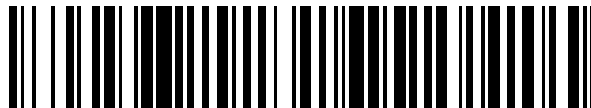


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 290**

51 Int. Cl.:

G21F 9/10 (2006.01)

C01F 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2007 E 07823417 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2050099**

54 Título: **Procedimiento de estabilización del radio en los residuos o en los efluentes sólidos que comprenden materias en suspensión**

30 Prioridad:

11.08.2006 FR 0607295

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

19.05.2014

73 Titular/es:

**COMPAGNIE EUROPÉENNE DU ZIRCONIUM -
CEZUS (100.0%)
Tour Areva, 1, Place Jean Millier
92400 Courbevoie , FR**

72 Inventor/es:

VAYR, DENIS

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 461 290 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 estabilización del radio en los residuos o en los efluentes sólidos que comprenden materias en suspensión.

La presente invención se refiere a un procedimiento que permite estabilizar el radio contenido en efluentes sólidos que contienen radio o que contienen materias en suspensión. La invención prevé en particular aplicarse al tratamiento de efluentes que proceden del tratamiento de minerales que contienen uranio y de efluentes procedentes del sector químico o metalúrgico del circonio. La presente invención se refiere también a un procedimiento de estabilización del radio de dichos efluentes.

Por efluentes sólidos que contienen radio o que contienen materias en suspensión en el sentido de la invención se entienden diferentes tipos de efluentes que pueden contener diferentes niveles de radio. Puede tratarse de efluentes líquidos, de efluentes semisólidos o de lodos que contienen radio o también de efluentes sólidos o de residuos que contienen radio (por ejemplo en forma de partículas, gránulos, galletas, etc.)

El nivel y la composición de las materias sólidas que constituyen los efluentes sólidos o las materias en suspensión de los efluentes líquidos, semisólidos o lodos que contienen radio son variables pero comprenden sales y óxidos de metales diferentes del radio que pueden ser solubilizados en función del pH.

Según la invención, se entiende por efluentes líquidos los efluentes que contienen de 5 a 70 g/l, más particularmente de 5 a 50 g/l de materia en suspensión; por efluentes semisólidos o lodos que contienen radio, los efluentes que contienen de 70 a 300 g/l, más en particular de 150 a 300 g/l de materia en suspensión; estando los efluentes sólidos o residuos que contienen radio caracterizados por un nivel de líquido, agua o solvente muy bajo o nulo.

Entre los radioelementos, el radio es uno de aquellos cuyas normas de emisiones son más estrictas. Muchos efluentes de la extracción de minerales o del tratamiento de materias minerales pueden contener radio. Este es el caso de minerales que contienen uranio. Este es también el caso de los efluentes líquidos y semisólidos de disoluciones y de diferentes lavados de materiales de la carbocloración del circonio y de diferentes procedimientos de separación del circonio y del hafnio, por ejemplo la separación de tetracloruro de circonio y tetracloruro de hafnio por técnicas de destilación en sales fundidas y por extracción líquido-líquido (MIBK, HCNS), efluentes en los que está presente normalmente una cantidad de radio muy pequeña.

El radio adolece de la desventaja de ser soluble en agua y ser muy fácilmente lixiviable, lo cual hace difícil su almacenamiento en un efluente sólido o semisólido (lodo) depositado en un vertedero.

Se conocen, por ejemplo, a partir de las patentes US nº 4.423.007, DE 1005240 o FR 2 562 312 unos procedimientos de descontaminación de radio o de eliminación del radio de efluentes líquidos, por precipitación de dicho radio en forma de doble sulfato de radio y de bario, $Ba(Ra)SO_4$. Estos procedimientos se llevan a cabo en aguas o en efluentes líquidos obtenidos después de la eliminación de materias en suspensión, por ejemplo por filtración.

