



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 704 828**

⑮ Int. Cl.:

C04B 28/06 (2006.01)
C04B 22/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2007 PCT/EP2007/054779**

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2007 WO07135067**

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2007 E 07729227 (4)**

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2024297**

⑮ Título: **Procedimiento de inclusión por cementación de una solución acuosa que contiene boro y composición de mortero cementoso**

⑩ Prioridad:

18.05.2006 FR 0651823

⑮ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.03.2019

⑬ Titular/es:

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

⑭ Inventor/es:

**CAU DIT COUMES, CÉLINE;
MAUREL, DIDIER y
CODINA, MAUD**

⑮ Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 704 828 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 inclusión por cementación de una solución acuosa que contiene boro y composición de mortero cementoso

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un procedimiento de inclusión por cementación de una solución acuosa que contiene boro en el cual se mezcla dicha solución acuosa con una composición a base de cemento.

10 La invención también se refiere a la composición de mortero cementoso obtenida de esta forma.

La solución acuosa que contiene boro que se puede incluir mediante cementación con una composición a base de cemento, de acuerdo con la fórmula del mortero de la presente invención, y según el procedimiento de acuerdo con la invención, es en particular una solución acuosa que tiene una concentración alta de boro. Esta solución acuosa puede estar especialmente constituida por residuos acuosos que contienen boro procedentes de procesos industriales, por ejemplo, puede tratarse de residuos acuosos generados en la industria nuclear, tal como una solución acuosa de purga tras la purga del circuito primario de refrigeración de los reactores de agua presurizada.

20 Los autores precisan que el término "mortero" es un término de la ingeniería civil que designa una mezcla agua/cemento/arena que tiene una reología favorable al deslizamiento. El término "relleno" procede del vocabulario utilizado para la gestión de residuos. Designa una mezcla de residuos y, opcionalmente, agua (si el residuo no es una solución acuosa)/cemento/arena, sin referencia a su reología después de la mezcla. En el contexto de la invención, los términos "mortero" y "relleno" son generalmente equivalentes.

25 El campo de la invención puede definirse, de manera general, como el de la inclusión, de la inertización, de residuos líquidos, especialmente acuosos, mediante acondicionamiento, inertización, inclusión en una matriz a base de cemento. Más concretamente, de acuerdo con la invención, el interés se centra en el acondicionamiento, inertización, inclusión de los residuos líquidos acuosos que contienen boro, especialmente concentraciones elevadas de boro.

30 El boro, introducido como ácido bórico en el circuito primario de refrigeración de los reactores de agua presurizada, tiene el papel de absorbente de neutrones, como complemento de las barras de control.

35 Cuando el circuito primario se purga, la solución borada se convierte en un residuo que se trata por evaporación, tras ajustar su pH con sosa y mezcla opcional con otras corrientes.

Los concentrados obtenidos tienen generalmente una baja actividad, que es, por ejemplo, de 1 a 6.10^{10} Bq/m³, pero una elevada concentración de boro, que puede llegar a valores tan altos como 30 a 40 g/l.

40 Estos concentrados se acondicionan mediante cementado para convertirlos en una forma sólida, estable, monolítico y confinante, que constituye un mortero que cumpla los requisitos de manipulación y almacenamiento. Para ello, se mezclan con un aglutinante hidráulico, sirviendo el agua residual para hidratar el cemento, posteriormente se vierte en el recipiente.

45 La inclusión de los residuos, independientemente de cuales sean, se realiza en la actualidad mediante un aglutinante que es un cemento silicocálcico de tipo Portland, que contiene opcionalmente adyuvantes tales como: lixiviado de alto horno, cenizas volantes, puzolanas naturales o artificiales, sílice pirolizada, suspensión acuosa calcárea, etc...

50 En el caso de los residuos borados en los que se centra especialmente la invención, la utilización de dichos aglutinantes se enfrenta a un problema principal: el boro contenido en el residuo inhibe el fraguado del cemento [1,2]. Se debe señalar que el bórax $Na_2B_4O_7 \cdot 10 \cdot H_2O$ se utiliza además como retardante del fraguado de los morteros de inyección destinados al encamisado de los pozos petrolíferos porque es muy eficaz, incluso a temperatura elevada [3].

55 Los modos de acción comúnmente citados para explicar el retraso de hidratación causado por el boro son de dos tipos:

- (i) precipitación colmatante mediante la formación de un gel amorfo en la superficie de los granos de cemento, que impide los intercambios iónicos necesarios para su hidratación [1,4, 5], o
- (ii) quimisorción de los iones borato en el extremo de las cadenas de silicatos de calcio hidratados (uno de los hidratos del cemento), lo que bloquearía su crecimiento [6],

60 Este obstáculo se puede eliminar parcialmente tratando el residuo con cal [7, 8]. Esta es la solución de referencia usada en la actualidad en aplicaciones industriales. La cal generalmente se añade al residuo con el cemento y la arena en el momento del mezclado.

65 El índice de incorporación másica del concentrado está comprendido entre 18 y 20 %. El tratamiento con cal permite evitar la inhibición total del fraguado debido a los boratos, pero tiene dos inconvenientes.

5 Lo primero de todo, los tiempos de fraguado siguen siendo largos, en general de aproximadamente una semana, y a veces se observan disfunciones, ya que algunos morteros pueden tardar varios meses a endurecer. Por otro lado, el precipitado boratado formado por adición de cal: $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se desestabiliza rápidamente en la matriz cementosa. En efecto, el boro interviene en la formación diferida de boroaluminatos de calcio hidratados (fases de tipo AF_t o AF_m) termodinámicamente estables.

Se han estudiado dos alternativas para sustituir la formulación de cal/cemento Portland anteriormente descrita:

10 (i) la realización de un matriz de inclusión mediante la activación alcalina de cenizas volantes [9], La formulación propuesta presenta una tasa de incorporación másica del residuo elevada (36,67 %), pero la concentración de boro en el residuo (15 g/l) es dos veces más baja que la que se encuentra habitualmente en los concentrados de evaporación procedentes de las centrales nucleares de agua presurizada, y el procedimiento de inclusión comprende una etapa cuya aplicación es costosa, y que consiste en un endurecimiento a 85 °C durante 24 horas.

15 (ii) el uso de una mezcla de cal, de cemento aluminoso y, opcionalmente, de cemento Portland destinada a una precipitación directa de los iones borato en la forma de fases AF_t o AF_m , estables en el medio cementoso.

