

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 417 306**

51 Int. Cl.:

G21F 9/16 (2006.01)

C03C 3/089 (2006.01)

G21F 9/30 (2006.01)

C03C 3/095 (2006.01)

C03C 8/02 (2006.01)

C03C 4/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2009 E 09797051 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2374137**

54 Título: **Vidrio de aluminoborosilicato para la contención de efluentes líquidos radiactivos y procedimiento de tratamiento de efluentes líquidos radiactivos**

30 Prioridad:

30.12.2008 FR 0859131

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

07.08.2013

73 Titular/es:

**AREVA NC (100.0%)
33 rue La Fayette
75009 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DUSSOSSOY, JEAN-LUC;
GRANDJEAN, AGNÈS;
ADVOCAT, THIERRY;
BOUSQUET, NICOLAS y
SCHULLER, SOPHIE**

74 Agente/Representante:

DE JUSTO BAILEY, Mario

ES 2 417 306 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

Vidrio de aluminoborosilicato para la contención de efluentes líquidos radiactivos y procedimiento de tratamiento de efluentes líquidos radiactivos

5 La invención se refiere a un vidrio de aluminoborosilicato para la contención de efluentes líquidos radiactivos de media actividad generados especialmente por operaciones de cierre definitivo (CD) de centrales del ciclo de combustible.

10 La invención se refiere igualmente a un coadyuvante de vitrificación que se presenta especialmente en forma de una frita de vidrio o de una mezcla de productos químicos, especialmente de óxidos en forma de polvo.

15 La invención trata además de un procedimiento de tratamiento de efluentes líquidos radiactivos de media actividad mediante la calcinación de estos efluentes, con vistas a obtener un calcinado, la adición de un coadyuvante de vitrificación que se presenta especialmente en forma de una frita de vidrio o de una mezcla de productos químicos en forma de polvo a dicho calcinado y la fusión de calcinado y coadyuvante de vitrificación en un crisol frío con el fin de obtener un vidrio de aluminoborosilicato.

20 El campo técnico de la invención puede definirse, de manera general, como el del tratamiento de efluentes radiactivos, y más particularmente de efluentes radiactivos de media actividad, por contención, revestimiento o inmovilización.

25 Estos efluentes radiactivos de media actividad son especialmente efluentes de descontaminación generados por el aclarado en operaciones de cierre definitivo ("CD") de centrales de retratamiento del combustible nuclear.

La composición química de estos efluentes de descontaminación depende principalmente de los diferentes reactivos utilizados.

30 Estos reactivos pueden estar basados en ácido nítrico o sosa, o bien en ciertos casos puede tratarse de efluentes más específicos basados en carbonato de sodio o nitrato de cerio.

Actualmente, los efluentes radiactivos de media actividad tales como los efluentes de descontaminación mencionados anteriormente se tratan esencialmente por bituminación o cementación.

35 El procedimiento de revestimiento por bituminación consiste en mezclar en caliente desechos en forma de lodos (sales) con betún.

La mezcla obtenida se deshidrata y se cuela en un contenedor donde se enfría.

40 El revestimiento de betún asegura así una dispersión homogénea de las sales y la inmovilización (bloqueo) de los radionucleidos dentro de la matriz.

45 En Francia, el procedimiento de bituminación se ha desarrollado desde los años 60 para acondicionar los lodos de precipitación resultantes del tratamiento de efluentes líquidos, y se ha empleado industrialmente.

Es un procedimiento comprobado que se beneficia de una amplia experiencia acumulada.

50 El betún se ha elegido como material de revestimiento de desechos radiactivos de baja a media radiactividad por su elevado poder aglomerante, su alta inercia química, su impermeabilidad, su baja solubilidad en agua, su baja temperatura de empleo y su coste moderado.

En contraposición, la bituminación presenta varios inconvenientes importantes:

55 - el betún tiene una estabilidad a la irradiación reducida, lo que conlleva un hinchamiento en el transcurso del tiempo de los revestimientos, especialmente a causa de la producción de hidrógeno por radiólisis;

60 - con el fin de evitar los riesgos de incendio en la fase de producción de los revestimientos, el rango de funcionamiento de las instalaciones de bituminación es bastante limitado. Efectivamente, en la fabricación del revestimiento bituminoso, pueden tener lugar reacciones exotérmicas y por tanto es preciso poder dominarlas de la mejor manera posible;

- la resistencia mecánica de los betunes es muy baja debido a su alta fluencia;

65 - el volumen de desechos generado por esta matriz es alto, teniendo en cuenta la actividad de los efluentes de "CD".

El cemento, o más generalmente los ligantes hidráulicos, son ampliamente utilizados en la industria nuclear. Sirven

para inmovilizar los desechos sólidos de baja y media actividad dentro de contenedores o bien sirven como matriz de acondicionamiento para revestir desechos de media actividad.

5 La cementación se utiliza igualmente para revestir desechos en solución o en forma de polvo tales como concentrados de evaporación, lodos de tratamiento químico, resinas de intercambio de iones, etc.

Los cementos reúnen efectivamente numerosas propiedades favorables para el tratamiento de este tipo de desechos, a saber bajo coste, simplicidad de empleo, buena resistencia mecánica y, en general, estabilidad con el tiempo.

10 En el caso de la cementación de desechos líquidos, los procedimientos son lo más a menudo continuos. Así, por ejemplo, se dosifican el cemento y los desechos separadamente, se introducen en un mezclador y después se vierte la mezcla obtenida a continuación en un contenedor.

