



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 576**

51 Int. Cl.:

C03C 1/00 (2006.01)

G21F 9/30 (2006.01)

C03C 3/093 (2006.01)

B09B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06777701 .1**

96 Fecha de presentación : **11.07.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1904411**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2008**

54

Título: **Procedimiento de confinamiento de un material mediante vitrificación.**

30

Prioridad: **15.07.2005 FR 05 52218**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.09.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.09.2011

73

Titular/es: **Commissariat à l'Énergie Atomique et
Aux Énergies Alternatives
Bâtiment "Le Ponant D"
25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72

Inventor/es: **Pinet, Olivier;
Blisson, Thierry;
Grandjean, Agnès y
Schuller, Sophie**

74

Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 364 576 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de confinamiento de un material mediante vitrificación

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de confinamiento de un material mediante vitrificación.

10 Los materiales objetivo son principalmente los residuos minerales o en disolución. La presente invención permite por ejemplo confinar residuos nucleares en una matriz de vidrio.

15 También permite confinar cualquier residuo industrial que comprenda especies minerales, en particular metales contaminantes y/o iones metálicos contaminantes. Pueden mencionarse por ejemplo residuos nucleares, residuos sólidos procedentes de la incineración de basuras domésticas, en particular residuos constituidos por cenizas en calderas, cenizas denominadas "volantes", y tortas de filtración procedentes de la neutralización y del tratamiento de humos de incineración.

20 La presente invención proporciona una mejora a los procedimientos de la técnica anterior de confinamiento de residuos mediante vitrificación.

Estado de la técnica anterior

25 En el ejemplo delicado del confinamiento mediante vitrificación de residuos nucleares o de residuos de incineración de residuos domésticos, los vidrios actualmente elaborados de manera industrial son el resultado de estudios de formulación que optimizan su composición o incluso su temperatura de elaboración en la medida en que esta última ya no queda fijada por limitaciones asociadas al procedimiento o a la composición de los vidrios.

30 Estas optimizaciones de composición y de temperatura pretenden obtener una formulación de vidrio que permite a la vez:

- disminuir el volumen de los residuos una vez confinados,
- ser compatible con una elaboración en procedimientos industriales, concretamente los disponibles en la actualidad,
- 35 - mejorar las calidades de confinamiento de la matriz de vidrio final (durabilidad química, resistencia a la irradiación, resistencia a la lixiviación, etc.) con vistas a su almacenamiento temporal.

40 En los procedimientos de vitrificación actuales, el papel de la frita de vidrio es únicamente aportar los adyuvantes de vitrificación que permiten dar como resultado, tras su mezclado con los residuos, su confinamiento.

45 Ninguna de las fritas de vidrio descritas en la técnica anterior tiene una acción sobre el equilibrio redox del vidrio final ya que, o bien no contiene especies multivalentes, es decir especies que puedan existir en diversos grados de oxidación en el vidrio, o bien el estado de oxidación en el que se incorpora en la frita no es objeto de ninguna optimización. Además, los equilibrios redox de las diferentes especies multivalentes que pueden estar presentes en la frita de vidrio nunca han sido objeto de atención en absoluto.

50 El artículo de Schreiber *et al.*, 1987 (J. Amer. Ceram. Soc., vol. 70, páginas 591-594) describe un procedimiento de fabricación de un vidrio a partir de una frita de vidrio a la que se le ha añadido un par redox en forma de polvo de óxido con el único objetivo de estudiar el equilibrio redox de dicho par redox y no para mantener la especie química que va a confinarse en un equilibrio redox determinado. Por otro lado, la frita de vidrio usada y cuya composición se presenta en el artículo (tabla 1) no contiene ninguna especie multivalente susceptible de reaccionar con el óxido en polvo añadido posteriormente.

55 Los procedimientos actuales de vitrificación de residuos nucleares comprenden generalmente dos etapas: una evaporación-calcinación de las disoluciones de productos de fisión para obtener un calcinado, seguido por vitrificación del calcinado formado. La etapa de evaporación-calcinación puede realizarse por ejemplo en un tubo giratorio calentado mediante un horno con resistencias. Este procedimiento lo conoce el experto en la técnica.

60 A continuación se añade un vidrio formador o frita de vidrio al calcinado para elaborar el vidrio de confinamiento. Por ejemplo en la fábrica de La Hague, este último es un vidrio borosilicatado, constituido principalmente por aproximadamente el 80%, de SiO₂ (sílice), B₂O₃ (anhídrido bórico), Al₂O₃ (alúmina) y Na₂O (óxido de sodio).

65 Los vidrieros clásicos (fabricación de vajillas) optimizan el estado redox de su vidrio para optimizar el color, para evitar las inclusiones gaseosas y para optimizar las propiedades térmicas de sus baños de vidrio. No obstante, en los vidrios de vidrieros clásicos, las concentraciones de las especies multivalentes son muy bajas con respecto a las de vidrios de confinamiento de residuos nucleares según la presente invención y los métodos puestos a punto para

ajustar el poder redox de su vidrio se basan en adiciones de reductores tales como coques, sulfuros, etc. o de oxidantes tales como sulfatos, nitratos, etc. en sus mezclas vitrificables.

5 Para los presentes inventores, deberían superarse numerosos inconvenientes con respecto a las técnicas de confinamiento de la técnica anterior:

- un flujo de material complementario que va a gestionarse en la entrada del procedimiento,

10 - flujos gaseosos complementarios que van a gestionarse mientras que el sistema de tratamiento de los gases es sofisticado debido al medio radiactivo,

15 - el hecho de añadir en el procedimiento un flujo de material, además de los del residuo y de la frita, obliga al industrial a garantizar parámetros complementarios para obtener como resultado el vidrio cualificado: para obtener como resultado el estado redox deseado, el flujo de residuo y el flujo de reductor o de oxidantes deben correlacionarse estrechamente, y esta correlación es difícil y necesita por ejemplo tener en cuenta las posibles variaciones del nivel redox del flujo de residuo,

20 - los reductores y los oxidantes que van a emplearse con este procedimiento son necesariamente potentes ya que, además de las especies multivalentes que hace falta oxidar o reducir en función del estado de oxidación en el que se desean confinar, esta reacción se ve perturbada por los oxidantes o reductores del medio circundante, por ejemplo gas de burbujeo, nitratos, material carbonado, etc. con los cuales van a reaccionar en primer lugar, lo que no resulta favorable en un principio para un control preciso del estado redox del vidrio,

25 - la puesta en contacto de material fuertemente oxidante y/o fuertemente reductor puede dar como resultado reacciones exotérmicas que se desean limitar en el marco del procedimiento de vitrificación de residuos para garantizar un nivel de seguridad máximo y evitar intervenciones de mantenimiento en el procedimiento.

