ejemplo una resina urea-formol, que se polimeriza inmediatamente; esta técnica ofrece el inconveniente de un coste exorbitante y de duplicar, aproximadamente, el volumen del lodo;
15. - c. por emulsión del lodo en un medio que contenga un betún, y ruptura de ésta emulsión, lo que contiene los desperdicios radiactivos y el betún; un inconveniente de este procedimiento consiste en que la ruptura de la emulsión es de realización muy delicada; por otra parte el producto obtenido contiene todavía demasiada agua; además,
20. el residuo sólido obtenido es demasiado plástico a causa de la necesidad de emplear, de acuerdo con esta técnica, un betún de bajo punto de reblandecimiento.
- 25.
30. Este invento tiene por objeto un procedi-



- miento de fabricación de productos sólidos que -
contengan los desperdicios radiactivos, que redu-
ce estos inconvenientes; estos productos sólidos
se obtienen, de acuerdo con él, en una forma que
5. no implica riesgos de contaminación.
- Los mencionados residuos radiactivos se-
llevan primero al estado de lodo acuoso, y el -
procedimiento se caracteriza esencialmente porque,
a una temperatura comprendida entre la ambiente-
y 95°C se amasa el lodo, con un betún fluidifica-
do, en presencia de un agente tensioactivo, des-
tinado a permitir la envoltura del lodo y a faci-
litar la separación del agua contenida en el mis-
mo, la mayor parte de la cual se elimina inme-
diatamente por decantación y/o por medio de un -
dispositivo mecánico, y la masilla bituminosa así
obtenida se amasa entonces a una temperatura tal
que sea suficientemente fluida, y finalmente se-
vierte o vacía de tal modo que por enfriamiento
se obtengan bloques sólidos de plasticidad conve-
niente.
- De este modo, después de eliminar la ma-
yor parte del agua y antes del segundo amasado,-
puede elevarse el plástico bituminoso a una tem-
peratura próxima a 100°C para destilar por com-
pleto el agua residual.
- Los productos obtenidos de acuerdo con -
este procedimiento forman también parte del al-
cance de este invento, a título de productos in-
dustriales nuevos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



La adición de uno, o varios, agentes ten -
sioactivos, tiene por objeto el favorecer, en pre -
sencia de una agitación, la realización de una mez -
cla agua-partículas sólidas del lodo betún, tenien -
do en cuenta sus propiedades de mojado; además, es -
5. ta adición al cesar la agitación, permite la sepa -
ración de la mayor parte del agua del lodo; la can -
tidad de agua separada es, entonces, apreciablemen -
te superior a la obtenida con el procedimiento an -
tes indicado.
10.

El agente tensioactivo, tiene también por -
misión la mejora de la adhesividad del betún con -
respecto a las partículas en suspensión en el lodo,
lo cual facilita la envoltura de las mismas por el
15. betún.

Esta separación de agua puede realizarse -
por sí misma, cuando cesa la agitación, a la tempe -
ratura a la que se ha llevado a cabo la mezcla; -
puede hacerse también más rápidamente, o completarse,
20. se, por paso a través de un dispositivo mecánico -
adecuado (amasadora, por ejemplo).

De un modo general, la proporción total de
agente tensioactivo con respecto al betún añadido,
está comprendida, con preferencia, entre 1 y 20 %.

25. Este agente tensioactivo, por ejemplo, pue -
de mezclarse con el lodo antes de la introducción
del betún; puede también incorporarse a éste antes
de que el betún se ponga en presencia del lodo.

30. El betún puede fluidificarse, por ejemplo,
por elevación de temperatura, o por mezcla con una



determinada proporción de disolventes no-polares; en este último caso, el betún así fluidificado - previamente preparado contiene, con preferencia, - 60 a 80 % de betún propiamente dicho, 15 a 33 % -
5. de disolventes no-polares y 1 a 7 % de agentes - tensioactivos.

La cantidad de agua eliminada sin recurrir a la destilación, puede llegar al 90 % del agua - del lodo; puede considerarse que si se empieza a -
10. destilar el agua residual cuando la masilla bituminosa contiene todavía 40 % del agua del lodo, - el procedimiento no es ya económico; importa pues que la eliminación del agua antes de la destila -
15. ción sea por lo menos del orden del 60 % del agua del lodo, lo cual puede obtenerse fácilmente en - todos los casos.

