(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 982 160**

(21) Número de solicitud: 202330206

(51) Int. Cl.:

G21F 9/30 (2006.01)
B09B 3/27 (2012.01)
C04B 7/153 (2006.01)
C04B 28/08 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN B2

(22) Fecha de presentación:

13.03.2023

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

14.10.2024

Fecha de concesión:

23.04.2025

(45) Fecha de publicación de la concesión:

30.04.2025

(73) Titular/es:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (100.00%)
C/ Serrano, nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES

(72) Inventor/es:

CRIADO SANZ, María y
DE HITA FERNÁNDEZ, María Jimena

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

(54) Título: **MÉTODO PARA LA INMOVILIZACIÓN DE RESINAS GASTADAS DE GRADO NUCLEAR EN UNA MATRIZ CEMENTANTE Y KIT PARA LLEVAR A CABO DICHO MÉTODO**

(57) Resumen:

Método para la inmovilización de resinas gastadas de grado nuclear en una matriz cementante y kit para llevar a cabo dicho método.

La presente invención se refiere a un método para la inmovilización de resinas gastadas de grado nuclear y a un kit para llevar a cabo dicho método. Adicionalmente, la invención se refiere a un material cementante y a un mortero que comprende la resina gastada de grado nuclear y a sus procedimientos de obtención respectivos.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

Método para la inmovilización de resinas gastadas de grado nuclear en una matriz cementante y kit para llevar a cabo dicho método

La presente invención se refiere a un método para la inmovilización de resinas gastadas de grado nuclear y a un kit para llevar a cabo dicho método. Adicionalmente, la invención se refiere a un material cementante y a un mortero que comprende la resina gastada de grado nuclear y a sus procedimientos de obtención respectivos.

Por tanto, la presente invención se encuadra en el campo de la gestión de los residuos nucleares.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Las resinas de intercambio iónico utilizadas en instalaciones nucleares constituyen, al terminar su vida útil, un tipo especial de desechos que conlleva problemas asociados con su manejo y tratamiento adecuado, para su disposición final. Existen básicamente dos aspectos a considerar para el tratamiento de las resinas: almacenamiento y acondicionamiento.

Estas resinas gastadas de intercambio iónico de grado nuclear son un residuo nuclear de la categoría baja y media actividad, que suponen la mayor contribución en términos de volumen e inventario radiológico a los residuos de esta categoría en España, por lo que su correcta gestión es de elevada importancia. Actualmente, estas resinas se gestionan mediante su inmovilización en matrices base cemento Portland. Este material cementante constituye la primera barrera de protección entre el residuo y la biosfera en la gestión del residuo radiactivo de baja y media actividad. El residuo (resinas gastadas de intercambio iónico) inmovilizado en la matriz cementante se introduce en bidones metálicos para su correspondiente acondicionamiento en el almacenamiento en superficie, lo que incluye varias etapas en la inmovilización del residuo, combinando barreras químicas y de ingeniería. El almacenamiento se realiza durante un tiempo razonable a fin de reducir el nivel de radiactividad.

Desde el punto de vista del impacto medioambiental, el cemento Portland supone un

gran coste en términos energéticos, de huella de carbono y recursos mineros, por lo que existe una necesidad de soluciones alternativas y eficaces.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona una formulación de un material cementante activado alcalinamente para la inmovilización de resinas gastadas de intercambio iónico de grado nuclear.

La nueva formulación objeto de la invención consiste en un material cementante que utiliza como base un subproducto de la industria del acero, la escoria granulada de alto horno. De esta manera, se utiliza una fuente de aluminosilicatos que es, a su vez, una materia prima secundaria y, por tanto, su coste medioambiental asociado se reduce y se contribuye, de este modo, a un modelo de economía circular. Además, como precursor del material cementante, la escoria de alto horno puede sustituirse parcialmente por ceniza volante, subproducto industrial procedente de la combustión de carbón en las centrales termoeléctricas.

En los cementos activados alcalinamente de la presente invención se utilizan como activadores alcalinos dos activadores de alto y bajo pH, el silicato sódico y el carbonato sódico, respectivamente. Adicionalmente, el carbonato sódico tiene una serie de ventajas asociadas:

- menor impacto ecológico en términos de huella de carbono y consumo energético,
- manufactura más segura: su inferior pH disminuye los riesgos químicos para los operarios,
- menor coste económico, y/o
- mejor estabilidad dimensional y desarrollo del volumen de poros a largo plazo del material cementante en presencia del residuo inmovilizado, resina gastada de intercambio iónico de grado nuclear.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un método de inmovilización de una resina de intercambio iónico de grado nuclear en una matriz cementante que comprende las siguientes etapas:

a1. preparación de una primera mezcla que comprende una resina gastada de intercambio iónico de grado nuclear y un polvo cementante que a su vez

comprende: escoria granulada de alto horno (BFS) entre un 100% y un 85% del contenido en peso del polvo cementante preferiblemente en un 100% del contenido en peso del polvo cementante, y ceniza volante (FA) entre un 0% y un 15% del contenido en peso del polvo cementante, preferiblemente en un 0% del contenido en peso del polvo cementante, con la condición de que el polvo cementante no contiene bentonita ni $Ca(OH)_2$,

b1. incorporación a la primera mezcla obtenida en la etapa (a1) de una disolución acuosa activadora seleccionada de entre una disolución de carbonato sódico o de silicato sódico donde el porcentaje en peso de carbonato sódico o del silicato sódico en la disolución es de entre 6% y 8%, preferiblemente al 8% en peso del material en agua, y donde la relación agua/polvo cementante y carbonato sódico o silicato sódico es de 0,45, y

c1. agitar la segunda mezcla obtenida en la etapa (b1) en un agitador, preferiblemente en un agitador de varilla, a una velocidad de entre 300 y 500 rpm, preferiblemente de 500 rpm, y durante un tiempo menor o igual a 4 minutos, preferiblemente durante un tiempo de 4 minutos, para obtener una pasta.

El tiempo de la etapa (b1) no debe ser superior al rango indicado para evitar posibles problemas reológicos del material resultante.

En otra realización la invención se refiere al método descrito anteriormente, que además comprende las siguientes etapas para obtener un mortero:

d1. una etapa de amasado en una amasadora automática que opera a una primera velocidad lenta de rotación de 140±5 min^{-1} y de movimiento planetario de 62±5 min^{-1} durante 30 segundos,

e1. una etapa de adición gradual de arena a la amasadora durante 30 segundos operando a la misma primera velocidad;

f1. una etapa de amasado donde la amasadora opera a una segunda velocidad de rotación de 285±10 min^{-1} y de movimiento planetario de 125±10 min^{-1} durante 30 segundos;

g1. una etapa de parada del amasado durante 90 segundos, y una etapa de amasado donde la amasadora opera a una tercera velocidad de rotación de 285±10 min^{-1} y de movimiento planetario de 125±10 min^{-1} durante 60 segundos.

Se entiende por "escoria granulada de alto horno o BFS" **a un subproducto de** la industria del metal, concretamente se produce en la purificación de metales como el hierro, el cobre o el aluminio. La escoria se obtiene apagando la escoria de hierro fundido de un alto horno en agua o vapor, para producir un producto granular vítreo que luego se seca y se muele hasta obtener un polvo fino.

Se entiende por "ceniza volante **o FA**" **a un** subproducto sólido procedente del carbón incinerado en los hornos de las industrias termoeléctricas. Éste es arrastrado por los gases de combustión del proceso y recuperado de los mismos en los filtros de las chimeneas.