30 Generalmente, la tasa de incorporación de óxidos de productos de fisión (calcinados) o residuos que van a vitrificarse varía del 12 al 18% en masa en tales vidrios. Para el conjunto de los vidrios nucleares conocidos, evoluciona generalmente según la composición del residuo y el tipo de vidrio, entre el 6 y el 20% en masa. Para un metal tal como el cerio oxidado en el estado +IV, es del 2% en masa como máximo. Esta tasa de incorporación está por tanto limitada.

35 Por tanto, es necesario mejorar aún más el confinamiento mediante vitrificación de residuos tóxicos tales como los mencionados anteriormente, en particular de residuos nucleares, y poner a punto procedimientos de confinamiento de esos residuos cuya puesta en práctica sea más fácil a nivel industrial, sean más económicos y menos peligrosos, al tiempo que se usan instalaciones disponibles actualmente o simplificadas.

40 Los vidrios de confinamiento deben ser cada vez más sólidos, más densos, más estables en el tiempo, cada vez más resistentes a la lixiviación y a la irradiación, y permitir almacenar más residuos al tiempo que se reduce aún más el volumen de almacenamiento.

Descripción de la invención

45 La presente invención permite alcanzar los objetivos mencionados anteriormente ajustando de manera sencilla y robusta el estado redox de un baño de vidrio a un nivel deseado, gracias a la sustitución de las fritas de vidrio clásicas por una frita de vidrio con "poder redox" sin añadir limitaciones complementarias en el modo de control industrial usado para el confinamiento de un material mediante vitrificación, y sin generar un flujo de materiales que entran y salen complementarios con respecto a los procedimientos de vitrificación de la técnica anterior.

50 Para ello, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una frita de vidrio redox destinada al confinamiento mediante vitrificación de un material que comprende al menos una especie química oxidable o reducible, comprendiendo dicho procedimiento las etapas que consisten en:

55 (a¹) elegir al menos un par redox que permite mantener dicha al menos una especie química en un equilibrio redox determinado,

(a²) determinar la cantidad de dicha especie química presente para una cantidad dada de dicho material,

60 (a³) determinar mediante estequiometría, para dicha cantidad dada de dicho material, la cantidad mínima de dicho al menos un par redox necesaria para mantener dicha al menos una especie química en dicho equilibrio redox determinado,

65 (a⁴) eventualmente ajustar dicha cantidad mínima de dicho al menos un par redox de manera que se tienen en cuenta otros elementos oxidantes o reductores del material y/o de la frita de vidrio en bruto y/o del entorno en el que se realizará el confinamiento mediante vitrificación del material,

- 5 (a⁵) incorporar mediante mezclado en una cantidad de frita de vidrio en bruto, o de sus precursores, apropiada para el confinamiento de dicha cantidad dada de material, al menos dicha cantidad mínima, eventualmente ajustada, de dicho al menos un par redox y llevar la mezcla a una temperatura suficiente para obtener una masa fundida de vidrio, y
- (a⁶) enfriar la masa fundida de vidrio obtenida y trabajarla de manera que se obtiene una frita de vidrio redox destinada al confinamiento mediante vitrificación de dicho material.
- 10 La presente invención también describe una frita de vidrio redox susceptible de obtenerse mediante ese procedimiento. Los detalles referentes a esa frita se proporcionan a continuación, mediante la descripción de la presente invención.
- 15 La presente invención también se refiere a un procedimiento de confinamiento mediante vitrificación de un material que comprende al menos una especie química oxidable o reducible, comprendiendo dicho procedimiento las etapas que consisten en:
- 20 (a) mezclar y calentar hasta fusión una frita de vidrio redox obtenida según el procedimiento de la invención y el material que va a confinarse en proporciones apropiadas para el confinamiento de dicho material mediante vitrificación, y
- (b) vitrificar la mezcla de manera que se confine dicho material.
- 25 La frita de vidrio redox susceptible de obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención, usada en el procedimiento de confinamiento de la invención, es la obtenida en la etapa a⁶ del procedimiento de la invención.
- 30 Según una variante de la presente invención, pueden mezclarse los residuos que van a confinarse directamente con la masa fundida de vidrio obtenida en la etapa (a⁵) del procedimiento de la invención, después vitrificar la mezcla según la etapa (b) del procedimiento de confinamiento de la invención. En esta variante, no se aplica la etapa (a⁶) de preparación de la frita de vidrio.
- 35 La presente invención tiene como característica principal el ajuste del estado redox de la frita de vidrio de confinamiento introduciendo en la misma una o varias especies redox, también denominadas especies multivalentes. Cuando se logra el confinamiento del residuo, esta o estas especies multivalentes entran en la composición final del vidrio, si no se eliminan durante el confinamiento (especies volátiles). El poder redox de la frita redox de la presente invención se fija mediante la cantidad y el estado redox de las especies multivalentes incorporadas.
- 40 Los inventores han observado en efecto que una optimización del estado redox de la frita de vidrio usada para el confinamiento de los residuos según la presente invención conduce, en función del residuo que va a vitrificarse y del estado redox de la frita de la presente invención, a mejorar la calidad del vidrio de confinamiento formulado, a facilitar su elaboración, e incluso, en determinados casos, a aumentar la tasa de incorporación de residuos en el vidrio, con respecto a los vidrios de confinamiento de la técnica anterior.
- 45 Pueden mencionarse varias ventajas asociadas al uso del procedimiento de la invención:
- 50 - no genera ningún flujo de material complementario con respecto a un procedimiento que no optimiza el poder redox del vidrio ya sea en la entrada del procedimiento porque los reductores están disueltos en la frita o ya sea en la salida porque ese procedimiento de ajuste del poder redox no genera gases complementarios,
- 55 - es un procedimiento de ajuste de redox robusto, ya que las reacciones redox se desarrollan esencialmente entre las especies multivalentes incorporadas en la frita de vidrio y las especies multivalentes tras su incorporación en el vidrio fundido. Se entiende, debido a ello, que las fluctuaciones del poder redox del medio circundante (tasa de nitratos del residuo, burbujeo, tasa de carbono, etc.) sólo tienen una pequeña incidencia sobre el estado redox final del vidrio;
- 60 - todas las dificultades asociadas con el ajuste del poder redox se gestionan aguas arriba del procedimiento industrial activo durante la elaboración de la frita en estado inactivo;
- la cantidad de oxidantes o de reductores que es necesario añadir en la frita según la invención es mucho menor que con otras técnicas de ajuste de redox habitualmente usadas,
- 65 - los oxidantes que pueden usarse son además menos potentes que los de la técnica anterior y menos accesibles ya que están disueltos en una frita de vidrio, lo que limita el riesgo de reacción exotérmica entre oxidantes y reductores, lo que es una buena garantía de seguridad para el procedimiento.
- Los inventores han observado que es posible introducir en las fritas de vidrios de confinamiento de la técnica anterior