20 Las fases AF_t y AF_m tienen respectivamente como fórmula general $[\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_6] \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde X designa un anión monovalente, o un semianión divalente. La existencia de minerales que incorporan el boro en la forma de $\text{B}(\text{OH})_4^-$ (AF_t) o HBO_3^{2-} (AF_m) fue demostrada en 1986 por Wenda y Kuzel [10], Poellman et al. [11] generalizaron estos resultados al demostrar la existencia de soluciones sólidas entre las fases sulfatadas y boradas.

25 Una primera formulación de inclusión se propuso en Roux [1], El concentrado borado cuya concentración [B] es de 35 g/l se combina con una mezcla de cemento Portland, cemento aluminoso de tipo Fondu, cal y de arena. La tasa de incorporación másica del residuo se fija en un 21 %. La inclusión obtenido tiene propiedades interesantes: se trata de un material autoalimentante, cuyo tiempo de fraguado es de 45 h, y la resistencia a compresión después de 90 d de curado bajo el agua está comprendida entre 48 y 57 MPa. El elevado número de componentes de la formulación complica sin embargo la constitución del aglutinante de inclusión.

30 En 2001, Goni et al. [12] estudiaron la factibilidad de la inclusión de un residuo que tenía una concentración de boro de 45 g/l mediante una mezcla de cemento aluminosos y cal. La tasa de incorporación másica del residuo se fija en un 42 %. El material fragua en menos de 7 días y proporciona un mejor confinamiento del boro, con un coeficiente de difusión eficaz D_e de aproximadamente $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, mientras que un testigo preparado a partir de cemento Portland y cal cuyo coeficiente de difusión eficaz D_e es de aproximadamente $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Sin embargo, el comportamiento mecánico del material obtenido podría resultar insuficiente, teniendo en cuenta la importante cantidad de agua de la formulación ($E/C = 0,95$) y la posible conversión a largo plazo de las fases de aluminato formadas en las primeras etapas de la hidratación. Por otro lado, la ausencia de arena en la formulación presagia fuertes variaciones dimensionales del material con el tiempo.

40 El documento WO-A-2006/027544 describe un procedimiento de encapsulación de materiales por tratamiento mediante una composición cementosa. Los materiales a encapsular son, por ejemplo, residuos y resinas intercambiadoras de iones, pero también de metales. Estos residuos son especialmente residuos producidos en la industria nuclear. El tratamiento de las soluciones acuosas que contienen boro ni se menciona, ni se cita. Este documento no se refiere al acondicionamiento de los residuos borados.

45 El documento WO-A-98/49115 describe un material de recuperación, relleno que comprende residuos de extracción minera, arenas, opcionalmente residuos sólidos, y un material aglutinante que se puede seleccionar entre los clíkeres de cementos sulfoaluminosos.

50 El tratamiento de las soluciones acuosas que contienen boro ni se menciona, ni se cita en dicho documento.

55 El documento EP-A1 -0 319 398 describe un procedimiento de inclusión por cementación de residuos radiactivos que contienen boro en forma de concentrados líquidos borados en los que los residuos se mezclan con un cemento aluminoso, un cemento Portland y un compuesto silíceo. Dicho documento no describe ni sugiere la aplicación de un cemento sulfoaluminoso y estipula por el contrario que el contenido en sulfato no debe superar el 2,6 %.

60 A la vista de lo anterior, existe por tanto necesidad de un procedimiento de inclusión por cementación de una solución acuosa que contiene boro, aplicando una formulación cementosa, y de una formulación de mortero cementoso obtenido por mezcla dicha solución acuosa que contiene boro con dicha formulación a base de cemento, siendo este procedimiento y/o esta formulación de mortero especialmente:

- 65 – simple, fiable, y que no genera costes de aplicación excesivos;
- sin que implique tratamiento con cal;
- que permite el cementado de soluciones acuosas con elevadas concentraciones de boro, superiores o iguales a, por ejemplo, 35 g/l, tal como los concentrados de evaporación producidos por las estaciones de tratamiento de

efluentes de reactores nucleares de agua presurizada;

- que permite el cementado de todo tipo de soluciones que contengan boro, independientemente de su origen;
- sin necesitar aporte de agua adicional, quedando el cemento hidratado por el agua suministrada por la solución como residuo;

5 - permitiendo una tasa de incorporación másica de la solución tal como un residuo superior al 20 %, que es la tasa de incorporación de una formulación de referencia con un tratamiento con cal de una solución tal como un residuo;

- lo que responde a las limitaciones de aplicación industrial en lo que respecta a la viscosidad y los tiempos de fraguado. En particular, la composición de mortero cementoso de acuerdo con la invención debe tener precisamente una viscosidad que permita un vaciado simple del mezclador y que limite el agua de enjuagado; el tiempo de fraguado debe ser superior a 5 horas para evitar el riesgo de posible fraguado en el mezclador en caso de incidente de funcionamiento, e inferior a una semana, que es el tiempo de fraguado de una formulación de referencia con un tratamiento de cal del residuo;

10 - lo que permite garantizar un confinamiento del boro.

15 Además, en el caso de que la solución tratada sea una solución radiactiva tal como un residuo radiactivo, el residuo incluido, tras la inclusión con la composición a base de cemento aplicación en el procedimiento de acuerdo con la invención, y de acuerdo con la formulación de mortero cementoso de acuerdo con la invención debe también satisfacer los criterios de aceptación en un sitio de almacenamiento en superficie para los residuos de baja actividad [13, 14].

20 En Francia, estos criterios de aceptación son los siguientes:

- ausencia de exudado acuoso no reanudado en 24 horas;
- resistencia a compresión superior a 8 MPa después de 90 días de curado a 20 °C con aire, bajo el agua o en bolsa estanca.

25 El objetivo de la presente invención es suministrar un mortero cementoso, y un procedimiento de inclusión por cementación de una solución acuosa que contiene boro que responde a las necesidades, limitaciones, exigencias y criterios enumerados más arriba.

30 El objetivo de la presente invención es también suministrar una composición de mortero cementoso y procedimiento de inclusión por cementación de una solución acuosa que contiene boro que no tenga los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de las composiciones y procedimientos de la técnica anterior, y que resuelva los problemas de las composiciones y procedimientos de la técnica anterior.