Por "una resina de intercambio iónico de grado nuclear" se entiende un material sintético, normalmente esferas de 0,5-1 mm de diámetro, destinadas al tratamiento de aguas contaminadas. Están formadas por una matriz polimérica a la que se le han unido una gran cantidad de radicales polares, ácidos o bases. Cuando el agua pasa a través de la resina, ésta toma cationes o aniones dependiendo de su naturaleza catiónica o aniónica y cede una cantidad equivalente en cuanto a carga de protones o de hidroxilos.

Por "relación agua/sólido" **en peso** se considera en la presente invención el sólido como la suma del peso de la escoria o escoria y cenizas volantes, además de resina y peso del activador alcalino (carbonato sódico o silicato sódico) en polvo, y para el contenido de agua se tiene en cuenta el peso del agua incorporada en la disolución alcalina, así como el peso del agua retenida por las resinas en su operación. Para determinar el peso de agua retenida en la resina se determina la masa de la resina antes y después del proceso de carga de la resina.

Otro aspecto de la invención se refiere a un kit para la inmovilización de una resina de intercambio iónico de grado nuclear en una matriz cementante que comprende:

- polvo cementante que comprende: escoria granulada de alto horno (BFS) entre un 100% y un 85% del contenido en peso del polvo cementante, preferiblemente en un 100% del contenido en peso del polvo cementante, y ceniza volante (FA), entre un 0% y un 15% del contenido en peso del polvo cementante, preferiblemente en un 0% del contenido en peso del polvo cementante,
- una resina gastada de intercambio iónico de grado nuclear, y

-- un activador acuoso alcalino seleccionado de entre una disolución acuosa de carbonato sódico de silicato sódico, donde el porcentaje en peso de carbonato sódico o del silicato sódico en la disolución es de entre 6% y 8%, preferiblemente donde el porcentaje en peso de carbonato sódico es de un 8% o donde el porcentaje en peso de silicato sódico es de un 7%, y donde la relación agua/polvo cementante y carbonato sódico o silicato sódico es de 0,45,

con la condición de que el kit no comprende bentonita ni $Ca(OH)_2$.

En otra realización la invención se refiere al kit definido anteriormente, que además comprende arena, preferiblemente arena normalizada al 99% de SiO_2.

Un aspecto más de la invención se refiere al uso del kit definido anteriormente, para la inmovilización de una resina de intercambio iónico de grado nuclear en una matriz cementante.

Mediante el uso del kit de la invención y mediante el método de la invención previamente descrito se obtiene un material cementante apto para ser almacenado.

Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a un material cementante que comprende:

- un polvo cementante que comprende: escoria granulada de alto horno (BFS) entre un 100% y un 85% del contenido en peso del polvo cementante, preferiblemente en un 100% del contenido en peso del polvo cementante, y ceniza volante (FA) entre un 0% y un 15% del contenido en peso del polvo cementante preferiblemente en un 0% del contenido en peso del polvo cementante,
- una resina gastada de intercambio iónico de grado nuclear, y
- un activador acuoso alcalino seleccionado de entre una disolución acuosa de carbonato sódico o de silicato sódico, donde el porcentaje en peso del carbonato sódico o del silicato sódico en la disolución es de entre 6% y 8% y donde la relación agua/polvo cementante y carbonato sódico o silicato sódico es de 0,45,

y con la condición de que el material cementante no contiene bentonita ni $Ca(OH)_2$.

En este material cementante de la invención, la resina de intercambio iónico de grado nuclear está inmovilizada en la matriz cementante resultado de la interacción entre el

precursor (escoria o escoria y ceniza) y el activador alcalino (carbonato sódico o silicato sódico).

En una realización preferida de cualquiera de los aspectos descritos previamente, el polvo cementante o el precursor del material cementante, comprende un 100% en peso de escoria granulada de alto horno (BFS) y el activador es carbonato sódico.

Esta realización supone una mejora técnica más marcada en comparación con la referencia actualmente utilizada para la inmovilización de resinas gastadas de intercambio iónico de grado nuclear (matriz cementante basada en cemento Portland con una sustitución parcial del 36% del cemento Portland por ceniza volante):

- Presenta mayores resistencias mecánicas a la compresión que la referencia. Presenta un mejor desarrollo mecánico a largo plazo en presencia de residuo inmovilizado en comparación con la referencia, con las matrices con incorporación de ceniza y similar al de las matrices activadas con silicato sódico en el rango de contenido de resina analizado (0-12,5%). Esto permite la incorporación de una mayor cantidad de resina en la matriz cumpliendo un mismo requisito de resistencias mecánicas.
- Presenta una porosidad inferior que la referencia, con lo que el transporte de elementos por el material es más improbable. Los resultados del desarrollo de la porosidad en presencia de resina a largo plazo tienen un comportamiento análogo al desarrollo mecánico, es decir, el uso del carbonato sódico y de un 100% de escoria consiguen mejores resultados que la matriz referencia.
- La formulación diseñada consigue mejorar la trabajabilidad de la matriz en estado fresco en presencia de resina evitando los problemas asociados al exceso de fluidez que genera la resina gastada.
- Aunque presenta mayor retracción por secado que la formulación referencia, esta formulación tanto en presencia como en ausencia de resina no presenta grietas ni fisuras, ni delaminación, ni pérdida de material.
- Los resultados sobre los ensayos de absorción de agua por capilaridad muestran que, en el rango de incorporación de resina analizado, la presencia de resina implica una ligera mayor captación de agua con respecto a la formulación referencia, pero considerablemente menor que en ausencia de resina. Además, se mantiene la estabilidad dimensional de todos los sistemas cementantes.
- Presenta una permeabilidad a gases inferior a la matriz referencia, por lo que el transporte de radionucleidos a través del material es menos probable.

- Mejora la estabilidad química del residuo a largo plazo, y por tanto el desarrollo del material cementante, respecto a las formulaciones con otros activadores.

En otra realización la invención se refiere al material cementante definido anteriormente, que consiste en:

- un polvo cementante que comprende: escoria granulada de alto horno (BFS) entre un 100% y un 85% del contenido en peso del polvo cementante, y ceniza volante (FA) entre un 0% y un 15% del contenido en peso del polvo cementante,
- una resina gastada de intercambio iónico de grado nuclear,
- un activador acuoso alcalino seleccionado de entre una disolución acuosa de carbonato sódico o de silicato sódico, donde el porcentaje en peso del carbonato sódico o del silicato sódico en la disolución es de entre 6% y 8% y donde la relación agua/polvo cementante y carbonato sódico o silicato sódico es de 0,45.

Otro aspecto de la invención se refiere al procedimiento de obtención del material cementante definido anteriormente que comprende las siguientes etapas:

a2. preparación de una primera mezcla que comprende una resina gastada de intercambio iónico de grado nuclear y un polvo cementante que a su vez comprende escoria granulada de alto horno (BFS)entre un 100% y un 85% del contenido en peso del polvo cementante, preferiblemente en un 100% del contenido en peso del polvo cementante, y ceniza volante (FA) entre un 0% y un 15% del contenido en peso del polvo cementante, preferiblemente en un 0% del contenido en peso del polvo cementante, con la condición de que el polvo cementante no contiene bentonita ni $Ca(OH)_2$,

b2. incorporación a la primera mezcla obtenida en la etapa (a) de una disolución acuosa activadora seleccionada de entre una disolución de carbonato sódico o de silicato sódico, donde el porcentaje en peso del carbonato sódico o del silicato sódico en la disolución es de entre 6% y 8%, preferiblemente donde el porcentaje en peso del carbonato sódico es del 8% o donde el porcentaje en peso del silicato sódico es del 7%, y donde la relación agua/polvo cementante y carbonato sódico o silicato sódico es de 0,45, y,

c2. agitar la segunda mezcla obtenido en la etapa (b) en un agitador a una velocidad de entre 300 y 500 rpm, preferiblemente de 500 rpm, durante un tiempo menor o igual a 4 minutos, preferiblemente durante un tiempo de 4 minutos, preferiblemente en un agitador de varilla, para obtener una pasta.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del material cementante definido anteriormente, para la gestión de residuos nucleares.

