

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 689**

51 Int. Cl.:

**G21F 9/30** (2006.01)

**G21F 9/36** (2006.01)

**C04B 28/34** (2006.01)

**C04B 40/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2014 PCT/EP2014/054712**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO2014140018**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2014 E 14709635 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2970011**

54 Título: **Aglomerante y su uso para el acondicionamiento de residuos que contienen aluminio metálico**

30 Prioridad:

**13.03.2013 FR 1352233**

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

**26.06.2017**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**CAU DIT COUMES, CÉLINE;  
LAMBERTIN, DAVID;  
ANTONUCCI, PASCAL y  
CHARLOT, MARYLINE**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 619 689 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

Aglomerante y su uso para el acondicionamiento de residuos que contienen aluminio metálico

5 **Campo técnico**

La presente invención pertenece al campo del acondicionamiento de residuos nucleares y, más particularmente, al campo del acondicionamiento por inmovilización de residuos que contienen aluminio metálico.

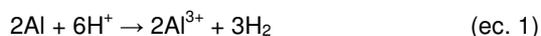
10 La presente invención propone una composición de aglomerante y concretamente de cemento, mortero u hormigón, su procedimiento de preparación y su uso para confinar residuos que contienen aluminio metálico en paquetes destinados a almacenarse en un centro de almacenamiento de residuos nucleares.

**Estado de la técnica anterior**

15 El desmantelamiento de antiguas instalaciones nucleares ha generado, o va a generar, residuos radiactivos algunos de los cuales contienen aluminio metálico. Estos residuos deben acondicionarse antes de su almacenamiento definitivo, es decir ponerse en una forma estable, monolítica y confinante.

20 El cemento Portland del tipo silico-cálcico se usa en gran medida para el acondicionamiento de residuos de baja y media actividad. La ingeniería civil ha revelado y se ha beneficiado de sus cualidades intrínsecas: disponibilidad, coste moderado, simplicidad de puesta en práctica, buena resistencia mecánica y, en general, estabilidad en el tiempo. El campo de los residuos radiactivos ha sacado provecho de su basicidad después de endurecimiento, lo que permita solubilizar un gran número de radionucleidos. Esta basicidad constituye en cambio un obstáculo para el  
25 acondicionamiento de aluminio.

En efecto, el aluminio se oxida con la producción de hidrógeno molecular cuando se pone en contacto con la disolución de amasado. La pasivación del metal mediante deposición superficial de alúmina sólo se produce en efecto para pH comprendidos entre 3 y 9. En medio más ácido (ec. 1) o más básico (caso del cemento Portland, ec. 2), la alúmina es soluble y la corrosión del metal prosigue hasta el agotamiento de los reactivos. El desprendimiento de hidrógeno que resulta de la misma sería nefasto para la seguridad del almacenamiento de los residuos  
30 acondicionados.



35 Es el motivo por el cual la cantidad de aluminio aceptable en residuos de cemento es actualmente muy pequeña. A modo de ejemplo, la superficie máxima incorporable en paquetes de cemento de 330 l almacenados en el centro del l'Aube es de 0,1 m<sup>2</sup> (especificación de la Agencia Nacional para la gestión de Residuos Radiactivos (ANDRA) ACO.SP.ASRE.99.001).

40 Como reemplazo de los cementos silico-cálcicos convencionales, se estudiaron tres tipos de aglomerantes minerales para el acondicionamiento de residuos que contienen aluminio metálico: (1) los cementos etringíticos, (2) los cementos fosfomagnésicos y (3) los cementos silico-magnésicos.

Los cementos etringíticos tienen como característica común la de formar mediante hidratación etringita (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3CaSO<sub>4</sub>.32H<sub>2</sub>O) en cantidad importante. Pueden obtenerse mediante mezclado de un cemento aluminoso con una fuente de sulfato de calcio, o a partir de un cemento sulfo-aluminoso rico en ye'elimita.

Se ha mostrado que la corrosión de barras de aluminio se reduce significativamente en una pasta de cemento sulfo-aluminoso en comparación de la observada con un cemento Portland [1-2]. Se han avanzado dos explicaciones  
50 complementarias:

1) El pH de la disolución intersticial de una pasta de cemento sulfo-aluminoso (comprendido entre 10 y 11 en tanto que el conjunto mineralógico contiene yeso) es inferior al de una pasta de cemento Portland (superior a 13), lo que disminuye la velocidad de corrosión del aluminio.

55 2) La demanda química de agua del aglomerante sulfo-aluminoso (cantidad de agua necesaria para hidratar en su totalidad las fases anhidras del cemento), que aumenta con su contenido inicial de yeso, es superior a la del cemento Portland [3]. En consecuencia, la cantidad de agua residual en una pasta de cemento sulfo-aluminoso que haya alcanzado un grado de hidratación avanzado es reducida, y la corrosión del aluminio a largo plazo se limita de este modo.

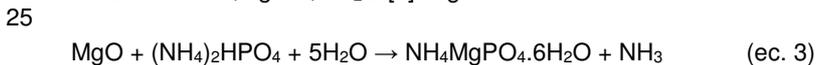
60 Recientemente, se usó un aglomerante etringítico obtenido mediante mezclado de cemento fundido y escayola en el marco de un proyecto de desmantelamiento en el emplazamiento del río Savannah en los Estados Unidos [4]. Se

formuló una lechada de inyección destinada a la inertización de un recipiente de reactor que contenía elementos internos de aluminio. Los autores informaron de un pH de equilibrio del material hidratado de 9,5 y de un desprendimiento de hidrógeno mediante corrosión de aluminio muy limitado. Aproximadamente 92 m<sup>3</sup> de material se han usado al final del año 2010.

5 No obstante, deben formularse varias reservas. En primer lugar, las mediciones de desprendimiento de hidrógeno que resulta de la corrosión de aluminio se han llevado a cabo con duraciones relativamente cortas (hasta 40 días) y tendrán que validarse a más largo plazo. Además, los aglomerantes etringíticos presentan un pH de disolución intersticial reducido con respecto al cemento Portland, pero que sigue estando fuera de la zona de pasivación del aluminio (3-9). En el caso de los cementos sulfo-aluminosos, el pH de la disolución capilar, comprendido inicialmente entre 10 y 11, aumenta incluso en una unidad después del agotamiento del yeso, lo que debería aumentar la corrosión del aluminio. Por consiguiente, aunque la hidratación conduzca a una autodesecación del material, no puede excluirse una continuación de la corrosión del aluminio a largo plazo en caso de nueva saturación de la porosidad por agua.

15 Un cemento fosfomagnésico se compone de óxido de magnesio calcinado a alta temperatura (de tipo *hardburnt* (de baja reactividad) o *deadburnt* (calcinado a muerte)) y de una sal de fosfato ácido soluble en el agua, que es de la manera más frecuente monohidrogenofosfato de diamonio. El óxido de magnesio está disponible en forma pulverulenta, mientras que la sal de fosfato puede estar o bien disuelta en el agua de amasado, o bien mezclada en seco con el óxido de magnesio. En este último caso, la puesta en práctica del cemento fosfomagnésico es idéntica a la del cemento Portland (mezclado del cemento con agua).

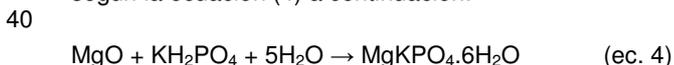
20 Cuando se usa una sal de amonio, el principal producto formado, responsable del fraguado y del endurecimiento, es la estruvita NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O [5] según la ecuación 3:



También pueden observarse productos secundarios, como dittmarita (NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O), schertelita ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mg(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), newberyita (MgHPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) y fosfato de magnesio Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. También puede precipitar una fase amorfa o mal cristalizada en mezclas con poca dosificación de agua [6].

30 La reacción de óxido de magnesio con monohidrogenofosfato de diamonio presenta el inconveniente de producir amoniaco. Este desprendimiento de gas tóxico puede evitarse usando una sal de fosfato alcalino (como NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) en lugar del fosfato de amonio [7]. La contrapartida es un deterioro de las resistencias mecánicas del material endurecido.