El objetivo de la invención es proponer un procedimiento para estabilizar el radio contenido en efluentes sólidos que contienen radio o que comprenden materias en suspensión.

Otro objetivo de la invención es proponer un procedimiento de este tipo para estabilizar el radio que contiene, en cantidades muy pequeñas, un efluente de este tipo, en particular en un efluente líquido o semisólido. La noción de cantidad muy pequeña significa un nivel de radio inferior o igual a 1000 Bq por litro o por kilogramo de efluente que contiene radio, en particular inferior o igual a 600 Bq/l o kg de efluente que contiene radio.

Otro objetivo de la invención es proponer un procedimiento de este tipo para la estabilización del radio contenido en cantidades mayores en un efluente, en particular en un efluente semisólido o de residuos que contienen radio. La noción de cantidad más grande significa un nivel de radio superior a 1000 Bq/kg o l y que puede alcanzar hasta 1000 Bq/g o ml, en particular 600 Bq/g, o ml de efluente que contiene radio.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento que permita obtener un radio estabilizado, nada o muy poco lixiviable, y poder almacenar este radio en forma estabilizada en un subproducto sólido o semisólido, poco o nada sujeto a la lixiviación.

Otro objetivo también de la invención es proponer un procedimiento beneficioso, en un contexto de desarrollo duradero y adaptado a un tratamiento continuo de los efluentes sólidos o que comprenden materias en suspensión procedentes de un proceso industrial.

Estos objetivos se consiguen mediante la presente invención que tiene por objeto un procedimiento de estabilización del radio presente en un efluente sólido que contiene radio o que comprende materias en suspensión, en el que se procede a la mezcla del efluente y de un cloruro de metal, y después se hace reaccionar la mezcla obtenida

anteriormente con un ion sulfato, para obtener un efluente que contiene radio estabilizado.

Según una característica de la invención, el efluente líquido que contiene radio comprende de 5 a 70 g/l, más específicamente de 5 a 50 g/l de materia en suspensión.

5 Según otra característica de la invención, el efluente semisólido o lodo que contiene radio comprende de 70 a 300 g/l, más específicamente de 150 a 300 g/l de materia en suspensión.

Según otra característica de la invención, el efluente que contiene radio es sólido.

10 Según una característica de la invención, el procedimiento no comprende ninguna etapa de eliminación de las partículas sólidas antes de proceder a una mezcla con cloruro de metal.

15 Según una característica de la invención, el cloruro es un cloruro de bario, de estroncio o de plomo. También puede ser una mezcla de dos o de los tres cloruros mencionados anteriormente. Según un modo de realización preferido de la invención, el cloruro es, o comprende, un cloruro de bario.

20 Según una característica de la invención, el procedimiento según la invención conduce a la formación de un doble sulfato (es decir, un sulfato de radio y del metal procedente del cloruro de metal). En una forma de realización, el uso de cloruro de bario y de ion sulfato conduce a la formación del sulfato doble $Ba(Ra)SO_4$, insoluble.

25 Por estabilización, se entiende por lo tanto volver el radio insoluble en agua y en los efluentes acuosos mediante precipitación. Se entiende asimismo una "fijación" o una captura de dicho sulfato doble insoluble en las materias en suspensión de los efluentes.

El procedimiento se lleva a cabo ventajosamente con un exceso de cloruro de metal y de ion sulfato con respecto al radio, lo cual significa que se procura que más de una molécula de metal y más de una molécula de ion sulfato estén presentes para un átomo de radio.

30 Según una característica de la invención, la relación molar entre el cloruro de metal (es decir ion metálico) y el ion sulfato es próxima a 1.

35 Los iones sulfato pueden ser aportados (i) en forma de iones, (2i) mediante un generador de ion sulfato capaz de generar uno o unos iones sulfato en la mezcla, o también (3i) mediante una mezcla de ambas especies, en cualquier proporción.