Otro aspecto de la invención se refiere a un mortero que comprende el material cementante descrito anteriormente y arena, preferiblemente arena normalizada al 99% de SiO_2, donde la relación arena: material cementante es 3:1. Estas condiciones se establecen para que la porosidad y las resistencias mecánicas del mortero sean las adecuadas para su uso.

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de obtención del mortero definido anteriormente, que comprende:

a3. todas las etapas del procedimiento de obtención del material cementante según la reivindicación 9, donde dichas etapas se llevan a cabo en una amasadora automática que opera a una primera velocidad lenta de rotación de 140±5 min^{-1} y de movimiento planetario de 62±5 min^{-1} durante 30 segundos,

b3. una etapa de adición gradual de arena a la amasadora durante 30 segundos operando a la misma primera velocidad,

c3. una etapa de amasado donde la amasadora opera a una segunda velocidad de rotación de 285±10 min^{-1} y de movimiento planetario de 125±10 min^{-1} durante 30 segundos,

d3. una etapa de parada del amasado durante 90 segundos, y una etapa de amasado donde la amasadora opera a una tercera velocidad de rotación de 285±10 min^{-1} y de movimiento planetario de 125±10 min^{-1} durante 60 segundos.

Este procedimiento de obtención del mortero se sigue de acuerdo con la norma EN 196-1.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1: Muestra las resistencias mecánicas a la compresión de las matrices evaluadas en ausencia de resina a 28 días de curado en comparación con la matriz referencia (64OPC).

Fig. 2: Muestra las resistencias mecánicas a la compresión de las matrices evaluadas a 28 días de curado en comparación con la matriz referencia (64OPC) y en presencia de un contenido del 7,5% de resina.

Fig. 3: Muestra la influencia en la resistencia a compresión de la presencia del máximo de resina evaluable manteniendo un inicio de fraguado en las primeras 24 h tras la mezcla en las matrices activadas alcalinamente que corresponde con un 10% de resina en las matrices 85%BFS-15%FA y un 12,5% de resina en las matrices 100%BFS.

Fig. 4 (a): Muestra la resistencia a compresión a los 28 días de curado de la matriz referencia (64OPC) y las matrices 100S y 100C en ausencia y presencia de resina gastada; y **Fig. 4 (b)**: Muestra la resistencia a compresión a los 4 meses de curado de la matriz referencia (64OPC) y las matrices 100S y 100C en ausencia y presencia de resina gastada.

Fig. 5: Muestra la distribución del tamaño del volumen de poros de las matrices evaluadas a 28 días de curado en comparación con la matriz referencia (64OPC) en ausencia de resina.

Fig. 6: Muestra la distribución del tamaño del volumen de poros de las matrices evaluadas a 28 días de curado en comparación con la matriz referencia (64OPC) en presencia de un contenido del 7,5% de resina.

Fig. 7: Muestra la influencia sobre la porosidad de la presencia del máximo de resina evaluable manteniendo un inicio de fraguado en las primeras 24 h tras la mezcla en las matrices activadas alcalinamente que corresponde con un 10% de resina en las matrices 85%BFS-15%FA y un 12,5% de resina en las matrices 100%BFS.

Fig. 8 (a): Muestra la porosidad evaluada a los 28 días de curado de la matriz referencia

(64OPC) y las matrices 100S y 100C en ausencia y presencia de resina gastada; **Fig. 8 (b):** Muestra la porosidad evaluada a los 4 meses de curado de la matriz referencia (64OPC) y las matrices 100S y 100C en ausencia y presencia de resina gastada.

Fig. 9: Muestra el escurrimiento de las matrices cementantes en ausencia de resina cargada durante las primeras dos horas de reacción.

Fig. 10: Muestra el escurrimiento de las matrices cementantes en presencia de un contenido del 7,5% de resina cargada durante las primeras dos horas de reacción.

Fig. 11 (a): Muestra la influencia sobre la fluidez de la presencia del máximo de resina evaluable manteniendo un inicio de fraguado en las primeras 24 h tras la mezcla en las matrices activadas alcalinamente que corresponde con un 10% de resina en las matrices 85%BFS-15%FA; **Fig. 11 (b):** Muestra la influencia sobre la fluidez de la presencia del máximo de resina evaluable manteniendo un inicio de fraguado en las primeras 24 h tras la mezcla en las matrices activadas alcalinamente que corresponde con un 12,5% de resina en las matrices 100%BFS.

Fig. 12: Muestra la retracción por secado en ausencia de resina de las formulaciones alcalinas y la referencia (64OPC).

Fig. 13: Muestra la retracción por secado de las formulaciones alcalinas y la referencia (64OPC) en presencia de un contenido del 7,5% de resina.

Fig. 14 (a): Muestra la influencia en la retracción por secado de la presencia del máximo de resina evaluable manteniendo un inicio de fraguado en las primeras 24 h tras la mezcla en las matrices activadas alcalinamente que corresponde con un 10% de resina en las matrices 85%BFS-15%FA; y **Fig. 14 (b):** Muestra la influencia en la retracción por secado de la presencia del máximo de resina evaluable manteniendo un inicio de fraguado en las primeras 24 h tras la mezcla en las matrices activadas alcalinamente que corresponde con un 12,5% de resina en las matrices 100%BFS.

Fig. 15: Muestra el coeficiente de absorción de agua por capilaridad de las formulaciones alcalinas y la referencia (64OPC) en ausencia de resina.

Fig. 16: Muestra el coeficiente de absorción de agua por capilaridad de las formulaciones alcalinas y la referencia (64OPC) en presencia de un contenido del 7,5% de resina.

Fig. 17: Muestra la influencia en la absorción de agua por capilaridad de la presencia del máximo de resina evaluable manteniendo un inicio de fraguado en las primeras 24 h tras la mezcla en las matrices activadas alcalinamente que corresponde con un 10% de resina en las matrices 85%BFS-15%FA y un 12,5% de resina en las matrices 100%BFS.

Fig. 18: Muestra el coeficiente de permeabilidad al oxígeno de las formulaciones alcalinas y la referencia (64OPC) en ausencia de resina.

Fig. 19: Muestra el coeficiente de permeabilidad al oxígeno de las formulaciones alcalinas y la referencia (64OPC) en presencia de un contenido del 7,5% de resina.

Fig. 20: Muestra la influencia en la permeabilidad de gases de la presencia del máximo de resina evaluable en las matrices activadas alcalinamente que corresponde con un 10% de resina en las matrices 85%BFS-15%FA y un 12,5% de resina en las matrices 100%BFS.

EJEMPLOS

A continuación, se ilustrará la invención mediante los siguientes ejemplos de realización que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención. En particular, unos resultados experimentales sobre las matrices cementantes de la invención para la inmovilización de resinas gastadas de grado nuclear

EJEMPLO 1. Formulaciones y procedimiento de obtención del material cementante

La formulación de material cementante diseñada consiste en:

- Escoria granulada de alto horno (BFS) en un 100% y un 85% del contenido en peso del polvo cementante (BFS+FA). La escoria ha sido suministrada por la empresa Calumite Ibérica (Asturias, España) y su composición química en peso es la siguiente:

CaO (45,7%), SiO_2 (32,3%), Al_2O_3 (9,6%), MgO (7,1%), SO_3 (1,6%), TiO_2 (0,9%) Fe_2O_3 (0,5%), K_2O (0,5%), Na_2O (0,3%), MnO (0,2%) y otros (0,3%).