35 En el Laboratorio Nacional Argonne en los Estados Unidos, se desarrolló un material denominado Ceramicrete para acondicionar residuos sin clasificar ("sans filière") [8-13]. Se prepara mediante reacción entre óxido de magnesio y dihidrogenofosfato de potasio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), lo que conduce a la formación de la fase hidratada MgKPO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (MKP) según la ecuación (4) a continuación:



45 La disolución de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, de pH próximo a 4, presenta una acidez moderada que facilita su puesta en práctica. La reacción es muy exotérmica. Durante la preparación de volúmenes importantes de material, se observa un fenómeno autocatalítico: el calor producido aumenta la temperatura de la pasta, lo que acelera aún más la reacción, aunque pueden observarse fraguados rápidos, en algunos minutos. Debe añadirse entonces un retardador de fraguado tal como ácido bórico o ácido cítrico (dosificación típica del 1 al 2% de la masa del aglomerante) para controlar el fraguado y limitar el calentamiento.

50 El cemento fosfomagnésico preparado a partir de MgO y de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> en proporciones definidas por la reacción (ec. 4) presenta una demanda química de agua (agua necesaria para hidratar en su totalidad el aglomerante) correspondiente a una razón E/C de 0,51 (en la que C designa la masa de MgO + KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). Tal razón permite obtener una pasta fluida después de amasar. Al contrario que el cemento Portland, no es necesario por tanto dosificar en exceso el agua con respecto a la demanda química para obtener una buena trabajabilidad. En consecuencia, el volumen de disolución intersticial residual en un aglomerante fosfomagnésico después de la reacción es, en general, muy reducido.

55 Ha de observarse que se prevé añadir borato o ácido bórico para controlar la velocidad de reacción durante la estabilización, en un cemento fosfomagnésico, de un material nuclear que comprende óxidos o halogenuros de actínidos y/o de transuránicos y/o hidrocarburos y/o ácidos contaminados por actínidos y/o transuránicos [8-13].

60 Después de la reacción, una pasta de cemento fosfomagnésico presenta una resistencia a la compresión normalmente comprendida entre 20 y 30 MPa, una densidad del orden de 1,8 g/cm<sup>3</sup>, una porosidad abierta reducida (del orden del 10 al 15% en volumen), y un pH de equilibrio comprendido entre 6 y 8 [14], situado en el dominio de

pasivación del aluminio.

Este es el motivo por el cual también se seleccionó un cemento fosfomagnésico como posible candidato para inertizar el recipiente de reactor que contiene elementos internos de aluminio en el proyecto de desmantelamiento llevado a cabo en el emplazamiento del río Savannah [15]. Se ha puesto a punto una formulación de tipo mortero inyectable. Finalmente no se ha usado para la aplicación pretendida.

Por último, ha de observarse que los cementos fosfomagnésicos también son objeto de estudio en Gran Bretaña (colaboración entre Amec Nuclear UK y el laboratorio ISM (Immobilisation Science Laboratory) de la Universidad de Sheffield) para el acondicionamiento de residuos MAGNOX que contienen uranio metálico [16]. Como en el caso del aluminio, estos aglomerantes podrían permitir limitar la corrosión de uranio por el agua de amasado.

Dos estudios recientes informan del desarrollo de un mortero a base de cemento silico-magnésico para el bloqueo de metales electropositivos como el magnesio o el aluminio [17]. El material se prepara a partir de óxido de magnesio, de carbonato de magnesio, de humo de sílice y de arena silícea. Después del endurecimiento, comprende una fase de tipo M-S-H (hidrosilicato de magnesio), asociada a brucita o a humo de sílice residual según las proporciones de los diferentes reactivos. El pH de su disolución intersticial es cercano a 10, lo que permite reducir considerablemente la producción de hidrógeno durante el revestimiento de una barra de aluminio.

Una alternativa al cambio de la química del aglomerante consiste en conservar un cemento silico-cálcico, pero añadir al mismo un inhibidor de corrosión del aluminio. En 1995, un estudio japonés mostró que la corrosión del aluminio en un material a base de cemento Portland puede reducirse enormemente mediante la adición de nitrato de litio [18]. Según los autores, el efecto beneficioso del litio resultaría de la formación de una película insoluble de  $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en la superficie del metal. La estabilidad en el tiempo de esta capa de pasivación sigue sin conocerse.

Además, en el procedimiento de estabilización descrito en [10], se prevé, para disminuir el carácter exotérmico de la reacción durante la preparación del cemento fosfomagnésico, añadir un carbonato de un metal monovalente elegido de potasio, sodio y litio (ecuación 2 descrita en [10]) o dihidrogenofosfato de litio (ecuación 3 descrita en [10]). No obstante, aunque puede usarse ácido bórico como retardador de fraguado, ninguna de las formulaciones ejemplificadas comprende este ácido asociado a carbonato de litio o a dihidrogenofosfato de litio.

Los inventores se fijaron como objetivo proponer un material útil para el acondicionamiento de residuos que contienen aluminio metálico solo o en forma de aleación, no presentando dicho material los inconvenientes de los materiales de la técnica anterior y/o presentando propiedades mejoradas y concretamente en cuanto a compatibilidad con el aluminio metálico.

### Exposición de la invención

La presente invención permite conseguir el objetivo que se fijaron los inventores y proporciona, por tanto, una formulación cementosa destinada a la inertización de residuos que contienen aluminio metálico en forma pura o aleada, y que satisface, cuando dicha formulación se presenta en forma de mortero, las siguientes limitaciones:

- la producción de hidrógeno por corrosión del aluminio en la matriz cementosa se reduce con respecto a las soluciones existentes;

- la reactividad del aglomerante se controla, con un comienzo del fraguado de Vicat superior a 3 h, y un final del fraguado de Vicat inferior a 24 h;

- el material presenta, después de amasar, una fluidez suficiente para permitir un flujo a través de un cono de Marsh dotado de un ajuste de 12,5 mm;

- el material no presenta ninguna exudación 24 h después del fraguado;

- la autocalentamiento del aglomerante durante son endurecimiento no genera degradación del material del tipo, por ejemplo, fisuración o creación de una macroporosidad debido a la vaporización del agua de amasado;

- el material desarrolla una resistencia a la compresión superior a 20 MPa después de 90 días de curado con agua a temperatura ambiente;

- el material endurecido no presenta expansión ni retracción susceptible de afectar a su integridad (debido a fisuraciones) cuando se mantiene a temperatura ambiente con agua o al aire; y

- el material presenta un pH de disolución intersticial comprendido entre 5 y 9.

Estos objetivos se consiguen mediante el uso de un mezcla adaptada de un cemento fosfomagnésico, de una fuente

de boro, de una sal de litio, de un relleno, de agua y eventualmente de arena y/o de grava.

En efecto, los trabajos de los inventores permitieron mostrar que, de modo inesperado, la adición simultánea de una fuente de litio y de una fuente de boro a un cemento fosfomagnésico conduce a sinergias interesantes para la aplicación pretendida:

- la corrosión del aluminio, y la producción de hidrógeno que resulta de la misma, se reducen significativamente con respecto a las soluciones existentes (véase el ejemplo 1); y
- el efecto retardador de la fuente de boro se refuerza por la sal de litio, aunque cuando este último compuesto se utiliza solo, no hay una influencia significativa sobre el fraguado del cemento (véase el ejemplo 3).

Por tanto, la presente invención se desmarca de los trabajos anteriores por la asociación del cemento fosfomagnésico, de la fuente de boro y de una sal de litio. Por consiguiente, la presente invención se refiere a una composición de aglomerante que comprende:

- (i) un cemento fosfomagnésico;
- (ii) una fuente de boro;
- (iii) una sal de litio; y
- (iv) agua.

En el marco de la presente invención, pueden aprovecharse las características remarcables de esta composición cuando esta composición se presenta en forma de una lechada, de un mortero o de un hormigón.

El cemento fosfomagnésico que puede usarse para la presente invención puede ser cualquier cemento fosfomagnésico conocido por el experto en la técnica. Ventajosamente, el cemento fosfomagnésico puesto en práctica en el marco de la invención está constituido por una fuente de magnesio en estado oxidado y por una fuente de fosfato.

Por "fuente de magnesio en estado oxidado", se entiende un compuesto que comprende magnesio en un estado de oxidación de +II o un precursor del mismo. Puede usarse cualquier fuente de magnesio en estado oxidado conocida por el experto en la técnica en el marco de la presente invención. Ventajosamente, esta fuente de magnesio en estado oxidado se elige del grupo constituido por óxido de magnesio (MgO), hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>), carbonato de magnesio (MgCO<sub>3</sub>), hidroxicarbonato de magnesio (4MgCO<sub>3</sub>.Mg(OH)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O), cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>), bromuro de magnesio (MgBr<sub>2</sub>) o una de sus mezclas. En particular, esta fuente de magnesio en estado oxidado se elige del grupo constituido por óxido de magnesio (MgO), hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>), carbonato de magnesio (MgCO<sub>3</sub>), hidroxicarbonato de magnesio (4MgCO<sub>3</sub>.Mg(OH)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O) o una de sus mezclas.