35 El objetivo de la presente invención es, además, acelerar el fraguado del mortero cementoso o del relleno que contiene el boro, con respecto a las formulaciones tradicionales, conservando al mismo tiempo todas las propiedades ventajosas del material y, en especial, las propiedades del material que permiten su aplicación industrial y su aceptación posterior en un sitio de almacenamiento.

40 Este objetivo, y otros adicionales, se consiguen de acuerdo con la invención mediante un procedimiento tal como se describe en la Reivindicación 1.

Un procedimiento de este tipo nunca se ha descrito, ni sugerido en la técnica anterior.

45 Finalmente, la invención se refiere a una composición de mortero cementoso preparada por mezclado de la solución acuosa que contiene boro, que es la solución a condicionar con dicha composición a base de cemento anteriormente descrita.

50 Una composición de mortero cementoso de ese tipo nunca se ha descrito, ni sugerido en la técnica anterior.

55 El término "mortero cementoso" es un término cuyo significado es inequívoco para el experto en el campo del cemento y que se utilizan habitualmente en este campo de la técnica.

La composición del mortero cementoso, y el procedimiento de acuerdo con la invención, responden a las necesidades, limitaciones, exigencias y criterios enumerados anteriormente, que permite resolver los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de las composiciones y procedimientos de la técnica anterior, y aportan una solución a los problemas de las composiciones y procedimientos de la técnica anterior.

60 Esto se ha demostrado en los ejemplos siguientes.

65 En particular, el relleno, que también se puede denominar mortero cementoso, es decir, la mezcla obtenida después del mezclado de la composición que contiene boro con la composición a base de cemento aplicada de acuerdo con la invención (arena, cemento y opcionalmente yeso) generalmente con una tasa de incorporación másica de boro del 21,8 al 30,5 %, lo que es superior en un factor de 1,1 a 1,5 a las tasas de incorporación de los rellenos elaborados según las formulaciones de la técnica anterior mediante tratamiento con cal. El tiempo de fraguado del relleno

(evaluado según el tiempo durante el cual el recalentamiento generado por las reacciones de hidratación del cemento es máximo en una medición de calorimetría semiadiabática de Langavant) es generalmente de 26 a 111 horas, y lo más habitual menor de 80 h, lo que supone una aceleración del fraguado, generalmente en un factor de 1,6 a 8,1 con respecto a los rellenos preparados según las formulaciones de la técnica anterior mediante tratamiento con cal del residuo que contiene boro.

Además, de forma sorprendente, esta importante aumento de la masa de solución, residuo, incorporada que trae consigo una aceleración muy importante del fraguado, no degrada otras propiedades del relleno, especialmente en lo que respecta a la fluidez, exudación, recalentamiento, y resistencia mecánica.

De este modo, se puede observar una ausencia de exudación a la 24 horas, un recalentamiento inferior a 60 °C durante el fraguado, una fluidez que es la de un mortero (definida generalmente por un tiempo de deslizamiento por gravedad de un litro de material a través de un cono de Marsh con boquilla de 12,5 mm inferior a 90 s) sin ayuda de adyuvantes orgánicos, una resistencia mecánica a la compresión (tras el fraguado) que supera el límite de 8 MPa a 28 días, y también después de 90 días de conservación a temperatura ambiente bajo el agua, en una bolsa estanca o al aire.

Los materiales revestidos de acuerdo con la invención permiten obtener una expansión muy baja, que es una propiedad buscada y deseable, e incluso en algunos casos, una retracción. En otras palabras, los materiales de acuerdo con la invención no son expansivos. De este modo, se puede señalar que el relleno de acuerdo con la invención, debido especialmente a las propiedades del cemento, aplicado, muestra retracción y expansión cuando se conserva en aire (véase la formulación II, ejemplo 1).

Asimismo, los materiales revestidos de acuerdo con la invención tienen una expansión bajo el agua muy baja (véase la formulación II del ejemplo 1).

La composición a base de cemento aplicada en el procedimiento de acuerdo con la invención, que está destinado al cementado de soluciones acuosas que contienen boro, comprende una mezcla específica, adaptada, de arena y cemento sulfoaluminoso.

De acuerdo con la invención, la composición del mortero cementoso comprende además una mezcla específica, adaptada, de arena, cemento sulfoaluminoso, y solución que contiene boro.

Sin pretender quedar vinculado por teoría alguna, el cemento sulfoaluminoso formado por hidratación de la etringita (fase AF_t sulfatada) y/o del monosulfoaluminato de calcio hidratado (fase AF_m sulfatada) es capaz de incorporar en su estructura el boro proporcionado por la solución acuosa como residuo.

Las posibilidad de sustitución iónica que permiten los hidratos de un cemento sulfoaluminoso ya se han aprovechado para inertizar residuos ricos en metales pesados [15, 16] o residuos industriales pulverulentos, tales como los residuos de incineración y de metalurgia [17].

Pero en la presente memoria se abordan residuos muy diferentes, residuos que contienen boro que se tratan de acuerdo con la invención. Los problemas que se presentan con este tipo de residuos son también muy diferentes de los problemas planteados por los residuos que contienen boro. Las composiciones descritas en dichos documentos no mencionan ni arena ni yeso.

De forma sorprendente, de acuerdo con la presente invención, se demuestra que un cemento sulfoaluminoso, que comprende opcionalmente de 0 al 30 % de yeso, se puede utilizar solo, es decir, especialmente sin que se le añada cemento Portland u otro tipo, combinado con arena, para el cementado de soluciones acuosas, por ejemplo, de residuos acuosos, que contienen concentraciones de boro muy altas, superiores en cualquier caso a las tratadas con las composiciones de cemento y con los procedimientos de la técnica anterior (por ejemplo, mayor o igual a 35 g/l), siempre que se ajuste, si es necesario, el pH del residuo a un valor mayor o igual a 11, preferentemente comprendido entre 11 y 12.

El documento [18] describe un aglutinante sulfatado cuya composición difiere de la del cemento que forma parte de la formulación aplicada en el procedimiento de la invención (ausencia de yeso, ausencia de arena, no incorporación de solución borada) y cuya función principal es mejorar la resistencia mecánica a la compresión de aglutinantes tradicionales como la escayola.

En otras palabras, el procedimiento de acuerdo con la invención que aplica una composición, a base de cemento específico y la composición del mortero obtenido son diferentes a las composiciones y procedimientos de la técnica anterior, especialmente por el tipo de cemento aplicado, su asociación con la arena, y el tipo de soluciones, de residuos acuosos tratados.