- Ceniza volante (FA), en un 0% y un 15% del contenido en peso del polvo cementante (BFS+FA). La ceniza volante ha sido suministrada por la central térmica de Andorra (Teruel, España) y su composición química en peso es la siguiente CaO (4,8%), SiO_2 (42,4%), Al_2O_3 (27,0%), MgO (0,8%), SO_3 (1,4%), TiO_2 (1,1%) Fe_2O_3 (18,4%), K_2O (1,5%), Na_2O (0,5%), MnO (0,1%) y otros (0,4%).
- Una disolución de carbonato sódico (Na_2CO_3) en agua al 8% en peso del material y una disolución de silicato sódico (Na_2SiO_3) en agua al 7% en peso del material, que actúa como activador alcalino del material cementante.
- Resina gastada de intercambio iónico de grado nuclear. Las resinas de intercambio iónico utilizadas fueron proporcionadas por la empresa Auxicolor S.L. (España). Se compran 2 tipos de resinas de grado nuclear, resina catiónica en forma de H+ (Purolite NRW-1100) y resina aniónica en forma de OH- (Purolite NRW-6000). La resina catiónica comprende poliestireno sulfonado completamente protonado que está reticulado con divinilbenceno con una capacidad de 2,0 eq/L según marca el fabricante. La resina aniónica comprende poliestireno de amonio cuaternario completamente protonado reticulado con divinilbenceno con una capacidad de 1,1 eq/L según marca el fabricante.

La relación agua/sólido en peso del material cementante es 0,45. Para la relación agua/sólido se considera sólido la suma del peso de polvo cementante (escoria o escoria y ceniza), activador alcalino en polvo (carbonato sódico o silicato sódico) y resina de intercambio iónico.
Para el contenido de agua se tiene en cuenta el agua incorporada en la disolución alcalina, así como el agua retenida por las resinas en su operación.

La formulación está desarrollada para la inmovilización de resinas de intercambio iónico de grado nuclear gastadas. Se trata de resinas de lecho mixto con una proporción 1:1 de catiónicas: aniónicas y estructura gel de poliestireno reticulado con divinilbenceno. Las resinas presentan en torno a un 10-13% en peso de retención de agua en su operación. El agua retenida se considera en la relación agua/sólido=0,45. Las resinas están dopadas con una química representativa del circuito primario de un reactor nuclear tipo de agua a presión (pressurized water reactor, PWR), en particular del sistema de refrigeración de emergencia. La cantidad de resina incorporada en la formulación

dependerá de los criterios de aceptación del residuo para la instalación. Los porcentajes ensayados en estos estudios (hasta un 12,5% en peso de contenido de resina por sustitución de polvo cementante) cumplen con el criterio de aceptación español de resistencias mecánicas a compresión superior a 10MPa.

Procedimiento de obtención del material cementante:

La manufactura del material cementante se realizó a temperatura ambiente, 20ºC ±5ºC. El residuo a inmovilizar (resinas) se añade al polvo cementante (escoria o escoria y ceniza) y, posteriormente, se incorpora la disolución activadora que incluye el activador disuelto en el agua correspondiente a la citada relación agua/sólido de 0,45. La pasta se mezcla durante 4 minutos a una velocidad de 500 rpm con un agitador de varilla Heidolph RZR 2020.

Para la fabricación de las mismas mezclas en mortero, se utilizan la escoria o escoria y ceniza, la disolución activadora, la resina y arena normalizada 99%SiO_2. La relación agua/sólido es 0,45 y la relación arena/sólido (arena normalizada 99%SiO_2: escoria o escoria y ceniza +resina) es 3 y se preparan los morteros de acuerdo a la norma EN 196-1. El amasado del mortero consistió en añadir la disolución activadora en el recipiente de la amasadora automática C0086 (Proetisa) donde ya estaba la escoria, o escoria y ceniza, y la resina. Inmediatamente después, se amasa la mezcla durante 30 segundos a velocidad lenta (de rotación: 140±5 min^{-1} y de movimiento planetario: 62±5 min^{-1}), y se introduce la arena gradualmente en los 30 segundos siguientes. Posteriormente, se amasa durante 30 segundos a velocidad rápida (de rotación: 285±10 min^{-1} y de movimiento planetario: 125±10 min^{-1}), y se para la amasadora 90 segundos durante los cuales se limpia y se devuelve a la mezcla todo el mortero adherido en las paredes de la amasadora. Por último, se continúa el amasado a velocidad rápida (de rotación: 285±10 min^{-1} y de movimiento planetario: 125±10 min^{-1}), durante 60 segundos.

En la Tabla 1 se recoge la nomenclatura y composición de las formulaciones evaluadas.

Tabla 1: Formulaciones bajo estudio.

Formulación	Composición	Activador
64OPC (referencia)	64%OPC-36%FA	-
100C	100%BFS	Na_2CO_3
100S	100%BFS	Na_2SiO_3

85C	85%BFS-15%FA	Na_2CO_3
85S	85%BFS-15%FA	Na_2SiO_3

OPC: cemento Portland, FA: ceniza volante, BFS: escoria de alto horno

El cemento Portland es un CEM I 42.5R y ha sido suministrado por la empresa Cementos Portland Valderrivas (Madrid, España) y su composición química en peso es la siguiente CaO (64,3%), SiO_2 (16,6%), Al_2O_3 (4,7%), MgO (0,9%), SO_3 (4,0%), TiO_2 (0,2%) Fe_2O_3 (2,4%), K_2O (1,0%), Na_2O (0,1%), MnO (0,1%) y otros (3,1%).

Estas formulaciones se han evaluado en ausencia y presencia del residuo inmovilizado.

Para determinar la máxima cantidad de residuo que puede admitir cada formulación permitiendo una logística viable desde el punto de vista de laboratorio, se impone el requisito de que el inicio del fraguado debe ocurrir en las primeras 24h tras la mezcla. Realizando ensayos de Aguja de Vicat automática se obtienen los porcentajes máximos de residuo (resina) que admite cada formulación bajo ese requisito. Los porcentajes se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Máximo contenido de residuo inmovilizado que admite cada formulación asegurando un inicio de fraguado en las primeras 24h.

Formulación	Máximo % resina
64%OPC-36FA	7,5%
85%BFS-15%FA	10%
100%BFS	12,5%

A continuación, se incluyen los resultados de la determinación de resistencias mecánicas a compresión, porosidad, escurrimiento (fluidez), retracción por secado, absorción de agua por capilaridad y permeabilidad de gases de las diferentes matrices cementantes.

EJEMPLO 2.

1. Resultados resistencias mecánicas

Desde el operador, en España se considera requisito de seguridad que los sistemas cementantes destinados a la inmovilización del residuo tengan una resistencia mecánica a la compresión superior a 10MPa. Por este motivo, se han evaluado las resistencias

mecánicas de las matrices cementantes siguiendo la norma *UNE EN 196-1 Métodos de ensayo de cementos: parte 1, determinación de resistencias mecánicas*. Se realizaron estos ensayos para las formulaciones cementantes diseñadas, así como para la matriz referencia, tanto en ausencia como en presencia del residuo inmovilizado (resina cargada).