Cuando se usa óxido de magnesio como fuente de magnesio en estado oxidado en la composición según la invención, el óxido de magnesio se presenta en forma de un óxido de magnesio obtenido mediante calcinación a alta temperatura. Ventajosamente, un óxido de magnesio de este tipo se obtiene mediante calcinación de carbonato de magnesio o de una salmuera rica en magnesio a una temperatura comprendida entre 1000°C y 1500°C y concretamente entre 1100°C y 1400°C, durante un periodo comprendido entre 15 min y 4 h, concretamente entre 30 min y 3 h y, en particular, del orden de 1 h (es decir 1 h ± 15 min).

En el marco de la presente invención, la fuente de magnesio en estado oxidado puede usarse en una forma pura (es decir, pureza expresada en masa superior al 90% y concretamente al 95%). Como variante, la fuente de magnesio en estado oxidado puede comprender al menos otro elemento, normalmente elegido del grupo constituido por calcio, silicio, aluminio o hierro, estos elementos se encuentran en general en forma de óxido o de hidróxido.

La fuente de magnesio en estado oxidado usada en el marco de la presente invención se presenta normalmente en forma pulverulenta. Ventajosamente, este polvo presenta una superficie específica, determinada mediante el método BET (para "Brunauer, Emmett y Teller" - adsorción de nitrógeno) usando el aparato ASAP 2020 de Micromeritics, inferior a 4 m<sup>2</sup>/g, concretamente inferior a 2 m<sup>2</sup>/g y, en particular inferior a 1 m<sup>2</sup>/g. A modo de ejemplo, el óxido de magnesio usado en la parte experimental más adelante, concretamente, Magchem<sup>®</sup> 10CR presenta una superficie específica de 0,9 m<sup>2</sup>/g.

Además, este polvo presenta, cuando se pone en práctica en la composición según la invención, una granulometría inferior a 500 µm, y concretamente inferior a 100 µm. Ha de observarse que la obtención de tal granulometría puede requerir una etapa de trituración de forma previa a la puesta en práctica en la composición según la invención. A modo de ejemplo, el 10% de las partículas del óxido de magnesio usado en la parte experimental más adelante, concretamente Magchem 10CR, presentan un diámetro inferior a 5 µm, el 50% un diámetro inferior a 19 µm, y el 90% un diámetro inferior a 46 µm.

Por "fuente de fosfato", se entiende un compuesto que comprende fosfato o un precursor del mismo. Ventajosamente, la fuente de fosfato puesta en práctica en el marco de la presente invención se elige del grupo constituido por ácido fosfórico, ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico, ácido polifosfórico, fosfato de aluminio, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, fosfato de un metal alcalino, monohidrogenofosfato de aluminio, monohidrogenofosfato de calcio, monohidrogenofosfato de magnesio, monohidrogenofosfato de un metal alcalino, dihidrogenofosfato de aluminio, dihidrogenofosfato de calcio, dihidrogenofosfato de magnesio, dihidrogenofosfato de un metal alcalino, ortofosfato de aluminio, ortofosfato de calcio, ortofosfato de magnesio, ortofosfato de un metal alcalino, pirofosfato de aluminio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de magnesio, pirofosfato de un metal alcalino, polifosfato de aluminio, polifosfato de calcio, polifosfato de magnesio, polifosfato de un metal alcalino, tripolifosfato de aluminio, tripolifosfato de calcio, tripolifosfato de magnesio, tripolifosfato de un metal alcalino, tetrapolifosfato de aluminio, tetrapolifosfato de calcio, tetrapolifosfato de magnesio, tetrapolifosfato de un metal alcalino o una de sus mezclas. Por "metal alcalino", se entiende un elemento de la primera columna de la tabla periódica de los elementos con la excepción del hidrógeno y, en particular, un elemento elegido del grupo constituido por el litio, sodio, potasio, rubidio y cesio. Ha de observarse que también pueden usarse en el marco de la presente invención fosfato amoniacal, fosfato diamoniacal así como sus derivados tales como monohidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, ortofosfato, polifosfato, tripolifosfato y tetrapolifosfato amoniacales o diamoniacales.

La fuente de fosfato puesta en práctica en el marco de la presente invención se elige más particularmente del grupo constituido por ácido fosfórico, fosfato de aluminio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, monohidrogenofosfato de aluminio, monohidrogenofosfato de sodio, monohidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de aluminio, dihidrogenofosfato de sodio, dihidrogenofosfato de potasio o una de sus mezclas.

La fuente de fosfato puesta en práctica en el marco de la presente invención puede presentarse en forma líquida o sólida. Cuando está en forma sólida, se presenta normalmente en forma pulverulenta. Ha de observarse que la fuente de fosfato es soluble en el agua de amasado del aglomerante según la invención.

La fuente de boro que puede usarse en el marco de la composición de aglomerante según la invención puede ser cualquier fuente de boro conocida por el experto en la técnica y, en particular, una fuente de boro usada habitualmente como retardadora de fraguado en el campo de los aglomerantes fosfomagnésicos.

Ventajosamente, la fuente de boro que puede usarse en el marco de la composición de aglomerante según la invención se elige del grupo constituido por ácido bórico, ácido metabórico, bórax, una sal de borato, una sal de monohidrogenoborato, una sal de dihidrogenoborato, una sal de metaborato, una sal de poliborato o una de sus mezclas. Las sales previstas son, en particular, un borato de un metal alcalino, un monohidrogenoborato de un metal alcalino, un dihidrogenoborato de un metal alcalino, un metaborato de un metal alcalino, un poliborato de un metal alcalino o una de sus mezclas. Los metales alcalinos previstos para la fuente de boro son idénticos a los previstos para la fuente de fosfato.

La fuente de boro puesta en práctica en el marco de la presente invención se elige más particularmente del grupo constituido por ácido bórico, borato de cesio, borato de rubidio, borato de potasio, borato de sodio, borato de litio, monohidrogenoborato de cesio, monohidrogenoborato de rubidio, monohidrogenoborato de potasio, monohidrogenoborato de sodio, monohidrogenoborato de litio, dihidrogenoborato de cesio, dihidrogenoborato de rubidio, dihidrogenoborato de potasio, dihidrogenoborato de sodio, dihidrogenoborato de litio, metaborato de cesio, metaborato de rubidio, metaborato de potasio, metaborato de sodio, metaborato de litio, poliborato de cesio, poliborato de rubidio, poliborato de potasio, poliborato de sodio, poliborato de litio o una de sus mezclas. Más particularmente, la fuente de boro puesta en práctica en la composición de aglomerante según la invención es ácido bórico.

La fuente de boro puesta en práctica en el marco de la presente invención puede presentarse en forma líquida o sólida. Cuando está en forma sólida, se presenta normalmente en forma pulverulenta. Ha de observarse que, ventajosamente, la fuente de boro es soluble en el agua de amasado del aglomerante según la invención.

La composición según la invención también comprende una sal de litio. Puede usarse cualquier sal de litio conocida por el experto en la técnica en el marco de la presente invención. Ventajosamente, tal sal de litio se elige del grupo constituido por nitrato de litio, carbonato de litio, sulfato de litio, fosfato de litio, triazol de litio, borato de litio, monohidrogenoborato de litio, dihidrogenoborato de litio, metaborato de litio, poliborato de litio o una de sus mezclas. En particular, la sal de litio puesta en práctica en el marco de la presente invención se elige del grupo constituido por nitrato de litio, carbonato de litio, sulfato de litio, fosfato de litio o una de sus mezclas. Más particularmente, la sal de litio puesta en práctica en la composición de aglomerante según la invención es nitrato de litio.

Ha de observarse que el borato de litio, monohidrogenoborato de litio, dihidrogenoborato de litio, metaborato de litio y poliborato de litio son compuestos que pueden usarse no solamente como sal de litio sino también como fuente de boro. Dicho de otro modo, en las composiciones de aglomerante según la invención que comprenden borato de litio, monohidrogenoborato de litio, dihidrogenoborato de litio, metaborato de litio y poliborato de litio, la fuente de boro es una sal de litio.