Este invento permite la utilización de be - tunes cuyo punto de reblandecimiento sea mas ele -
20. vado que el de los empleados en la técnica ante - rior, lo cual permite obtener un producto final - de plasticidad conveniente; la introducción del - betún puede desde luego realizarse de una sola - vez, únicamente antes de la separación del agua, - o en dos veces; la primera antes de separar el -
25. agua, y la segunda después de la destilación del agua; en este último caso, con preferencia, el be - tún añadido después de la destilación del agua, - posee un punto de reblandecimiento mas elevado - que el del utilizado antes de separar el agua; -
30. así se obtiene un producto final de plasticidad -



conveniente y resistente a los choques.

- En el caso de un betún único, se elige -
ventajosamente éste con un punto de reblandeci -
miento comprendido entre 40 y 65°C; la temperatu -
ra durante el primer amasado está en tal caso -
5. comprendida entre 60 y 90°C; si se elimina total -
mente el agua, se destila el agua residual alrede -
dor de los 100°C y se aumenta enseguida, durante
el segundo amasado, la temperatura asciende entre
10. 100 y 160°C. Si no se realiza la eliminación to -
tal del agua por destilación, la temperatura du -
rante el segundo amasado se mantiene entre 60 y
90°C; se obtiene entonces un producto final que
contiene de 5 a 10 % de agua, aproximadamente. -
15. Según las condiciones de "conservación" previstas,
este producto, a pesar de su contenido de agua, -
podrá asegurar una retención conveniente de los
radio-elementos. Esto, en ciertos casos, puede -
permitir la simplificación del procedimiento y -
de los dispositivos, y también el lograr un tre -
20. tamiento mas rápido de los lodos radiactivos.

- En el caso de emplear dos betunes diferen -
tes, se utiliza, antes de la separación del agua,
un betún, con preferencia, tenga un punto de re -
25. blandecimiento mas bajo que en el caso anterior,
por ejemplo 30 a 45°C. Este betún se fluidifica
por adición de un disolvente no-polar, lo cual -
permite llevar a cabo el amasado a la temperatura
ambiente; en el transcurso del segundo amasado -
30. después de eliminar el agua residual, por desti-



283165

lación, siendo la temperatura de 120° a 160° C, se añade un segundo betún que con preferencia - tenga un punto de reblandecimiento comprendido entre 80° y 130°C.

5. La envoltura o revestimiento que se obtiene de acuerdo con el procedimiento de este - invento, asegura, en las mejores condiciones, - la retención de los radio-elementos en el pro - ducto final y la cohesión perfecta de este pro - ducto; la eliminación económica y total del -
10. agua, puede eventualmente obtenerse con facili - dad; en todos los casos, las diferentes materias primas utilizadas son económicas y el procedi - miento a que este invento se refiere es de cos - te reducido.
15. La masilla bituminosa obtenida después de la realización completa del revestimiento, - se vierte en caliente con objeto de obtener, in - mediatamente por enfriamiento, el producto fi -
20. nal en forma de bloques; esta operación puede - realizarse en recipientes que pueden ser los de "conservación" definitiva; los bloques después del desmoldeo, pueden también "resguardarse" - sin recipientes de protección, o introducirse -
25. en otros recipientes de conservación; así puede verterse o moldearse la masilla citada en cual - quier forma adecuada, y eventualmente llevar a cabo inmediatamente una operación de aglomera - ción, en forma de briquetas por ejemplo.
30. Las cantidades totales de betún añadidas



son variables y dependen de la proporción inicial de agua en el lodo; estas cantidades corresponden sin embargo, en general, a una proporción ponderal de 28 a 42% del producto final; lo cual co

- 5. rresponde a una proporción ponderal de betún con respecto al lodo seco, comprendida entre 40 y 70 %; la relación $\frac{\text{peso de productos finales}}{\text{peso de lodo tratado}}$ puede ser

entonces del orden de 0,38 a 0,75, mientras que -
 la relación $\frac{\text{volúmen de producto final}}{\text{volúmen de lodo tratado}}$ puede estar

- 10. comprendida entre 0,35 y 0,60 (para un lodo que contenga inicialmente 50 % a 75 %).

A continuación, y a título no limitativo se describen dos ejemplos de aplicación del procedimiento de fabricación de productos radiactivos, objeto de este invento. Las disposiciones de realización que se describirán a propósito de estos ejemplos, habrán de considerarse como formando parte del invento, teniendo presente que todas las disposiciones equivalentes podrán también utilizarse, sin salir del cuadro de éstas.