15 La cementación presenta no obstante dos inconvenientes importantes:

- después del revestimiento, el volumen de desecho se duplica;

20 - el cemento es un material evolutivo, y ciertos constituyentes de los desechos y del cemento pueden interactuar. Esto puede alterar la hidratación de la matriz y por tanto afectar a la perpetuidad de los materiales obtenidos;

- el desecho debe pretratarse para limitar sus interacciones posteriores con el cemento.

25 Aunque diversas composiciones químicas de ligantes hidráulicos estén actualmente en estudio para remediar los inconvenientes anteriormente mencionados, ninguna de ellas es todavía totalmente satisfactoria.

Por otro lado, se conocen (véanse especialmente "Techniques de l'Ingénieur", BN 3660-1 a BN 3660-31) procedimientos de vitrificación que consisten en incorporar a un vidrio de composición adaptada todos los elementos contenidos en los efluentes de alta actividad así como los finos de disolución.

30 La principal ventaja de los vidrios proviene del hecho de que son amorfos, lo que les confiere propiedades notables pero presenta también inconvenientes, a saber:

35 - la proporción de elementos extraños aceptables por un vidrio es limitada, y la carga de vidrio en el calcinado procedente de la calcinación de efluentes y de finos resulta generalmente muy baja;

- los vidrios son materiales metaestables.

40 Pero el defecto principal de las matrices de vidrio es su sensibilidad a los ataques químicos, y los problemas ligados a la alteración por lixiviación de las matrices de vidrio son importantes.

La sensibilidad de los vidrios frente a la lixiviación está ligada directamente a la presencia de elementos alcalinos tales como sodio, cuya salida por difusión conlleva un debilitamiento de la red vítrea.

45 Para compensar parcialmente el papel fatal del sodio, se añade boro al vidrio de sílice para dar así los vidrios llamados "vidrios de borosilicato".

50 Así, es un vidrio muy utilizado en la vitrificación de los productos de fisión (de alta actividad) de los combustibles UOX1 el vidrio llamado R7T7, que es un vidrio de borosilicato cuya composición es la siguiente: SiO 45%, B₂O 14%, Na₂O 10%, Al₂O₃ 5%, óxidos de productos de fisión, Zr, U, partículas metálicas 13% de ellas platinoides (RuO₂, Rh, Pd), y el resto otros óxidos de Fe, Ni, Cr, Ca, Zn, P.

55 Como se describe en "Techniques de l'Ingénieur", el procedimiento industrial de vitrificación continua consiste en alimentar un recipiente o crisol de fusión calentado con un horno de inducción a media frecuencia con el calcinado de soluciones de productos de fisión PF y frita de vidrio.

60 La digestión tiene lugar a 1000 a 1200°C durante varias horas y se rellenan contenedores cilíndricos de 0,2 m³ en dos coladas, liberadas por una válvula térmica. Se prepara el calcinado evaporando, secando y calcinado, por ejemplo a 500°C, las soluciones de productos de fisión cuya composición está convenientemente ajustada en un horno giratorio alimentado en continuo y calentado por una resistencia.

Se producen así paquetes de desechos de alta actividad ("AA").

65 No se han descrito nunca en la técnica anterior vidrios para la contención de efluentes líquidos radiactivos de media actividad generados especialmente por las operaciones de "CD".

Existe por tanto una necesidad con respecto a lo precedente de un material que permita la contención de efluentes líquidos radiactivos de media actividad, y especialmente de efluentes generados por operaciones de cierre definitivo de centrales de retratamiento de combustible nuclear, que no presente los inconvenientes de los betunes y ligantes hidráulicos descritos anteriormente.

5 El objetivo de la presente invención es, entre otros, proporcionar un material que responda a esta necesidad, y que presente especialmente una alta estabilidad a la irradiación, una excelente resistencia mecánica, una alta resistencia a los ataques químicos, que sea fácil de emplear y que solo experimente un aumento de volumen reducido después de la contención de los efluentes.

10 El objetivo de la presente invención es también proporcionar dicho material para la contención de efluentes líquidos radiactivos que no presente los inconvenientes, limitaciones, fallos y desventajas de los materiales de contención de efluentes líquidos radiactivos de la técnica anterior, y que supere los problemas presentados por estos materiales.

15 Este objetivo, y también otros, se consiguen de acuerdo con la invención mediante un vidrio de aluminoborosilicato para la contención de un efluente líquido radiactivo de media actividad que presenta la composición siguiente, expresada en porcentajes másicos con respecto a la masa total de vidrio:

20 a) SiO_2 : 45 a 52

b) B_2O_3 : 12 a 16,5

c) Na_2O : 11 a 15

25 d) Al_2O_3 : 4 a 13

e) uno o varios elementos ETR elegidos entre los óxidos de elementos de transición tales como Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , TcO_2 , y platinoides tales como RuO_2 , Rh, Pd: >0 a 5,25;

30 f) uno o varios elementos TRA elegidos entre los óxidos de tierras raras tales como La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Pr_2O_3 , CeO_2 y actínidos tales como UO_2 , ThO_2 , Am_2O_3 , PuO_2 , CmO_2 , NpO_2 : 0 a 3,5;

g) ZrO_2 : 0 a 4

35 h) otros elementos AUT constitutivos del efluente: 0 a 4 ;

satisfaciendo además la composición de vidrio las inequaciones siguientes:

40 (1) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 61\%$

(2) $71\% < \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} < 80,5\%$

(3) $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} > 0,9$

45 (4) $0,7 \text{ Al}_2\text{O}_3 - \text{ETR} < 5\%$

(5) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ETR} > 2,5$

50 (6) $0,127 (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}) > \text{AUT}$

y el vidrio contiene Fe_2O_3 .

En estas inequaciones, se representan los contenidos de SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , Na_2O , ETR y AUT expresados en porcentajes másicos con respecto a la masa total de vidrio.