La sal de litio puesta en práctica en el marco de la presente invención puede presentarse en forma líquida o sólida. Cuando está en forma sólida, se presenta normalmente en forma pulverulenta. Ha de observarse que la sal de litio puesta en práctica es ventajosamente soluble en el agua de amasado del aglomerante según la invención.

5 Ventajosamente, en la composición de aglomerante según la presente invención, los proporciones de cemento fosfomagnésico (concretamente fuente de magnesio en estado oxidado + fuente de fosfato), de fuente de boro, de sal de litio y de agua son tales que satisfacen al menos una cualquiera de las siguientes razones molares y, en particular, todas estas razones molares:

10 - la razón molar entre los elementos Mg y P está comprendida entre 0,5 y 1,5 y, concretamente, comprendida entre 0,8 y 1;

15 - la razón molar entre los elementos B y Mg está comprendida entre 0,03 y 0,3 y, concretamente, comprendida entre 0,05 y 0,15;

- la razón molar entre los elementos Li y Mg comprendida entre 0,02 y 0,12 y, concretamente, comprendida entre 0,05 y 0,10, y

20 - la razón molar entre el agua y el elemento Mg comprendida entre 4 y 7 y, concretamente, comprendida entre 5 y 6.

La composición según la invención también puede comprender un relleno. Cabe recordar que los rellenos también se denominan "finos" o "finos de adición" son un producto seco, finamente dividido, proveniente del tallado, del corte o del trabajo de rocas naturales, de áridos, de piedras ornamentales o de minerales calcinados o proveniente de materiales de sustitución, principalmente de subproductos calcinados o residuos de explotación industrial. En la composición según la invención, el relleno se usa para diluir los demás elementos de la composición, para mejorar la resistencia mecánica del aglomerante obtenido, para mejorar la trabajabilidad del material fresco y/o para reducir el riesgo de exudación.

30 Ventajosamente, el relleno puesto en práctica en la composición según la invención presenta una dimensión media de los granos comprendida concretamente entre 1 y 200  $\mu\text{m}$  y concretamente entre 5 y 100  $\mu\text{m}$ .

El relleno usado en la composición según la invención puede ser cualquier tipo de relleno usado habitualmente en el campo de los morteros, cementos y hormigones. Ventajosamente, el relleno de la composición según la invención es un relleno silíceo y concretamente aluminosilíceo. Un relleno de este tipo es, más particularmente, un relleno natural o artificial, proveniente de puzolana, de illita, de opalina, de pedernales, de cenizas volcánicas, de piedra pómez, de arcillas esquistosas, de tierras de diatomeas calcinadas, de arcilla cocida, de humo de sílice o de cenizas volantes. En particular, las cenizas volantes que pueden usarse como relleno en la composición según la presente invención son cenizas volantes aluminosilíceas, normalmente provenientes de la combustión de carbones bituminosos.

40 En la composición de aglomerante según la presente invención, la cantidad de relleno es tal que la razón másica entre el relleno y el cemento fosfomagnésico (fuente de magnesio + fuente de fosfato) está comprendida entre 0,5 y 1,5 y, concretamente comprendida entre 0,8 y 1,2.

45 La composición según la invención puede comprender además arena y, eventualmente, áridos.

La arena usada en la composición según la invención puede ser cualquier tipo de arena usada habitualmente en el campo de los morteros, cementos y hormigones. Ventajosamente, se trata de una arena silícea que permite lograr los mejores resultados en lo que se refiere a la optimización de las propiedades físicas y mecánicas del aglomerante obtenido. Por "arena silícea", se entiende, en el marco de la presente invención, una arena constituida en más del 90%, concretamente en más del 95%, en particular en más del 98% y, más particularmente, en más del 99% por sílice ( $\text{SiO}_2$ ). La arena silícea puesta en práctica en la presente invención presenta ventajosamente una dimensión media de los granos concretamente inferior a 10 mm, concretamente inferior a 7 mm y, en particular, inferior a 4 mm. A modo de ejemplo particular, puede usarse una arena silícea que presenta una dimensión media de los granos comprendida entre 0,1 y 2 mm.

Por "árido", se entiende un material granular, natural, artificial o reciclado cuya dimensión media de los granos está comprendida ventajosamente entre 10 y 125 mm. El árido añadido eventualmente a la composición según la presente invención puede ser un árido silíceo.

60 Cuando la composición de aglomerante según la invención comprende arena, la razón másica entre la arena y el cemento fosfomagnésico (fuente de magnesio + fuente de fosfato) está comprendida ventajosamente entre 0,5 y 3 y, concretamente comprendida entre 1 y 1,5.

65 En una primera forma de puesta en práctica, la composición de aglomerante según la presente invención comprende:

(i) un cemento fosfomagnésico concretamente tal como se definió anteriormente;

(ii) una fuente de boro concretamente tal como se definió anteriormente;

5

(iii) una sal de litio concretamente tal como se definió anteriormente;

(iv) un relleno concretamente tal como se definió anteriormente; y

10

(v) agua.

La composición de aglomerante según esta primera forma de puesta en práctica comprende esencialmente los 5 elementos citados previamente y, de modo ventajoso, está constituida por estos elementos, es decir, la composición según la invención no comprende ningún otro elemento aparte de los 5 elementos citados previamente. En este caso, el aglomerante es una lechada.

15

Un ejemplo particular de composición según esta primera forma de puesta en práctica es una composición de lechada constituida por:

20

(i) un cemento fosfomagnésico constituido por óxido de magnesio calcinado entre 1000 y 1500°C, con una superficie específica inferior a 1 m<sup>2</sup>/g y por dihidrogenofosfato de potasio;

(ii) ácido bórico;

25

(iii) nitrato de litio;

(iv) un relleno que se compone de cenizas volantes alumino-silíceas; y

30

(v) agua.

En una segunda forma de puesta en práctica, la composición de aglomerante según la presente invención comprende:

35

(i) un cemento fosfomagnésico concretamente tal como se definió anteriormente;

(ii) una fuente de boro concretamente tal como se definió anteriormente;

(iii) una sal de litio concretamente tal como se definió anteriormente;

40

(iv) un relleno concretamente tal como se definió anteriormente;

(v) agua; y

45

(vi) arena concretamente tal como se definió anteriormente.

La composición de aglomerante según esta segunda forma de puesta en práctica comprende esencialmente los 6 elementos citados previamente y, de modo ventajoso, está constituida por estos elementos, es decir, la composición según la invención no comprende ningún otro elemento aparte de los 6 elementos citados previamente. En este caso, el aglomerante es un mortero.

50

Un ejemplo particular de composición según esta segunda forma de puesta en práctica es una composición de mortero constituida por:

55

(i) un cemento fosfomagnésico constituido por óxido de magnesio calcinado entre 1000 y 1500°C, con una superficie específica inferior a 1 m<sup>2</sup>/g y por dihidrogenofosfato de potasio;

(ii) ácido bórico;

60

(iii) nitrato de litio;

(iv) un relleno que se compone de cenizas volantes alumino-silíceas;

(v) agua; y

65

(vi) arena silíceas de granulometría inferior a 2 mm.

En una tercera forma de puesta en práctica, la composición de aglomerante según la presente invención comprende:

- (i) un cemento fosfomagnésico concretamente tal como se definió anteriormente;
- 5 (ii) una fuente de boro concretamente tal como se definió anteriormente;
- (iii) una sal de litio concretamente tal como se definió anteriormente;
- (iv) un relleno concretamente tal como se definió anteriormente;
- 10 (v) agua;
- (vi) arena concretamente tal como se definió anteriormente; y
- 15 (vii) un árido concretamente tal como se definió anteriormente.

La composición de aglomerante según esta tercera forma de puesta en práctica comprende esencialmente los 7 elementos citados previamente y, de modo ventajoso, está constituida por estos elementos, es decir, la composición según la invención no comprende ningún otro elemento aparte de los 7 elementos citados previamente. En este caso, el aglomerante es un hormigón.

Un ejemplo particular de composición según esta tercera forma de puesta en práctica es una composición de hormigón constituida por:

- 25 (i) un cemento fosfomagnésico constituido por óxido de magnesio calcinado entre 1000 y 1500°C, con una superficie específica inferior a 1 m<sup>2</sup>/g y por dihidrogenofosfato de potasio;
- (ii) ácido bórico;
- 30 (iii) nitrato de litio;
- (iv) un relleno que se compone de cenizas volantes alumino-silíceas;
- (v) agua;
- 35 (vi) arena silíceas de granulometría inferior a 2 mm; y
- (vii) un árido silíceo.