Según un modo de realización preferido, el ion sulfato se aporta añadiendo ácido sulfúrico o anhídrido sulfúrico.

40 Como variante, el ion sulfato puede ser aportado por adición de un sulfato soluble o de una sal de sulfato soluble, y por ejemplo Na_2SO_4 .

Según una característica de la invención, el ion sulfato es aportado por una solución acuosa de ácido sulfúrico de concentración comprendida entre 20 y 50% en peso.

45 Como variante, la solución acuosa de ácido sulfúrico tiene una concentración superior o igual a 90% en peso.

50 Una mezcla homogénea del efluente y del cloruro de metal, y después con el ion sulfato, permite capturar el máximo de radio presente. El experto en la materia dispone de las competencias necesarias para determinar los medios de agitación que permiten garantizar dicha mezcla homogénea en función de cada situación: naturaleza del efluente (líquido, semisólido, sólido), concentración de radio, volumen o masa de efluente a tratar, tamaño de la cuba de tratamiento, norma de emisiones, etc.

55 El efluente que contiene radio estabilizado puede ser tratado para separar la parte líquida del efluente de la parte sólida que comprende el radio estabilizado. Es posible proceder por floculación, filtración o floculación y filtración. De forma opcional, el pH del efluente se ajusta de cara a la etapa de floculación, en función del floculante o del adyuvante de floculación.

60 Según una característica de la invención, el efluente que contiene radio estabilizado se neutraliza de este modo, después de la formación del sulfato doble de metal y de radio. Esta neutralización se puede realizar en particular con ayuda de sosa, de potasa o de un producto análogo. Según un modo de realización, se neutraliza el efluente con una solución de sosa de concentración comprendida entre 10 y 50%. La neutralización prevé devolver el pH a un valor comprendido ventajosamente entre 7 y 10, y preferentemente entre 8 y 9.

65 Esta neutralización puede causar ventajosamente la precipitación o reprecipitación de algunos o de todos los demás metales presentes en el efluente y evitar la disolución de ciertos óxidos tales como los óxidos de uranio que pueden estar presentes en los efluentes de radio en forma de sulfatos solubles.

Según una característica de la invención, se realiza una floculación del efluente opcionalmente neutralizado mediante la adición de un agente floculante. El experto en la materia tiene a su disposición una gama de floculantes, en particular los utilizados en el tratamiento de aguas. Entre ellos podemos mencionar en particular los floculantes de poliacrilamida. A título de dicho floculante, se puede utilizar por ejemplo el FLOPAM® AN 934 MPM o BPM de la compañía SNF, el PROSEDIM AS25 de la compañía NALCO.

El floculado obtenido en la etapa anterior puede ser tratado a continuación para recoger, por un lado, un residuo sólido o semisólido que contiene el radio estabilizado y, por otro lado, la fase líquida del efluente, desprovista o empobrecida en radio. Unas etapas de decantación, filtración o decantación y filtración son unos medios de realización de esta etapa del procedimiento. A título de ejemplo, el floculado o bien (i) se decanta, o bien (2i) se filtra, o bien (3i) se decanta y después el residuo obtenido se filtra. La filtración se puede realizar en cualquier filtro industrial adaptado, tal como un filtro prensa o un filtro rotativo.

Según una variante de la invención, el efluente se somete primero a una desintegración, en particular a un tratamiento por ultrasonidos. Este tratamiento está destinado a desintegrar las partículas sólidas en suspensión en el efluente o el sólido que constituye el efluente y que pueden capturar el radio, como por ejemplo, partículas de circón cuando los efluentes sólidos que contienen radio o que comprenden materias en suspensión son residuos de carbocloración. Puede ocurrir antes de la mezcla con el cloruro o antes de la mezcla con el ion sulfato o el generador de ion sulfato.