Como se observa en la Fig. 1, todas las matrices activadas alcalinamente (85S, 85C, 100S y 100C) presentan, en ausencia de resina (0%) y 28 días de curado, una resistencia a la compresión similar o superior a la matriz referencia 64OPC. Se observa que el mayor porcentaje de escoria en la mezcla, y la utilización de silicato sódico como activador, consigue mayores resistencias mecánicas.

Tras la incorporación de un 7,5% de resina, las matrices activadas alcalinamente presentan, también, mayores resistencias a la compresión que la referencia, como puede observarse en la Fig. 2. Además, la tendencia en ausencia y presencia de resina se mantiene, las formulaciones con mayor porcentaje de escoria y activadas con silicato sódico presentan mayores resistencias mecánicas.

Para poder analizar comparativamente el efecto de ambos activadores alcalinos (silicato sódico y carbonato sódico) sobre el desarrollo mecánico, se evalúan las matrices activadas alcalinamente en presencia del máximo contenido de resina que admiten siguiendo el criterio de que el inicio del fraguado debe ser viable (inicio del fraguado durante las primeras 24 h) desde el punto de vista del laboratorio, es decir, un 10% para las matrices 85%BFS-15%FA, y un 12,5% para las matrices 100%BFS.

En presencia de los porcentajes de resina 10% y 12,5% el activador silicato sódico presenta mejores resistencias (Fig. 3). No obstante, se observa cualitativamente que, a medida que aumenta el porcentaje de resina en la muestra, la diferencia entre los resultados obtenidos con ambos activadores disminuye. Ante estas evidencias se decide hacer un estudio estadístico para confirmar cuantitativamente esta tendencia.

Modelo estadístico:

Con los resultados obtenidos que se han mostrado, y otra serie de análisis complementarios evaluando diferentes contenidos de resina hasta un contenido máximo de un 12,5% en peso de resina y diferentes proporciones de escoria/ceniza hasta un

contenido máximo de un 30% en peso de ceniza, se ha desarrollado un modelo estadístico mediante regresión lineal multivariable que permite predecir el valor de las resistencias mecánicas para otras posibles formulaciones mezcla de escoria y ceniza y contenidos de resina.

El modelo obtenido para la resistencia a la compresión es el siguiente:

$$C = 13{,}91 + 0{,}40S - (0{,}63 + 0{,}79A)R + 15{,}5A$$

Con un coeficiente de determinación R^2=0,9350

Donde C es la resistencia mecánica a la compresión, S es el contenido de escoria (Slag), R el contenido de resina, y A es una variable cualitativa que representa el activador utilizado, es 1 si se utiliza silicato sódico, y 0 si se utiliza carbonato sódico.

Del modelo estadístico se obtienen las siguientes conclusiones:

- La cantidad de escoria supone una mejora en términos de resistencias superior a la mera sustitución de la misma.
- El silicato sódico contribuye, en primer orden, positivamente a la resistencia.
- Existe una interacción de segundo orden entre el activador y la resina. La interacción es negativa en el caso de formulaciones que incluyan silicato sódico, lo que va a traducirse en peores resistencias mecánicas cuando existen contenidos elevados de residuo inmovilizado.

Esta interacción de segundo orden que necesita el modelo para explicar los resultados experimentales es un resultado de especial interés, ya que confirma que existen procesos de interacción entre el silicato sódico y la resina que afectan al desarrollo del material cementante. Las resinas de intercambio iónico son materiales de naturaleza orgánica, en presencia de entornos de alto pH como el silicato sódico, puede comprometerse su estabilidad química y esa degradación puede afectar al desarrollo mecánico de la matriz cementante. Por el contrario, es posible que el carbonato sódico al presentar un pH más bajo, afecte en menor medida a ese proceso de degradación.

Evolución temporal:

El desarrollo mecánico de los materiales cementantes se favorece con el tiempo de curado. Por ello, se han evaluado las resistencias mecánicas de las matrices tras 4 meses de curado, tanto en ausencia como en presencia de resina gastada. Como se comentaba, se ha reportado que este tipo de resinas de intercambio iónico de naturaleza

orgánica muestran inestabilidad en medios alcalinos, por lo que pueden llevarse a cabo procesos de degradación que afecten al desarrollo mecánico. Como la matriz 100%BFS permite inmovilizar un mayor porcentaje de resina, se han realizado estudios de la porosidad a 4 meses de curado sobre la matriz 100%BFS con la incorporación del máximo logísticamente viable de resina, 12,5%, para que la posible degradación de la resina se manifieste en mayor medida.

Se observa en la Fig. 4 que el desarrollo mecánico tanto en presencia como en ausencia de residuo inmovilizado es mayor en las matrices alcalinas que en la matriz referencia. Además, tras 4 meses de curado en presencia de resina se evidencia la mejor evolución temporal del carbonato sódico. Este activador tiene un pH menos elevado, por lo que se disminuye la degradación de las resinas en este medio.

Conclusiones de los ensayos de resistencias mecánicas:

Tras evaluar la resistencia mecánica de las matrices alcalinas y su evolución en el tiempo se concluye:

- Todas las matrices alcalinas presentan una mejora en términos de resistencias mecánicas a la compresión respecto a la matriz referencia, tanto en presencia como en ausencia de residuo inmovilizado. Esto se confirma tanto a edades tempranas, 28 días, como a 4 meses de curado.
- Mayores porcentajes de escoria en la formulación mejoran el desarrollo mecánico de las matrices.
- La utilización de silicato sódico como activador consigue una mayor resistencia a la compresión, tanto a 28 días como a 4 meses, en ausencia de resina cargada. Por el contrario, se observa experimentalmente que en presencia de altas cantidades de residuo se produce una interacción que empeora el desarrollo mecánico de las matrices que utilizan silicato sódico.
- El modelo estadístico obtenido reproduce de manera satisfactoria los datos experimentales (R^2 = 0,93) en el rango analizado hasta un contenido máximo de resina del 12,5% y un contenido máximo de ceniza de un 30. El modelo predice una interacción entre la resina y el activador que es negativa en el caso del silicato sódico, por lo que este efecto afectará a las matrices con altos contenidos de residuo inmovilizado.

2. Resultados porosidad

Los materiales cementantes poseen una naturaleza porosa, y dicha porosidad puede tener un efecto en el transporte de radionucleidos a través del material. Por este motivo, se ha hecho un análisis mediante la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio (mercury intrusion porosimetry, MIP) de las matrices cementantes diseñadas, así como de la matriz referencia, tanto en ausencia como en presencia del residuo inmovilizado (resina cargada).

Como se observa en la Fig. 5, todas las matrices activadas alcalinamente (85S, 85C, 100S y 100C) presentan, en ausencia de resina y 28 días de curado, un volumen total de porosidad similar o inferior a la matriz referencia 64OPC.

Tras la incorporación de un 7,5% de resina las matrices activadas alcalinamente presentan, también, menores porosidades totales como puede observarse en la Fig. 6.

Para poder analizar comparativamente el efecto de ambos activadores alcalinos (silicato sódico y carbonato sódico) sobre la porosidad, se evalúan las matrices activadas alcalinamente en presencia del máximo contenido de resina que admiten siguiendo el criterio de que el inicio del fraguado debe ser viable desde el punto de vista del laboratorio, es decir, un 10% para las matrices 85%BFS-15%FA, y un 12,5% para las matrices 100%BFS (Fig. 7). La utilización de silicato sódico consigue un menor volumen total de poros independientemente de las matrices cementantes empleadas.