numerosos elementos multivalentes, por ejemplo tales como el cerio, el hierro, el cromo, el plutonio, el molibdeno, el azufre, el cesio, etc. (véase a continuación). Han observado además que el grado de oxidación con el que se incorporan en el vidrio permite, de manera inesperada, modificar las propiedades del vidrio final de tal manera que:

5 - las tasas de incorporación de determinados elementos en el vidrio se diferencian notablemente en función de su grado de oxidación lo que tiene un impacto directo sobre el factor de reducción del volumen de vidrio obtenido tras el confinamiento del material mediante vitrificación (véase el documento [1]);

10 - las propiedades del vidrio fundido pueden modificarse mediante el estado redox de determinadas especies y permiten en determinados casos la eliminación de la formación de espuma tal como se describe en el documento [2]; y

15 - las cualidades de durabilidad química de los vidrios pueden ser función, en determinados casos, del estado redox del vidrio (documento [3]).

20 En el presente documento, por “especie química oxidable o reducible” se entiende una o varias especies químicas que, según su estado de oxidación, pueden oxidarse o reducirse mediante reacciones de oxidorreducción. El objetivo alcanzado mediante el procedimiento de confinamiento de la invención es el confinamiento de esta al menos una especie química en el vidrio formado en la etapa (c) del procedimiento.

25 Según la invención, la especie química oxidable o reducible puede ser por ejemplo un contaminante que debe confinarse mediante vitrificación. Puede tratarse, por ejemplo, de un radionucleido, de un elemento o de un catión metálico o no, de un metaloide, de azufre, o una mezcla de los mismos. También puede tratarse, por ejemplo, de uno o varios de los lantánidos y actínidos. La especie química oxidable o reducible también puede ser un elemento del residuo que debe volatilizarse fuera del vidrio con el objetivo de mejorar la elaboración de material vitrificado y/o las propiedades de confinamiento del residuo mediante vitrificación.

30 Según la invención, cuando dicha especie química es un elemento o un catión metálico puede elegirse por ejemplo de As, Cd, Ce, Cr, Cs, Fe, Hg, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Tc, Ti, V, Zn, de los actínidos (Pu por ejemplo) o del azufre, una sal de los mismos, o una mezcla de dos o varios de esos elementos, cationes y/o de sus sales.

Por “confinamiento de un material mediante vitrificación” se entiende un procedimiento mediante el cual se confina dicho material en una matriz de vidrio, es decir, se mezcla íntimamente y se retiene en esa matriz.

35 Por “material” se entiende cualquier tipo de material que puede confinarse en una matriz de vidrio mediante vitrificación con las características mencionadas anteriormente (estabilidad en el tiempo, etc.). Puede tratarse por ejemplo de un residuo procedente de la incineración de residuos domésticos o de un residuo nuclear.

40 Según la invención, en un caso extremo, el material puede estar constituido exclusivamente por una o varias especies químicas oxidables o reducibles en el sentido de la presente invención. Por tanto, puede usarse de manera indistinta, en el presente documento, “material” y “especie química oxidable o reducible”.

45 La “cantidad dada de material” define una sencilla base de cálculo con el fin de determinar la cantidad mínima de par redox útil para la puesta en práctica de la presente invención para una cantidad de frita de vidrio en bruto suficiente para el confinamiento de dicha cantidad dada de material. Puede elegirse arbitrariamente, y puede corresponder, por ejemplo, a una cantidad fácilmente manipulable en el laboratorio y suficiente para poder determinar el contenido de dicha al menos una especie química oxidable o reducible. Lo esencial es que se conozca esta cantidad, es decir que se mida su peso, con el fin de poder poner en práctica la presente invención. A continuación, la cantidad de frita de vidrio de confinamiento que va a usarse para confinar dicho material podrá determinarse mediante simple
50 extrapolación, por ejemplo por medio de un gráfico o de un software que exprese la cantidad de frita de vidrio necesaria para el confinamiento del material en función del peso de dicho material.

55 En la presente descripción, “frita de vidrio en bruto” o sus precursores es contrario a “frita de vidrio redox” porque la “frita de vidrio en bruto” o sus precursores no comprende par redox añadido según la presente invención.

60 Mediante “frita de vidrio en bruto”, se entiende en el presente documento materias primas usadas para la fabricación de la “frita de vidrio redox” de la presente invención. Puede tratarse de vidrio, pero también de precursores de vidrio tales como carbonatos, nitratos, óxidos, boruros, nitruros, carburos, metales, sulfatos, sulfuros, hidróxidos, etc. o mezclas de los mismos.

65 Cuando se usa vidrio, puede estar en diferentes formas: puede tratarse por ejemplo de un polvo, de virutas, de esferas, incluso de trozos de vidrio.