Además, el objeto buscado por las composiciones y procedimientos de la técnica anterior, es decir, reducir la fracción soluble del residuo, es muy diferente del objetivo principal perseguido y conseguido en la presente invención, que es

ante todo de acelerar el fraguado del relleno y aumentar la tasa de incorporación de la solución con respecto a las formulaciones tradicionales, conservando simultáneamente las propiedades del material que permiten su aplicación industrial y su aceptación posterior en un sitio de almacenamiento.

5 En otras palabras, de acuerdo con la invención, se resuelve especialmente el problema del retraso de fraguado del cemento generado por el boro y es posible, con respecto a un relleno tradicional, aumentar significativamente la tasa de incorporación de un residuo borado, reduciendo simultáneamente el tiempo de fraguado obtenido, garantizando buenas propiedades después del endurecimiento.

10 De forma más detallada, la composición a base de cemento aplicada en el procedimiento de acuerdo con la invención comprende un cemento sulfoaluminoso. Se debe recordar la distinción entre un cemento sulfoaluminoso y un sulfoaluminato de calcio: un cemento sulfoaluminoso contiene una fase de tipo sulfoaluminato de calcio (la yeelimita: $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ o $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$), que es generalmente la fase mayoritaria del clínker, pero este cemento contiene también otras fases, como el sulfato dicálcico, perovskita, anhidrita, y aluminatos de calcio.

15 15 Un cemento sulfoaluminoso de ese tipo podría estar constituido, por ejemplo, por un clínker con la composición mineralógica siguiente (en masa): $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$: 72,8 %; C_2S : 13,4 %; C_3FT : 8,0 %; C_{12}A_7 : 3,1 %; MgO : 1,7 %; CS : 0,7 % según la notación habitual en la industria del cemento ($\text{C} = \text{CaO}$, $\text{S} = \text{SiO}_2$, S (subrayado) = SO_3 , $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{T} = \text{TiO}_2$).

20 20 Ventajosamente, el cemento puede contener hasta un 30 % en peso de yeso (0 a 30 %), preferentemente de 5 a 20 % de yeso, por ejemplo de 10 a 15 % de yeso. El yeso, que favorece la formación de la fase AF_t en detrimento de la fase AF_m es un factor de ajuste importante de las propiedades del relleno.

25 25 La proporción de yeso es un parámetro importante. En efecto, en el caso del acondicionamiento de soluciones boradas, los inventores han puesto de manifiesto que, de forma sorprendente, una dosificación de yeso superior al 30 % produce el agrietamiento del material después del endurecimiento.

30 30 La composición a base de cemento aplicada de acuerdo con la invención, y la composición del mortero cementoso de acuerdo con la invención comprende una arena que es preferentemente una arena no reactiva con álcali que es, por ejemplo, una arena silícea de Fontainebleau. La arena tiene preferentemente una granulometría de 0 a 1 mm, aún más preferentemente de 0 a 350 μm para garantizar una fluidez elevada del relleno después del mezclado.

35 35 Las composiciones de acuerdo con la invención comprenden cal. Este elemento se omite, en efecto voluntariamente, de las composiciones de acuerdo con la invención porque su presencia supondrá una expansión patológica de los materiales.

Más concretamente, en el procedimiento de inclusión por cementación de una solución acuosa que contiene boro, se realizan las siguientes etapas sucesivas:

40 40

- se mezcla la composición a base de cemento anteriormente descrita con la solución acuosa que contiene boro para obtener un mortero cementoso que constituye un relleno;
- se cuela dicho relleno en un recipiente;
- se deja que dicho relleno fragüe dentro del recipiente;
- se procede al cierre del recipiente.

45 45 Más concretamente, después de haber colado dicho relleno en un recipiente, el recipiente se lleva a una sala de maduración en la cual tendrá lugar el fraguado del relleno y el cierre del recipiente.

50 50 Por cien partes de cemento, (comprendiendo dicho cemento opcionalmente una cantidad de yeso), la proporción de solución acuosa que contiene boro es de 60 a 70 partes, y la de arena es de 50 a 125 partes. Esta proporción corresponde generalmente de forma aproximada al contenido en agua en el material elaborado, es por tanto, de forma general, de aproximadamente 60 a 70 partes.

55 55 En estas condiciones, la tasa de incorporación básica del residuo al relleno está comprendida de forma general de 21,8 % a 30,5 % y las especificaciones previstas para el relleno (fluidez, fraguado, exudación, resistencia mecánica) se cumplen.

60 60 La solución acuosa tratada según el procedimiento de la invención y que forma parte de la composición del mortero cementoso de acuerdo con la invención contiene de 10 a 50 g/l de boro, preferentemente de 20 a 40 g/l de boro.

65 65 El procedimiento de acuerdo con la invención y la formulación del mortero cementoso de acuerdo con la invención permiten tratar soluciones que tienen concentraciones elevadas de boro, por ejemplo, mayor o igual a 35 g/l, por ejemplo de 35 a 50 g/l.

65 65 El boro puede estar presente en forma de ácido bórico, y/o de iones borato y/o de iones poliborato.

La solución acuosa que contiene boro puede ser cualquiera, puede tratarse, por ejemplo, de un rechazo, residuo líquido acuoso derivado de un procedimiento, de una instalación industrial, de un vaciado, de un purga de un reactor o un depósito, de una operación de lavado, limpieza, etc...

5 Esta solución puede ser una solución radiactiva, especialmente de baja actividad.

El procedimiento y la formulación del mortero cementoso de acuerdo con la invención permiten especialmente tratar las soluciones acuosas procedentes de la purga del circuito primario de refrigeración de un reactor de agua presurizada.

10 Antes del mezclado, el pH de la solución acuosa que contiene boro (también llamada "solución borada") se debe ajustar por lo general a un valor mayor o igual a 11, preferentemente comprendido entre 11 y 12, aún más preferentemente de 11,2 a 11,9, mejor de 11,5 a 11,75, aún mejor de 11,5 a 11,75.

15 Los valores preferidos para el pH son, por ejemplo, de 11,2; 11,5; 11,75; 11,9.

El pH del residuo desempeña un papel muy importante en el tiempo de fraguado del relleno .

20 Por el contrario, se debe señalar que, generalmente, de acuerdo con la invención, no hay ninguna exigencia sobre el pH de la composición cementosa.