- 15.
- 20.

EJEMPLO 1 - 100 kilos de lodo radiactivo, con un contenido de 60 % de agua aproximadamente y de una actividad del orden de 4 curies por tonelada, se vierten en un mezclador de doble envoltura calentado por una circulación de termofluido, Se añade un agente tensioactivo especial, soluble en el agua de constitución de este lodo, en el caso considerado, naftenato de potasio. La dosificación de este agente se hace de acuerdo con la can

- 25.
- 30.



tividad de betún que se agregará inmediatamente; 15 % en peso con respecto al betún.

- Con el lodo se amasan 18 kg de un betún - cuyo punto de reblandecimiento esté comprendido -
5. entre 40 y 60°C. La mezcla se calienta a una temperatura comprendida entre 60 y 85°C, lo cual evapora una pequeña parte del agua. Este betún se introduce a su temperatura de bombeo, o sea de 110 a 130°C aproximadamente; la cantidad de betún añadida se ha determinado en función del contenido -
10. de agua de lodo y de la granulometría del mismo - (en peso, respectivamente: 4,5 %, 55 %, 28% y 12,5 % de partículas de dimensiones superiores a 34 μ , comprendidas entre 12 y 34 μ , entre 5,5 y 12 μ y entre 1,4 y 5,5 μ).
- 15.

- La exudación del agua de constitución del lodo se hace rápidamente alrededor de 5 a 10 minutos después de la adición del betún. El agua clara de exudación se separa fácilmente de la masilla bituminosa formada y se bombea inmediatamente después de decantación; alrededor del 85 % del -
20. agua de constitución de los lodos, se elimina de este modo; este agua tiene una actividad no peligrosa y puede eliminarse, después del control, -
25. del mismo modo que un agua industrial.

- La masa bituminosa así obtenida, que representa un peso de unos 64 kg se somete a una -
- destilación con agitación. La totalidad del agua todavía contenida en la masilla (alrededor del -
30. 6,5 % del peso de la masilla) destila y se condensa



sa; este agua es todavía menos radiactiva que la anterior (1.000 veces menos aproximadamente) y puede desecharse sin peligro llevándola a la alcantarilla. La temperatura se eleva inmediatamente por encima de 100°C, continuándose el amasado hasta la obtención de una viscosidad adecuada, lo cual se consigue para una temperatura de 130°C.

5.

10.

El revestimiento se lleva entonces a cabo convenientemente, y el producto (60 kg aproximadamente) se vierte en caliente en recipientes especiales.

15.

20.

El mezclador utilizado para el amasado antes de la separación del agua, es el mismo que se emplea después de la destilación del agua residual, de modo que, hasta la colada, el procedimiento puede realizarse en el mismo aparato; este mezclador aplica el método de batidos contrarios simultáneos; los dos ganchos combinados verticales realizan estos batidos con velocidades de rotación distintas; además se disponen una rasqueta para pared vertical de la cuba del mezclador.

25.

El orificio de colada está provisto de una válvula articulada o de un registro deslizante en el fondo de la cuba, lo cual permite la recuperación total del producto final.

Otras características del betún utilizado.

30.

Betún de destilación directa.
Penetración a 25°C (Norma Francesa T (NFT) 66004):



- 40 a 100 (en décimas de milímetro)
- Densidad a 25°C 1,00 a 1,1
- Pérdida máxima por caldeo a 163°C durante 5h. (NFT 66.011) 1 a 2 %
5. Punto de "chispa" mínimo en °C (corte abierto Cleveland NFT - 60.118) 230 a 250°C
- Solubilidad mínima en CS (Norma de la Sociedad Americana de Encayo de Materiales) 99,5%
10. Ductilidad mínima a 25°C en cm (NFT 66.006) 60 a 100
- La relación de la masa del producto obtenido (densidad 1,80) a la masa del lodo inicial (densidad 1,31) es de 0,6 aproximadamente y la relación de los volúmenes correspondientes de alrededor de 0,45.
- EJEMPLO 2 - 17 kg de un betún fluidificado que contenía en peso 70 % de betún propiamente dicho, 6 % de un agente tensioactivo constituido por naftenato de calcio y 24 % de disolventes no polares (por ejemplo a base de keroseno) se vierten en un mezclador; a continuación se introducen en el mezclador 100 kg de lodo radiactivo que contenía -
20. 50 % de agua, con un gasto de 100 litros/hora; el conjunto se amasó lentamente a la temperatura ambiente; cuando la mitad aproximadamente del lodo se hubo añadido, el agua clara de exudación del lodo se separó de la masilla bituminosa en formación.
25. Cuando la totalidad del lodo se hubo añadido, se -
- 30.