Según la invención, ventajosamente, la frita de vidrio en bruto o sus precursores pueden estar por ejemplo en una forma fisicoquímica tal como las usadas habitualmente para aportar el vidrio de confinamiento en uno de los procedimientos conocidos de confinamiento de residuos mediante vitrificación de la técnica anterior.

Su composición depende evidentemente del objetivo buscado en la puesta en práctica del procedimiento de vitrificación de la invención, en particular del material que va a confinarse.

5 La frita de vidrio en bruto usada puede estar constituida por ejemplo por un vidrio a base de sílice y puede comprender compuestos minerales, tales como SiO_2 (sílice), B_2O_3 (anhídrido bórico), Al_2O_3 (alúmina), Na_2O (óxido de sodio), Fe_2O_3 , CaO , Li_2O , ZnO , ZrO_2 , etc.

10 Por ejemplo, cuando la frita de vidrio está destinada al confinamiento de un material tal como un residuo que comprende radionucleidos y/o metaloides y/o metales, la frita de vidrio en bruto es preferiblemente una frita de vidrio silicatada. Puede tratarse por ejemplo de una frita de vidrio que principalmente comprende aproximadamente el 80% de SiO_2 (sílice), B_2O_3 (anhídrido bórico), Al_2O_3 (alúmina) y Na_2O (óxido de sodio). Puede tratarse por ejemplo de una frita de vidrio que comprende del 20 al 80% o del 20 al 75% en peso de SiO_2 ; del 0 al 40% o del 0 al 25% en peso de B_2O_3 ; del 0 al 20% de Fe_2O_3 ; del 0 al 25% en peso de Na_2O ; del 0 al 25% o del 0 al 20% en peso de Al_2O_3 ; del 0 al 20% o del 0 al 15% en peso de CaO ; del 0 al 20% o del 0 al 10% en peso de Li_2O ; del 0 al 20% en peso de ZnO ; y del 0 al 20% o del 0 al 15% en peso de ZrO_2 .

20 Evidentemente pueden usarse en el marco de la presente invención otras fritas conocidas por el experto en la técnica y adaptadas para el confinamiento de tales materiales.

25 Por "frita de vidrio redox" o "frita de vidrio con poder redox" o "frita de vidrio susceptible de obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención", se entiende una frita de vidrio en bruto en la que se han incorporado uno o varios pares redox, por ejemplo: según el procedimiento de fabricación de la frita de la invención. Según el o los pares redox elegidos, tal como se describirá a continuación, esta frita de vidrio puede tener un poder reductor u oxidante en función de la especie química o material que debe confinarse mediante vitrificación según el procedimiento de la invención.

30 Por "par redox" se entiende par oxidante/reductor de un elemento químico. Puede tratarse de una o varias especies multivalentes, es decir, que presentan una o varias formas oxidadas y reducidas. Puede tratarse, de manera general, de uno o varios elementos químicos, pudiendo estar en una forma oxidada o reducida, de la tabla periódica de los elementos.

El par redox puede introducirse en la frita de vidrio en bruto o sus precursores mediante simple mezclado.

35 Por ejemplo, cuando se trata de confinar un residuo nuclear según el procedimiento de la presente invención, el par redox puede ser por ejemplo el de un elemento elegido del grupo que comprende Fe, Cr, V, S, Sb, Ti, As, Ce, Zn, o una mezcla de esos pares.

40 En efecto, en los procedimientos industriales más habituales en el campo del confinamiento de residuos nucleares, los residuos son una mezcla de óxidos y de nitratos. El estado redox del vidrio final está regido por tanto por el nivel redox del residuo: entonces está oxidado. El procedimiento de la invención permite confinar esos residuos en un vidrio cuyo estado redox está optimizado con las numerosas ventajas descritas en el presente documento.

45 Las especies multivalentes que pueden usarse para proporcionar un poder redox a la frita de vidrio son numerosas. Entre ellas, pueden citarse a modo de ejemplo no limitativo las siguientes especies que pueden usarse solas o en mezcla: Fe(II)/Fe(III) ; Ce(IV)/Ce(III) ; Ti(IV)/Ti(III) ; V(V)/V(III) ; $\text{Cr(VI)/Cr(III)/Cr(II)}$; S(+VI)/S(-II) ; Sb(V)/Sb(III) , Zn(II)/Zn(0) ; As(V)/As(III) ; etc. El documento [4] reagrupa esos ejemplos no limitativos de pares redox e incluso otros que pueden usarse en la presente invención, así como su potencial redox característico.

50 Los oxidantes o reductores que pueden usarse para el ajuste del equilibrio del poder redox de la frita redox según la invención también pueden determinarse por los elementos constitutivos del vidrio (precursores) eligiendo de manera adecuada su forma química, como por ejemplo nitratos, sulfatos, óxidos para los oxidantes, y carburos, nitruros, boruros, siliciuros para los reductores; o bien en forma de oxidantes o bien de reductores que no entran en la composición del vidrio final ya que desaparecen totalmente a la temperatura de fusión de la frita, en el trascurso de la elaboración de la frita "con poder redox" o del confinamiento. Estos últimos son por ejemplo materiales orgánicos, coque, grafito, ácido nítrico, etc...

60 Algunos de los elementos químicos de la tabla periódica de los elementos químicos presentan varios pares redox y potenciales redox correspondientes (varios grados de oxidación), que pueden usarse en la presente invención. Anteriormente no se han citado todos, pero únicamente por motivos prácticos. El experto en la técnica sabrá encontrar fácilmente el o los pares más apropiados, a partir de los elementos de la tabla periódica y las tablas de potencial redox accesibles para todos, para poner en práctica la presente invención.

65 La naturaleza de los elementos multivalentes, o par(es) redox, incorporados en la frita de vidrio en bruto, su contenido y su estado redox en la frita deben determinarse en función de la composición del material que va a confinarse, por ejemplo del residuo. Es debido a su incorporación en el vidrio por lo que las especies multivalentes

equilibran su estado redox con el potencial de oxígeno o actividad de oxígeno impuesto por el estado redox de los elementos multivalentes incorporados en la frita de vidrio.

