



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ AI
	432833	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	22 octubre 1976	

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES:		
③② NUMERO	③③ FECHA	③④ PAIS
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	④⑧ CLASIFICACION INTERNACIONAL	④⑨ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G 21 F	
④④ TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE ESCORIAS RADIATIVAS".		
④⑤ SOLICITANTE (S)		
UNITED NUCLEAR INDUSTRIES, INC.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Richland (Washington, U.S.A.) 1201 Jadwin Avenue		
④⑥ INVENTOR (ES)		
Derry Hasbruck Curtiss y Harold Wendall Heacock		
④⑦ TITULAR (ES)		
④⑧ REPRESENTANTE		
Don Ignacio PONTI GRAU		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de las escorias radiactivas derivadas de los procedimientos nucleares de producción de energía.

5 Las instalaciones convencionales para la generación de energía nuclear utilizan refrigerantes en los que se disuelven o dispersan impurezas contaminadas de radiactividad por efecto de interacciones neutrónicas o a causa de elementos de combustible defectuosos. También son presentes  
10 en tales instalaciones otras fuentes de líquidos o sólidos contaminantes, los cuales son alejados de los líquidos mediante filtros y lechos de intercambio iónico. Los sólidos y líquidos contaminados de radiactividad que se generan con tales tratamientos son denominados "escorias radiactivas" y  
15 corrientemente comprenden resinas desmineralizantes agotadas, concentrados obtenidos por evaporación de las escorias, cartuchos de filtro a eliminar, barros de filtros y escorias químicas neutralizadas. Por consideraciones de seguridad se requiere un procedimiento para manejar las escorias  
20 radiactivas para la conservación temporal y para la expedición a zonas de enterramiento autorizadas para el almacenamiento a largo término.

Entre los procedimientos corrientemente empleados se encuentra la incorporación de las escorias radiactivas  
25 en una matriz sólida y autónoma, tal como cemento o formaldehído urea. El cemento es el agente ligante preferido respecto a los materiales orgánicos porque es incombustible y resistente a los ataques químico y biológico, ofreciendo no

tables ventajas desde el punto de vista de la seguridad res  
pecto de los agentes ligantes resinosos y por el hecho de  
que el cemento es barato y es disponible en suministros se-  
guros.

- 5                   Se ha encontrado no obstante, diversos problemas  
en la eliminación de las escorias radiactivas mediante su in  
corporación en una matriz con el empleo de cemento como a-  
gente ligante. Uno de los problemas se encuentra en el es-  
trecho intervalo de tolerancia a los líquidos admitido para  
10 garantizar el endurecimiento del cemento, lo que da lugar a  
grandes volúmenes de cemento respecto al volumen de escoria  
tratado, con el consiguiente bajo rendimiento de transporte  
(definido como el número de kilogramos de escoria líquida  
por metro cúbico de sólidos expedido) y alto coste. Otro  
15 problema reside en los largos tiempos de mezclado neces-  
arios para formar la mezcla de escoria-cemento, a fin de ase-  
gurar una uniforme distribución del agregado de sólidos y  
escorias hasta el fraguado del cemento; esto también aumen-  
ta los costes. Un problema ulterior reside en el hecho de  
20 que las escorias de ácido bórico comunes en los reactores  
de agua a presión (el refrigerante primario en el típico  
reactor de agua a presión contiene ácido bórico como "carga"  
química para el control de la reactividad) no pueden ser so  
lidificadas directamente con el empleo de cemento, sino que  
25 primero han de ser absorbidas en un material secante tal co  
mo la vermiculita; esto también aumenta los costes y reduce  
el rendimiento de transporte. Otro problema que se presenta  
de cuando en cuando, es la contracción durante el endureci-
-

miento de la mezcla de escoria y cemento, la cual da lugar a grietas indeseables en el sólido, con liberación de líquido contaminado.

El objeto principal de la presente invención es un procedimiento para la eliminación de las escorias radiactivas mediante la incorporación de las mismas en una matriz en la que se utiliza un agente ligante del tipo del cemento y en el que los problemas relacionados anteriormente queden resueltos o atenuados.

Se ha encontrado, de acuerdo con el procedimiento según la invención, que la adición de un silicato de metal alcalino o alcalino-térreo a la mezcla de escorias radiactivas y materiales de cementación, produce diversos beneficios imprevistos e importantes ventajas respecto al procedimiento conocido de eliminación de las escorias radiactivas. Tales ventajas comprenden:

1. La solidificación directa de todas las escorias radiactivas comunes a la industria nuclear, incluidas las soluciones de ácido bórico.