40 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición de aglomerante tal como se definió anteriormente.

Este procedimiento comprende las etapas que consisten en:

- 45 a) preparar una mezcla que comprende agua concretamente tal como se definió anteriormente, la fuente de boro concretamente tal como se definió anteriormente, la sal de litio concretamente tal como se definió anteriormente, el cemento fosfomagnésico concretamente tal como se definió anteriormente y el relleno concretamente tal como se definió anteriormente; y
- 50 b) amasar la mezcla obtenida tras la etapa (a).

Pueden preverse numerosas variantes para la etapa (a) del procedimiento según la invención, todas estas variantes son un trabajo de rutina para el experto en la técnica.

55 Así, una primera variante de la etapa (a) del procedimiento según la invención comprende las subetapas que consisten en:

60 a<sub>1</sub>) preparar una primera mezcla que comprende agua concretamente tal como se definió anteriormente, la fuente de boro concretamente tal como se definió anteriormente y la sal de litio concretamente tal como se definió anteriormente; y

a<sub>1</sub>) añadir el cemento fosfomagnésico concretamente tal como se definió anteriormente y el relleno concretamente tal como se definió anteriormente, a la mezcla preparada durante la etapa (a<sub>1</sub>).

65 Una segunda variante de la etapa (a) del procedimiento según la invención comprende las subetapas que consisten en:

a<sub>2</sub>) preparar una primera mezcla que comprende la fuente de boro concretamente tal como se definió anteriormente, la sal de litio concretamente tal como se definió anteriormente; el cemento fosfomagnésico concretamente tal como se definió anteriormente y el relleno concretamente tal como se definió anteriormente y

5

a'<sub>2</sub>) añadir el agua concretamente tal como se definió anteriormente, a la mezcla preparada durante la etapa (a<sub>2</sub>).

El mezclado durante la etapa (a<sub>2</sub>) puede ser concretamente un mezclado en seco.

10 Una tercera variante de la etapa (a) del procedimiento según la invención comprende las subetapas que consisten en:

a<sub>3</sub>) preparar una primera mezcla que comprende agua concretamente tal como se definió anteriormente, la fuente de fosfato concretamente tal como se definió anteriormente, la fuente de boro concretamente tal como se definió anteriormente y la sal de litio concretamente tal como se definió anteriormente; y

15

a'<sub>3</sub>) añadir la fuente de magnesio en estado oxidado concretamente tal como se definió anteriormente y el relleno concretamente tal como se definió anteriormente, a la mezcla preparada durante la etapa (a<sub>3</sub>).

20 Una cuarta variante de la etapa (a) del procedimiento según la invención comprende las subetapas que consisten en:

a<sub>4</sub>) preparar una primera mezcla que comprende agua concretamente tal como se definió anteriormente y la fuente de fosfato concretamente tal como se definió anteriormente; y

25

a'<sub>4</sub>) añadir la fuente de magnesio en estado oxidado concretamente tal como se definió anteriormente, la fuente de boro concretamente tal como se definió anteriormente, la sal de litio concretamente tal como se definió anteriormente y el relleno concretamente tal como se definió anteriormente, a la mezcla preparada durante la etapa (a<sub>4</sub>).

30

Durante las subetapas (a<sub>1</sub>), (a<sub>2</sub>), (a<sub>3</sub>) y (a'<sub>4</sub>) del procedimiento según la invención, la fuente de boro y la sal de litio puestas en práctica pueden presentarse en forma de polvo o en forma líquida. Estas etapas consisten por tanto en disolver o en diluir la fuente de boro y la sal de litio en el agua de amasado (subetapas (a<sub>1</sub>) y (a<sub>3</sub>)) o en mezclar en seco la fuente de boro y la sal de litio con los demás elementos secos (subetapas (a<sub>2</sub>) y (a'<sub>4</sub>)). Estos elementos se añaden ventajosamente uno después de otro en el agua o en la mezcla seca (sal de litio y después fuente de boro o fuente de boro y después sal de litio) o se añaden simultáneamente.

35

Durante las subetapas (a'<sub>1</sub>), (a<sub>2</sub>), (a<sub>3</sub>), (a'<sub>3</sub>), (a<sub>4</sub>) y (a'<sub>4</sub>) del procedimiento según la invención, el cemento fosfomagnésico y concretamente la fuente de fosfato y la fuente de magnesio en estado oxidado y el relleno puesto en práctica se presentan ventajosamente en forma de polvo. Estos elementos se añaden ventajosamente uno después de otro en el agua o en la mezcla seca o pueden añadirse, en determinados casos, simultáneamente.

40

El mezclado y el amasado en el procedimiento según la invención se obtienen mezclando/amasando los elementos presentes durante la etapa o de la subetapa referida. El experto en la técnica conoce diferentes tipos de mezcladora/amasadora que pueden usarse durante este mezclado/amasado tales como una amasadora de lechada, una mezcladora Guedu, una amasadora de alta energía o una amasadora a contracorriente particularmente adaptada para hormigones, y sabrá elegir en función de los elementos que van a mezclarse o a amasarse, la mezcladora/amasadora más apropiada.

45

Por último, cuando el aglomerante según la invención es un mortero o un hormigón, pueden añadirse arena tal como se definió anteriormente y eventualmente un árido tal como se definió anteriormente durante la etapa (a), tras la etapa (a) o tras la etapa (b). En determinadas formas de puesta en práctica, esta adición se realiza una vez que se han añadido ya la fuente de fosfato, la fuente de magnesio en estado oxidado y el relleno. Como variante, la arena y eventualmente el árido pueden mezclarse previamente con el cemento.

50

Las diferentes etapas de una cualquiera de las variantes del procedimiento según la invención se realizan a una temperatura comprendida entre 5 y 35°C y concretamente a temperatura ambiente (22°C±2°C).

55

La presente invención se refiere además al uso de un aglomerante de composición tal como se definió anteriormente o susceptible de prepararse mediante el procedimiento tal como se definió anteriormente, para confinar residuos y concretamente residuos nucleares de baja y media actividad. Los residuos nucleares susceptibles de confinarse en un aglomerante según la invención son ventajosamente residuos nucleares que contienen aluminio metálico, es decir, aluminio en el estado de oxidación 0. Tales residuos provienen concretamente del desmantelamiento de antiguas instalaciones nucleares.

60

65

Este uso consiste en revestir, en acondicionar o en atrapar estos residuos en un aglomerante fresco de composición

tal como se definió anteriormente o susceptible de prepararse mediante el procedimiento tal como se definió anteriormente. Por "aglomerante fresco", se entiende un aglomerante que presenta una plasticidad que permite tal revestimiento o atrapamiento. La noción de aglomerante fresco se opone a la de aglomerante endurecido.

5 Cuando el aglomerante es una lechada o un mortero tal como se definió anteriormente, es posible poner en práctica una vibración durante el confinamiento. En efecto, puede aplicarse una ligera vibración en el caso en el que exista un riesgo de reclusión de burbujas de aire en el paquete de residuos. En todos los casos, esta vibración no debe superar los 60 s para protegerse frente a cualquier riesgo de exudación de la lechada o del mortero fresco.

10 La presente invención también se refiere a un paquete de residuos confinados en un aglomerante de composición tal como se definió anteriormente o susceptible de prepararse mediante el procedimiento tal como se definió anteriormente y acondicionador en tambores o cajones concretamente tambores o cajones metálicos o de hormigón. Según este aspecto, la lechada o el mortero de la invención forma una envuelta confinante que rodea los residuos y concretamente residuos de baja y media actividad tal como se definió anteriormente, es decir, residuos nucleares  
15 que contienen aluminio metálico.

En particular, las lechadas y los morteros según la invención se usan para revestir los residuos o para bloquearlos en contenedores, cuando los hormigones según la invención sirven principalmente para fabricar contenedores de almacenamiento.

20

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 presenta la comparación de las producciones de hidrógeno por corrosión de una barra de aluminio revestida de diferentes materiales cementosos.

25

La figura 2 presenta el calentamiento y el calor de reacción de un mortero elaborado según la presente invención (calor de reacción relacionado con la masa de  $MgO + KH_2PO_4$ ).

### Exposición detallada de modos de realización particulares

30

#### 1. Desprendimiento de hidrógeno durante el revestimiento de una barra de aluminio con diferentes materiales cementosos.