5 El experto en la técnica, sabiendo que todo par redox oxida a un par redox de potencial inferior, podrá elegir fácilmente el o los pares redox que van a usarse en función de la o de las especies químicas oxidables o reducibles del material para poner en práctica la presente invención, siendo el objetivo mantener en el vidrio vitrificado una u otra de la forma oxidada o reducida de la o de las especies químicas oxidables o reducibles. Cuando hay varios pares disponibles, la elección puede realizarse además en función del coste del par redox o de su influencia sobre otras propiedades del vidrio (viscosidad, durabilidad química, microestructura, etc.).

10 La cantidad de “par redox” que va a incorporarse en la frita de vidrio se determina en un primer enfoque mediante estequiometría a partir de las ecuaciones de oxidorreducción de la o de las especies químicas del material que va a confinarse con el o los pares redox elegidos. El experto en la técnica no tendrá por tanto ninguna dificultad para determinar esa cantidad.

15 Por “equilibrio redox determinado” se entiende el equilibrio, es decir la razón, objetivo entre el estado oxidado y el estado reducido de dicha especie química. Este equilibrio permite concretamente aumentar la solubilidad de esta especie química en el vidrio de confinamiento, y por tanto mejorar su confinamiento. Este equilibrio se alcanza gracias a la cantidad de par redox, eventualmente ajustada, añadida a la frita de vidrio para obtener la frita de vidrio redox según la invención. Por ejemplo, para el cerio, según la invención, más allá de una razón de CeIII/CeIV de 6,67, puede obtenerse un contenido en cerio total del 7% en masa con una temperatura de fusión de 1200°C.

20 Puede resultar útil ajustar la cantidad de “par redox” para tener en cuenta influencias asociadas a los elementos que no entran en la composición del vidrio pero que podrían tener una influencia sobre el poder redox del vidrio, por ejemplo el entorno gaseoso durante la preparación de la frita y/o el confinamiento, la presencia de materiales carbonados y/o de nitratos, etc. Se trata de la etapa “a⁴” del procedimiento de la invención. Esta etapa está al alcance del experto en la técnica que añadirá o disminuirá la cantidad de par redox de manera apropiada para la puesta en práctica del procedimiento de la invención.

25 Según la invención, puede incorporarse además, en la frita de vidrio o sus precursores, al menos un compuesto que permite ajustar la razón redox del par redox en la frita de vidrio fabricada en función de dicha al menos una especie química. Por “razón redox” se entiende la proporción de la forma oxidada con respecto a la forma reducida del elemento que constituye el par redox.

30 Esta razón redox puede determinarse estequiométricamente a partir de las ecuaciones químicas de oxidorreducción de las especies presentes. Se trata de un compuesto cuya presencia tiene un efecto sobre el equilibrio forma oxidada ↔ forma reducida del par redox favoreciendo a una u otra de esas formas. Por ejemplo cuando el par redox es $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, el compuesto que permite ajustar la razón redox de ese par puede ser por ejemplo grafito, que favorece la forma Fe^{2+} del par mencionado anteriormente. De manera más general, ese compuesto puede elegirse de grafito, los materiales orgánicos, coque, carburos, boruros, siliciuros, sulfuros, metales, etc.

35 Según la invención, la incorporación del par redox en la frita de vidrio en bruto, y eventualmente del compuesto químico que permite ajustar la razón redox del o de los pares redox, puede realizarse mediante su simple mezclado y calentamiento “hasta fusión” con frita de vidrio en bruto o frita bruta o sus precursores tal como se describió anteriormente, por ejemplo en forma de óxidos, carbonatos o nitratos.

40 La temperatura del baño de fusión debe ser lo bastante elevada para provocar la fusión total de la frita de vidrio en el horno, y, si es necesario, del material, pero no demasiado elevada para optimizar el equilibrio térmico de fusión evitando una pérdida inútil de energía. Por ejemplo, cuando la frita de vidrio en bruto es una frita de vidrio borosilicatada, el calentamiento puede realizarse a una temperatura de 1100 a 1400°C, por ejemplo a 1200°C, de manera que se funde el vidrio.

45 El calentamiento puede realizarse en cualquier tipo de horno que permita fundir la frita de vidrio en bruto utilizada. Ventajosamente, se trata de un horno de vitrificación. El calentamiento puede realizarse por ejemplo en un recipiente metálico, por ejemplo mediante un generador de 200 kW de potencia que funciona a una frecuencia de 4 kHz. Entonces se funde el vidrio en el interior del recipiente metálico mediante conducción en contacto con la pared metálica.

50 Evidentemente, pueden usarse otros medios de calentamiento apropiados conocidos por el experto en la técnica en el campo técnico de la presente invención, por ejemplo un calentamiento mediante soplete de plasma directo o indirecto, mediante arco eléctrico, un calentamiento con gas, un horno de mufla, mediante inducción directa en el vidrio, etc. Lo esencial es que se forme un baño de fusión a partir de la frita de vidrio en bruto o de sus precursores para poder incorporar en el mismo el o los pares redox.

55 La elaboración de la frita redox consiste en mezclar, a una temperatura suficientemente elevada para dar como resultado una masa fundida de vidrio, los elementos precursores de la frita bruta y el/los par(es) redox con los

oxidantes y los reductores adecuados para dar como resultado finalmente la correcta composición y el correcto equilibrio redox del par redox.

5 Según la invención, en una variante, la frita de vidrio redox obtenida puede usarse inmediatamente en su forma de baño de fusión obtenido en la etapa (a⁵) para confinar un material según el procedimiento de la invención.

10 Preferiblemente, se enfría y se trabaja la masa fundida de vidrio obtenida de manera que se obtiene una frita de vidrio en bruto en el sentido de la presente invención, es decir que puede usarse para el confinamiento mediante vitrificación de dicho material. Por ejemplo, puede adoptar una forma particulada mediante trituración para un almacenamiento temporal hasta la puesta en práctica del procedimiento de confinamiento de la presente invención. Las técnicas que permiten formar polvos o esferas de vidrio, u otras formas tales como las mencionadas en el presente documento, las conoce el experto en la técnica.