2. La rápida gelificación, en menos de dos minutos, con la eliminación de la necesidad de mezclado continuo para obtener la homogeneidad.

3. La solidificación al valor máximo de dureza en menos de 7 días, frente a los 28 que son necesarios para el cemento solo, sin el silicato alcalino como aditivo.

4. La mayor retención de agua respecto a los procedimientos sin silicato, a causa de la elevada capacidad de los silicatos para fijar el agua mediante hidratación.

5. La producción de mezclas más fluidas, de lo que se deriva una inmediata adaptabilidad al tratamiento continuo o por lotes de las escorias radiactivas.

6. El reducido adiestramiento y control de los operadores, necesario para obtener escorias solidificadas, en forma apta para la manipulación y la expedición con toda seguridad.

Estos y otros objetos y ventajas de la invención serán comprendidos mejor por la siguiente descripción detallada de diversas realizaciones y ejemplos preferidos, que no han de ser considerados como restrictivos, de acuerdo con la invención.

En primer lugar se hará referencia a un artículo reciente de A. H. Kibbey y H. W. Godbee, titulado "A Critical Review of Solid Radioactive Waste Practices at Nuclear Power Plants" (Examen crítico de las técnicas de tratamiento de las escorias radiactivas sólidas en las instalaciones de energía nuclear), publicado en Marzo 1974 en ORNL-4924, que describe muy detalladamente las fuentes y los tipos de escorias radiactivas, los métodos conocidos para la incorporación de las mismas en matrices con empleo de materiales cementantes y resinas orgánicas, las ventajas del cemento respecto a las resinas orgánicas, y que, además, ilustra en forma de esquema de bloques diversos sistemas químicos de tratamiento de las escorias radiactivas en las instalaciones con reactores de agua hirviente y de agua a presión. No es necesario, para los fines de la presente invención, hacer una referencia detallada de como se obtienen las esco-

rias radiactivas, salvo a observar que las mismas son reducidas, en definitiva, a un barro o solución líquida que ha de ser mezclada con un material de cementación. Se puede dejar acumular las escorias para su tratamiento por lotes, o  
5 bien las mismas pueden ser tratadas de modo continuo, y ambos procedimientos han sido empleados como tales con otros materiales de cementación.

En un procedimiento de lotes típico se colecta es corias deshidratadas en los depósitos de mezclado de las mis  
10 mas. Las escorias líquidas concentradas son mezcladas con las escorias deshidratadas formando un lodo, y este último es bombeado a caudal regulado con una bomba mezcladora en línea. El material de cementación seco también es añadido a la bomba de mezclado. Después de un mezclado oportuno se  
15 forma una mezcla homogénea de escoria y cemento. Los detalles relativos a las proporciones más adecuadas serán suministrados más adelante, pero, en general, la mezcla de escoria y cemento contiene líquido en exceso respecto a las proporciones normales del hormigón de construcción. Se prefiere  
20 añadir el silicato de metal alcalino o alcalino-térreo mediante inyección en forma de solución después de la formación de la mezcla de escoria y cemento. Ello se realiza oportunamente, añadiendo el silicato a la corriente de escoria y cemento mientras esta última es admitida en un reci-  
25 piente oportuno, dentro del cual la mezcla es dejada endurecerse. Un recipiente preferido es un envase apantallado contra la radiación, tal como un bidón de acero, aunque también puede utilizarse como recipientes otros materiales, ta-

les como hormigón.

Los materiales de cementación que pueden ser utilizados en el procedimiento según la invención comprenden el cemento Portland (de todos los tipos), el cemento natural (de todos los tipos), el cemento para muros (de todos los tipos), el cemento de yeso o mortero, el yeso de París, la cal (viva o apagada) y la puzolana, todos ellos materiales que se endurecen por una combinación de reacciones de hidrólisis e hidratación por adición de agua. El material cementante preferido es el cemento Portland del tipo II, debido a que es económico y fácil de obtener.

Aunque en general se puede utilizar como aditivo cualquier silicato de metal alcalino o alcalino-térreo, el aditivo preferido es el silicato de sodio por su bajo coste y su pronta disponibilidad.