Se reviste una barra cilíndrica de aluminio (pureza del 99,99%) de diámetro 1 cm y de altura 3 cm con diferentes tipos de materiales cementosos cuyas características se resumen en la siguiente tabla 1.

35

Previamente, se sumerge la barra de aluminio durante 30 s en ácido sulfúrico al 20%, después se enjuaga abundantemente con agua desmineralizada y se seca. Esta operación tiene como objetivo eliminar cualquier capa pasivante eventual en la superficie del metal.

40

A continuación, se sumerge la barra de aluminio en 50 ml de material fresco colado en un recipiente de polietileno, después se coloca en un reactor metálico cuya tapa está equipada de una entrada que permite una conexión a una bomba de vacío, a una red de alimentación de nitrógeno o a un cromatógrafo de gases. Se cierra herméticamente el recipiente. Se realiza una depresión con la ayuda de una bomba de vacío hasta que se alcanza una presión de 150 mbar. A continuación, se introduce nitrógeno hasta una presión de 750 mbar.

45

Se mantiene el reactor a temperatura ambiente ( $22 \pm 2^\circ C$ ) y se efectúan regularmente tomas de muestras de gas para el análisis del hidrógeno mediante cromatografía de gases. La figura 1 permite comparar las producciones de hidrógeno por los diferentes materiales.

50

Tabla 1: Formulación de los materiales sometidos a prueba para el revestimiento de la barra de aluminio.

Tipo de cemento	Composición	Tipo de material	E/C*	Comentario
Portland (CEM I)	CEM I 52,5 PM ES CP2 Lafarge Le Teil	Pasta de cemento	0,40	Cemento Portland usado comúnmente para la inertización de residuos
Etringítico (CAC + yeso)	67% de cemento aluminoso fundido (Kerneos) + 33% de yeso (VWR)	Pasta de cemento	0,48	Aglomerante del tipo del mismo sometido a prueba en el río Savannah [15]

Etringítico (CSAC)	Cemento sulfo-aluminoso (75% clinker KTS100 de Belitex + 25% yeso VWR)	Pasta de cemento	0,55	Aglomerante del tipo de los estudiados por Hayes <i>et al.</i> [2]
Silico-magnésico (MSH)	20% de MgO (MagChem 10 CR de M.A.F. Magnesite) + 5% de hidroxicarbonato de magnesio $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ (VWR) + 25% de humo de sílice (Condensil S95 DM) + ácido bórico (VWR) (2% con respecto a la masa de MgO + hidroxicarbonato de magnesio + $SiO_2$ ) + plastificante (BASF Glénium 51- 1% con respecto a la masa de MgO + hidroxicarbonato de magnesio + $SiO_2$ )	Pasta de cemento	0,35	Aglomerante del tipo del estudiado por Zhang <i>et al.</i> [17]
Fosfomagnésico + ácido bórico (MKP+ $H_3BO_3$ )	MgO (MagChem 10 CR de M.A.F. Magnesite) + $KH_2PO_4$ (VWR) + cenizas volantes aluminosilíceas + ácido bórico (VWR)	Pasta de cemento	0,51**	Aglomerante del tipo de los desarrollados por Wagh <i>et al.</i> [8-14]
	Razón molar Mg/P = 1 Razón molar $H_2O/Mg$ = 5 Razón molar B/Mg = 0,057			
Fosfomagnésico + ácido bórico + nitrato de litio (MKP + $H_3BO_3$ + $LiNO_3$ )	MgO (MagChem 10 CR de M.A.F. Magnesite) + $KH_2PO_4$ + cenizas volantes aluminosilíceas (CV)+ ácido bórico (VWR) + $LiNO_3$ (VWR) Razón molar Mg/P = 1 Razón molar $H_2O/Mg$ = 5 Razón másica $CV/(MgO+KH_2PO_4)$ = 1 Razón molar B/Mg = 0,057 Razón molar Li/Mg = 0,051	Pasta de cemento	0,51**	Presente invención
Fosfomagnésico + ácido bórico + nitrato de litio (MKP + $H_3BO_3$ + $LiNO_3$ )	MgO (MagChem 10 CR de M.A.F. Magnesite) + $KH_2PO_4$ (VWR) + cenizas volantes aluminosilíceas + ácido bórico (VWR) + $LiNO_3$ (VWR) + arena silícea (Sifraco NE34) Razón molar Mg/P = 1 Razón molar $H_2O/Mg$ = 5,4 Razón molar B/Mg = 0,057 Razón molar Li/Mg = 0,051 Razón másica $CV/(MgO+KH_2PO_4)$ = 1 Razón másica arena / (MgO + $KH_2PO_4$ ) = 1	Mortero	0,55**	Presente invención

\* razón másica agua / cemento

\*\* razón másica agua / (MgO+ $KH_2PO_4$ )

5 Como se esperaba, la producción de hidrógeno a partir del revestimiento de referencia preparado a partir de cemento Portland es masiva. Debíó interrumpirse el ensayo después de solamente un día debido al contenido demasiado alto de hidrógeno en el reactor.

10 Con los cementos aluminoso y sulfo-aluminoso, el desprendimiento de hidrógeno es rápido durante los primeros días que siguen al amasado y después se ralentiza. Sin embargo, no se observa ninguna estabilización en la duración del estudio. Se produce una reanudación de la producción de hidrógeno incluso después de 60 días en el caso del cemento sulfo-aluminoso. Esto está relacionado con el agotamiento del yeso en la pasta cementosa, que está acompañado por un aumento del pH de la disolución intersticial en una unidad (de 11 a 12 aproximadamente) y, por tanto, de un aumento de la velocidad de corrosión del aluminio.

15 En el caso del cemento silico-magnésico, el desprendimiento de hidrógeno sigue siendo reducido durante las primeras 24 horas, pero aumenta a continuación de modo importante. El límite del 4% de hidrógeno en el techo del reactor se alcanza en el plazo de 90 días.

20 Se obtienen los mejores resultados con el cemento fosfomagnésico. Con las formulaciones existentes (curva "MKP +  $H_3BO_3$ " de la figura 1), se detecta no obstante una producción de hidrógeno reducida. La extrapolación a un año conduciría a una producción de 0,026 l/(m<sup>2</sup>.año). La presente invención permite mejorar este resultado. Se recubrieron barras de aluminio con el mortero según la presente invención, o con una formulación simplificada mediante la supresión de la arena (pasta cuyo cemento tiene la misma composición que el mortero, los mismos aditivos, supresión de la arena y reducción del contenido de agua para impedir la exudación). En los dos casos, el contenido de hidrógeno en el techo gaseoso sigue siendo inferior al límite de detección del método de análisis usado  
25 (el 0,01% de  $H_2$ ) en toda la duración del estudio (curva "MKP +  $H_3BO_3$  +  $LiNO_3$ " de la figura 1). Una extrapolación a

un año conduciría a una producción de hidrógeno inferior a  $2.28 \cdot 10^{-4}$  l/(m<sup>2</sup>.año), es decir reducida en un factor superior a 100 con respecto al estado de la técnica.

2. pH de la disolución intersticial del mortero según la presente invención.

5 Se preparó un mortero según la formulación descrita en la última línea de la tabla 1. Se extrajo su disolución intersticial mediante prensado después de 1 hora de mantenimiento a 20°C en un recipiente cerrado herméticamente. Se midió el pH de la disolución extraída, con un electrodo de pH calibrado previamente entre 4 y 7. Se obtuvo un valor de 5,0. Este resultado confirma que la presente invención permite obtener un material cuyo pH de la disolución intersticial de corta vida se sitúa en el dominio de pasivación del aluminio.

3. Efecto sinérgico de ácido bórico y de nitrato de litio para retardar el fraguado del cemento fosfomagnésico.

15 Para evaluar la influencia de las adiciones (ácido bórico y nitrato de litio) sobre la cinética de reacción del aglomerante, se realizaron ensayos sobre formulaciones simplificadas constituidas por pastas de cemento. Con respecto al material descrito en la presente invención, solo se suprimió la arena.

20 Se evaluó el tiempo de fraguado de los materiales con la ayuda de un prisómetro de Vicat automático. La tabla 2 presenta las diferentes configuraciones sometidas a prueba y los resultados obtenidos.

Tabla 2: Estudio de la influencia de nitrato de litio y ácido bórico sobre el tiempo de fraguado de pastas de cemento fosfomagnésico.