- bombee el agua decantada; se vacía el mezclador y se termina la separación de la masilla y del agua por un sistema especial de hélice o de cilindro - (la cantidad total de agua así eliminada representa el 80 % del agua de constitución de los lodos).
- 5.

El betún utilizado tenía las características siguientes:

Betún de destilación directa

- Penetración a 25°C (Norma NFT 66.004): -
10. 180 a 220 (en décimas de mm).

Punto de reblandecimiento (método de bola y anillo-NFT 66.008): 34 a 43°C.

Densidad a 25°C: 1,00 a 1,07.

- Pérdida máxima por caldeo a 163°C durante-
15. h. (NFT 66.011): 2 %.

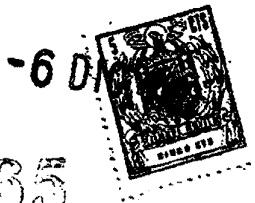
Porcentaje mínimo de penetración residual con respecto a la penetración inicial después del ensayo de pérdida por caldeo: 70 %.

- Punto de "chispa" mínimo en °C (corte -
abierto Cleveland NFT 60.118): 230°C.
20.

Solubilidad mínima en CS₂ (ASTM): 99,5%.

Ductilidad mínima a 25 °C en cm: 100.

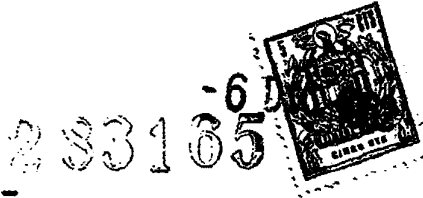
- La masilla bituminosa así obtenida, representando un peso de unos 75 kg, se dirige entonces por gravedad a un segundo mezclador de doble envoltura, calentado por una circulación de ter-
mofluido. Se somete a una destilación con agitación; la totalidad del agua de esta masilla se
25. destila así como la mayor parte de los disolven-
30.



tes no polares de constitución del betún fluidificado.

Después del paso por una columna de destilación, éstos se condensan y luego se separan.

5. Se añaden inmediatamente a la masa viscosa 17 kg de un segundo betún bombeado en caliente. La mezcla se realiza hasta la obtención, para la viscosidad buscada, de una temperatura dada de la masa, por ejemplo 130°C: el producto obtenido (78 kg aproximadamente) se vierte en este momento en -
10. recipientes especiales dispuestos a este efecto. Puede suprimirse el empleo de recipientes de "conservación" o de desmoldeo o preparación en forma de aglomerado, briquetas por ejemplo.
15. Los mezcladores utilizados pueden ser del mismo tipo del que se menciona en el Ejemplo 1.
El segundo betún posee las características siguientes.
Betún de destilación directa, o betún soplado (betún oxidado por barboteo de aire).
20. Penetración a 25°C (Norma NFT 66.004): 2 a 20 (en décimas de mm).
Punto de reblandecimiento (método de bola y anillo NFT 66.008): 80 a 130°C.
25. Densidad a 25°C: 1,03 a 1,09.
Pérdida máxima por caldeo a 163°C durante 5 h. (NFT 66.011): 0,2 a 0,5 %.
Punto mínimo de "chispa" en °C (corte abierto Cleveland-NFT 60.118): 250 a 300°C.
30. Solubilidad mínima en CS₂ (ASTM): 99,5%.



Ductilidad mínima a 25°C en cm: 0 a 4.

Temperatura media de bombeo en °C: 150 a 195°C.

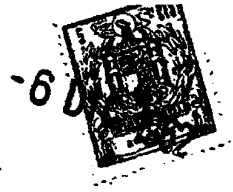
5. La relación de la masa del producto obtenido (densidad 1,47) a la masa del lodo inicial (densidad 1,58), es de 0,8 aproximadamente, y la relación de volúmenes correspondientes es de alrededor de 0,7.