El tiempo de curado también tiene una gran influencia en la porosidad del material cementante. Por ello, se han evaluado las porosidades de las matrices tras 4 meses de curado, tanto en ausencia como en presencia de resina gastada. Se ha reportado que este tipo de resinas de intercambio iónico de naturaleza orgánica muestran inestabilidad en medios alcalinos, por lo que pueden llevarse a cabo procesos de degradación. Como la matriz 100%BFS permite inmovilizar un mayor porcentaje de resina, se han realizado estudios de la porosidad a 4 meses de curado sobre la matriz 100%BFS con la incorporación del máximo logísticamente viable de resina, 12,5%, para que la posible degradación de la resina se manifieste en mayor medida (Fig. 8). Se ha podido observar que, a esta edad de estudio, la matriz 100%BFS activada con carbonato sódico en presencia de resina presenta un menor porcentaje de volumen total de poros.

El mayor pH del silicato sódico puede conducir a una mayor degradación de la resina

de intercambio iónico y, consecuentemente, a un aumento de la porosidad del material en presencia de resina.

Conclusiones sobre el estudio de porosidad:

Tras evaluar la porosidad de las matrices alcalinas y su evolución en el tiempo se concluye:

- Todas las matrices presentan una mejora en términos de volumen total de porosidad respecto a la matriz referencia, tanto en presencia como en ausencia de residuo inmovilizado.
- La utilización de silicato sódico a edades tempranas consigue un menor volumen total de poros, pero los resultados tras 4 meses de curado muestran un mejor desarrollo a largo plazo de las matrices utilizando carbonato sódico.

3. Resultados de los ensayos de escurrimiento

La trabajabilidad de un material cementante es un aspecto clave para su implementación. Formulaciones que pierdan fluidez rápidamente pueden acarrear problemas logísticos dado que la reacción avanza más rápido que la manufactura. Por otra parte, si la formulación presenta una fluidez demasiado elevada existen posibles problemas de manipulación del material. Es decir, se busca que el material endurezca en un rango temporal que no impida su manipulación. El operador ha reportado inconvenientes logísticos con la formulación actual (referencia) debido a su excesiva fluidez en presencia de altas cantidades de resina.

Para evaluar la fluidez del material cementante se han llevado a cabo ensayos de escurrimiento, o *mini-slump*, los cuales consisten en la medición periódica del diámetro de expansión que alcanza el material.

Las formulaciones bajo estudio son 85%BFS-15%FA activada con carbonato sódico (85C) y activada con silicato sódico (85S), la 100%BFS activada con carbonato sódico (100C) y con silicato sódico (100S), y la formulación referencia 64%OPC-36%FA (64OPC). Las citadas matrices cementantes se evalúan tanto en ausencia como en presencia del residuo inmovilizado (resina cargada).

En la Fig. 9 se presentan los resultados del ensayo de escurrimiento de las matrices cementantes durante las 2 primeras horas tras la mezcla y en ausencia de resina. Se

observa que la presencia de ceniza y el uso del silicato sódico como activador incrementan la fluidez de las muestras. La muestra 100C deja de fluir a partir de la hora de reacción.

En la Fig. 10 se presentan los resultados del ensayo de escurrimiento en presencia de un 7,5% de resina. Se observa que la incorporación de resina cargada supone un aumento de la fluidez. Además, la tendencia observada en ausencia del residuo se mantiene, es decir, el uso de silicato sódico y la incorporación de ceniza a la formulación incrementan la fluidez de la muestra también en presencia de resina cargada. Aunque en el instante de la mezcla las formulaciones alcalinas superan en fluidez a la referencia, transcurridas dos horas de reacción en presencia de un 7,5% de resina, el escurrimiento de las matrices activadas con silicato es en torno a un 30% superior a la referencia, y las activadas con carbonato en torno a un 30% inferior a la referencia.

Para poder analizar comparativamente el efecto de ambos activadores alcalinos (silicato sódico y carbonato sódico) sobre la fluidez de las formulaciones, se evalúan las matrices activadas alcalinamente en presencia del máximo contenido de resina que admiten siguiendo el criterio de que el inicio del fraguado debe ser viable desde el punto de vista del laboratorio, es decir, un 10% para las matrices 85%BFS-15%FA, y un 12,5% para las matrices 100%BFS (Fig.11).

El activador alcalino es el factor que tiene un efecto más marcado en la fluidez de las formulaciones evaluadas y el que va a condicionar la misma. El silicato sódico tiene un efecto plastificante que conduce a matrices con fluidez superior a la referencia y, por el contrario, el carbonato sódico disminuye la fluidez de los materiales. En el momento de la mezcla no se observa diferencia significativa, pero, tras la primera media hora, este efecto puede verse con claridad.

Conclusiones sobre el estudio de escurrimiento:

Tras evaluar el escurrimiento de las matrices alcalinas y su evolución en el tiempo se concluye:

- La incorporación de resina cargada aumenta la fluidez de todas las formulaciones.

- El uso del activador alcalino condiciona la fluidez de las matrices cementantes. Su impacto en el escurrimiento supera el impacto de la incorporación de ceniza en la formulación.
- Las formulaciones activadas con silicato sódico presentan una fluidez superior a la matriz referencia.
- Las formulaciones activadas con carbonato sódico presentan una fluidez inferior a la matriz referencia.
- Si existen problemas con la elevada fluidez de la formulación cementante referencia en presencia de resina gastada, el uso de formulaciones activadas alcalinamente utilizando carbonato sódico como activador puede ayudar a su control.

4. Determinación de retracción por secado

La retracción por secado de los materiales cementantes debida a la pérdida de humedad de las matrices en su estado endurecido causa esfuerzos de tensión que pueden dar lugar a grietas que favorezcan el transporte de elementos a través del material. Por este motivo, se ha evaluado la retracción por secado de las matrices cementantes siguiendo la norma *UNE 80-112-89 Métodos de ensayo de cementos: ensayos físicos, determinación de la retracción de secado y del hinchamiento en agua*. La retracción por secado se mide durante los primeros días o meses de curado hasta su estabilización. Se han realizado estos ensayos para las formulaciones cementantes diseñadas, así como para la matriz referencia, tanto en ausencia como en presencia del residuo inmovilizado (resina cargada).

Como se observa en la Fig. 12, todas las matrices activadas alcalinamente (85S, 85C, 100S y 100C) presentan en ausencia de resina (0%) una mayor retracción que la matriz referencia 64OPC.

Tras la incorporación de un 7,5% de resina las matrices activadas alcalinamente presentan, también, mayores retracciones por secado que la referencia, como puede observarse en la Fig. 13. Los resultados de las matrices alcalinas no consiguen mejorar a la matriz referencia respecto a la propiedad de retracción. No obstante, ante inspección visual, ninguna de las matrices presenta fisuras, delaminación o pérdida de material.

Para poder analizar comparativamente el efecto de ambos activadores alcalinos (silicato sódico y carbonato sódico) sobre la retracción, se evalúan las matrices activadas alcalinamente en presencia del máximo contenido de resina que admiten siguiendo el criterio de que el inicio del fraguado debe ser viable desde el punto de vista del laboratorio, es decir, un 10% para las matrices 85%BFS-15%FA, y un 12,5% para las matrices 100%BFS.

En la Fig. 14 se observa un resultado interesante: los fenómenos de retracción se inician de maneras similares para ambos activadores, pero, tras el primer mes de curado, las matrices cementantes activadas con carbonato sódico se estabilizan, por lo que no continúa el aumento de la retracción en ellas, sin embargo, el silicato sigue sufriendo un proceso de retracción.