Constituyentes y proveedores	Razón molar Mg/P	Razón molar H <sub>2</sub> O/Mg	Razón másica CV/(MgO + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	Razón molar B/Mg	Razón molar Li/Mg	Fraguado de Vicat	
						Inicio (min)	Final (min)
MgO	1	5	1	0	0	40 (±5)	70 (±5)
Magchem				0	0,051	35 (±5)	70 (±5)
10CR (M.A.F Magnesite)				0	0,102	30 (±5)	70 (±5)
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (VWR)				0,057	0	250 (±15)	1080 (±15)
Cenizas volantes AISi				0,057	0,051	420 (±15)	1260 (±15)
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (VWR) LiNO <sub>3</sub> (VWR)				0,057	0,102	690 (±15)	2400 (±15)

Parece que:

25 - usado solo, el nitrato de litio no tiene una influencia significativa sobre el fraguado del cemento fosfomagnésico en el rango de concentraciones estudiado,

30 - usado solo, el ácido bórico retarda el fraguado del cemento fosfomagnésico en el rango de concentraciones estudiado,

- la acción retardadora del ácido bórico se refuerza mediante la adición de nitrato de litio.

35 Este resultado subraya el carácter original de la presente invención, no pudiendo deducirse la acción sinérgica de ácido nítrico y borato de litio simplemente de la influencia de estas dos sales consideradas por separado una de otra.

4. Propiedades de un mortero elaborado según la presente invención.

40 Se preparó un mortero según la formulación descrita en la última línea de la tabla 1 con la ayuda de una amasadora normalizada de laboratorio según la norma EN196:1. A continuación es objeto de las siguientes caracterizaciones:

- medición del agua exudada en plazos de 1 h, 3 h y 24 h por 100 ml de revestimiento introducido en una probeta graduada y protegido de la desecación,

- evaluación de la fluidez mediante la medición del tiempo de flujo de un litro de mortero a través de un cono de Marsh dotado de un ajuste de 12,5 mm,

- 5 - medición del calentamiento de 1575 g de mortero colocado en un calorímetro semiadiabático de Langavant,  
 - medición de los tiempos de comienzo y final del fraguado con la ayuda de un prisómetro de Vicat automático,  
 - medición de la resistencia a la compresión de probetas de 4 x 4 x 16 cm mantenidas durante 28 días a temperatura ambiente con agua o en bolsa.

10 Se resumen los resultados obtenidos en la tabla 3 y en la figura 2.

Tabla 3: Propiedades de un mortero preparado según la presente invención.

Propiedad	Resultado
Agua exudada	1 h: 0% 3 h: 0% 24 h: 0%
Tiempo de flujo de un litro de mortero a través de un cono de Marsh	80 s
Fraguado de Vicat	Comienzo: 4 h Final : 12 h 30 min
Calentamiento máximo en condiciones semiadiabáticas de Langavant	35,7°C
Calor de reacción (J/g de MgO + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	499 J/g
Resistencia a la compresión a los 28 días (MPa)	Bolsa: 46 MPa Agua: 36 MPa

15 Parece que, además de su capacidad para limitar enormemente la corrosión del aluminio, el mortero preparado según la presente invención presenta características favorables para una aplicación para la inmovilización de residuos heterogéneos:

- 20 - no presenta ninguna exudación,  
 - se controla su reactividad (comienzo del fraguado superior a 3 h, final de fraguado inferior a 24 h),  
 - su fluidez permite un flujo en el cono de Marsh,  
 25 - su calentamiento sigue siendo moderado (temperatura máxima inferior a 60°C en las condiciones semiadiabáticas del ensayo de Langavant),  
 - su resistencia a la compresión supera en gran medida el límite inferior requerido de 20 MPa desde el plazo de 28 días.

**Referencias**

35 [1] Zhou *et al*, 2006, "An Alternative to Portland Cement for Waste Encapsulation - The Calcium Sulfoaluminate Cement System", J. Hazard. Mater., vol. 136, páginas 120-129.

[2] Hayes y Godfrey, 2007, "Development of the Use of Alternative Cements for the Treatment of Intermediate Level Waste", Proc. Waste Management 2007 (WM'07) Conference, Tucson, EE.UU.

40 [3] Glasser y Zhang, 1998, "Calculation of Chemical Water Demand for Hydration of Calcium Sulfoaluminate Cement", Proc. 4th International Symposium on Cement and Concrete, Shanghai, China, páginas 38-44.

[4] Langton *et al*, 2011, "Use of Cementitious Materials for SRS Reactor Facility in-situ Decommissioning", Proc. Waste Management (WM'11) 2011 Conference, Phoenix, EE.UU.

45 [5] Patente US 4.756.762 a nombre de American Stone-Mix, Inc., publicada el 12 de julio de 1988.

[6] Soudée y Pera, 2000, "Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements", Cem. Concr. Res., vol. 30, páginas 315-321.

50 [7] Odler, 2000, "Special inorganic cements, Modern concrete technology series", Taylor&Francis, Londres, páginas

216-224.

[8] Patente US 5.645.518 a nombre de la Universidad de Chicago, publicada el 8 de julio de 1997.

5 [9] Patente US 6.133.498 a nombre del Departamento de Energía estadounidense, publicada el 17 de octubre de 2000.

[10] Solicitud internacional WO 97/34848 a nombre de la Universidad de Chicago, publicada el 25 de septiembre de 1997.

10 [11] Patente US 5.846.894 a nombre de la Universidad de Chicago, publicada el 8 de diciembre de 1998.

[12] Patente US 6.153.809 a nombre del Departamento de Energía estadounidense, publicada el 28 de noviembre de 2000.

15 [13] Solicitud internacional WO 2004/075207 a nombre de la Universidad de Chicago, publicada el 2 de septiembre de 2004.

[14] Wagh *et al*, 1997, "Stabilization of contaminated soil and wastewater with chemically bonded phosphate ceramics", Proc. Waste Management 1997 (WM'97), Tucson, EE.UU.

[15] Langton *et al*, 2011, "Use of cementitious materials for SRS reactor facility in-situ decommissioning", Proc. Waste Management (WM'11) 2011 Conference, Phoenix, EE.UU.

25 [16] Covill *et al*, 2011, "Development of magnesium phosphate cements for radioactive waste", Adv. Applied Ceramics, vol. 110, páginas 151-156.

[17] Zhang *et al*, 2011, "Development of low pH Systems Forming Magnesium Silicate Hydrate (M-S-H)", Cem. Concr. Res., vol. 41, páginas 439-442.

30 [18] Matsuo *et al*, 1995, "LiNO<sub>3</sub> addition to prevent hydrogen gas generation from cement-solidified aluminium wastes", J. Nucl. Sci. Techn., vol. 32, páginas 912-920.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de aglomerante, que comprende:
- 5 (i) un cemento fosfomagnésico;
- (ii) una fuente de boro;
- 10 (iii) una sal de litio; y
- (iv) agua.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque dicho cemento fosfomagnésico está constituido por una fuente de magnesio en estado oxidado y de una fuente de fosfato.
- 15 3. Composición según la reivindicación 2, caracterizada porque dicha fuente de magnesio en estado oxidado se elige del grupo constituido por óxido de magnesio (MgO), hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>), carbonato de magnesio (MgCO<sub>3</sub>), hidroxicarbonato de magnesio (4MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O) o una de sus mezclas.
- 20 4. Composición según la reivindicación 2 ó 3, caracterizada porque dicha fuente de fosfato se elige del grupo constituido por ácido fosfórico, fosfato de aluminio, fosfato de sodio, fosfato de potasio, monohidrogenofosfato de aluminio, monohidrogenofosfato de sodio, monohidrogenofosfato de potasio, dihidrogenofosfato de aluminio, dihidrogenofosfato de sodio, dihidrogenofosfato de potasio o una de sus mezclas.
- 25 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque dicha fuente de boro se elige del grupo constituido por ácido bórico, ácido metabórico, bórax, una sal de borato, una sal de monohidrogenoborato, una sal de dihidrogenoborato, una sal de metaborato, una sal de poliborato o una de sus mezclas.
- 30 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha sal de litio se elige del grupo constituido por nitrato de litio, carbonato de litio, sulfato de litio, fosfato de litio, triazol de litio, borato de litio, monohidrogenoborato de litio, dihidrogenoborato de litio, metaborato de litio, poliborato de litio o una de sus mezclas.
- 35 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque en dicha composición:
- la razón molar entre los elementos Mg y P está comprendida entre 0,5 y 1,5 y, concretamente, comprendida entre 0,8 y 1;
- 40 - la razón molar entre los elementos B y Mg está comprendida entre 0,03 y 0,3 y, concretamente, comprendida entre 0,05 y 0,15;
- la razón molar entre los elementos Li y Mg comprendida entre 0,02 y 0,12 y, concretamente, comprendida entre 0,05 y 0,10, y
- 45 - la razón molar entre el agua y el elemento Mg comprendida entre 4 y 7 y, concretamente, comprendida entre 5 y 6.
8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha composición comprende un relleno.
- 50 9. Composición según la reivindicación 8, caracterizada porque dicho relleno es un relleno silíceo y concretamente alumino-silíceo y, más particularmente, un relleno natural o no, proveniente de puzolana, de illita, de opalina, de pedernales, de cenizas volcánicas, de piedra pómez, de arcillas esquistosas, de tierras de diatomeas calcinadas, de arcilla cocida, de humo de sílice o de cenizas volantes.
- 55 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha composición comprende además arena y, eventualmente, áridos.
- 60 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicha composición se elige de:
- una composición de lechada constituida por:
- 65 (i) un cemento fosfomagnésico constituido por óxido de magnesio calcinado entre 1000 y 1500°C, con una superficie específica inferior a 1 m<sup>2</sup>/g y por dihidrogenofosfato de potasio;