Las proporciones de la mezcla de escorias radiactivas, cemento y aditivo pueden ser variadas dentro de una gama limitada. En general, la mezcla o lodo final contendrá escoria en exceso. En otros términos, la cantidad de escoria presente en el lodo será mayor que las cantidades combinadas de material de cementación y silicato presentes, calculadas sobre la base de partes en peso. Para solidificar 100 partes (en peso) de escoria radiactiva se prefiere utilizar 20 a 100 partes (en peso) de material cementante y 5 a 50 partes (en peso) del silicato aditivo. El silicato utilizado como aditivo constituirá preferiblemente de 3 a 15% en peso de la mezcla final. Como que en el proceso de eliminación de las escorias radiactivas se da la máxima im-

portancia al aumento de la fijación de líquido en el producto solidificado, para permitir incorporar la mayor cantidad posible de escoria en un volumen final mínimo, se prefiera utilizar proporciones relativamente elevadas de silicato, para constituir al menos el 20% en peso respecto al peso combinado de cemento y aditivo. Los mejores resultados son obtenidos con 25 a 70 partes (en peso) de cemento Portland y 5 a 25 partes (en peso) de silicato de sodio por cada 100 partes (en peso) de escorias radiactivas presentes. Lo que es óptimo para determinadas escorias puede no serlo para otros, pero una sencilla experimentación con diversas muestras de escorias permitirá a los expertos en el ramo llegar a las proporciones óptimas con poco esfuerzo. Los ejemplos facilitados a continuación indican proporciones adecuadas, que han dado resultados excelentes para diversas escorias típicas, procedentes de instalaciones nucleares diversas. Los ejemplos indicados en la tabla I se refieren a la solidificación de 100 partes (todas en peso) de las escorias descritas, con el empleo de un cemento Portland de tipo II y de silicato de sodio obtenido en el comercio como silicato de sodio a 41°Be, que es una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  con una densidad de 1,35 a 1,45 gramos por centímetro cúbico (41°Be es una lectura del hidrómetro en grados Baumé).

T A B L A I

Escoria, 100 partes	Cemento	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ $41^\circ\text{Be}$
1.- Escoria de ácido bórico hasta 12% de $\text{H}_3\text{BO}_3$ , con pH regulado mediante NaOH.	70	35
2.- Escorias sólidas disueltas en agua aproximadamente igual al agua cruda.	50	10
3.- Solución de escorias $\text{Na}_2\text{SO}_4$ hasta el 25% de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ con pH aproximadamente igual a 7.	50	10
4.- Lodo acuoso de resinas granulares agotadas por intercambio iónico.	25	5
5.- Lodo acuoso de resinas en polvo agotadas por intercambio iónico.	25	10

En los ejemplos indicados en la tabla II que sigue, las formulaciones están indicadas en kilogramos por metro cúbico de sólido producido. El cemento y el aditivo utilizados son los mismos que en la tabla I.

T A B L A II

Escoria	Escoria	Cemento	Silicato de sodio
6.- Fondos de evaporador de escorias	714,4	499,8	133,0
7.- Fondos de evaporador de regenerante	906,7	408,5	94,5
8.- Turtó de filtro, incluido fondo de evaporador	560,7	331,6	99,3
9.- Resinas agotadas, incluido fondo de evaporador	688,8 168,2	370,0	92,9
10.- Powdex/solka floc, incluido fondo de evaporador	512,6 368,4	288,3	144,2

Como se ha indicado anteriormente, los equipos para llevar a la práctica el procedimiento según la invención son similares a los utilizados para otros procesos conocidos, en los que se utiliza cemento solo o resina como agente ligante. Se utiliza cubas de mezclado de las escorias y bombas de alimentación para preparar las mismas y alimentarlas a caudal regulable a una mezcladora en línea. Las escorias incluyen normalmente líquido suficiente para formar un lodo muy fluido; en caso contrario se puede añadir líquido adicional de acuerdo con las necesidades. El silicato es añadido oportunamente en forma de solución líquida. El mismo se mezcla fácilmente con la muy fluida lechada de cemento y escorias. La mezcla puede ser realizada en la mezcladora en línea, pero, ya que la pasta final de escoria-cemento-silicato se gelifica rápidamente, se prefiere añadir la solución de silicato mientras se introduce la lechada de escoria y cemento en un recipiente perdido adecuado, por ejemplo un bidón de acero que constituye una pantalla antirradiaciones ulterior, aparte de un recipiente adecuado para la expedición de la masa solidificada. Se puede añadir el silicato en la boquilla de llenado del recipiente, por ejemplo a través de un tubo concéntrico con el tubo de llenado, análogamente a lo que se hace para añadir el catalizador a la mezcla resinosa. Si el pH de las escorias es ácido, se prefiere neutralizarlas o hacerlas levemente básicas añadiendo una base oportuna, tal como NaOH. Basándose en el caudal volumétrico, con un caudal de escoria de 28,4 litros por minuto, un caudal típico para el cemento silicato es de 20,6

kg/min de cemento Portland y 3,8 l/min de silicato de sodio. Con este caudal se llena un recipiente de 1,4 m<sup>3</sup> en unos 40 minutos. La gelificación empieza unos 2 minutos después del llenado del recipiente, y la solidificación a la máxima dureza se produce en menos de 7 días. El resultado es un sólido autoportante, sin líquidos superficiales, seguro de manejar, expedir o conservar durante largos periodos en zonas de enterramiento autorizadas.