55 Ventajosamente, al menos uno de entre TRA y AUT es superior a 0. ETR es superior a 0.

Ventajosamente, ETR, TRA y AUT son todos superiores a 0.

60 Más de preferencia, el vidrio contiene a la vez Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , TcO_2 , RuO_2 , Rh, Pd, La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 , Pr_2O_3 , CeO_2 , UO_2 , ThO_2 , Am_2O_3 , PuO_2 , CmO_2 , NpO_2 , SO_3 , P_2O_5 , MoO_3 , eventualmente BaO y eventualmente ZrO_2 ; es decir, que el contenido de todos estos compuestos es superior a 0.

65 Cuando ETR es superior a 0, el vidrio contiene Fe_2O_3 , por ejemplo a razón de 1 a 5% másico, de preferencia de 2 a 4% másico.

ES 2 417 306 T3

Nunca se ha descrito ni sugerido en la técnica anterior un vidrio conveniente para la contención de efluentes líquidos radiactivos de media actividad generados especialmente por operaciones de "CM".

5 Los vidrios según la invención conducen a la fabricación de contenedores estándar de desechos de tipo B que se distinguen totalmente de los paquetes de vidrio CSD-V preparados con el vidrio llamado R7T7 descrito anteriormente no solo por su composición química, sino también por su nivel de actividad (que es generalmente inferior por un factor de 50 a 100 con relación al vidrio R7T7) y su potencia térmica intrínseca, que es generalmente de aproximadamente 2,5 kW para un paquete de CSD-V preparado a partir de vidrio R7T7.

10 Las matrices de vidrio R7T7 han permitido la contención de efluentes de alta actividad, pero estas matrices están precisamente adaptadas específicamente a la contención de efluentes de alta actividad y se considera que no están adaptadas a la contención de efluentes líquidos radiactivos de media actividad tales como los generados por las operaciones de cierre definitivo ("CD") de las centrales de retratamiento de combustible nuclear.

15 Efectivamente, se plantean problemas específicos para la contención de efluentes radiactivos de media actividad, no siendo absolutamente evidente que la vitrificación de desechos radiactivos, empleada con éxito con los desechos radiactivos de alta actividad, pueda utilizarse con los efluentes de desechos líquidos radiactivos de media actividad, con respecto a la especificidad de estos últimos.

20 Las enseñanzas referentes a la vitrificación de efluentes de alta actividad no pueden transponerse directamente de manera alguna a la vitrificación de efluentes de media actividad.

Efectivamente, se considera que el vidrio según la invención, debido a su composición muy específica y a las condiciones particulares que rigen esta composición, permitía por primera vez la contención de efluentes líquidos radiactivos de media actividad generados especialmente por operaciones de "CD".

25 Al permitir así la contención en un vidrio de desechos de media actividad, la invención se libera de los inconvenientes ligados a la bituminación o a la cementación y aporta a la contención de desechos efluentes líquidos radiactivos de media actividad todas las ventajas inherentes a la vitrificación.

30 Además, el vidrio según la invención puede, sorprendentemente, elaborarse fácilmente mediante un procedimiento de tipo calcinación o vitrificación en crisol frío tal como se ha descrito ya anteriormente.

35 Los vidrios según la invención presentan efectivamente un rango de composiciones específico que comunica al vidrio todas las propiedades requeridas para una elaboración en crisol frío y que asegura una contención duradera gracias a una resistencia a la lixiviación muy buena en el conjunto de este rango de composiciones.

40 En otros términos, el vidrio según la invención se ajusta, y esto en el conjunto de su rango de composiciones, no solo a los requisitos del procedimiento de vitrificación previsto, sino también a los requisitos ligados a la lixiviación.

Más precisamente, el vidrio según la invención puede elaborarse en una escala de temperaturas de 1200 a 1300°C, que es perfectamente compatible con la vitrificación por crisol frío, y presenta además una viscosidad comprendida entre 20 dPa.s y 100 dPa.s a la temperatura de elaboración, por ejemplo de 1250°C, y una resistencia eléctrica comprendida entre 2 y 10 Ω .cm a la temperatura de elaboración, por ejemplo de 1250°C, lo que se ajusta a los requisitos del procedimiento de vitrificación.

45 Desde el punto de vista de la resistencia a la lixiviación del vidrio, el vidrio según la invención en todo el rango de composiciones definido anteriormente, satisface las exigencias que permiten asegurar un comportamiento satisfactorio a largo plazo. Así, su velocidad inicial de alteración V_0 es inferior a $10 \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ a 100°C, de preferencia inferior a $5 \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ a 100°C, y su pH de equilibrio en ensayo estático es inferior a 10, de preferencia inferior a 9,5 a 90°C.

50 Generalmente, los demás elementos constitutivos del efluente ("AUT") se eligen entre los aniones molibdato, fosfato y sulfato y el óxido de bario BaO. En otros términos, los demás elementos se eligen generalmente entre los óxidos siguientes: SO_3 , P_2O_5 , MoO_3 , BaO.

60 Los vidrios según la invención se elaboran a partir de un coadyuvante de vitrificación específico que contiene los óxidos siguientes: SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , Al_2O_3 , ZrO_2 , CaO , Li_2O , Fe_2O_3 , NiO y CoO en proporciones específicas, añadiéndose este coadyuvante de vitrificación al calcinado producido por la calcinación de los efluentes líquidos de media actividad para tratar de manera que se tenga una composición de vidrio situada dentro del rango de composiciones, pudiendo añadirse además un coadyuvante de calcinación llamado también "coadyuvante de dilución" al efluente antes de la solución o en la calcinación.