25 Se ha podido poner de manifiesto que, en el intervalo de pH generalmente establecido de acuerdo con la invención (por ejemplo, de 11,2 a 11,9), el calor de hidratación del cemento preparado con una solución borada, es análogo al de un cemento testigo preparado con agua pura, lo que demuestra que la inhibición de la hidratación queda suprimida en este intervalo de pH específico de acuerdo con la invención, mientras que esta inhibición de la hidratación se produce para valores del pH no comprendidos en el intervalo, generalmente establecido de acuerdo con la invención, por ejemplo, para un pH de 10,6.

30 El pH se puede ajustar, por ejemplo, mediante la adición de soda a la solución acuosa que contiene boro.

35 La solución acuosa que contiene boro se mezcla generalmente a una temperatura de 10 °C a 80 °C, preferentemente de 20 a 60 °C. Una temperatura de 60 °C antes de la cementación permite evitar los posibles riesgos de cristalización de las sales en la cuba de almacenamiento antes del mezclado.

40 Sin embargo, el procedimiento y la formulación del mortero cementoso de acuerdo con la invención permite también realizar el aclaramiento, el cementado a temperatura ambiente, generalmente de 10 a 30 °C, preferentemente de 15 a 25 °C, por ejemplo de 18 °C.

45 Se procede generalmente al mezclado previo o premezclado de los componentes pulverulentos (cemento, arena, yeso) y se mezclan posteriormente estos componentes premezclados con la solución, pero cualquier otro modo de mezcla y orden de mezcla del cemento, arena, solución, se pueden plantear.

45 El mezclado se puede realizar en cualquier aparato de mezclado conocido, por ejemplo, un mezclador de tipo Guedu de paleta rotatoria al fondo de la cuba.

50 El fraguado se desarrolla generalmente durante un plazo inferior a una semana, preferentemente de 26 a 111 horas, que por lo que se ha visto es notablemente inferior al tiempo de fraguado de la técnica anterior. Por otro lado, es preferible, deseable, que el tiempo de fraguado sea mayor de 6 horas, especialmente en el caso de acondicionamiento de los residuos nucleares, para descartar el posible riesgo de fraguado dentro del mezclador, en caso de un funcionamiento incorrecto. Este criterio se comprueba especialmente en el intervalo preferido de 26 a 111 horas, anteriormente mencionado.

Este fraguado va junto con un recalentamiento poco importante generalmente inferior a 60 °C.

55 La invención se va a describir ahora en referencia a los ejemplos siguientes, proporcionados a título ilustrativo y no limitativo junto con el dibujo adjunto en el cual:

60 – la figura 1 es un gráfico que proporciona el recalentamiento (°C) en función del tiempo (horas) del núcleo de un relleno preparado de acuerdo con la formulación VI a partir de un residuo a 18 °C e introducido en un calorímetro semiadiabático de Langavant.

Ejemplos

Ejemplo 1: Formulación de relleno con una tasa de incorporación elevada del residuo.

65 El residuo considerado está compuesto por una solución acuosa compuesta, para un volumen de un litro, de 200 g de ácido bórico H_3BO_3 y 46 g de sosa $NaOH$. Se cementa según dos estrategias:

- tratamiento con cal del residuo y cementado con un cemento Portland según una formulación actualmente utilizada en las naves de acondicionamiento (formulación I),
- cementado con un cemento sulfoaluminoso de acuerdo con la presente invención (formulación II).

5

Las composiciones mineralógicas de los dos cementos utilizados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición mineralógica de los cementos utilizados

	Cemento Portland	Cemento sulfoaluminoso
Composición mineralógica del clínker	C ₃ S: 65,6 % C ₂ S: 16,0 % C ₃ A: 4,04 % C ₄ AF: 5,6 %	C ₄ A ₃ S: 72,8 % C ₂ S: 13,4 % C ₃ FT: 8,0 % C ₁₂ A ₇ : 3,1 % MgO 1,7 % CS: 0,7 %
Índice de yeso del aglutinante	3,5 %	19,7 %

En esta tabla, se utiliza la notación cementosa clásica, es decir:

10

- C = CaO;
- S = SiO₂;
- S (**subrayado**) = SO₃;
- A = Al₂O₃;
- F = Fe₂O₃;
- T = TiO₂.

15 Para acercarse a las condiciones de aplicación en los talleres de acondicionamiento, el residuo se lleva a 60 °C. Son pH, en el caso de cementado con un cemento sulfoaluminoso, se ajustó a 11,5 por adición, para un volumen de 1 l, de 20 83,5 g de sosa NaOH. A continuación, el residuo se mezcla con las premezclas pulverulentas según las formulaciones descritas en la Tabla 2. La arena usada es una arena silícea de Fontainebleau de granulometría 0 - 350 µm.

Tabla 2: Formulaciones de cementado (para 100 g de cemento) y propiedades de los materiales obtenidos

	Formulación I	Formulación II
Composición del relleno	Cemento Portland 100 g Arena 75 g Cal 6 g Residuo 40 g	Cemento sulfoaluminoso 100 g Arena 50 g Residuo 65 g
Tasa de incorporación másica del residuo	18 %	30,2 %
Tiempo de deslizamiento en el cono de Marsh (boquilla 12,5 mm)	-	39 s
Exudación	1 h : 0 % 3 h : 0 % 24 h : 0 %	1 h : 0 % 3 h : 0 % 24 h : 0 %
Aumento térmico	185 h	57 h
Recalentamiento máximo	37 °C	55 °C
Resistencia a la compresión	90 d - agua : 72 MPa 90 d - bolsa : 63 MPa 90 d - aire : 70 MPa	28 d - agua : 53 MPa 28 d - bolsa : 48 MPa 28 d - aire : 44 MPa
Variaciones dimensionales	28 d - agua : + 344 µm/m 28 d - bolsa : - 500 µm/m 28 d - aire : - 993 µm/m	28 d - agua : + 780 µm/m 28 d - bolsa : + 44 µm 28 d - aire : - 275 µm/m

Los rellenos obtenidos son objeto de una serie de caracterizaciones (Tabla 2):

- evaluación de la fluidez por medida del tiempo de deslizamiento de un litro de relleno a través de un cono de Marsh provisto de una boquilla de 12,5 mm;
- medida de la exudación a 1 h, 3 h y 24 h para 100 ml del relleno según la norma NF P 18-507;

5 – evaluación del tiempo de fraguado por medición del tiempo durante el cual el recalentamiento de 1575 g introducido en un calorímetro semiadiabático de Langavanttel definido por la norma NF P 15-436 es máximo;

- medición de la resistencia a compresión en probetas de 4x4x16 cm conservadas a temperatura ambiente bajo agua,
- en una bolsa o al aire según la norma EN 196-1;

10 – medición de la variación longitudinal en probetas de 4x4x16 cm conservadas a temperatura ambiente bajo agua, en una bolsa o al aire.