El procedimiento de la invención encuentra aplicación en el tratamiento de cualquier efluente líquido o semisólido (por ejemplo, lodo) o sólido (por ejemplo, partículas, torta) que puede contener radio. Las condiciones de realización por ejemplo, ratio metal/radio, ratio ion sulfato/radio, el tamaño de las cubas, el tiempo de permanencia, la capacidad de agitación, el tratamiento previo por ultrasonidos u otro procedimiento de desintegración de las partículas que contienen radio permiten tratar eficazmente residuos que contienen radio que comprenden materias en suspensión sea cual sea su contenido de radio, desde trazas de radio o radio en cantidades muy pequeñas, por ejemplo a partir de 0,1 Bq/l o kg de efluente hasta los contenidos más altos que se encuentran en efluentes que necesitan ser tratados. Ventajosamente, el procedimiento puede, por lo tanto, ser fácilmente adaptado a las normas de emisiones en vigor. El procedimiento encuentra aplicación, en particular, en el tratamiento de efluentes de la metalurgia de zirconio, de fases de preparación de la esponja de circonio y de operaciones de separación de circonio/hafnio. Por definición, se agrupan bajo el término "metalurgia del circonio" todas las aplicaciones habituales aplicadas al mineral de zirconio y a los metales valiosos que contiene, principalmente circonio y hafnio.

Por lo tanto, el efluente puede proceder:

- de las disoluciones o los lavados de los materiales empleados en la carbocloración del mineral de zirconio,
- de los lodos procedentes de este proceso de carbocloración,
- de las disoluciones o de los lavados de los materiales utilizados durante el proceso de extracción y de separación del circonio o del hafnio,
- de los lodos procedentes de este proceso de extracción y de separación del circonio o del hafnio, o
- de una mezcla de uno o varios de estos efluentes.

A título de ejemplo se proporcionan a continuación unas composiciones medias típicas de efluentes sólidos que contienen radio o que comprenden materias en suspensión:

- Residuos de carbocloración:

- C de 30 a 60%
- Zr de 10 a 30%
- Si de 1 a 20%
- Hf de 0 a 1%
- Al de 0 a 1%
- Ca de 0 a 0,5%
- Fe de 1 a 3%
- Cr de 0 a 0,1%
- K de 0 a 0,2%
- Ni de 0 a 0,1%
- U de 0,5 a 3%
- Y de 0 a 3%
- Th de 0 a 0,5%

Todos estos elementos no son solubles durante la puesta en suspensión.

- Efluentes de las instalaciones de carbocloración y del procedimiento de Separación de Zr/Hf y aguas de tratamiento de los gases de estas instalaciones:

Estos efluentes pueden contener también los elementos de disolución del solvente mineral del procedimiento de separación, sabiendo que esta disolución se puede neutralizar de antemano antes de unirse a los efluentes de los lavados de las dos instalaciones.

La mezcla muy variable comprende:

- | | | |
|------|-------------|-------------------------------|
| - C | de 1 a 15% | insoluble |
| - Si | de 1 a 10% | insoluble (SiO ₂) |
| - Al | de 5 a 40% | en parte soluble según pH |
| - Zr | de 1 a 8% | en parte soluble según pH |
| - Fe | de 0,5 a 2% | en parte soluble según pH |
| - Hf | de 0,5 a 3% | en parte soluble según pH |
| - Ca | de 1 a 4% | en parte soluble según pH |
| - K | de 1 a 30% | totalmente en solución |

Los elementos radioactivos están en pequeñas cantidades (U<0,1%).

Una ventaja de la presente invención es que el procedimiento puede ser utilizado para el tratamiento de forma continua de los efluentes y residuos de procesos industriales, por ejemplo los efluentes de la química o la metalurgia del circonio y, en particular los efluentes específicos que se acaban de describir. Es interesante tener varios pozos o cubas en los que los efluentes que proceden de una actividad industrial o efluentes procedentes de varias actividades industriales pueden ser almacenados hasta que se obtiene el volumen deseado para comenzar el tratamiento. Se pueden organizar así en paralelo varias cubas o pozos, de modo que cuando el tratamiento de los efluentes se inicia en uno de los pozos o cubas, los efluentes que se siguen produciendo se pueden dirigir a otro pozo o cuba a la espera de su tratamiento. El sistema utilizado permite un tratamiento continuo con un caudal variable.