Las principales ventajas que se obtienen con el empleo del silicato como aditivo, consisten en ampliar las estrechas tolerancias al líquido de los cementos usuales, y en particular, aumentar la absorción de líquido, mejorando con ello el rendimiento de transporte, aumentar el aprovechamiento del recipiente eliminando la deposición amontonada de las escorias, gracias a la mayor fluidez de la mezcla y permitir la solidificación de escorias tales como las soluciones concentradas de borato que no podían ser solidificadas hasta ahora con cemento como ligante. Aunque la siguiente explicación no ha de ser considerada como vinculante, se supone que los resultados indicados son debidos al aumento, provocado por el silicato añadido, del número de puntos de hidratación disponibles para fijar químicamente el agua en el producto sólido, aumentando de esta manera el volumen de líquido que se puede incorporar en un sólido con una determinada cantidad de material cementante. Se supone, por otra parte, que el silicato añadido cataliza el proceso de endurecimiento del cemento, mejorando las uniones intermoleculares gracias a las reacciones de hidrólisis.

Aunque se ha descrito la invención con referencia a realizaciones específicas, los expertos en el ramo comprenderán como se le puede aportar diversas modificaciones dentro del ámbito del principio estipulado anteriormente, por lo que la presente invención no ha de entenderse limitada a las realizaciones específicas descritas.

- . -

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento de escorias radiactivas, en el que se forma en una mezcladora una pasta de escorias radiactivas y de un material cementante, transfiriendo luego la pasta de la mezcladora a un recipiente de conservación y expedición, dentro del que es dejada endurecer dicha pasta, caracterizado por el hecho de que, con el objeto de aumentar el rendimiento de transporte, se incluye en la pasta y antes del endurecimiento de la misma, un silicato de metal alcalino o alcalino-térreo, y por cada 100 partes de las escorias incluídas en la pasta se añaden de 20 a 100 partes en peso del material cementante y de 5 a 50 partes en peso del silicato, de manera que la cantidad de escorias presente en la pasta sea mayor que las cantidades combinadas de material cementante y de silicato asimismo presentes.

2. Procedimiento para el tratamiento de escorias radiactivas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el recipiente de transporte es un bidón de acero.

3. Procedimiento para el tratamiento de escorias radiactivas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el cemento es cemento Portland y el silicato es silicato de sodio, y por cada 100 partes de escorias presentes hay presentes de 25 a 70 partes en peso de cemento y de 5 a 25 partes en peso del silicato.

4. Procedimiento para el tratamiento de esco-

---

rias radiactivas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el silicato es incluido en la pasta antes de que la misma sea transferida al recipiente.

5        5. Procedimiento para el tratamiento de esco-  
rias radiactivas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el silicato es adicionado a la pasta mientras esta última es transferida al recipiente.

10       6. Procedimiento para el tratamiento de esco-  
rias radiactivas, según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el silicato adicionado constituye al me-  
nos el 20% en peso del cemento y del silicato en combina-  
ción.

15       7. Procedimiento para el tratamiento de esco-  
rias radiactivas, según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el silicato adicionado constituye de 3  
a 15% en peso de la pasta final.

20       8. Procedimiento para el tratamiento de esco-  
rias radiactivas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el material cementante es cemento Port-  
land.

9. Procedimiento para el tratamiento de esco-  
rias radiactivas, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el silicato es silicato de sodio.

25       10. Procedimiento para el tratamiento de esco-  
rias radiactivas.

Todo ello según queda descrito en la presente memoria y resumido en las reivindicaciones contenidas al final de la misma, establecidas de acuerdo con el artículo

100 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y que comprenden en conjunto quince hojas foliadas, escritas a má quina por una sola de sus caras.

Barcelona, 22 de octubre de 1976

UNITED NUCLEAR INDUSTRIES, INC.

P.a.

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to be a cursive representation of the letters 'U' and 'N', is written over the 'P.a.' text.