65 Así, la invención se refiere además a un coadyuvante de vitrificación caracterizado porque presenta la composición siguiente, expresada en porcentajes másicos:

- SiO₂: 58 a 65%
- B₂O₃: 15 a 19%
- 5 - Na₂O: 5 a 10%
- Al₂O₃: 0 a 3%
- Li₂O: 1 a 4%
- 10 - CaO: 1,5 a 4%
- ZrO₂: 0 a 3%
- 15 - Fe₂O₃: 2 a 4%
- NiO: 0 a 2%
- CoO: 0 a 2%.
- 20

Se da a continuación un ejemplo de composición de este coadyuvante, expresado igualmente en porcentajes máxicos:

- SiO₂: 62,85%
- 25 - B₂O₃: 17,12%
- Na₂O: 7,50%
- 30 - Al₂O₃: 1,00%
- Li₂O: 2,71%
- CaO: 3,87%
- 35 - ZrO₂: 1,25%
- Fe₂O₃: 3,00%
- 40 - NiO: 0,35%
- CoO: 0,35%.

45 El coadyuvante de vitrificación puede presentarse en forma de una frita de vidrio que comprende los óxidos específicos mencionados anteriormente o bien en forma de una mezcla de productos químicos, especialmente óxidos, en forma de polvos.

De preferencia, el coadyuvante de vitrificación se presenta en forma de una frita de vidrio.

50 Esta frita de vidrio específica tiene una composición que permite obtener un vidrio en el rango de composiciones según la invención, especialmente a partir de cualquier efluente líquido radiactivo cuya composición media, mínima y máxima se encuentre dentro de los intervalos definidos a continuación.

55 Sin embargo, la composición química del coadyuvante de vitrificación podrá modificarse en función de la variación de contenidos de elementos químicos en el efluente líquido para tratar.

60 La invención se refiere igualmente a un procedimiento de tratamiento de un efluente líquido radiactivo de media actividad en el que se realiza la calcinación de dicho efluente, al que se ha añadido eventualmente un coadyuvante de calcinación para obtener un calcinado, y después se añade un coadyuvante de vitrificación a dicho calcinado, se procede a la fusión de dicho calcinado y dicho coadyuvante de vitrificación en un crisol frío para obtener un vidrio fundido y después se enfría dicho vidrio fundido, con lo que se obtiene el vidrio de aluminoborosilicato tal como se define anteriormente.

65 El procedimiento según la invención conviene particularmente bien al tratamiento de un efluente líquido radiactivo de media actividad que contiene los elementos siguientes en los contenidos siguientes:

ES 2 417 306 T3

- Na: de 30 g/l a 80 g/l
 - B: de 0 g/l a 5 g/l
 - 5 - Mn: de 0 g/l a 1 g/l
 - Ce: de 0 g/l a 14 g/l
 - 10 - Fe: de 0 g/l a 3 g/l
 - Ni: de 0 g/l a 1 g/l
 - Cr: de 0 g/l a 1 g/l
 - 15 - Zr: de 0 g/l a 16 g/l
 - Mo: de 0 g/l a 10 g/l
 - P: de 0 g/l a 4 g/l
 - 20 - S: de 0 g/l a 1,7 g/l
 - Ba: de 0 g/l a 7 g/l
 - 25 - Gd: de 0 g/l a 1 g/l
 - Tc: 1 g/l o menos
 - actínidos: de 0 g/l a 8 g/l
 - 30 - platinoides: 1 g/l o menos;
- siendo el contenido total de dichos elementos de 30 g/l a 154,7 g/l.
- 35 Se precisa que los contenidos precisados anteriormente son contenidos elementales.
- El efluente líquido anterior se define por un rango de composiciones expresado por los contenidos mínimos y máximos de cada uno de los elementos, así como por los contenidos mínimos y máximos totales.
- 40 Dentro de estos intervalos, se pueden definir los contenidos llamados de referencia, que definen así una composición de referencia que corresponde asimismo a un efluente de referencia que es el efluente de media actividad tipo que puede tratarse mediante el procedimiento según la invención para dar un vidrio que presente el conjunto de propiedades ventajosas enumeradas anteriormente.
- 45 Este efluente líquido radiactivo llamado "de referencia" contiene los elementos siguientes en los contenidos llamados "medios" o "de referencia" siguientes:
- Na: 55 g/l
 - 50 - B: 2,5 g/l
 - Mn: 0,5 g/l
 - Ce: 7 g/l
 - 55 - Fe: 1,5 g/l
 - Ni: 0,5 g/l
 - 60 - Cr: 0,5 g/l
 - Zr: 8 g/l
 - Mo: 5 g/l
 - 65 - P: 2 g/l

- S: 0,85 g/l

- Ba: 3,5 g/l

5

- Gd: 0,5 g/l

- Tc: 1g/l

10 - actínidos: 4 g/l

- platinoides: 1 g/l;

siendo el contenido total de dichos elementos de 93,35 g/l.

15

El rango de composiciones de la matriz vítrea de borosilicato de acondicionamiento según la invención está particularmente adaptado a los efluentes radiactivos mencionados anteriormente. Dentro del rango de composiciones de las matrices de vidrio según la invención, las propiedades fisicoquímicas de estas matrices son tales que es posible elaborarlas a alta temperatura mediante un procedimiento de tipo calcinación-vitrificación.

20

Ventajosamente, el coadyuvante de vitrificación es tal como se define anteriormente.

Generalmente, la fusión del calcinado procedente de la calcinación del efluente y de los coadyuvantes de calcinación o dilución eventuales y del coadyuvante de vitrificación se realiza a una temperatura de 1200 a 1300°C, de preferencia de 1250°C.

25

La invención se va a describir ahora de manera detallada en la descripción siguiente, dada a modo ilustrativo y no limitante, más particularmente con relación al procedimiento de tratamiento de efluentes radiactivos de media actividad.