Por lo tanto, de acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, los efluentes sólidos que contienen radio o que comprenden materias en suspensión alimentan continuamente pozos o cubas de estabilización colocados paralelamente en los que se mantienen bajo agitación; cuando se llena un pozo o cuba, los efluentes alimentan el siguiente, mientras que se lleva a cabo el tratamiento de estabilización del radio en el pozo que se acaba de llenar, y así sucesivamente; una vez que la estabilización ha sido llevada a cabo en un pozo o cuba, se retira su contenido estabilizado de tal modo que ese pozo o cuba está listo para recibir nuevamente efluentes a estabilizar.

La invención se describirá ahora con más detalle mediante la descripción de formas de realización de la invención dadas a modo de ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1 - Tratamiento de lodo que contiene radio

La instalación comprende tres pozos de estabilización paralelos, de aproximadamente 30 m³ de volumen, equipados con un agitador para asegurar una mezcla homogénea del volumen de efluente contenido en los mismos. Los lodos procedentes de diferentes pasos del procedimiento de tratamiento del circonio se encaminan al primer pozo hasta que se obtiene el volumen requerido, y, a continuación, al siguiente pozo, y así sucesivamente, mientras que el tratamiento de estabilización comienza en el primer pozo o pozo anterior.

En el presente ejemplo, los efluentes son unos líquidos de lavado del proceso de separación del circonio/hafnio y de la carbocloración del circonio; y residuo de hafnio en el proceso de separación. A continuación se describe en detalle el tratamiento de un pozo en el que una vez mezclados de forma homogénea estos lodos contenían:

- Ra226: 4 Bq/kg
- Ra223: 12,1 Bq/kg
- Ra228: 4,6 Bq/kg

En el pozo de estabilización, se añadieron 40 ml de cloruro de bario a 150 g/l por m³ de efluentes.

Se agitó para asegurar una mezcla homogénea.

A continuación se añadió 15 a 20 ml de ácido sulfúrico al 34% por m³ de la mezcla obtenida anteriormente.

Se agitó el conjunto para asegurar una mezcla homogénea.

Los efluentes estabilizados obtenidos se encaminan entonces a un pozo de neutralización en un grupo de tres pozos de la neutralización, cada uno montado en serie a continuación de un pozo de estabilización.

5 Después de la neutralización con sosa, se añadió un floculante, y después se procedió a una decantación antes de filtrar sobre un filtro prensa. El lodo retenido por el filtro y el filtrado se analizaron y se obtuvieron los siguientes resultados:

10 Filtrado: Ra226: 0,57 Bq/l
 Ra223: no se puede medir
 Ra228: <0,12 Bq/l
 Lodo: Ra226: 84 Bq/kg
 Ra223: 63,1 Bq/kg
 Ra228: 35 Bq/kg

15 **Ejemplo 2 - Pruebas de lixiviación**

Se recuperó el lodo obtenido en el Ejemplo 1 y se efectuaron pruebas de lixiviación según el procedimiento descrito a continuación:

20 Descripción de la prueba: 100 g de residuos (lodo) se mezclan con 1 litro de agua o de ácido o de base. La mezcla se agita durante un tiempo determinado (3 x 16 h o 1 x 24 h) y después se filtra. Se analizan los lixiviados (norma NF X 31 210, prueba de lixiviación, prueba de liberación en medio ácido o básico).