La medida del "aumento térmico" se prefirió a la medida del fraguado Vicat ya que esta última medición es muy imprecisa si el material es de fraguado lento.

15 Parece que, con respecto a la formulación de referencia, la presente invención permite aumentar la tasa de incorporación másica del residuo en el relleno en un factor de 1,67 acelerando el fraguado del material en un factor de 3,2. Respecto a la duración del estudio, el material obtenido tiene características favorables:

20 – ausencia de exudación,

- recalentamiento inferior a 60 °C,
- fluidez de tipo mortero sin adición de adyuvantes orgánicos,
- resistencia mecánica se supera ampliamente el nivel de 8 MPa en el caso de 28 d,
- variaciones dimensionales moderadas, con un retracción compensado en bolsa estanca.

25 El relleno de acuerdo con la invención (formulación II) muestra retracción cuando se conserve en aire, que es, por ejemplo, de 0,028 %, después de 28 días de curado al aire, que es muy débil.

Ejemplo 2: Formulaciones de fraguado rápido

30 El residuo considerado está compuesto por una solución acuosa compuesta, para un volumen de un litro, de 200 g de ácido bórico H_3BO_3 y de 46 g de sosa $NaOH$. Se cementaron de acuerdo con tres variantes de la presente invención.

35 Para acercarse a las condiciones de aplicación en los talleres de acondicionamiento, el residuo se lleva a 60 °C. Tras ajustar el pH, a continuación, el residuo se mezcla con las premezclas pulverulentas según las formulaciones descritas en la Tabla 3. La arena usada es una arena silícea de Fontainebleau de granulometría 0 - 350 μm .

Tabla 3: Formulaciones de cementado y propiedades de los materiales obtenidos

	Formulación III	Formulación IV	Formulación V
Valor de ajuste del pH	12	11,75	11,75
Masa de sosa añadida (para 1 l de residuo)	94,1 g	87,7 g	87,7 g
Contenido en yeso de cemento sulfoaluminoso	15 %	8 %	17,3 %
Formulación de inclusión	Cemento 100 g Arena 87,5 g Residuo 65 g	Cemento 100 g Arena 87,5 g Residuo 65 g	Cemento 100 g Arena 125 g Residuo 65 g
Tasa de incorporación másica del residuo	25,7 %	25,7 %	22,4 %
Tiempo de deslizamiento en el cono de Marsh (boquilla 12,5 mm)	34 s	25 s	80 s
Exudación	1 h : 0 % 3 h : 0 % 24 h : 0 %	1 h : 0 % 3 h : 0 % 24 h : 0 %	1 h : 0 % 3 h : 0 % 24 h : 0 %
Aumento térmico	26 h	35 h	44 h
Recalentamiento máximo	47,5 °C	56,2 °C	47,3 °C
Resistencia a la compresión	28 d-agua : 51 MPa 28 d-bolsa : 47 MPa 28 d - aire : 44 MPa	28 d-agua : 38 MPa 28 d - agua : 36 MPa 28 d - aire : 32 MPa	28 d-agua : 62 MPa 28 d - agua: 64 MPa 28 d - aire: 46 MPa

Los rellenos obtenidos fueron objeto de caracterizaciones según protocolos análogos a los presentados en el ejemplo 1. Parece que, respecto a la duración del estudio, las variantes de la presente invención permiten una reducción en el tiempo de fraguado de los rellenos en un factor de 4 a 7 con respecto a la formulación de referencia I, sin deterioro inaceptable de sus propiedades ni reducción de la tasa de incorporación del residuo.

5 **Ejemplo 3: Cementado de un residuo a 18 °C**

El residuo considerado está compuesto por una solución acuosa compuesta, para un volumen de un litro, de 200 g de ácido bórico H_3BO_3 y 130,4 g de sosa NaOH. Su temperatura es de 18 °C en el momento del cementado.

10 El relleno se preparó según la formulación VI por mezclado del residuo con una mezcla de cemento sulfoaluminoso con un contenido en yeso del 10,3 % y arena silícea de granulometría 0 - 350 μm .

15 Formulación VI: Cemento sulfoaluminoso: 100 g
 Arena: 150 g
 Residuo: 65 g

20 El desarrollo de la hidratación del cemento se sigue por medición del recalentamiento medido en el núcleo de una masa de 1575 g de relleno introducido en un calorímetro de Langavant tal como se define en la norma NF P 15-436. El registro obtenido se muestra en la figura 1.

25 La observación de un pico de temperatura en el plazo de 67 horas evidencia el desarrollo de la hidratación. Este ejemplo ilustra por tanto la posibilidad ofrecida por la presente invención de acondicionar residuos que no se han calentado previamente.

25 **Ejemplo 4: Capacidad del cemento sulfoaluminoso para confinar el boro**

Para evaluar la capacidad del cemento sulfoaluminoso para confinar el boro, se prepararon pastas por mezclado de 100 g de cemento y 45 g de una solución acuosa que contiene 9 g de ácido bórico y 6,5 g de sosa NaOH. El contenido en yeso del cemento sulfoaluminoso es de 0, 10, 20 o 30 %. La temperatura del residuo es de 20 °C. Los materiales obtenidos se conservaron en una bolsa estanca. A los plazos de 1 y 28 días, las muestras, trituradas en caso necesario, se pusieron en suspensión en agua ultrapura con una relación (volumen de agua/masa de sólidos) igual a 9 ml/g. La cantidad de boro liberada en solución se analizó después de 24 horas de agitación. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4 siguiente.

35 Tabla 4: Fracción de boro lixiviada de las pastas de cemento sulfoaluminoso

Edad de la muestra	Cemento con 0 % de yeso	Cemento con 10 % de yeso	Cemento con 20 % de yeso	Cemento con 30 % de yeso
1 d	4,9	4,1	3,2	4,0
28 d	3,1	1,3	1,3	1,8

40 Parece que desde los primeros momentos de la hidratación, una fracción importante del boro se inserta en la estructura sólida de los materiales, y que esta es poco lábil: la fracción de boro lixiviada desde muestras envejecidas en 1 día es inferior al 5 %. Por otro lado, los aglutinantes que incluyen 10 o 20 % de yeso muestran el mejor comportamiento de confinamiento de boro en el plazo de 28 d: 98,7 % del boro inicialmente presente en la solución residual queda insolabilizado.