15 Cuando adopta una forma particulada, se enfría, después se introduce en el horno de vitrificación al mismo tiempo que el residuo. Los inventores han observado que cuando el vidrio adyuvante de vitrificación, o frita de vidrio con "poder redox" susceptible de obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención, se introduce en forma particulada en el procedimiento de vitrificación de la presente invención, de manera inesperada, su eficacia para ajustar el poder redox puede modificarse en función de las dimensiones de estas partículas. Una superficie demasiado importante entre la frita de vidrio "con poder redox" y la atmósfera oxidante o reductora podría perturbar el estado redox de la frita antes de la incorporación de la totalidad o parte de los elementos que van a confinarse. Según la invención, se preferirán partículas con una dimensión que va de 1 μm a 2 cm, preferiblemente de 100 μm a 1 cm.

25 Según la invención, puede resultar ventajoso introducir la frita susceptible de obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención en una forma particulada, por ejemplo en forma de esferas de vidrio. En efecto, esto permite a la frita redox susceptible de obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención incorporarse rápidamente en el baño de fusión de vidrio durante la puesta en práctica del procedimiento de confinamiento de la invención y evita al máximo las perturbaciones de la atmósfera por encima del baño de vidrio.

30 El procedimiento de la invención es por tanto un procedimiento de elaboración de vidrio en el que la totalidad o una parte de los adyuvantes de vitrificación se introducen en forma de un vidrio que contiene una o varias especies químicas multivalentes que permiten imponer el estado redox del vidrio final. Este nivel redox se ajusta aguas arriba del procedimiento industrial de vitrificación para el confinamiento de un material.

35 En el procedimiento de confinamiento de la presente invención, el mezclado de frita de vidrio con poder redox y material se realiza preferiblemente con el fin de obtener una mezcla homogénea y evitar la formación de "bolsas" de material, por ejemplo de bolsas de calcinados en el caso de residuos nucleares. Puede realizarse en la frita de vidrio redox antes de la fusión o en la frita de vidrio redox en fusión. La homogeneización puede realizarse por ejemplo mediante un burbujeo, un agitador mecánico, una convección asociada a gradientes térmicos, etc.

40 Según la invención, la frita de vidrio redox puede introducirse secuencialmente a la introducción de la totalidad o parte de dicho material que va a vitrificarse tal como se practica en los procedimientos de vitrificación industriales actuales.

45 Según la invención, el material que va a vitrificarse y la frita de vidrio redox pueden introducirse en dos puntos diferentes de un horno de vitrificación con vistas a su mezclado para el confinamiento de dicho material. La mezcla se realiza por tanto en el horno, sin otra etapa previa.

50 Según la invención, las proporciones material que va a confinarse / frita de vidrio redox se eligen de manera que se permite el confinamiento de dicho material en el vidrio formado por la frita de vidrio redox. Estas proporciones se denominan "apropiadas" en el presente documento. El experto en la técnica no tendrá ningún problema en determinar dichas proporciones. Por ejemplo en el caso de residuos nucleares, estas proporciones se determinan para obtener un confinamiento que responde a las exigencias del almacenamiento posterior de esos residuos. En este ejemplo, las proporciones son del 5 al 50% en peso de residuo nuclear para del 50 al 95% en peso de frita de vidrio redox.

60 La presente invención permite incorporar ventajosamente en determinados casos más material que con las fritas de vidrio de la técnica anterior. Estos casos son aquéllos en los que una de las diferentes formas oxidadas y reducidas de una especie química del material muestra una solubilidad en el vidrio diferente de la de las otras formas. Por ejemplo el cerio es más soluble en los vidrios silicatados en el estado Ce^{+III} que en el estado Ce^{+IV} . Para poder incorporar más residuo rico en cerio, los inventores del presente documento han usado por tanto una frita de vidrio con poder reductor susceptible de obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención. En el ejemplo del cerio, la frita de vidrio susceptible de obtenerse mediante el procedimiento de la invención es una frita reductora que permite favorecer la forma Ce^{+III} del cerio. Esta frita permite confinar más del 7% en masa de cerio, mientras que a la misma temperatura, era difícil obtener un 2% con las fritas de la técnica anterior.

65

Según la invención, el calentamiento de la mezcla de frita de vidrio redox y material puede realizarse en cualquier tipo de horno que permita fundir la frita de vidrio usada en mezcla con el material que va a confinarse. Ventajosamente, se trata de un horno de vitrificación, preferiblemente adaptado al material que va a confinarse, en particular cuando se trata de un residuo, por ejemplo nuclear y/o que comprende metales pesados y/o elementos volátiles tóxicos.

El calentamiento también se realiza en fusión, es decir que debe permitir formar un baño de fusión tal como se indicó anteriormente para la fabricación de la frita de vidrio. La temperatura del baño de fusión debe ser lo bastante elevada para provocar la fusión total de la frita de vidrio redox en el horno y realizar la incorporación de los elementos que van a confinarse en mezcla con el material. Esta temperatura es por tanto función de la frita de vidrio y del material que va a confinarse.

Según la invención, cuando la frita de vidrio redox es una frita de vidrio borosilicatada, el calentamiento de la mezcla de frita de vidrio y material puede realizarse por ejemplo a una temperatura de 1000 a 1600°C, por ejemplo a 1200°C.

Según la invención, el calentamiento de la mezcla se realiza preferiblemente en un horno de vitrificación, por ejemplo en un recipiente metálico, calentado por ejemplo a una temperatura de 1000 a 1600°C, por ejemplo a 1200°C, de manera que se funde el vidrio. El calentamiento puede realizarse por ejemplo mediante un generador de 200 kW de potencia que funciona a una frecuencia de 4 kHz. El vidrio en el interior del recipiente metálico se funde entonces mediante conducción en contacto con la pared metálica.

Evidentemente pueden usarse otros medios de calentamiento conocidos por el experto en la técnica en el campo técnico de la presente invención, por ejemplo los indicados anteriormente.

La presente invención presenta numerosas ventajas. Por ejemplo, el procedimiento de la invención no genera ningún flujo de material complementario con respecto a los procedimientos de la técnica anterior que no optimizan el poder redox del vidrio ya sea en la entrada del procedimiento porque los reductores están disueltos en la frita o ya sea en la salida porque el procedimiento de la presente invención no genera gases complementarios.