30

El efluente líquido radiactivo de media actividad que puede tratarse mediante el procedimiento según la invención puede ser especialmente un efluente acuoso nítrico que contiene nitratos de metales o de metaloides.

35

El efluente tratado mediante el procedimiento según la invención tendrá generalmente una composición tal como ya se ha precisado anteriormente.

El procedimiento según la invención incluye dos etapas principales.

40

La primera etapa es una etapa de calcinación del efluente en el transcurso de la cual se produce una evaporación, un secado y después una calcinación y una desnitrificación de una parte de los nitratos si el efluente los contiene.

Se puede observar que las sales del efluente están generalmente compuestas muy mayoritariamente por nitratos o hidróxidos que se descomponen en el calcinador.

45

La segunda etapa es una etapa de vitrificación por disolución en un vidrio de contención del calcinado producido en la etapa de calcinación.

50

La etapa de calcinación se efectúa generalmente en un tubo giratorio calentado, por ejemplo, a una temperatura de aproximadamente 400°C por un horno eléctrico. El calcinado sólido se tritura por una barra suelta dispuesta en el interior del tubo giratorio calentado a la temperatura deseada.

55

En la calcinación de ciertas soluciones, en particular de soluciones ricas en nitrato de sodio, o dicho de otro modo, soluciones de alto contenido de sodio en medio nítrico, se puede observar la adhesión del calcinado sobre las paredes del tubo giratorio, que puede conducir a un taponamiento total del tubo del calcinador.

El remedio consiste en añadir al efluente al menos un compuesto acreditado como no adhesivo denominado coadyuvante de dilución o coadyuvante de calcinación, tal como nitrato de aluminio, nitrato de hierro, nitrato de circonio, nitratos de tierras raras o sus mezclas para permitir su calcinación evitando el taponamiento del calcinador.

60

De preferencia según la invención, se utiliza como coadyuvante de calcinación un coadyuvante compuesto por una mezcla de nitrato de aluminio y nitrato de hierro, de preferencia en una proporción de $0,66 < \text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3) < 1$ en la que los contenidos son contenidos máxicos de óxidos.

65

Además, la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{suma de óxidos}$ en el calcinado es generalmente inferior o igual a 0,3.

El procedimiento de tratamiento según la invención comprende, después de la etapa de calcinación, una etapa de

vitrificación del calcinado. Esta etapa de vitrificación consiste en disolver el calcinado en un vidrio de contención.

5 Con este fin, se añade al calcinado procedente de la calcinación del efluente al que se había añadido eventualmente un coadyuvante de dilución, un coadyuvante de vitrificación que comprende los óxidos siguientes: SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , Al_2O_3 , ZrO_2 , CaO , Li_2O , Fe_2O_3 , NiO y CoO . Este coadyuvante de vitrificación comprende generalmente los óxidos anteriormente mencionados en las proporciones específicas para la obtención de un vidrio en el rango de composiciones de la invención, en función de la composición del efluente.

10 Este coadyuvante de vitrificación es generalmente tal como se define anteriormente.

El coadyuvante de vitrificación puede presentarse en forma de una mezcla de polvos, o bien en forma de una frita de vidrio que incluye los óxidos.

15 Es generalmente ventajoso utilizar una frita de vidrio, que necesita menos energía de fusión que la mezcla de polvos.

20 El coadyuvante de vitrificación se añade a una cantidad definida de calcinado de manera que se respete el rango de composiciones definido anteriormente y se procede a la fusión del conjunto. Según la invención, el vidrio fundido obtenido presenta propiedades fisicoquímicas tanto de viscosidad como de resistividad totalmente adaptadas a la vitrificación por crisol frío.

25 El vidrio se elabora a una temperatura generalmente de 1200 a 1300°C, por ejemplo de 1250°C, en un crisol frío calentado por inducción. El vidrio se homogeneiza en el crisol por agitación mecánica y/o burbujeo; cuando se alcanza el nivel alto del horno, se efectúa una colada de vidrio en un contenedor, la cantidad de vidrio colada es, por ejemplo, del orden de 200 kg.

30 Se procede a continuación al enfriamiento del vidrio fundido para dar un vidrio según la invención que es un vidrio de aluminoborosilicato de durabilidad química elevada, que presenta las propiedades ventajosas mencionadas anteriormente y satisface los criterios definidos anteriormente.

La invención se va a describir ahora por referencia a los ejemplos siguientes, dados a modo ilustrativo y no limitante.

Ejemplos

35 Se tratarán a continuación tres composiciones de efluentes líquidos radiactivos de media actividad procedentes de operaciones de "CD":

40 - se vitrifica la solución de referencia citada anteriormente con la frita de vidrio de referencia, buscando un índice de incorporación de desechos nominal del 12% (Ejemplo 1);

- se trata una solución rica en sodio con un coadyuvante de vitrificación en forma de frita (Ejemplo 2);

- se trata una solución pobre en sodio con un coadyuvante de vitrificación en forma de polvos (Ejemplo 3).

45 La elección de las fritas o coadyuvante está dictada por la optimización del índice de incorporación de desechos.

Todos los vidrios deben estar contenidos dentro del rango de composiciones citado anteriormente.