Este ejemplo ilustra la capacidad del cemento sulfoaluminoso utilizado en la presente invención para confinar el boro.

45 **Ejemplo 5: Cementado de un residuo con una concentración extrema de boro ($[B] = 50 \text{ g/l}$)**

El residuo considerado está compuesto por una solución acuosa compuesta, para un volumen de un litro, de 286,11 g de ácido bórico H_3BO_3 y 194 g de sosa NaOH. Su pH a 60 °C es de 12.

50 Para acercarse a las condiciones de aplicación en los talleres de acondicionamiento, el residuo se calienta a 60 °C. El residuo se mezcla con las premezclas pulverulentas según la formulación III anteriormente descrita en el ejemplo 2. La arena usada es una arena silícea de Fontainebleau de granulometría 0-350 μm .

55 El relleno obtenido fue objeto de caracterizaciones según protocolos análogos a los presentados en el ejemplo 1 (Tabla 5).

Tabla 5

	Formulación III
pH del residuo (60 °C)	12
Contenido en yeso de cemento sulfoaluminoso	15 %
Formulación de inclusión	Cemento 100 g Arena 87,5 g Residuo 65 g
Tasa de incorporación másica del residuo	25,7 %
Tiempo de deslizamiento en el cono de Marsh (boquilla 12,5 mm)	77 s
Exudación	1 h : 0 % 3 h : 0 % 24 h : 0 %
Aumento térmico	37,8 h
Recalentamiento máximo	46 °C
Resistencia a la compresión	28 d agua: 35 MPa 28 d bolsa: 32 MPa 28 d - aire : 31 MPa

Respecto a la duración del estudio, el material tiene características favorables (Tabla 5): fraguado en menos de 40 horas a pesar de la concentración extrema de retardador del fraguado, tasa de incorporación másica (25,7 %) superior a las de formulaciones de tratamiento con cal de acuerdo con el estado de la técnica anterior (18-20 %), deslizamiento en el cono de Marsh en menos de 90 s, ausencia de exudación, calentamiento moderado durante la hidratación, resistencia a la compresión a 28 d muy superior a la estación base mínima de 8 MPa necesaria.

Este ejemplo ilustra por tanto que la composición base de cemento que se describe en la presente invención, se puede condicionar los residuos con un contenido extremo de boro ($[B] = 50 \text{ g/l}$).

5 **Ejemplo 6: Influencia del pH sobre el tiempo de fraguado del material de relleno de un residuo borado**

10 – La concentración de boro es de 35 g/l en la solución de residuo.

15 – Las relaciones másicas de agua/cemento/arena son respectivamente de 0,5 y 3.

– El cemento sulfoaluminoso utilizado contiene un 20 % de yeso.

Tabla 6: Influencia del pH sobre el tiempo de fraguado del material de relleno del residuo borado (Ejemplo

pH	Calor de hidratación (J/g de aglutinante)
8,2	-
9,4	54
10,6	100
11,2	297
11,9	290
Testigo con agua pura	300

La tabla 1 muestra que el uso de la formulación descrita en el documento WO-A-2006/027554 no estaría adaptada para condicionar una solución borada. A pH 10,6, en la zona óptima identificada en el presente documento, los ensayos de los inventores muestran que el calor de hidratación del cemento solo representa el tercio de un testigo fabricado con agua pura (300 J/g), lo que atestigua una inhibición de la hidratación del cemento. En cambio, para un pH de 11,2 o 11,9, tal como preconiza de forma general la invención, el calor de hidratación del cemento es comparable al del testigo, lo que muestra que la inhibición de la hidratación ha quedado suprimida.

25 **Referencias**

[1] C. Roux, "Conditionnement par des Liants Hydrauliques de Concentrants Boratés Radioactifs", Tesis doctoral de la Universidad Paris Sud-Orsay (1989)

30 [2] V.S. Ramachandran, M.S. Lowery, "Conduction Calorimetric Investigation of the Effect of Retarders on the

Hydration of Portland Cernent", *Thermochimica Acta* 195 (1992) 373-387

5 [3] J. Bensted, I.C. Callaghan, A. Lepre, "Comparative Study of the Efficiency of Various Borate Compounds as Set-Retarders of Class G Oilwell Cernent", *Cem. Concr. Res.* 21 (1991) 663-668

[4] A. Joisel, "Les Adjuvants du Ciment", editado por el autor, Ecole Polytechnique, Paris (1973)

10 [5] J.M. Casabonne Masonnave, "Immobilization of Borates and Phosphates Anions with Saturated Lime Solutions", *Solid State Ionics* 59 (1993) 133-139

15 [6] I.S. Bell, P. Coveney, "Molecular Modelling of the Mechanism of Action of Borate Retarders on Hydrating Cements at High Température", *Molecular Simulation* 20 (1998) 331-356

[7] A. Saas, P. Vaunois, "Enrobage de Déchets dans les Liants Hydrauliques", *Rapport Technique CEA/DRDD n°85/84* (1985)

[8] E. Benavides, "Immobilization of Evaporator Concentrates with High Boron Content in Cernent Matrix", *SIEN'97, International Symposium on Nuclear Energy Radioactive Waste Management, Bucarest 2* (1997) 470-471

20 [9] A. Palomo, J.I. Lopez de la Fuente, "Alkali-Activated Cementitious Materials : Alternative Matrices for the Immobilization of Hazardous Wastes Part I Stabilisation of Boron", *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 281-288

25 [10] R. Wenda, H.J. Kuzel, Proc. 8th International Congress on the Chemistry of Cernent, Rio de Janeiro 3 (1983) 37-38

[11] H. Poellmann, S. Auer, H.J. Kuzel, "Solid Solution of Ettringites Part II Incorporation of B(OH)4- and Cr042- in 3Ca0.Al203.3CaS04.32H20», *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 422-430

30 [12] S. Goni, A. Guerrero, "Stability of Calcium Aluminate Cernent Matrices Mixed with Borate Solution", Proc. Intern. Conf. On Calcium Aluminate Cements CAC, ISBN 1-86125-142-4 (2001) 425-435