25 Los resultados son los siguientes:

Pruebas de lixiviación al agua durante 16 horas:

30 Ra226: <0,1 Bq/l
 Ra223: 2,3 Bq/l
 Ra228: <0,15 Bq/l

Pruebas de lixiviación al agua durante 32 horas:

35 Ra226: <0,4 Bq/l
 Ra223: 0,48 Bq/l
 Ra228: <0,12 Bq/l

Pruebas de lixiviación al agua durante 48 horas:

40 Ra226: <0,5 Bq/l
 Ra223: no se puede medir
 Ra228: no se puede medir

45 Pruebas de lixiviación 24 horas, pH 9, con sosa:

50 Ra226: 0,7 Bq/l
 Ra223: 0,89 Bq/l
 Ra228: <0,15 Bq/l

Pruebas de lixiviación 24 horas, pH 5, HCl:

55 Ra226: 4,9 Bq/l
 Ra223: 8 Bq/l
 Ra228: 0,4 ± 0,2 Bq/l

Pruebas de lixiviación 24 horas, pH 5, con H₂SO₄:

60 Ra226: <0,1 Bq/l
 Ra223: 1,4 Bq/l
 Ra228: <0,06 Bq/l

Pruebas de lixiviación 24 horas antes de estabilización:

65 Ra226: 15 Bq/l
 Ra223: 5,36 Bq/l

Ra228: 3,4 Bq/l

Ejemplo 3 - Tratamiento de lodo que contiene radio

5 Se ha reproducido el ejemplo 1 en una mezcla de efluentes o de residuos que contienen radio que contiene:

Ra226: 107000 Bq/l
 Ra223: 5205 Bq/kg
 Ra228: 14500 Bq/kg

10

Después de estabilización, se han obtenido los siguientes valores:

Filtrados:

Ra226: <0,2 Bq/l
 Ra223: no se puede medir
 Ra228: <0,2 Bq/l

15

Lodo:

Ra226: 65700 Bq/kg
 Ra223: 2917 Bq/kg
 Ra228: 11500 Bq/kg

20

Ejemplo 4 - Pruebas de lixiviación

Se han reproducido las pruebas de lixiviación en el lodo de filtración obtenido en el ejemplo 3:

25

Pruebas de lixiviación con agua durante 16 horas:

Ra226: 0,6 ± 0,3 Bq/l
 Ra223: 2,27 Bq/l
 Ra228: 0,37 Bq/l

30

Pruebas de lixiviación con agua durante 32 horas:

Ra226: 0,2 ± 0,1 Bq/l
 Ra223: 1,64 Bq/l
 Ra228: <0,5 Bq/l

35

Pruebas de lixiviación con agua durante 48 horas:

Ra226: 0,3 ± 0,1 Bq/l
 Ra223: 0,17 Bq/l
 Ra228: 0,09 Bq/l

40

Pruebas de lixiviación durante 24 horas pH 9, con sosa:

Ra226: <0,1 Bq/l
 Ra223: no se puede medir
 Ra228: <0,3 Bq/l

45

Pruebas de lixiviación durante 24 horas pH 5, con HCl:

Ra226: 0,1 ± 0,05 Bq/l
 Ra223: no se puede medir
 Ra228: <0,08 Bq/l

50

Pruebas de lixiviación durante 24 horas pH 5, con H₂SO₄

Ra226: 0,2 ± 0,1 Bq/l
 Ra223: no se puede medir
 Ra228 : <0,3 Bq/l

60

El procedimiento según la invención permite, por lo tanto, precipitar y capturar el radio en un efluente sólido o semisólido de volumen reducido con respecto a los efluentes iniciales tratados. Las pruebas de lixiviación muestran además que el radio está concentrado allí de forma estable de tal modo que estos efluentes sólidos o semisólidos pueden ser almacenados después de una posible eliminación total o parcial de la fase líquida del efluente, en condiciones aceptables para el medio ambiente.