Ejemplo 1:

50

Composición del desecho en elementos	Composición del desecho en porcentaje de óxidos
- Na: 55 g/l	Na_2O = 56,42%
- B: 2,5 g/l	B_2O_3 = 6,13%
- Mn: 0,5 g/l	MnO_2 = 0,60%
- Ce: 7 g/l	Ce_2O_3 = 6,24%
- Fe: 1,5 g/l	Fe_2O_3 = 1,63%
- Ni: 0,5 g/l	NiO = 0,48%
- Cr: 0,5 g/l	Cr_2O_3 = 0,56%
- Zr: 8 g/l	ZrO_2 = 8,23%
- Mo: 5 g/l	MoO_3 = 5,71%

ES 2 417 306 T3

- P: 2 g/l	P ₂ O ₅ = 3,49%
- S: 0,85 g/l	SO ₃ = 1,61%
- Ba: 3,5 g/l	BaO= 2,97%
- Gd= 0,5 g/l	Gd ₂ O ₃ = 0,46%
- Tc= 1 g/l	TcO ₂ = 1,01%
Actínidos: 4 g/l	OX de actínidos= 3,45%
Platinoides: 1 g/l	Platinoides= 1,00%

La solución es demasiado rica en óxido de sodio para calcinarse en ese estado, es necesario añadir un coadyuvante de vitrificación para satisfacer del criterio de calcinación: Na₂O/suma de óxidos en el calcinado igual a 0,3.

5 Es necesario añadir nitrato de aluminio y de hierro para reducir la cantidad de sodio en el calcinado.

En este caso, para 100 g de calcinado, es necesario añadir el equivalente a 88,07 g de alúmina y óxido de hierro para obtener una solución calcinable.

10 Por otra parte, los requisitos de la fase vitrificable imponen para un índice de desechos del 12% una relación de Al₂O₃/(Al₂O₃+Fe₂O₃) aportado por el coadyuvante de calcinación superior o igual a 0,91.

Se lleva el calcinado a una temperatura de aproximadamente 400°C.

15 La composición del calcinado en porcentaje másico se da a continuación.

- Na₂O = 30,00%

- B₂O₃ = 3,26%

20 - Al₂O₃ = 42,61%

- MnO₂ = 0,32%

25 - Ce₂O₃ = 3,32%

- Fe₂O₃ = 5,08%

- NiO = 0,26%

30 - Cr₂O₃ = 0,30%

- ZrO₂ = 4,37%

35 - MoO₃ = 3,04%

- P₂O₅ = 1,85%

- SO₃ = 0,86%

40 - BaO = 1,58%

- Gd₂O₃ = 0,25%

45 - TcO₂ = 0,54%

- OX de actínidos= 1,84%

- platinoides= 0,53%.

50 El 12% de índice de incorporación impone, con la frita de referencia, la adición de 77,43% de frita y de 32,57% de calcinado para obtener el vidrio final. La temperatura de elaboración es de 1220°C.

- SiO₂= 48,66%

55

ES 2 417 306 T3

- Na₂O= 12,58%
- B₂O₃= 13,99%
- 5 - Al₂O₃= 10,39%
- CaO= 3,00%
- Li₂O= 2,10%
- 10 - MnO₂= 0,07%
- Ce₂O₃= 0,75%
- 15 - Fe₂O₃= 3,47%
- NiO= 0,33%
- CoO= 0,27%
- 20 - Cr₂O₃= 0,07%
- ZrO₂= 1,96%
- 25 - MoO₃= 0,69%
- P₂O₅= 0,42%
- SO₃= 0,19%
- 30 - BaO= 0,36%
- Gd₂O₃= 0,06%
- 35 - TcO₂= 0,12%
- OX de actínidos= 0,41%
- platinoides= 0,12%.

40 Ejemplo 2:

En este ejemplo, se trata una solución rica en sodio mediante calcinación-vitrificación con la utilización de una fritas.

Composición del desecho en elementos

- Na: 80 g/l
- B: 2,5 g/l
- Mn: 0,5 g/l
- Ce: 7 g/l
- Fe: 1,5 g /l
- Ni: 0,5 g/l
- Cr: 0,5 g/l
- Zr: 8 g/l
- Mo: 5 g/l
- P: 2 g/l
- S: 0,85 g/l
- Ba: 3,5 g/l
- Gd: 0,5 g/l

Composición del desecho en porcentaje de óxidos

- Na₂O= 65,31%
- B₂O₃= 4,88%
- MnO₂= 0,48%
- Ce₂O₃= 4,97%
- Fe₂O₃= 1,30%
- NiO= 0,39%
- Cr₂O₃= 0,44%
- ZrO₂= 6,55%
- MoO₃= 4,54%
- P₂O₅= 2,77%
- SO₃= 1,28%
- BaO= 2,37%
- Gd₂O₃= 0,37%

ES 2 417 306 T3

- Tc: 1 g/l
- Actínidos: 4 g/l
- Platinoides: 1 g/l

- TcO₂= 0,80%
- OX de actínidos= 2,75%
- Platinoides= 0,80%

La solución es demasiado rica en óxido de sodio para calcinarse en ese estado, es necesario añadir un coadyuvante de vitrificación para satisfacer el criterio de calcinación: Na₂O/suma de óxidos en el calcinado igual a 0,3.

- 5 Es necesario añadir nitrato de aluminio y de hierro para reducir la cantidad de sodio en el calcinado.

En este caso, por 100 g de calcinado, es necesario añadir el equivalente de 117,71 g de alúmina y de óxido de hierro para obtener una solución calcinable.

- 10 Por otra parte, los requisitos de la fase vitrificable imponen para un índice de desechos del 12% una relación de Al₂O₃/(Al₂O₃+Fe₂O₃) aportado por el coadyuvante de calcinación superior o igual a 0,85.

Se lleva el calcinado a una temperatura de aproximadamente 400°C.

- 15 La composición del calcinado en porcentaje másico se da a continuación:

- Na₂O= 30,00%

20

- B₂O₃= 2,24%

- Al₂O₃= 44,88%

- MnO₂= 0,22%

25

- Ce₂O₃= 2,28%

- Fe₂O₃= 9,79%

30

- NiO= 0,18%

- Cr₂O₃= 0,20%

- ZrO₂= 3,01%

35

- MoO₃= 2,09%

- P₂O₅= 1,27%

40

- SO₃= 0,59%

- BaO= 1,09%

- Gd₂O₃= 0,17%

45

- TcO₂= 0,37%

- OX de actínidos= 1,26%

- platinoides = 0,37%.

50

En este caso, el índice de desechos está limitado porque el contenido admisible de alúmina en el vidrio es de 13%.

El índice de carga máxima de 12,56% se obtiene con la frita de referencia mediante la adición de 72,65% de frita y 27,35% de calcinado para obtener el vidrio final. La temperatura de elaboración es de 1250°C. La composición del vidrio es la siguiente:

55

- SiO₂= 45,65%

60

- Na₂O= 13,65%

- B₂O₃= 13,05%

ES 2 417 306 T3

- Al₂O₃= 13,00%
- 5 - CaO= 2,81%
- Li₂O= 1,97%
- MnO₂= 0,06%
- 10 - Ce₂O₃= 0,62%
- Fe₂O₃= 4,86%
- 15 - NiO= 0,33%
- CoO= 0,25%
- Cr₂O₃= 0,06%
- 20 - ZrO₂= 1,74%
- MeO₃= 0,57%
- P₂O₅= 0,35%
- 25 - SO₃= 0,16%
- BaO= 0,30%
- 30 - Gd₂O₃= 0,05%
- TcO₂= 0,10%
- 35 - OX de actínidos= 0,35%
- platinoides = 0,10%.

Ejemplo 3:

- 40 En este ejemplo, se trata una solución pobre en sodio mediante calcinación-vitrificación con la utilización de una frita.

Composición del desecho en elementos

- Na: 40 g/l
- B: 2,5 g/l
- Mn: 0,5 g/l
- Ce: 7 g/l
- Fe: 1,5 g/l
- Ni: 0,5 g/l
- Cr: 0,5 g/l
- Zr: 8 g/l
- Mo: 5 g/l
- P: 2 g/l
- S: 0,85 g/l
- Ba: 3,5 g/l
- Gd: 0,5 g/l
- Tc: 1 g/l
- actínidos: 4 g/l

Composición del desecho en porcentaje de óxidos

- Na₂O= 48,49%
- B₂O₃= 7,25%
- MnO₂= 0,71%
- Ce₂O₃= 7,37%
- Fe₂O₃= 1,93%
- NiO= 0,57%
- Cr₂O₃= 0,66%
- ZrO₂= 9,72%
- MoO₃= 6,75%
- P₂O₅= 4,12%
- SO₃= 1,91%
- BaO= 3,51%
- Gd₂O₃= 0,55%
- TcO₂= 1,19%
- OX de actínidos= 4,08%

ES 2 417 306 T3

- platinoides: 1 g/l

platinoides= 1,18%

La solución es demasiado rica en óxido de sodio para calcinarse en ese estado, es necesario añadir un coadyuvante de vitrificación para satisfacer el criterio de calcinación: Na_2O /suma de óxidos en el calcinado igual a 0,3.

5 Es necesario añadir nitrato de aluminio y de hierro para reducir la cantidad de sodio en el calcinado.

En este caso, por 100 g de calcinado, es necesario añadir el equivalente de 61,64 g de alúmina y de óxido de hierro para obtener una solución calcinable.

10 Por otra parte, los requisitos de la fase vitrificable imponen que $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ aportado por el coadyuvante de calcinación sea superior o igual a 0,85.

Se lleva el calcinado a una temperatura de aproximadamente 400°C.

15 El índice de carga en el ejemplo 3 está limitado por la cantidad de sílice procedente de la frita de vidrio.

La composición de la mezcla en polvo puede optimizarse con el fin de obtener el índice de incorporación máximo de desechos.

20 Es una composición de coadyuvante que satisface los criterios del rango de composiciones la siguiente:

- 67,5% de SiO_2 en forma de arena fina;

- 19,8% de B_2O_3 en forma de ácido bórico granulado (H_3BO_3);

25

- 3% de Na_2O en forma de carbonato de sodio o en solución en forma de nitrato de sodio;

- 4% de CaO en forma de wollastonita (CaSiO_3);

30

- 2% de Fe_2O_3 en forma de FeO ;

- 0,25% de NiO en forma de NiO ;

- 0,45% de CoO en forma de CoO .

35

El índice máximo de incorporación se alcanza cuando se alcanza el límite de sílice, o sea 66,67% de polvos por 33,33% de calcinado, lo que corresponde a un índice de carga de 20,62%.

La temperatura de elaboración es de 1200°C.

40

Se dan las formas químicas de los diferentes coadyuvantes a modo de ejemplos y pueden cambiarse por otros productos.

La composición del vidrio es la siguiente:

45

- SiO_2 = 45,00%

- Na_2O = 12,00%

50

- B_2O_3 = 14,69%

- Al_2O_3 = 10,80%

- CaO = 2,67%

55

- Li_2O = 2,00%

- MnO_2 = 0,15%

60

- Ce_2O_3 = 1,52%

- Fe_2O_3 = 3,64%

- NiO = 0,28%

ES 2 417 306 T3

- CoO= 0,30%
- 5 - Cr₂O₃= 0,14%
- ZrO₂= 2,00%
- MoO₃= 1,39%
- 10 - P₂O₅= 0,85%
- SO₃= 0,39%
- BaO= 0,72%
- 15 - Gd₂O₃= 0,11%
- TcO₂= 0,25%
- 20 - OX de actínidos= 0,84%
- platinoides = 0,24%.

REIVINDICACIONES

1. Vidrio de aluminoborosilicato para la contención de un efluente líquido radiactivo de media actividad, que presenta la composición siguiente expresada en porcentajes máxicos con respecto a la masa total del vidrio:

- 5 a) SiO₂: 45 a 52
- b) B₂O₃: 12 a 16,5
- 10 c) Na₂O: 11 a 15
- d) Al₂O₃: 4 a 13
- e) uno o varios elementos ETR elegidos entre los óxidos de elementos de transición tales como Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂, TcO₂, y platinoides tales como RuO₂, Rh, Pd: >0 a 5,25;
- 15 f) uno o varios elementos TRA elegidos entre los óxidos de tierras raras tales como La₂O₃, Nd₂O₃, Gd₂O₃, Pr₂O₃, CeO₂ y actínidos tales como UO₂, ThO₂, Am₂O₃, PuO₂, CmO₂, NpO₂: 0 a 3,5;
- 20 g) ZrO₂: 0 a 4
- h) otros elementos AUT constitutivos del efluente: 0 a 4 ;

satisfaciendo además la composición de vidrio las inecuaciones siguientes, en las que los contenidos de SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, Na₂O, ETR y AUT se expresan en porcentajes máxicos con respecto a la masa total de vidrio:

- (1) SiO₂ + Al₂O₃ < 61%
- (2) 71% < SiO₂ + B₂O₃ + Na₂O < 80,5%
- 30 (3) B₂O₃/Na₂O > 0,9
- (4) 0,7 Al₂O₃ - ETR < 5%
- 35 (5) Al₂O₃/ETR > 2,5
- (6) 0,127 (B₂O₃ + Na₂O) > AUT

y conteniendo el vidrio Fe₂O₃.

2. Vidrio según la reivindicación 1, en el que los demás elementos constitutivos del efluente ("AUT") se eligen entre los óxidos siguientes: SO₃, P₂O₅, MoO₃, BaO.

3. Coadyuvante de vitrificación caracterizado porque presenta la composición siguiente expresada en porcentajes máxicos:

- SiO₂: 58 a 65%
- B₂O₃: 15 a 19%
- 50 - Na₂O: 5 a 10%
- Al₂O₃: 0 a 3%
- 55 - Li₂O: 1 a 4%
- CaO: 1,5 a 4%
- ZrO₂: 0 a 3%
- 60 - Fe₂O₃: 2 a 4%
- NiO: 0 a 2%
- 65 - CoO: 0 a 2%.

4. Coadyuvante de vitrificación según la reivindicación 3, caracterizado porque se presenta en forma de una frita de vidrio.
5. Coadyuvante de vitrificación según la reivindicación 3, caracterizado porque se presenta en forma de una mezcla de productos químicos, especialmente óxidos, en forma de polvos.
6. Procedimiento de tratamiento de un efluente líquido radiactivo de media actividad, en el que se realiza una calcinación de dicho efluente, al que se ha añadido eventualmente un coadyuvante de calcinación, para obtener un calcinado, y después se añade un coadyuvante de vitrificación a dicho calcinado, se procede a la fusión de dicho calcinado y de dicho coadyuvante de vitrificación en un crisol frío para obtener un vidrio fundido y después se enfría dicho vidrio fundido, con lo que se obtiene el vidrio de aluminoborosilicato tal como se define en la reivindicación 1.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el efluente líquido radiactivo de media actividad contiene los elementos siguientes en los contenidos siguientes:
- 15 Na: de 30 g/l a 80 g/l
- B: de 0 g/l a 5 g/l
- 20 Mn: de 0 g/l a 1 g/l
- Ce: de 0 g/l a 14 g/l
- Fe: de 0 g/l a 3 g/l
- 25 Ni: de 0 g/l a 1 g/l
- Cr: de 0 g/l a 1 g/l
- 30 Zr: de 0 g/l a 16 g/l
- Mo: de 0 g/l a 10 g/l
- P: de 0 g/l a 4 g/l
- 35 S: de 0 g/l a 1,7 g/l
- Ba: de 0 g/l a 7 g/l
- 40 Gd: de 0 g/l a 1 g/l
- Tc: 1 g/l o menos
- actínidos: de 0 g/l a 8 g/l
- 45 platinoideos: 1 g/l o menos;
- siendo el contenido total de dichos elementos de 30 g/l a 154,7 g/l.
- 50 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el efluente líquido radiactivo contiene los elementos siguientes en los contenidos siguientes:
- Na: 55 g/l
- 55 B: 2,5 g/l
- Mn: 0,5 g/l
- Ce: 7 g/l
- 60 Fe: 1,5 g/l
- Ni: 0,5 g/l
- 65 Cr: 0,5 g/l

ES 2 417 306 T3

Zr: 8 g/l

Mo: 5 g/l

5 P: 2 g/l

S: 0,85 g/l

Ba: 3,5 g/l

10 Gd: 0,5 g/l

Tc: 1g/l

15 actínidos: 4 g/l

platinoideos: 1 g/l;

siendo el contenido total de dichos elementos de 93,35 g/l.

20 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el coadyuvante de calcinación se elige entre nitrato de aluminio, nitrato de hierro, nitrato de circonio, nitratos de tierras raras y sus mezclas.

25 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el coadyuvante de calcinación es una mezcla de nitrato de aluminio y nitrato de hierro, de preferencia en el que se respetan las propiedades siguientes respecto a los contenidos: $0,66 < \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) < 1$, en que los contenidos son contenidos máxicos de óxidos.

30 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la relación Na_2O /suma de óxidos en el calcinado es inferior o igual a 0,3.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que el coadyuvante de vitrificación es tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5.

35 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que la fusión de calcinado y coadyuvante de vitrificación se realiza a una temperatura de 1200 a 1300°C, de preferencia de 1250°C.