- (ii) ácido bórico;
- (iii) nitrato de litio;
- 5 (iv) un relleno que se compone de cenizas volantes alumino-silíceas; y
- (v) agua;
- una composición de mortero constituida por:
- 10 (i) un cemento fosfomagnésico constituido por óxido de magnesio calcinado entre 1000 y 1500°C, con una superficie específica inferior a 1 m<sup>2</sup>/g y por dihidrogenofosfato de potasio;
- (ii) ácido bórico;
- 15 (iii) nitrato de litio;
- (iv) un relleno que se compone de cenizas volantes alumino-silíceas;
- 20 (v) agua; y
- (vi) arena silíceas de granulometría inferior a 2 mm; y
- una composición de hormigón constituida por:
- 25 (i) un cemento fosfomagnésico constituido por óxido de magnesio calcinado entre 1000 y 1500°C, con una superficie específica inferior a 1 m<sup>2</sup>/g y por dihidrogenofosfato de potasio;
- (ii) ácido bórico;
- 30 (iii) nitrato de litio;
- (iv) un relleno que se compone de cenizas volantes alumino-silíceas;
- 35 (v) agua;
- (vi) arena silíceas de granulometría inferior a 2 mm; y
- (vii) un árido silíceo.
- 40 12. Procedimiento de preparación de una composición de aglomerante según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que comprende las etapas que consisten en:
- 45 a) preparar un mezcla que comprende agua, la fuente de boro, la sal de litio, el cemento fosfomagnésico y el relleno; y
- b) amasar la mezcla obtenida tras dicha etapa (a).
- 50 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se añaden arena y eventualmente un árido durante dicha etapa (a), tras dicha etapa (a) o tras dicha etapa (b).
- 55 14. Uso de un aglomerante de composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o susceptible de prepararse mediante el procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, para confinar residuos y ventajosamente residuos nucleares que contienen aluminio metálico.
15. Paquete de residuos confinados en un aglomerante de composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 o susceptible de prepararse mediante el procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, y acondicionados en tambores o cajones.

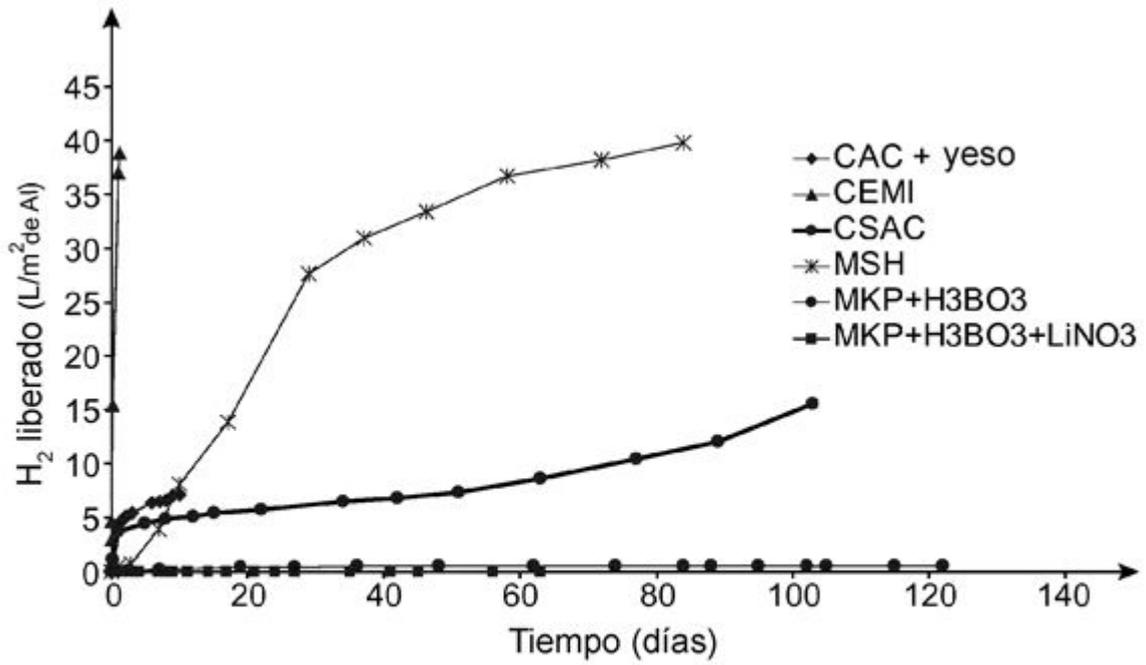


FIG.1

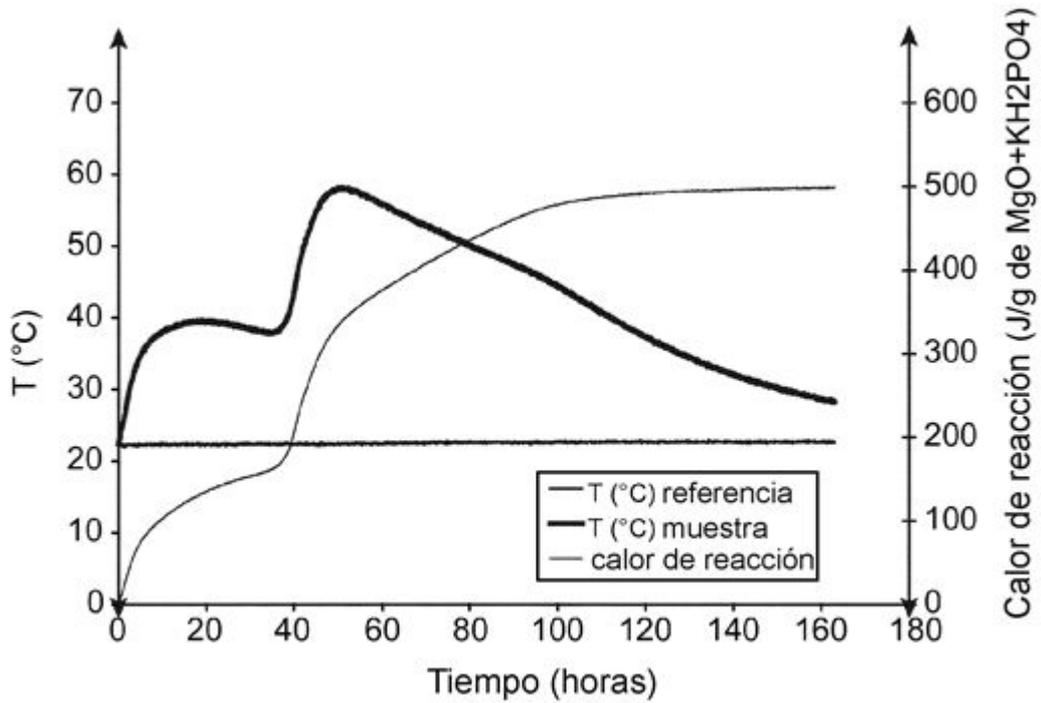


FIG.2