Además, el procedimiento de la invención es compatible con los procedimientos y las instalaciones industriales de vitrificación actuales, ya que sólo es necesario el uso de una frita redox susceptible de obtenerse mediante un procedimiento según la presente invención.

El procedimiento de la invención es un procedimiento de ajuste de poder redox robusto, ya que las reacciones redox se desarrollan esencialmente entre las especies multivalentes incorporadas para la fabricación de la frita de vidrio con poder redox y las especies multivalentes del material o que forman el material que va a confinarse tras su incorporación en el vidrio fundido. Debido a ello, las fluctuaciones del poder redox del medio circundante, es decir, por ejemplo la tasa de nitratos del residuo, el burbujeo, la tasa de carbono, etc., sólo tienen una incidencia limitada sobre el estado redox final del vidrio.

Además, todas las dificultades que estaban asociadas con el ajuste del poder redox se gestionan, con el procedimiento de la invención, aguas arriba del procedimiento industrial activo, es decir durante la elaboración de la frita de la presente invención, en estado inactivo.

El experto en la técnica podrá encontrar otras características y ventajas tras la lectura de los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

En estos ejemplos, se elabora y se somete a prueba una frita con "poder redox" a escala de varios cientos de gramos.

Ejemplo 1: fabricación de la frita

La frita sometida a prueba tiene la siguiente composición química expresada en % en masa: SiO₂: 53,5% + B₂O₃: 16,5% + Fe₂O₃: 9,1% + Na₂O: 6,4% + Al₂O₃: 3,9% + CaO: 4,8% + Li₂O: 2,3% + ZnO: 2,9% + ZrO₂: 0,6%.

Se trata de una frita de vidrio borosilicatado clásica, denominada a continuación de "tipo R7/T7", que sirve de adyuvante de vitrificación para la vitrificación actual de las disoluciones de producto de fisión de La Hague (Francia), a la que se le añade, según la presente invención, hierro de manera que se proporciona a la frita un "poder redox". En este ejemplo, lo que se desea es una frita con poder reductor.

Imponiendo una razón de Fe^{II}/Fe^{III} determinada, se fija el estado redox de la frita. La razón de Fe^{II}/Fe^{III} se elige para que sea de 9/1. Esta razón se obtiene gracias a grafito que sirve de reductor para el hierro. La cantidad de grafito que debe añadirse depende, por tanto, en particular del estado redox que se desea proporcionar a la frita.

La elaboración de esta frita y el ajuste de la razón redox Fe^{II}/Fe^{III} en la frita se realizan al mismo tiempo mezclando íntimamente a 1200°C en un horno de mufla con aire, 700 g de la frita de “tipo R7/T7” y 70 g de hierro en forma de Fe_2O_3 , y 20 g de grafito en polvo.

En este ejemplo, la cantidad de frita de vidrio elaborada cada vez es del orden de 770 g.

En la frita de vidrio obtenida, el 90% en peso del hierro total está en forma de Fe^{II} . La presión de oxígeno en el vidrio a 1200°C es de 10^{-5} Pa.

Ejemplo 2: confinamiento de un residuo

Se ha sometido a prueba la puesta en práctica de la frita reductora obtenida según el ejemplo 1 para diferentes aplicaciones para las que resulta oportuno tener finalmente un vidrio reducido.

La primera aplicación se refiere a la solubilización del cerio, especie frecuentemente presente en las disoluciones que van a vitrificarse y elemento de simulación principal del plutonio en estado inactivo.

Los inventores han observado que el cerio es más soluble en el estado Ce^{+III} que en el estado Ce^{+IV} . Para poder incorporar más residuo rico en cerio, han observado que convenía fabricar un vidrio reducido.

Es por ello que se ha mezclado íntimamente la frita reducida del ejemplo 1 con cerio tomado en forma de CeO_2 , es decir en el estado Ce^{+IV} : se han llevado 100 g de mezclas con diferentes contenidos en cerio del 0,4% al 10,5% en masa de CeO_2 a 1200°C en un horno de mufla con aire sin añadir aditivos u otros materiales.

Así se han elaborado vidrios que incorporan cerio en contenidos que superan el 7% en masa y son homogéneos.

Se han realizado los mismos experimentos sustituyendo la frita reductora por un lado por una frita con la misma composición química pero con un estado redox del hierro más oxidado, y por otro lado por frita borosilicatada de “tipo R7/T7” de la técnica anterior que no contiene hierro. Este último experimento (frita borosilicatada sin hierro) no permitía incorporar el contenido en cerio mencionado anteriormente, y los contenidos límites eran normalmente en este caso del 2% en masa.

Estos resultados demuestran correctamente las ventajas indiscutibles de la presente invención con respecto a los procedimientos de la técnica anterior.

Ejemplo 3: reducción de los fenómenos de formación de espuma

Otra aplicación de una frita susceptible de obtenerse mediante el procedimiento según la invención con “poder redox” se ha sometido a prueba con el objetivo de evitar los fenómenos de formación de espuma que pueden aparecer en los procedimientos de vitrificación. Estos fenómenos se deben a desviaciones de temperatura que inducen la reducción de determinados elementos, el oxígeno perdido durante esta reducción sale entonces en forma de burbujas y es el origen de la formación de espuma del vidrio en su superficie.

La frita reductora del ejemplo 1 permite reducir de manera preventiva las especies multivalentes que originan la formación de espuma. La presión de oxígeno en el baño de vidrio se vuelve así demasiado baja como para que un aumento de temperatura genere reacciones de reducción y una salida de oxígeno en forma de burbujas.

El experimento que lo demuestra se ha realizado con aproximadamente 500 g de vidrio fundido elaborado mezclando a 1200°C, en un crisol de platino con agitación calentado por efecto Joule con aire, 388 g de la misma frita reductora que la presentada anteriormente con 130 g de calcinado de productos de fisión de tipo R7/17 simulados calcinados.

Se lleva el vidrio fundido así elaborado hasta 1350°C sin hacer que aparezcan fenómenos de formación de espuma.

Para comparar con la técnica anterior, se elabora un vidrio fundido según los mismos principios sustituyendo la frita reductora susceptible de obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención por la frita de “tipo R7/T7” de la técnica anterior. La desviación de temperatura hace que aparezca netamente un fenómeno de formación de espuma entre 1200°C y 1300°C.