N O T A

10. Describida suficientemente la naturaleza -
del invento, así como la manera de realizarlo en -
la práctica, debe hacerse constar que las dispo-
siciones anteriormente indicadas, son suscepti -
bles de modificaciones de detalle, en cuanto no
15. alteren su principio fundamental. También se ha-
ce constar que el invento corresponde a una soli-
citud de Patente presentada en Francia, con fe -
cha 6 de diciembre de 1961, bajo el nº PV. 881.196,
acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que
20. conceden los Convenios Internacionales en vigor
y siendo lo que constituye la esencia del referi-
do invento y por lo que se solicita Patente de -
Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE
OBTENCION DE PRODUCTOS SOLIDOS CONTENIENDO RESIDUOS
25. RADIATIVOS"; caracterizándose por lo siguien-
te:
1ª.- "Procedimiento de obtención de pro -
ductos sólidos conteniendo residuos radiactivos";
de escasa actividad, con previo tratamiento de -
30. los residuos al estado de lodos, por la adición



- a los citados lodos de un betún, caracterizado -
porque a una temperatura comprendida entre la am
biente y 95°C, se amasa el lodo citado con un -
betún fluidificado, en presencia de un agente -
5. tensioactivo destinado a permitir la envoltura -
del lodo y a facilitar la separación del agua -
contenida en el mismo; la mayor parte de este -
agua se elimina inmediatamente por decantación -
y/o por medio de un dispositivo mecánico, y la -
10. masilla bituminosa así obtenida se amasa enton -
ces a una temperatura tal que sea suficientemen -
te fluida, y finalmente se vacía para obtener por
enfriamiento bloques sólidos de plasticidad con -
veniente.
15. 2ª. Procedimiento según reivindicación -
1ª, caracterizado porque después de la elimina -
ción citada de la mayor parte del agua, y antes
del segundo amasado, se eleva la masilla bitumi -
nosa a una temperatura próxima a 100°C para des -
20. tilar completamente el agua residual.
- 3ª. Procedimiento según reivindicación -
1ª, caracterizado porque la proporción total de -
agente tensioactivo con respecto al betún está -
comprendida entre 1 y 20%.
25. 4ª. Procedimiento según reivindicación -
1ª, caracterizado porque el agente tensioactivo -
se mezcla con el lodo antes de amasar éste con -
el betún.
- 5ª. Procedimiento según reivindicación -
30. 1ª, caracterizado porque el agente tensioactivo



se incorpora el betún antes de amasar el lodo con dicho betún.

5. 6ª. Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el betún se fluidifica por elevación de temperatura.

7ª. Procedimiento según reivindicación 1ª caracterizado porque el betún se fluidifica por adición de disolventes no-polares.

10. 8ª. Procedimiento según reivindicaciones 5 y 7, caracterizado porque las proporciones ponderales de disolventes no polares y agente tensioactivo, con respecto a la masa total del volumen después de dichas incorporaciones, están comprendidas respectivamente entre 15 a 33 % y 1 a 7%.

20. 9ª. Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque el betún citado es un betún de destilación directa cuyo punto de reblandecimiento está comprendido entre 40 y 65°C, hallándose se comprendida entre 60 y 90°C, hallándose comprendida entre 60 y 90°C la temperatura antes de separación del agua.

25. 10ª. Procedimiento según reivindicaciones 2 y 9, caracterizado porque después de la eliminación total del agua por destilación, se eleva la temperatura entre 120 y 160°C.

30. 11ª. Procedimiento según reivindicación 2, caracterizado porque con la masilla bituminosa obtenida después de la eliminación total del agua, se incorpora y amasa un segundo betún de naturaleza distinta.



- 12^a. Procedimiento según reivindicación -
11^a, caracterizado porque el primer betún es un -
betún de destilación directa cuyo punto de reblandecimiento está comprendido entre 30 y 45°C; el -
5. amasado antes de la separación del agua, se realiza a la temperatura ambiente, mientras que el segundo betún citado es un betún de destilación directa o un betún soplado, cuyo punto de reblandecimiento está comprendido entre 80 y 130°C, y la -
10. temperatura durante el amasado con dicho segundo betún está comprendida entre 120°C y 160°C.

13^a. Procedimiento según reivindicación -
1^a, caracterizado porque la proporción de agua -
eliminada está comprendida entre 60% y 90%.

15. 14^a. Procedimiento según las reivindicaciones 1 u 11, caracterizado porque las cantidades totales de betún agregadas corresponden a un contenido ponderal de betún en el producto final comprendido entre 28% y 42%.

20. 15^a. "Procedimiento de obtención de productos sólidos conteniendo residuos radioactivos" tal y como queda sustancialmente descrita en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 6 DIC. 1962

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY