

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 031**

51 Int. Cl.:

<b>C04B 28/34</b>	(2006.01)	<b>C04B 40/00</b>	(2006.01)
<b>C04B 14/30</b>	(2006.01)		
<b>C04B 22/00</b>	(2006.01)		
<b>C04B 24/06</b>	(2006.01)		
<b>C04B 24/18</b>	(2006.01)		
<b>C04B 18/08</b>	(2006.01)		
<b>C04B 18/06</b>	(2006.01)		
<b>C04B 18/14</b>	(2006.01)		
<b>C04B 20/10</b>	(2006.01)		
<b>C04B 18/02</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.1999 E 99937504 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la ~~patente~~ <sup>patente</sup> europea: **01.08.2001 EP 1119527**

54 Título: **Cerámicas unidas por fosfato bombeables/inyectables**

30 Prioridad:

**29.07.1998 US 124822**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**15.01.2013**

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF CHICAGO (100.0%)  
5801 SOUTH ELLIS AVENUE  
CHICAGO, IL 60637, US**

72 Inventor/es:

**SINGH, DILEEP;  
WAGH, ARUN S.;  
PERRY, LAMAR y  
JEONG, SEUNG-YOUNG**

74 Agente/Representante:

**TORNER LASALLE, Elisabet**

ES 2 394 031 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

Cerámicas unidas por fosfato bombeables/inyectables.

El gobierno de los Estados Unidos tiene derechos en esta invención en virtud del contrato nº W-31-109-ENG-38 entre el Departamento de la Energía de EE. UU. y la Universidad de Chicago en representación del Argonne National Laboratory.

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención versa acerca de un material cerámico bombeable/inyectable y, más en particular, la presente invención versa acerca de una composición cerámica que mantiene una viscosidad reducida durante periodos prolongados de tiempo para permitir que la composición sea bombeada o inyectada en emplazamientos geológicos o artificiales difíciles de alcanzar.

2. Antecedentes de la invención

La eliminación de residuos peligrosos, residuos radiactivos de bajo nivel o residuos benignos sigue presentando problemas. El espacio dedicado a vertederos se está volviendo más escaso, de modo que, a menudo, se considera que únicamente el material no reciclable o el material no biodegradable son los únicos candidatos para los vertederos.

Cuando se echan materiales peligrosos en un vertedero, debe tenerse cuidado de evitar la desestabilización del material para que no ocurran filtraciones.

Aparte de los vertederos, se han realizado esfuerzos por combinar con cemento el material que debe eliminarse para formar monolitos macizos o formas de residuos para su enterramiento o para su uso como productos estructurales. Por ejemplo, la patente estadounidense nº 4.432.666, de Frey et al., da a conocer el uso de cemento y otros aglomerantes hidrófugos para la eliminación de residuos que se cree que son dañinos para el entorno. Sin embargo, el cemento es inestable en muchas situaciones, por ejemplo cuando se intenta encapsular materiales halogenados.

La patente estadounidense nº 3.093.593, de Arrance, da a conocer un procedimiento para vitrificar materiales de silicatos para encapsular residuos radiactivos. Sin embargo, se requieren temperaturas de hasta 1.400°C para producir formas de residuos finales.

La patente estadounidense nº 5.645.518, otorgada al presente cesionario, se proporciona un procedimiento para estabilizar residuos mixtos de bajo nivel, tales como residuos médicos radiactivos y otros materiales de ese tipo, en el que materiales de cerámica de fosfatos estabilizan física y químicamente los residuos a temperatura ambiente. Sin embargo, en tales empeños, las formas de residuos finales fraguan rápidamente. Esta característica de fraguado rápido provoca diversos grados de falta de trabajabilidad al procedimiento, particularmente en situaciones en las que se requieren baja viscosidad y tiempos operativos prolongados. Tales situaciones incluyen aquellas en las que el material ha de ser soplado, vertido o inyectado en pozos o grietas profundos, en la estabilización in situ de residuos enterrados, en el saneamiento de emplazamientos de accidentes nucleares o vertidos de residuos y en aplicaciones de materiales refractarios bombeables.

El documento US 5518541 describe una composición de fosfomagnesio que comprende (a) una fase aglomerante que incluye al menos un compuesto de fósforo y al menos un compuesto de magnesio reactivo con él en presencia de agua y (b) al menos un compuesto de silicona de alquilo hidrogenado distribuido homogéneamente en la composición. Se usa la silicona para proporcionar al cemento de fosfomagnesio resistencia al agua y acortar el tiempo de fraguado, al contrario que la presente invención.

El documento FR 2764285 tiene como objeto un cemento de fosfomagnesio resistente a la descomposición o a la absorción de agua mientras conserva lo que sus inventores ven como la ventaja de tiempos rápidos de fraguado, tiempos que son mucho más rápidos que los contemplados en la presente invención.

Además de los inconvenientes de los procedimientos anteriormente mencionados, los materiales suministrados comerciales para su uso como componentes (particularmente los óxidos) de los procedimientos anteriores están en formas adversas a la formulación de mezclas autosuspensibles. En consecuencia, las reacciones exotérmicas se vuelven incontrolables, llevando a suspensiones cementicias más espesas, careciendo de homogeneidad el producto final. Además, el tiempo rápido de fraguado resultante del material cerámico no proporciona un tiempo de trabajo adecuado.

Existe la necesidad en la técnica de una formulación y de un procedimiento de encapsulación de residuos que tenga en cuenta la estabilización de una infinidad de materiales de desecho en una infinidad de escenarios de deposición. La formulación y el procedimiento deberían proporcionar licores residuales que tengan consistencias o viscosidades

trabajables de forma prolongada para dar cabida a los equipos actualmente disponibles de aplicación por bombeo, inyección o pulverización. El procedimiento también debería proporcionar un protocolo para seleccionar y preparar componentes de la formulación para adaptar la formulación a situaciones que requieran grados variados de viscosidad.

5 Resumen de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para el uso de residuos como componente volumétrico en agentes endurecedores bombeables. Una característica de la invención es el uso de aditivos para ralentizar la reacción entre los componentes de los agentes endurecedores. Una ventaja de la invención es la extensión del tiempo de trabajabilidad. Otra ventaja es el empleo de residuos no utilizables hasta ahora.

10 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un medio para transformar el óxido de magnesio comúnmente disponible en un componente de los agentes endurecedores bombeables. Una característica de la invención es calcinar el óxido y luego mezclar los óxidos calcinados con agentes de recubrimiento. Una ventaja de la invención es la reducción en la velocidad de reacción del óxido calcinado en relación con los demás componentes de los agentes endurecedores, lo que lleva a un tiempo extendido de trabajabilidad del agente endurecedor antes del curado.

15 Brevemente, la invención proporciona una composición cerámica bombeable que comprende óxido de magnesio, fosfato de potasio y un material de recubrimiento de óxido.

La formulación de residuos bombeables a base de cerámica preparada por el procedimiento de la invención comprende del 1 al 14% en peso de MgO, del 25 al 40% en peso de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , del 15 al 50% en peso de ceniza, del 1 al 4% en peso de ácido bórico, del 0,5 a 2% en peso de lignosulfonato y del 15 al 25% en peso de agua.

20 La invención también proporciona un procedimiento para preparar formas de residuos a base de cerámica bombeables que comprende seleccionar óxidos inorgánicos con base en criterios de solubilidad, área superficial y morfología; mezclar los óxidos seleccionados con una solución de fosfatos y residuos para formar una mezcla final; combinar un aditivo a la primera mezcla para crear una segunda mezcla; añadir agua a la segunda mezcla para crear una mezcla reactiva; homogeneizar la mezcla reactiva; y dejar que la mezcla reactiva cure.

25 Breve descripción de los dibujos

La presente invención, junto con los anteriores y otros objetos y ventajas, puede ser entendida de manera óptima a partir de la siguiente descripción detallada de la realización de la invención ilustrada en los dibujos, en los que:

la FIG. 1 es un diagrama esquemático de un procedimiento de producción de formas de residuos cerámicos bombeables según características de la presente invención;

30 la FIG. 2 es un análisis de difracción de rayos X de la forma de residuos cerámicos bombeables inventada;

las FIGURAS 3A y 3B son fotomicrografías que representan componentes óxidos aceptables e inaceptables, respectivamente, de una formulación cerámica, según características de la presente invención;

las FIGURAS 4A y 4B son análisis de difracción de rayos X de componentes óxidos aceptables e inaceptables para su uso en la formulación bombeable inventada;

35 la FIG. 5 es un árbol de decisiones para determinar óxidos adecuados según características de la presente invención; y

la FIG. 6 es una curva de solubilidad de diversos óxidos según características de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

40 Los inventores han descubierto un procedimiento para incorporar residuos en mezclas bombeables y pulverizables que, a su vez, se usan para fijar los residuos en emplazamientos de difícil acceso. Además, únicamente los aglomerantes de tales mezclas pueden utilizarse y combinarse in situ con residuos para su encapsulación, particularmente en situaciones en las que los residuos están situados en zonas inaccesibles o peligrosas, tales como el sarcófago de una planta contaminada de energía nuclear o emplazamientos de vertidos de residuos. Generalmente, el procedimiento retrasa la acción de fraguado de los materiales cerámicos de fosfatos y también reduce la viscosidad total de la suspensión espesa cerámica de fosfatos o de la suspensión espesa fosfatada de cerámica/residuos lo suficiente para permitir que la suspensión espesa sea bombeada, pulverizada o transportada de otra forma a puntos finales. En último término, el procedimiento produce una forma de residuos dura e impenetrable que compete con la durabilidad de formas de hormigón, y sin la adición de calor.

50 Los inventores también dan a conocer en el presente documento un procedimiento para pretratar óxido de magnesio para su uso subsiguiente como componente del aglomerante fluente, según se ha mencionado en lo que antecede.

Los inventores han descubierto que la adición de ciertos compuestos recubre los componentes de los aglomerantes de residuos y sirve para ralentizar la reacción de fraguado hasta el punto en el que el fraguado o el curado se retardan lo suficiente para que el licor de reacción del material cerámico y los residuos sea bombeado, pulverizado o depositado de otro modo en su emplazamiento de reposo final. Una vez depositado, se deja que el licor de residuos cerámicos cure o fragüe hasta que alcance su forma final muy densa. A pesar del uso de materiales de recubrimiento para ralentizar las velocidades de reacción, se demuestra que el producto final es más duro que los producidos usando cemento Portland. Son normales las resistencias a la compresión de más de 27,58 MPa.

La fabricación del material bombeable de encapsulación de residuos se muestra esquemáticamente como el número 10 de la FIG. 1. Brevemente, se mezcla polvo 12 de óxido de magnesio con polvo/una solución 14 de fosfatos y desechos 16 previamente dimensionados en un primer procedimiento 17 de mezcla y en diversas proporciones.

Son adecuados los desechos de un tamaño menor de 200 micrómetros. Puede utilizarse una infinidad de soluciones de fosfatos, incluyendo los fosfatos que tengan restos catiónicos seleccionados del grupo constituido por potasio, sodio, calcio, circonio, hierro, magnesio-amonio y combinaciones de los mismos. Una concentración adecuada de una solución de fosfatos es aquella que cree una suspensión espesa cuando se combine con otros ingredientes enumerados en lo que sigue y que proporcione un licor con un valor en centipoises que proporcione una dispersión fácil. Una concentración de fosfatos de ese tipo está en el punto en el que la proporción en peso del agua con respecto al  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  es de aproximadamente 0,66.

La mezcla del polvo de óxido de magnesio, la solución de fosfatos y los residuos crea una primera mezcla o suspensión espesa 18. Opcionalmente, el polvo de óxido es sometido a un procedimiento 11 de tratamiento previo antes de su mezcla con la solución de fosfatos y los desechos. Los detalles de procedimiento de tratamiento previo del óxido se dan a conocer en lo que sigue.

Las proporciones adecuadas en peso de óxido : fosfato : residuos oscilan entre 1: 3,4 : 1,45 y 1: 3,4 : 6,6. Cuando se utiliza  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  como el fosfato y ceniza como los desechos, una proporción particularmente adecuada en peso de  $\text{MgO}:\text{KH}_2\text{PO}_4:\text{ceniza}$  es 1: 3,4: 1,45.

En un procedimiento ejemplar, la suspensión espesa 18 es puesta en contacto con aditivos 20 que comprenden diversos agentes de recubrimiento y "absorbentes" de agua para crear una segunda mezcla 21. Sin embargo, los aditivos podrían añadirse en puntos separados en el procedimiento de mezcla. Por ejemplo, los agentes de recubrimiento, seleccionados entre ácido cítrico y ácido bórico, pueden ser añadidos directamente al polvo 12 de óxido antes de la formación de la mezcla del óxido y la solución de fosfatos y los desechos. A continuación puede añadirse un absorbente de agua tal como un lignosulfonato después de que los tres componentes anteriores estén completamente mezclados entre sí.

Tras la integración de los aditivos, se añade agua 22 a la mezcla resultante y, en una segunda etapa 23 de mezclado, se mezcla el licor recién hidratado para crear un licor reactivo homogéneo 25. Son normales tiempos de mezcla entre aproximadamente 20 minutos y 60 minutos.

La adición de agua inicia el procedimiento 24 de reacción. Durante el procedimiento 24 de reacción precisamente, el licor 25, ahora reactivo, puede ser bombeado, enlechado a chorro o manipulado 26 de otro modo antes de que ocurra el fraguado final. El fraguado, la estabilización o el curado 28 del licor 25 ocurre no antes de 2 horas después de la etapa 22 de adición de agua, expuesta en lo que antecede.

Un rasgo sobresaliente del procedimiento de la invención es que no se requiere que se aplique externamente calor alguno para efectuar la reacción, el bombeo, el transporte ni, en último término, el curado del licor de material cerámico y residuos.

A pesar del hecho de que se usan aditivos para fluidificar el licor de reacción, la forma resultante final de residuo curado presenta cualidades superiores. Por ejemplo, y tal como se representa en la FIG. 2, el procedimiento produce una forma de residuo que comprende fundamentalmente fase cristalina de fosfato de magnesio y potasio, por lo que la fase cristalina se representa mediante picos agudos en el gráfico.

Los inventores han descubierto que el pretratamiento 11 del óxido de magnesio a menudo aumenta la fluencia de la mezcla resultante de aglomerante cerámico y residuos. Sin embargo, el óxido pretratado, tal como es suministrado por los proveedores comerciales, no proporciona las mejoras deseadas de la fluencia. Antes bien, el procedimiento de calcinación inventado dado a conocer en el presente documento produce un aglomerante con propiedades óptimas tales como elevada resistencia y baja porosidad. Del procedimiento inventado 11 de pretratamiento del óxido resultan velocidades de fraguado de aproximadamente dos horas, baja exotermicidad (es decir, baja generación de calor) incluso durante el fraguado y una estructura muy homogénea.

Para producir un aglomerante cerámico adecuado, el componente de óxido de magnesio debería tener las propiedades siguientes:

1. El tamaño medio de las partículas de óxido debería ser de aproximadamente 8 a 10 micrómetros. Cada partícula debería ser densa, cristalina y libre de cualquier recubrimiento amorfo.

5 2. Las partículas de óxido usadas no deberían dar como resultado un calentamiento sustancial de la mezcla de aglomerante cerámico y residuos durante la mezcla. Además, la selección de partículas de óxido no debería dar como resultado un espesamiento de la suspensión cementicia.

10 3. El producto final debería ser un material cerámico homogéneo y no debería dar como resultado precipitados que se formen en la suspensión espesa. La resistencia final a la compresión debería ser de al menos 24,13 MPa. La porosidad abierta o conectada del producto debería ser de aproximadamente menos del 10% en volumen de todo el monolito cuando esté formado y curado.

15 Los inventores han descubierto que los óxidos de magnesio que no satisfacen los parámetros enumerados anteriormente no son adecuados para su uso en la estabilización de residuos radiactivos ni en aplicaciones para producir productos estructurales de gran volumen. Por ello, se han desarrollado los tres criterios de prueba siguientes para determinar la adecuación de los óxidos. Los criterios pueden ser aplicados a los óxidos proporcionados por los proveedores normales, o pueden ser aplicados para determinar la eficacia de los procedimientos de pretratamiento de óxidos empleados in situ por los usuarios finales u otros.

20 Tal como se ilustra en el árbol de decisiones representado en la FIG. 5, deben satisfacerse los tres criterios siguientes para calificar un óxido como componente adecuado de un aglomerante cerámico autosuspensible para residuos:

25 A.) Área superficial: El área superficial del polvo debería estar en el intervalo de 0,3 a 0,55 m<sup>2</sup>/g. Los inventores han descubierto que, si no, un área superficial menor es resultado de la aglomeración de las partículas, lo que, a su vez, inhibe la reacción entre el óxido y otros reactivos. Las áreas superficiales por encima del intervalo deseado dan como resultado una velocidad de reacción acelerada, lo que lleva a que la suspensión espesa se caliente en exceso, provocando en algunos casos que la suspensión espesa hierva. Las áreas superficiales de los óxidos disponibles comercialmente son de aproximadamente 4 m<sup>2</sup>/g.

30 B.) Morfología: Bajo un microscopio de alta resolución (es decir, de aproximadamente 1500×), la superficie de las partículas de óxido debería aparecer lisa y con estrías indicadoras de la estructura cristalina. En las FIGURAS 3A y 3B se representan ejemplos de morfologías aceptables e inaceptables, respectivamente. Aparte de la inspección visual, aunque microscópica, de los óxidos candidatos, el análisis de difracción de rayos X también permite la determinación de una estructura cristalina suficiente en los óxidos. Por ejemplo, los óxidos adecuados (FIG. 4A) presentan picos agudos, indicativos de una estructura cristalina, mientras que los óxidos inadecuados (FIG. 4B) presentan picos anchos, lo que es indicativo de la presencia de materiales amorfos. Los materiales amorfos reaccionan rápido y generan un exceso de calor no deseado en la suspensión espesa.

35 C.) Solubilidad: La solubilidad del óxido en una solución de ácido fosfórico también distingue entre óxidos aceptables e inaceptables. En general, cuanto menos soluble es el óxido, más adecuado resulta para producir un material cerámico autosuspensible que solidifique en una masa impenetrable. Una solubilidad menor del óxido da como resultado más partículas de MgO presentes después de la reacción y, por lo tanto, más sitios de nucleación existentes en el licor de reacción. Estos sitios de nucleación contribuyen a formar centros individuales de dureza, lo que se suma a la resistencia global de la forma de residuos final.

40 La FIG. 6 representa un gráfico que muestra dos óxidos aceptables (líneas de puntos) y dos óxidos inaceptables (líneas continuas). Tal como se ilustra, es necesario un 20% más (en peso) de los óxidos aceptables para llevar una solución de ácido-óxido a un pH de 8 en comparación con la cantidad requerida de óxidos inaceptables. Los niveles iniciales de pureza de los óxidos adecuados no afectan su solubilidad. Por ejemplo, los óxidos más solubles (es decir, los óxidos aceptables) representados en la FIG. 5 tenían niveles variados de contaminantes de calcio, conteniendo un óxido (calidad analítica) un 0,05% en peso de calcio, y conteniendo el otro óxido (calidad técnica) un 0,45% en peso de calcio.

45 50 Las pruebas de solubilidad de los óxidos candidatos se realizan como sigue: Se mantiene una solución de 30 mililitros de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 5% en agua desionizada con agitación constante, mediante un agitador magnético u otros medios. Se añade a la solución un gramo de MgO y se deja que la mezcla resultante se equilibre, registrando el pH. Se añade MgO adicional, un gramo cada vez, permitiendo que se produzca el equilibrio. El procedimiento continúa hasta que el pH alcanza 8.

55 Los inventores han descubierto que un procedimiento para obtener un óxido que satisfaga los criterios A-C declarados en lo que antecede es a través de un procedimiento de calcinación. Si ha de usarse MgO comercial, el óxido debe ser dimensionado en primer lugar a entre 8 y 10 micrómetros, tal como se ha hecho notar en lo que antecede. El contenido de calcio del óxido no debería superar el 0,5% en peso.

Una vez que se determina que el contenido de calcio y el tamaño de las partículas son adecuados, se coloca el óxido en un horno mantenido a 1.300°C. El óxido podría colocarse en un horno "precalentado" o estar presente durante el aumento de la temperatura. El tiempo de humectación y de calentamiento del óxido variará dependiendo de los niveles del origen (y, por lo tanto, de la impureza) del óxido. El óxido muy puro (calidad analítica) se humecta durante aproximadamente una hora, mientras que la calidad técnica es calentada durante aproximadamente tres horas.

Después de calentadas, las muestras permanecen en el horno durante el enfriado. El óxido resultante, ya frío, se presenta habitualmente como una masa aglomerada que debe volverse a moler o a dimensionar a niveles de 8 a 10 micrómetros.

Como se ha hecho notar en lo que antecede, un rasgo sobresaliente de la invención es el uso de aditivos para obstaculizar la reacción y, por lo tanto, extender la trabajabilidad del licor 25 de reacción. Los aditivos pueden comprender dos componentes: un componente de recubrimiento y un "absorbente" de agua o agente eliminador de agua. Tal como se ha mencionado en lo que antecede, los agentes de recubrimiento adecuados se seleccionan del grupo constituido por ácido bórico, ácido cítrico y combinaciones de los mismos. El componente de recubrimiento de los aditivos actúa recubriendo y, por lo tanto, aislando la partícula de óxido de una exposición o un contacto completos por parte de otros reactantes.

Los absorbentes de agua adecuados se derivan de la clase de compuestos poliméricos orgánicos que comprende los lignosulfonatos y los lignofosfonatos. Los compuestos de lignosulfonato y/o lignofosfonato sirven para impedir que el agua reaccione rápidamente con los fosfatos. En esencia, estos lignocompuestos recogen toda el agua para evitar una hidratación rápida del fosfato. Los compuestos alcalinos de lignosulfonato y/o lignofosfonato son absorbentes preferidos, particularmente el lignosulfonato de sodio, el lignosulfonato de calcio, lignosulfonato de potasio y combinaciones de los mismos. Un compuesto ejemplar de lignosulfonato es Daratard 17™, disponible en Grace Construction Products, de Cambridge, Massachusetts.

Con el aditivo, la proporción del absorbente de agua (normalmente, un lignosulfonato o un lignofosfonato) con respecto al material de recubrimiento (ácido bórico o cítrico) está, adecuadamente, entre 0,6:1,25 y 2:1 en peso, preferentemente entre 0,6:1,25 y 1:1 en peso.

Los porcentajes en peso de los agentes aditivos con respecto al licor de reacción final pueden variar, siendo adecuados los valores entre 0,5% y 3,5%. Generalmente, el aditivo se combina con la primera mezcla en una proporción de aditivo a óxido a fosfato en peso entre 1,83 : 10,3 : 35 y 2,1 : 10,3 : 34.

Los inventores han descubierto que el efecto aislante del agua de los compuestos de lignosulfonato y lignofosfonato aumenta con la presencia de ácido bórico, estando presente el ácido bórico en porcentajes de peso similares a los utilizados para los lignocompuestos.

Puede añadirse el agente aditivo en cualquier momento antes o en el inicio del proceso 24 de reacción, obteniéndose resultados ejemplares cuando el aditivo se introduce según se designa en la FIG. 1, es decir, antes de la adición de agua 22.

En una realización, las proporciones de cada ingrediente del producto bombeable final son como sigue: MgO (12% en peso), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (40% en peso), ceniza fina (17% en peso), ácido bórico (1% en peso), lignosulfonato (1% en peso) y agua (29% en peso). Esta realización da como resultado una suspensión espesa que tiene la consistencia de la leche y que, por lo tanto, es fácil de bombear o de ser usada como lechada. Después de dos a tres horas, la suspensión espesa fragua formando un material cerámico duro y denso. En la FIG. 2 se representa el análisis de difracción de rayos X de la forma final. Junto con el fosfato hidratado de magnesio y potasio, también hay presente óxido de magnesio residual.

En otra realización, las proporciones de cada ingrediente del producto bombeable final son como sigue: MgO (10 partes en peso), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (35 partes en peso), ceniza fina (15 partes en peso), ácido bórico (1,2 partes en peso), lignosulfonato (0,61 partes en peso) y agua (23 partes en peso).

Según puede determinarse a continuación en la Tabla 1, de las variadas concentraciones de los aditivos resulta una infinidad de consistencias diferentes de la suspensión espesa. La Tabla 1 muestra las viscosidades en centipoises (cp) para concentraciones de aditivos entre 0,5 y 3,5% en peso con respecto al peso total de la suspensión espesa.

Tabla 1

Viscosidades de licores cerámicos de residuos en función de variaciones en las concentraciones de aditivos				
Concen. de dureza del aditivo (% peso)	Viscosidad inicial (centipoise)	% en peso de partículas de residuos < 200 µm	Tiempo de fraguado (min)	Final (MPa)
0,0	27.000	60	20	>55,16
2,0	300	15	>190	>20,68
2,5	3.000	28	190	>20,68

Puesto que las aplicaciones de pulverización e inyección mejoran con valores de viscosidad inferiores a 1.500 cp, son adecuadas las formulaciones que contengan entre un 0,5 y un 3% en peso del agente de recubrimiento de aditivo (que comprende tanto un agente de recubrimiento como un "absorbente" de agua).

- 5 Pueden incorporarse varios tipos diferentes de desechos con el aglomerante cerámico bombeable, ya sea por separado o combinados, para formar una forma de residuos. Tales residuos incluyen, sin limitación, ceniza, serrín, arcilla, tierra, barro rojo, polvo de industrias metalúrgicas, escorias y combinaciones de los mismos. Pueden ser necesarios el dimensionamiento, la trituración u otros tratamientos previos del material. Los tamaños adecuados en micrómetros de los residuos oscilan entre 10 micrómetros y 200 micrómetros.
- 10 La suspensión espesa resultante, según se ha descrito en lo que antecede, puede ser utilizada ya sea sola, para deshacerse de las partículas de residuos ya incorporadas en el licor bombeable, o usada como agente sellante para estabilizar otros residuos. Por ejemplo, una suspensión espesa formulada con ceniza puede ser inyectada subsiguientemente en suelo contaminado para la estabilización de este. Otra aplicación es el uso de la suspensión espesa de la invención, que contiene residuos, como material refractario bombeable. No se pretende que los detalles de las realizaciones ilustradas limiten el alcance de la invención tal como está definida en las
- 15 reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la preparación de un material de desecho a base de cerámica bombeable, comprendiendo el procedimiento:
- 5 a) calcinar un óxido de magnesio que tiene un tamaño medio de partícula entre 8 y 10 micrómetros y un contenido de calcio de menos de un 0,5% en peso a 1300°C, enfriar el óxido de magnesio calcinado y redimensionarlo a un tamaño medio de partícula entre 8 y 10 micrómetros,
- 10 b) combinar el óxido de magnesio obtenido en la etapa a) con un polvo o una solución de fosfato ácido de potasio y con desechos,
- 15 c) combinar un aditivo que contiene un agente de revestimiento y un agente eliminador de agua, ya sea con el producto de la etapa a) antes de efectuar la etapa b) o con el producto de la etapa b), seleccionándose el agente de revestimiento entre ácido bórico y ácido cítrico y seleccionándose el agente eliminador de agua de un lignofosfonato y un lignosulfonato,
- d) añadir agua a la mezcla que contiene el óxido de magnesio, fosfato de potasio, desechos y aditivo para crear una mezcla reactiva, y
- e) homogeneizar la mezcla reactiva.
- 20 2. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que el óxido de magnesio obtenido en la etapa a) tiene un área superficial entre 0,3 m<sup>2</sup>/gramo y 0,55 m<sup>2</sup>/g.
3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2 en el que las etapas b) a e) se llevan a cabo sin la adición de calor.
- 25 4. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente en el que el agente eliminador de agua es lignosulfonato de sodio, lignosulfonato de calcio, lignosulfonato de potasio o una mezcla de dos o más de los mismos.
5. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente en el que los desechos son ceniza, serrín, arcilla, tierra, barro rojo, polvo de industrias metalúrgicas o escorias.
- 30 6. Un procedimiento según cualquier reivindicación precedente en el que la mezcla de reacción homogeneizada tiene una viscosidad entre 200 cp y 1000 cp.
7. Un procedimiento según la reivindicación 1 mediante el cual el material de desecho a base de cerámica bombeable preparado comprende entre un 7 y un 14% en peso de MgO, de un 25 a un 40% en peso de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, de un 15 a un 50% en peso de ceniza, de un 1 a un 4% en peso de ácido bórico, de un 0,5 a un 2% en peso de lignosulfonato y de un 15 a un 25% en peso de agua.

35

Fig. 1

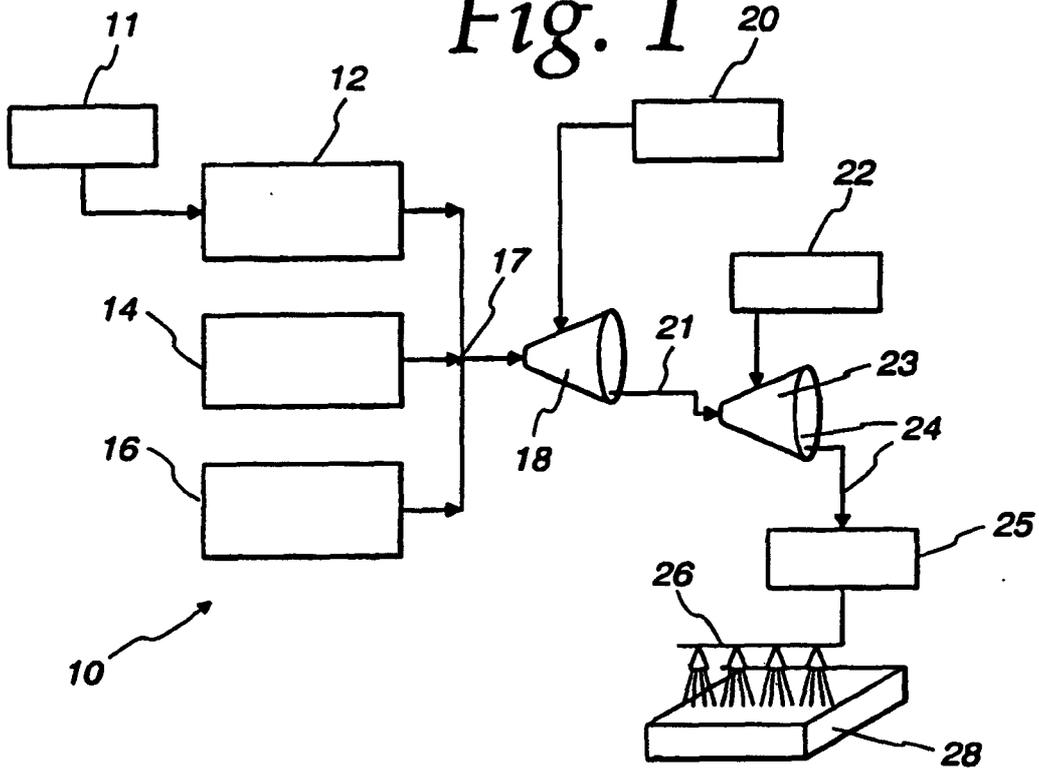
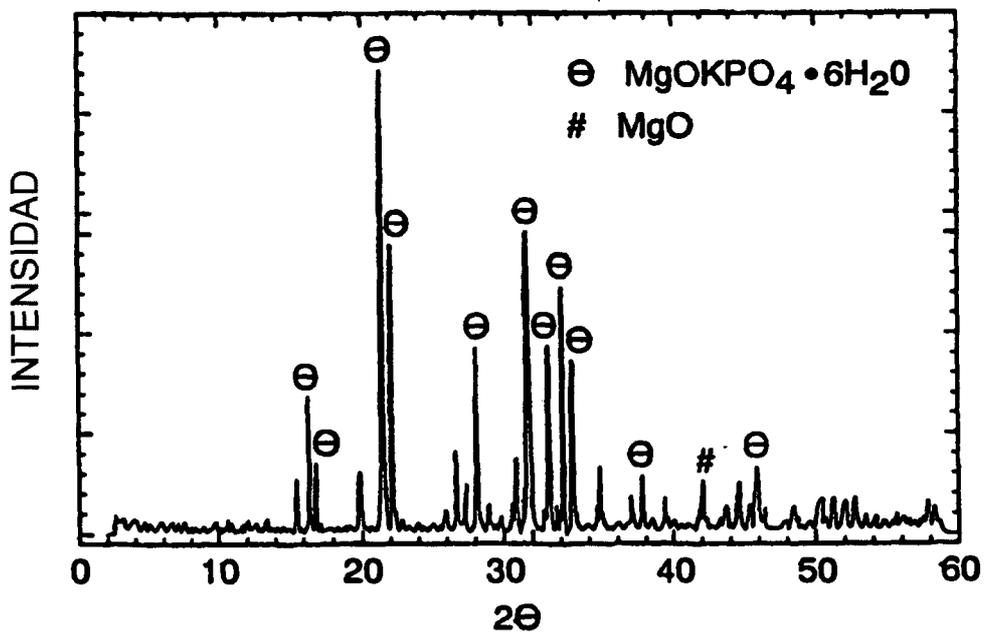
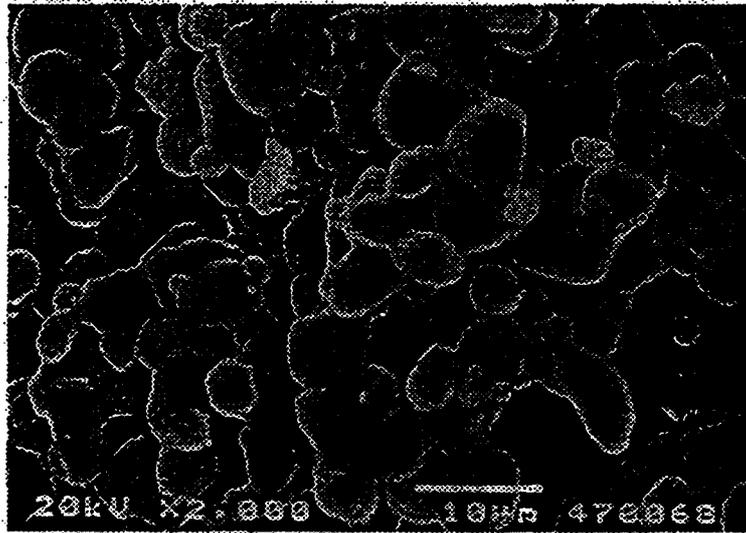


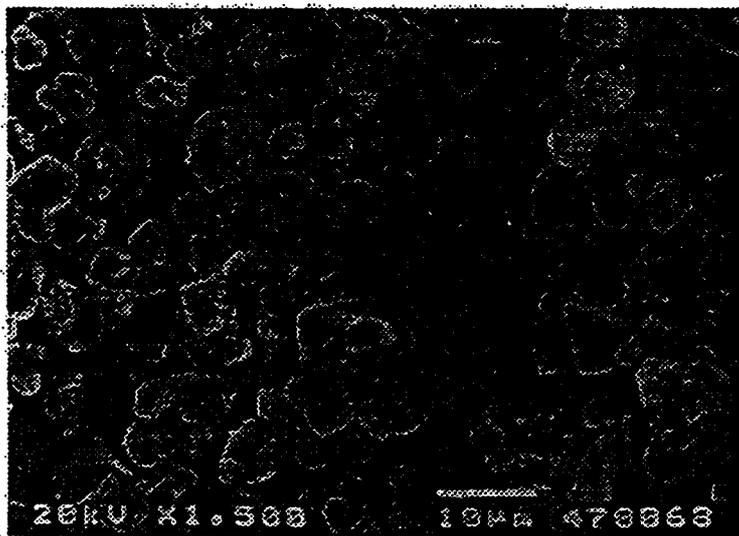
Fig. 2



*Fig. 3A*

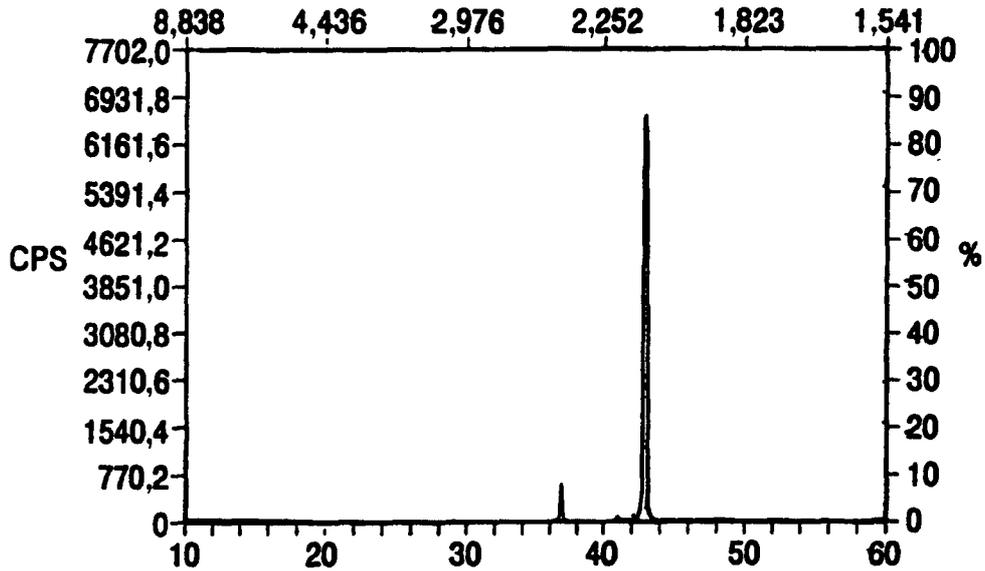


*Fig. 3B*



# Fig. 4A

FN: SYJ083195A.RD ID: MgO CALCINADO (FISHER) SCINTAG/EE. UU.  
FECHA: 31/8/95 HORA: 11:07 PT: 1,80000 ETAPA: 0,03000 WL: 1,54060



# Fig. 4B

FN: SYJ101395A.RD ID: MgO NO CALCINADO (FISHER) SCINTAG/EE. UU.  
FECHA: 31/10/95 HORA: 13:41 PT: 1,80000 ETAPA: 0,03000 WL: 1,54060

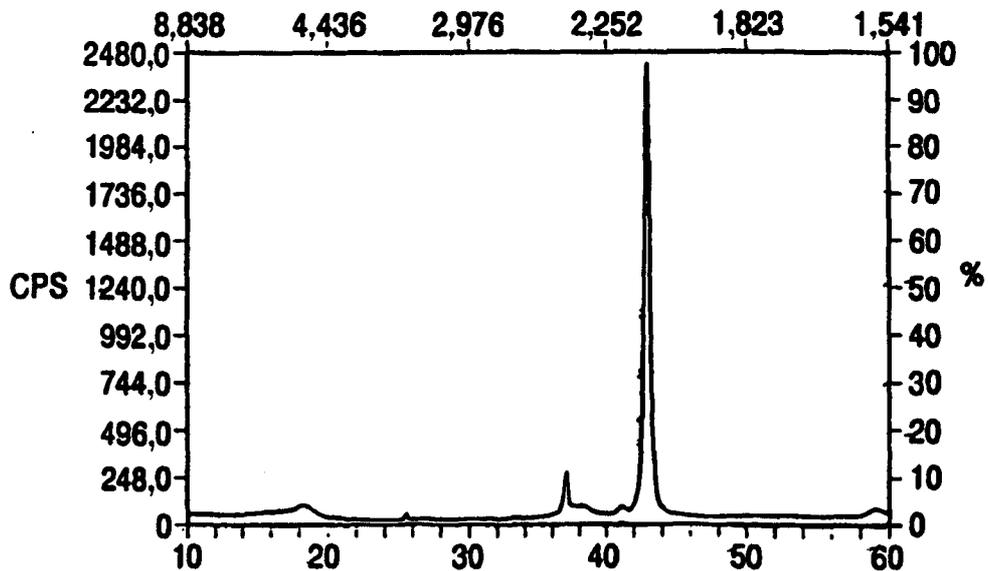


Fig. 5

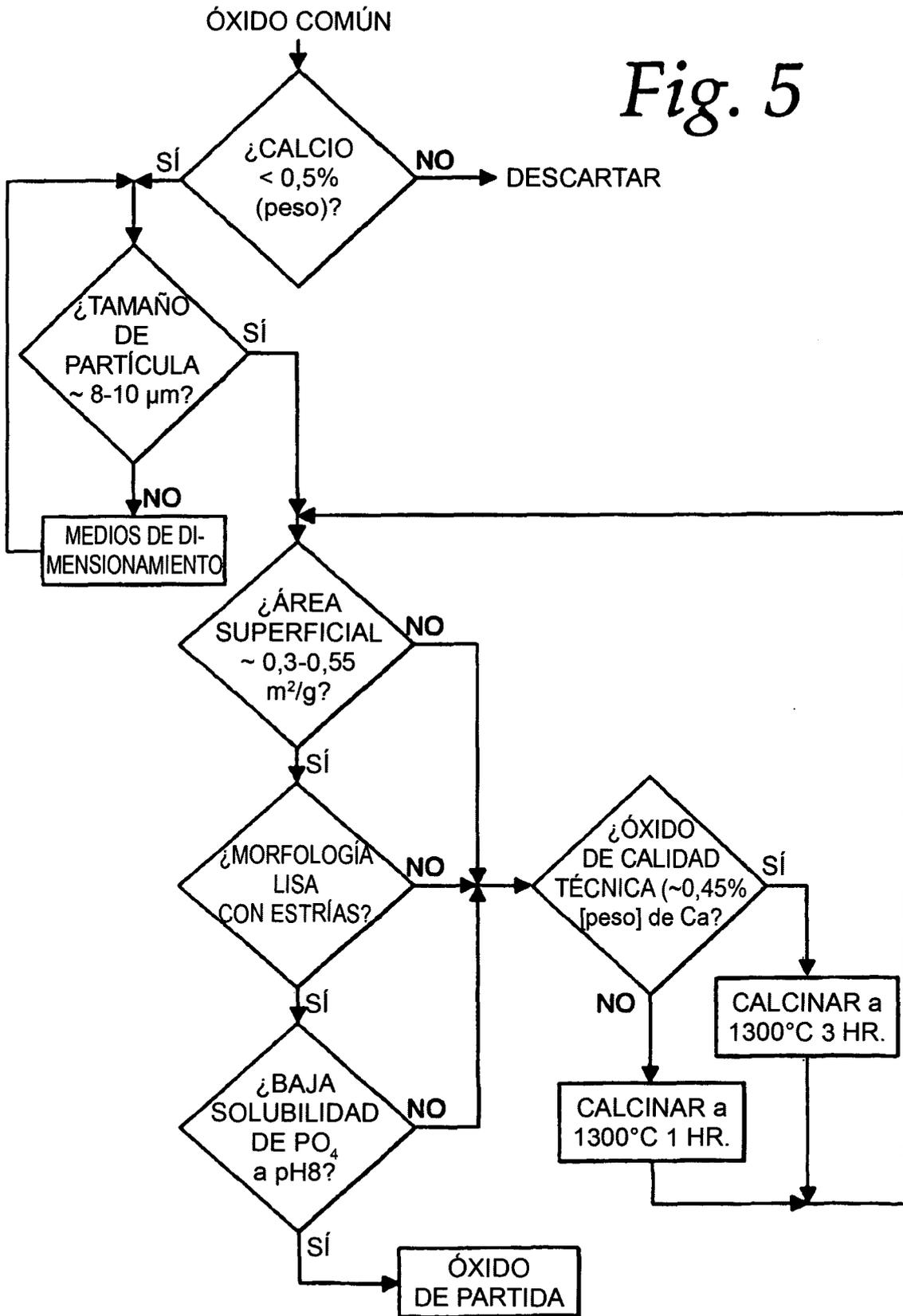


Fig. 6