Conclusiones de los ensayos de retracción por secado:

Tras evaluar la evolución temporal de la retracción por secado de las matrices alcalinas y de la matriz referencia se concluye:

- Las matrices alcalinas no mejoran en términos de retracción por secado a la matriz referencia. A pesar de la retracción, no se observan ni fisuras, ni delaminación de la probeta o pérdida de material.
- La utilización de carbonato sódico como activador consigue estabilizar la retracción antes que el silicato sódico, por lo que a largo plazo el carbonato sódico presenta mejor desempeño en términos de retracción.

5. Determinación de absorción de agua por capilaridad

La absorción de agua por capilaridad de un material cementante depende de la interconexión de la red de poros existente en su interior, por lo que materiales que presenten mayor absorción por capilaridad pueden ver favorecido el transporte de elementos a través del material. Por este motivo, se ha evaluado la absorción de agua por capilaridad de las matrices cementantes siguiendo la norma *UNE 83982 Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua por capilaridad del hormigón endurecido. Método Fagerlund*. Se han realizado estos ensayos para las formulaciones cementantes diseñadas, así como para la matriz referencia, tanto en ausencia como en presencia del residuo inmovilizado (resina cargada) tras 28 días de curado. El resultado de estos ensayos es la obtención del coeficiente de absorción de agua por capilaridad del material, K ($kg/m^2min^{0,5}$).

Como se observa en la Fig. 15, todas las matrices activadas alcalinamente (85S, 85C, 100S y 100C) presentan en ausencia de resina (0%) una mayor absorción de agua por capilaridad que la matriz referencia 64OPC. Este efecto se potencia en presencia de ceniza y para el activador carbonato sódico.

En la Fig. 16 se presenta los coeficientes de absorción de agua por capilaridad en presencia de un 7,5% de resina. Éstos son similares o ligeramente superiores a la matriz referencia, disminuyendo de manera importante la diferencia entre la referencia y las matrices alcalinas que se observa en la Fig. 15, es decir, a pesar de que en ausencia del residuo la absorción de agua por capilaridad es mayor en las matrices alcalinas, en presencia de resina las matrices alcalinas tienen un comportamiento similar al de la matriz referencia. Ante inspección visual, ninguna de las matrices presenta cambios de volumen tras el ensayo.

Para poder analizar comparativamente el efecto de ambos activadores alcalinos (silicato sódico y carbonato sódico) sobre la absorción de agua por capilaridad, se evalúan las matrices activadas alcalinamente en presencia del máximo contenido de resina que admiten siguiendo el criterio de que el inicio del fraguado debe ser viable desde el punto de vista del laboratorio, es decir, un 10% para las matrices 85%BFS-15%FA, y un 12,5% para las matrices 100%BFS (Fig.17). Las matrices activadas con silicato sódico presentan unos menores coeficientes de absorción.

Conclusiones de los ensayos de absorción de agua por capilaridad:

Tras evaluar la absorción de agua por capilaridad de las matrices alcalinas y de la matriz referencia se concluye:

- Aunque en ausencia del residuo inmovilizado la absorción de agua por capilaridad es mayor en las matrices alcalinas respecto a la referencia, la tendencia apunta a un buen comportamiento en presencia de resina de las matrices activadas alcalinamente. Las matrices alcalinas obtienen resultados similares a la matriz referencia en términos de valores de los coeficientes de absorción en presencia de resina cargada. No se observan cambios de volumen (hinchamiento) ni pérdidas de masa en ninguna de las matrices.

6. Determinación de permeabilidad de gases

La permeabilidad de gases a través del sistema cementante responde al grado de dificultad que ofrece el sistema a que los fluidos penetren en su interior. Esta propiedad depende de la porosidad del material y de las conexiones que comunican los poros. Los conductos capilares responsables de la penetración de los fluidos pueden derivar en el posible transporte de radionúclidos a través del sistema cementante. El coeficiente de permeabilidad, K (m^2), al oxígeno de los sistemas cementantes endurecidos se ha determinado según la norma española UNE 83981 *Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la permeabilidad al oxígeno del hormigón endurecido*.
Como se observa en la Fig. 18, todas las matrices activadas alcalinamente (85S, 85C, 100S y 100C) presentan, en ausencia de resina y 28 días de curado, mayor resistencia a la penetración al oxígeno con un coeficiente de permeabilidad al oxígeno inferior al de la matriz referencia (64OPC).

Tras la incorporación de un 7,5% de resina las matrices activadas alcalinamente presentan, también y de forma acusada, menores coeficientes de permeabilidad al oxígeno como puede observarse en la Fig. 19.

Para poder analizar comparativamente el efecto de ambos activadores alcalinos (silicato sódico y carbonato sódico) sobre la resistencia a la penetración de gases, se evalúan las matrices activadas alcalinamente en presencia del máximo contenido de resina que admiten siguiendo el criterio de que el inicio del fraguado debe ser viable desde el punto de vista del laboratorio, es decir, un 10% para las matrices 85%BFS-15%FA, y un 12,5% para las matrices 100%BFS (Fig. 20). Las matrices activadas con silicato sódico presentan unos menores coeficientes de permeabilidad al oxígeno.

Conclusiones sobre el estudio de permeabilidad de gases:
- Todas las matrices presentan una mejora en términos de resistencia a la permeabilidad de gases respecto a la matriz referencia, tanto en presencia como en ausencia de residuo inmovilizado.
- En presencia de la máxima cantidad de residuo inmovilizado la resistencia a la permeabilidad de gases es mejor utilizando como activador alcalino el silicato sódico

REIVINDICACIONES

1. Método de inmovilización de una resina de intercambio iónico de grado nuclear en una matriz cementante que comprende las siguientes etapas:
    a1. preparación de una primera mezcla que comprende una resina gastada de intercambio iónico de grado nuclear y un polvo cementante que a su vez comprende: escoria granulada de alto horno entre un 100% y un 85% del contenido en peso del polvo cementante, y ceniza volante entre un 0% y un 15% del contenido en peso del polvo cementante con la condición de que el polvo cementante no contiene bentonita ni $Ca(OH)_2$,
    b1. incorporación a la primera mezcla obtenida en la etapa (a) de una disolución acuosa activadora seleccionada de entre una disolución de carbonato sódico o de silicato sódico donde el porcentaje en peso de carbonato sódico o del silicato sódico en la disolución es de entre 6% y 8% y donde la relación agua/polvo cementante y carbonato sódico o silicato sódico es de 0,45, y
    c1. agitar la segunda mezcla obtenida en la etapa (b) en un agitador a una velocidad de entre 300 y 500 rpm y durante un tiempo menor o igual a 4 minutos para obtener una pasta,

2. El método según la reivindicación 1, donde el polvo cementante comprende escoria granulada en alto horno al 100% del contenido en peso del polvo cementante.

3. El método según la reivindicación 1 o 2, que además comprende las siguientes etapas para obtener un mortero:
    d1. una etapa de amasado en una amasadora automática que opera a una primera velocidad lenta de rotación de 140±5 min^{-1} y de movimiento planetario de 62±5 min^{-1} durante 30 segundos,
    e1. una etapa de adición gradual de arena a la amasadora durante 30 segundos operando a la misma primera velocidad;
    f1. una etapa de amasado donde la amasadora opera a una segunda velocidad de rotación de 285±10 min^{-1} y de movimiento planetario de 125±10 min^{-1} durante 30 segundos;
    g1. una etapa de parada del amasado durante 90 segundos, y una etapa de amasado donde la amasadora opera a una tercera velocidad de rotación de 285±10 min^{-1} y de movimiento planetario de 125±10 min^{-1} durante 60

segundos.