Estos experimentos realizados a escala de laboratorio se reconocen como representativos de los fenómenos que se producen en los procedimientos a escala industrial.

Estos experimentos muestran una vez más que, gracias a una frita con “poder redox” susceptible de obtenerse mediante el procedimiento según la presente invención, puede obtenerse un ajuste eficaz del poder redox del vidrio final sin tener que realizar adiciones complementarias, tales como de aditivos reductores, por ejemplo grafitos,

compuestos orgánicos, nitratos, carburos, especies metálicas, etc. en el procedimiento de vitrificación.

Referencias bibliográficas

- 5 [1] C. Lopez - Solubilité des actinides et de leurs simulants dans les verres nucléaires limites d'incorporation et compréhension des mécanismes-Rapport CEA-R-6019
- [2] H.D. Schreiber, S.J. Kozak, P.G. Leonard, K.K. Mc Manus - Redox systematics in model glass compositions from west valley - Mat. Res. Symp. Proc. Vol. 294. - 1993.
- 10 [3] O. Pinet, E. Baudrey, J.L. Dussossoy, C. Fillet, J.F. Hollebecque - Redox effect on waste containment glass properties: case of a borosilicate glass containing 16%wt MoO₃ - Proc. XIX Int. Congr. Glas Edimburgh, 1-6 july 2001, Glass Technol., 2002.
- 15 [4] O. Pinet, C. Di Nardo, Characteristic oxygen fugacity of redox couples in glass applied to the analysis of the redox state of glass melts - Processing and characterization of Electrochemical Materials and Device - Ceramic transaction - Vol. 109, American Ceramic Society, Indianapolis, April 2000.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una frita de vidrio redox destinada al confinamiento mediante vitrificación de un material que comprende al menos una especie química oxidable o reducible, comprendiendo dicho procedimiento las etapas que consisten en:
- 5 (a¹) elegir al menos un par redox que permite mantener dicha al menos una especie química en un equilibrio redox determinado,
- 10 (a²) determinar la cantidad de dicha especie química presente para una cantidad dada de dicho material,
- (a³) determinar mediante estequiometría, para dicha cantidad dada de dicho material, la cantidad mínima de dicho al menos un par redox necesaria para mantener dicha al menos una especie química en dicho equilibrio redox determinado,
- 15 (a⁴) eventualmente ajustar dicha cantidad mínima de dicho al menos un par redox de manera que se tienen en cuenta otros elementos oxidantes o reductores del material y/o de la frita de vidrio en bruto y/o del entorno en el que se realizará el confinamiento mediante vitrificación del material,
- 20 (a⁵) incorporar mediante mezclado en una cantidad de frita de vidrio en bruto, o de sus precursores, apropiada para el confinamiento de dicha cantidad dada de material, al menos dicha cantidad mínima, eventualmente ajustada, de dicho al menos un par redox y llevar la mezcla a una temperatura suficiente para obtener una masa fundida de vidrio, y
- 25 (a⁶) enfriar la masa fundida de vidrio obtenida y trabajarla de manera que se obtiene una frita de vidrio redox destinada al confinamiento mediante vitrificación de dicho material.
2. Procedimiento de confinamiento mediante vitrificación de un material que comprende al menos una especie química oxidable o reducible, comprendiendo dicho procedimiento las etapas que consisten en:
- 30 (a) mezclar y calentar hasta fusión una frita de vidrio redox obtenida según el procedimiento de la reivindicación 1, y del material que va a confinarse en proporciones apropiadas para el confinamiento de dicho material mediante vitrificación, y
- 35 (b) vitrificar la mezcla de manera que se confine dicho material.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha al menos una especie química es un radionucleido, un elemento o un catión metálico o no, un metaloide, azufre, o una mezcla de los mismos.
- 40 4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que siendo dicha al menos una especie química un elemento o catión metálico, se elige de As, Cd, Ce, Cr, Cs, Fe, Hg, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Tc, Ti, V, Zn, de los actínidos tales como Pu, del azufre, o una sal de los mismos, o una mezcla de dos o varios de esos elementos, cationes y/o de sus sales.
- 45 5. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha al menos una especie química es un lantánido o un actínido.
6. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el par redox es un par redox de un elemento elegido del grupo que comprende Fe, Cr, V, S, Sb, Ti, As, Ce y Zn.
- 50 7. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que se incorpora además, en la frita de vidrio o sus precursores, al menos un compuesto que permite ajustar la razón redox del par redox en la frita de vidrio fabricada en función de dicha al menos una especie química.
- 55 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el par redox es Fe²⁺/Fe³⁺, y el compuesto que permite ajustar la razón redox de ese par es el grafito.
9. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la frita de vidrio en bruto es una frita de vidrio borosilicatada.
- 60 10. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la frita de vidrio en bruto comprende del 20 al 80% en peso de SiO₂; del 0 al 25% en peso de B₂O₃; del 0 al 20% de Fe₂O₃; del 0 al 25% en peso de Na₂O; del 0 al 20% en peso de Al₂O₃; del 0 al 15% en peso de CaO; del 0 al 10% en peso de Li₂O; del 0 al 20% en peso de ZnO; y del 0 al 15% en peso de ZrO₂.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura suficiente en la etapa a⁵ es una temperatura de 1000 a 1600°C.
- 5 12. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la frita de vidrio de confinamiento fabricada está en forma particulada, por ejemplo en forma de esferas de vidrio.
13. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la frita de vidrio es una frita de vidrio borosilicatada y el calentamiento de la etapa (b) se realiza a una temperatura de 1100 a 1400°C.
- 10 14. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la frita de vidrio se introduce secuencialmente a la introducción de la totalidad o parte de dicho material que va a vitrificarse.
- 15 15. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el calentamiento se realiza en un horno de vitrificación.
16. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el material que va a vitrificarse y la frita de vidrio se introducen en dos puntos diferentes de un horno de vitrificación con vistas a su mezclado para el confinamiento de dicho material.
- 20 17. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho material es un residuo nuclear.
18. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho material es un residuo procedente de la incineración de residuos domésticos.