[13] Spécification Technique ANDRA n° ACO SP ASRE 99-004/A

35 [14] Spécification Technique ANDRA n° ACO SP ASRE 99-005/A

[15] J. Pera, J. Ambroise, M. Chabannet, Valorization of Automotive Shredder Residue in Building Materials, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 557-562

40 [16] S. Peysson, J. Pera, M. Chabannet, Immobilization of Heavy Metals by Calcium Sulfoaluminate Cernent, dans *Cem. Concr. Res.* (2005), 2261-2270

[17] B. Classen, B. Le Rolland, P. Colombet, Procédé d'inertage de Déchets par Enrobage dans un Liant Hydraulique et Premix pour la Mise en OEuvre de ce Procédé, *Memoria de la patente FR 2 796 934 A1* (1999), EP-A1-1072567 A1

45 [18] G. Li, H. Hornain, J. Couturier, Liant Hydraulique Résultant du Mélange d'un Liant Sulfatique et d'un Liant Comportant le Composé Minéralogique C4A3S, *Patente FR-A1-2807424* (2001)

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de inclusión por cementación de una solución acuosa que contiene boro en el que se mezcla la acuosa que contiene boro con una composición a base de cemento sulfoaluminoso que comprende eventualmente yeso, y por una arena, en el que, para cien partes de cemento en masa, la proporción de solución acuosa que contiene boro es de 60 a 70 partes, y la de arena es de 50 a 125 partes, y en el que la solución acuosa contiene de 10 a 50 g/l de boro, y preferentemente de 20 a 40 g/l de boro.

5 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fase mayoritaria del clínker de cemento sulfoaluminoso es la yeso.

10 3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el clínker constitutivo del cemento sulfoaluminoso tiene la composición mineralógica siguiente: 72,8 % de C_4A_3S ; 13,4 % de C_2S ; 8,0 % de C_3FT ; 3,1 % de $C_{12}A_7$; 1,7 % de MgO y 0,7 % de CS .

15 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cemento sulfoaluminoso contiene del 0 al 30 % en peso de yeso, preferentemente del 5 al 20 % de yeso.

20 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la arena es una arena no reactiva con álcali.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la arena es una arena silícea de Fontainebleau.

25 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la arena tiene una granulometría de 0 a 1 mm, preferentemente de 0 a 350 μm .

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se realizan las siguientes etapas sucesivas:

30

- se mezcla la composición a base de cemento con la solución acuosa que contiene boro para obtener un mortero cementoso que constituye un relleno;
- se cuela dicho relleno en un recipiente;
- se deja que dicho relleno fragüe dentro del recipiente;

35 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el boro está presente en forma de ácido bórico, y/o de iones borato y/o de iones polibóricos.

40 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución es una solución radioactiva.

11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución acuosa que contiene boro es una solución procedente de la purga del circuito primario de refrigeración de un reactor nuclear de agua presurizada.

45 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que antes del mezclado, el pH de la solución acuosa que contiene boro se ajusta a un valor mayor o igual a 11, preferentemente comprendido entre 11 y 12, por ejemplo de 11,5 o 11,75.

50 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de la solución acuosa que contiene boro es de 10 a 80 °C, preferentemente de 20 a 60 °C.

55 14. Composición de mortero cementoso para incluir una solución acuosa que contiene boro constituida por la composición a base de cemento que se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y por una solución acuosa que contiene boro, en la que, para cien partes de cemento en masa, la proporción de solución acuosa que contiene boro es de 60 a 70 partes, y la de arena es de 50 a 125 partes, y en la que la solución acuosa contiene de 10 a 50 g/l de boro, y preferentemente de 20 a 40 g/l de boro.

60 15. Composición de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el boro está presente en forma de ácido bórico, y/o de iones borato y/o de iones polibóricos.

16. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 y 15, en la que la solución es una solución radioactiva.

65 17. Composición de acuerdo con la reivindicación 16, en la que la solución acuosa que contiene boro es una solución

procedente de la purga del circuito primario de refrigeración de un reactor nuclear de agua presurizada.

18. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en la que la tasa de incorporación másica de la solución acuosa en el mortero cementoso es del 21,8 % al 30,5 %.

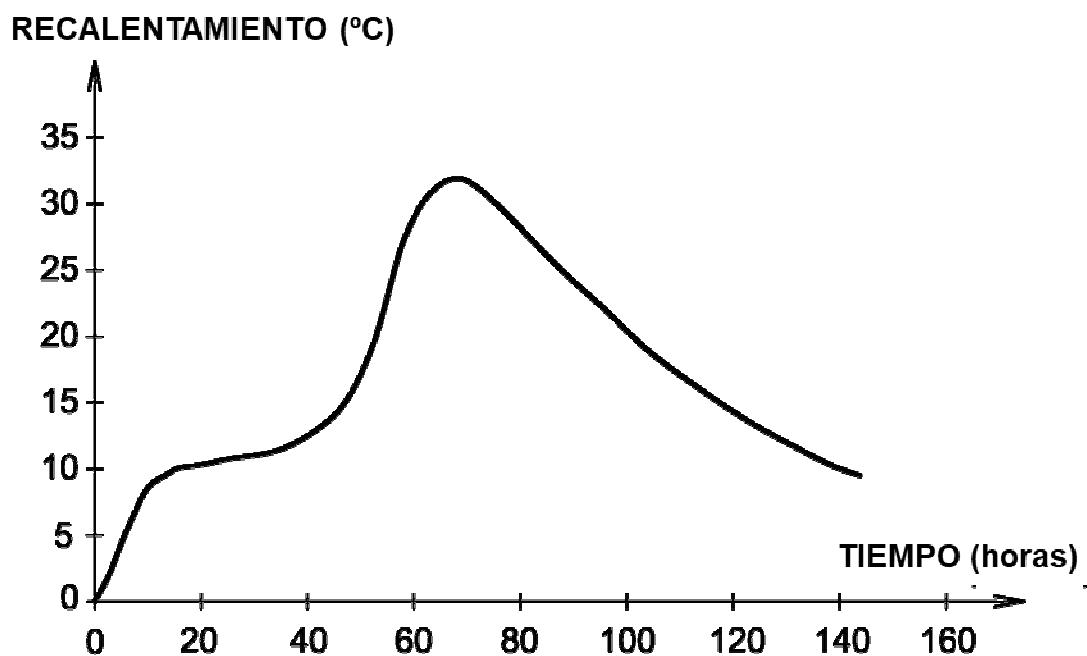


FIG. 1