65

Estos ejemplos de realización de la invención no deben llevar a considerar la invención de manera limitativa. Es evidente que el procedimiento puede ser adaptado en cuanto a la elección de los reactivos, los medios de homogeneización, los tiempos de incubación, y ser aplicado a otros efluentes que contienen radio, sólidos o que comprenden materias en suspensión.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de estabilización del radio presente en un efluente sólido que contiene radio o que comprende materias en suspensión, en el que se procede a la mezcla del efluente y de un cloruro metálico, y después se hace reaccionar la mezcla obtenida anteriormente con un ion sulfato, para obtener un efluente que contiene radio estabilizado.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el efluente que contiene radio es líquido y comprende de 5 a 70 g/l, más en particular de 5 a 50 g/l, de materia en suspensión.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el efluente es semisólido o constituye un lodo que contiene radio, y comprende de 70 a 300 g/l, más particularmente de 150 a 300 g/l de materia en suspensión.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el efluente que contiene radio es sólido.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar entre el cloruro de metal, es decir, el ion metálico y el ion sulfato es cercana a 1.
- 20 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el procedimiento no comprende ninguna etapa de eliminación de las partículas sólidas antes de proceder a su mezcla con un cloruro de metal.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cloruro, así como los iones sulfato, están en exceso con respecto al radio.
- 25 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cloruro es un cloruro de bario, de estroncio o de plomo.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ion sulfato se aporta mediante la adición de ácido sulfúrico, de anhídrido sulfúrico, de sulfato soluble o de sal de sulfato soluble.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el ion sulfato se aporta mediante una solución acuosa de ácido sulfúrico de concentración comprendida entre 20 y 50% en peso.
- 35 11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el ion sulfato se aporta mediante una solución de ácido sulfúrico acuosa a una concentración superior o igual a 90% en peso.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se neutraliza el efluente que contiene radio estabilizado.
- 40 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la neutralización se lleva a cabo con la ayuda de sosa o de potasa.
14. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se neutraliza con la ayuda de una solución de sosa de concentración comprendida entre 10 y 50%.
- 45 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque se ajusta el pH a un valor comprendido entre 7 y 10, preferentemente entre 8 y 9.
- 50 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, caracterizado porque, con la neutralización, se precipitan unos o los otros metales presentes en el efluente.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, mediante la adición de un agente floculante, se realiza una floculación del efluente neutralizado.
- 55 18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque se trata por decantación o filtración el floculado de la etapa anterior con el fin de recoger, por un lado, un residuo sólido que contiene el radio estabilizado y, por el otro lado, la fase líquida del efluente, desprovista o empobrecida en radio.
- 60 19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque la filtración se lleva a cabo en un filtro-prensa o un filtro rotativo.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, antes de añadir cloruro o ion sulfato, se somete el efluente a un tratamiento de ultrasonidos.
- 65 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el procedimiento se

aplica al tratamiento de efluentes sólidos que contienen radio o que comprenden materias en suspensión producidos durante la metalurgia o la química del circonio.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el efluente que contiene el radio procede:

- 5
- de las disoluciones o de los lavados de los materiales empleados durante la carbocloración del mineral de circonio,
 - de los lodos procedentes de este proceso de carbocloración,
 - 10 - de las disoluciones o de los lavados de los materiales empleados durante el proceso de extracción y de separación del circonio o del hafnio,
 - de los lodos procedentes de este proceso de extracción y de separación del circonio o del hafnio, o
 - 15 - de una mezcla de uno o varios de estos efluentes.

23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los efluentes sólidos o que comprenden materias en suspensión se envían en continuo a unos pozos o cubas de estabilización montados en paralelo, en los que se mantienen en agitación; cuando un pozo o cuba está lleno, se envían los efluentes al siguiente, mientras que se procede al tratamiento de estabilización del radio en el pozo que acaba de ser llenado, y así sucesivamente, y porque una vez que se ha realizado la estabilización en un pozo o cuba, el contenido estabilizado se retira del mismo, de manera que este pozo o cuba está listo para recibir de nuevo efluentes a estabilizar.

20

25