4. Kit para la inmovilización de una resina de intercambio iónico de grado nuclear en una matriz cementante que comprende:

- polvo cementante que comprende: escoria granulada de alto horno entre un 100% y un 85% del contenido en peso del polvo cementante, y ceniza volante, entre un 0% y un 15% del contenido en peso del polvo cementante,
- una resina gastada de intercambio iónico de grado nuclear, y
- un activador acuoso alcalino seleccionado de entre una disolución acuosa de carbonato sódico o de silicato sódico, donde el porcentaje en peso del carbonato sódico o del silicato sódico en la disolución es de entre 6% y 8% y donde la relación agua/polvo cementante y carbonato sódico o silicato sódico es de 0,45,

con la condición de que el kit no comprende bentonita ni $Ca(OH)_2$.

5. Kit según la reivindicación 4, que además comprende arena.

6. Uso del kit según cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 5, para la inmovilización de una resina gastada de intercambio iónico de grado nuclear en una matriz cementante.

7. Material cementante que comprende:

- un polvo cementante que comprende: escoria granulada de alto horno entre un 100% y un 85% del contenido en peso del polvo cementante, y ceniza volante entre un 0% y un 15% del contenido en peso del polvo cementante,
- una resina gastada de intercambio iónico de grado nuclear,
- un activador acuoso alcalino seleccionado de entre una disolución acuosa de carbonato sódico de silicato sódico, donde el porcentaje en peso de carbonato sódico o del silicato sódico en la disolución es de entre 6% y 8% y donde la relación agua/polvo cementante y carbonato sódico o silicato sódico es de 0,45,

y con la condición de que el material cementante no contiene bentonita ni $Ca(OH)_2$.

8. Material cementante que consiste en:

- un polvo cementante que comprende: escoria granulada de alto horno entre un 100% y un 85% del contenido en peso del polvo cementante, y ceniza volante entre un 0% y un 15% del contenido en peso del polvo cementante,
- una resina gastada de intercambio iónico de grado nuclear,
- un activador acuoso alcalino seleccionado de entre una disolución acuosa de

carbonato sódico de silicato sódico, donde el porcentaje en peso de carbonato sódico o del silicato sódico en la disolución es de entre 6% y 8% y donde la relación agua/polvo cementante y carbonato sódico o silicato sódico es de 0,45.

9. Procedimiento de obtención del material cementante según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, que comprende las siguientes etapas:

a2. preparación de una primera mezcla que comprende una resina gastada de intercambio iónico de grado nuclear y un polvo cementante que a su vez comprende escoria granulada de alto horno entre un 100% y un 85% del contenido en peso del polvo cementante, y ceniza volante entre un 0% y un 15% del contenido en peso del polvo cementante con la condición de que el polvo cementante no contiene bentonita ni $Ca(OH)_2$,

b2. incorporación a la primera mezcla obtenida en la etapa (a) de una disolución acuosa activadora seleccionada de entre una disolución de carbonato sódico o de silicato sódico, donde el porcentaje en peso de carbonato sódico o del silicato sódico en la disolución es de entre 6% y 8% y donde la relación agua/polvo cementante y carbonato sódico o silicato sódico es de 0,45, y,

c2. agitar la segunda mezcla obtenido en la etapa (b) en un agitador a una velocidad de entre 300 y 500 rpm durante un tiempo menor o igual a 4 minutos para obtener una pasta

10. Mortero que comprende el material cementante descrito en cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8 y arena, donde la relación arena: material cementante es 3:1

11. Procedimiento de obtención del mortero según la reivindicación 10, que comprende

a3. todas las etapas del procedimiento de obtención del material cementante según la reivindicación 9, donde dichas etapas se llevan a cabo en una amasadora automática que opera a una primera velocidad lenta de rotación de 140±5 min^{-1} y de movimiento planetario de 62±5 min^{-1} durante 30 segundos,

b3. una etapa de adición gradual de arena a la amasadora durante 30 segundos operando a la misma primera velocidad,

c3. una etapa de amasado donde la amasadora opera a una segunda velocidad de rotación de 285±10 min^{-1} y de movimiento planetario de 125±10 min^{-1} durante 30 segundos,

d3. una etapa de parada del amasado durante 90 segundos, y una etapa de

amasado donde la amasadora opera a una tercera velocidad de rotación de 285±10 min^{-1} y de movimiento planetario de 125±10 min^{-1} durante 60 segundos.

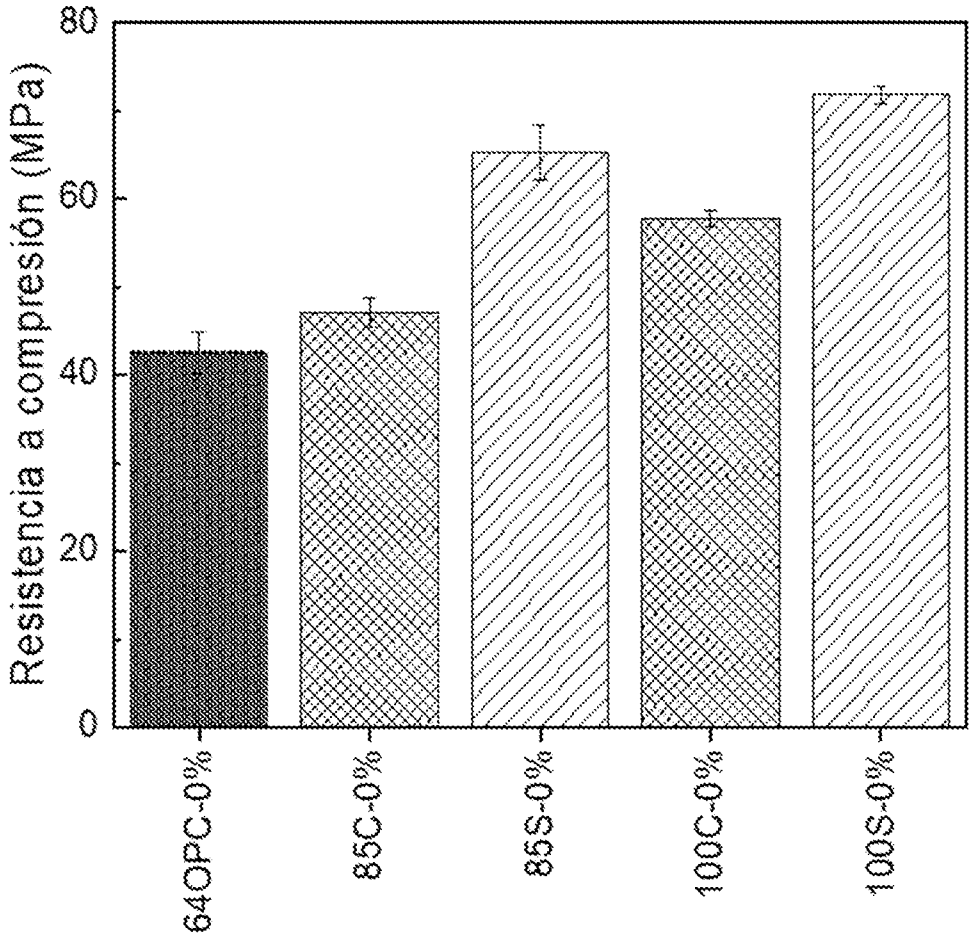

Resistencia a compresión (MPa)
0
20
40
60
80
64OPC-0%
85C-0%
85S-0%
100C-0%
100S-0%

Fig. 1

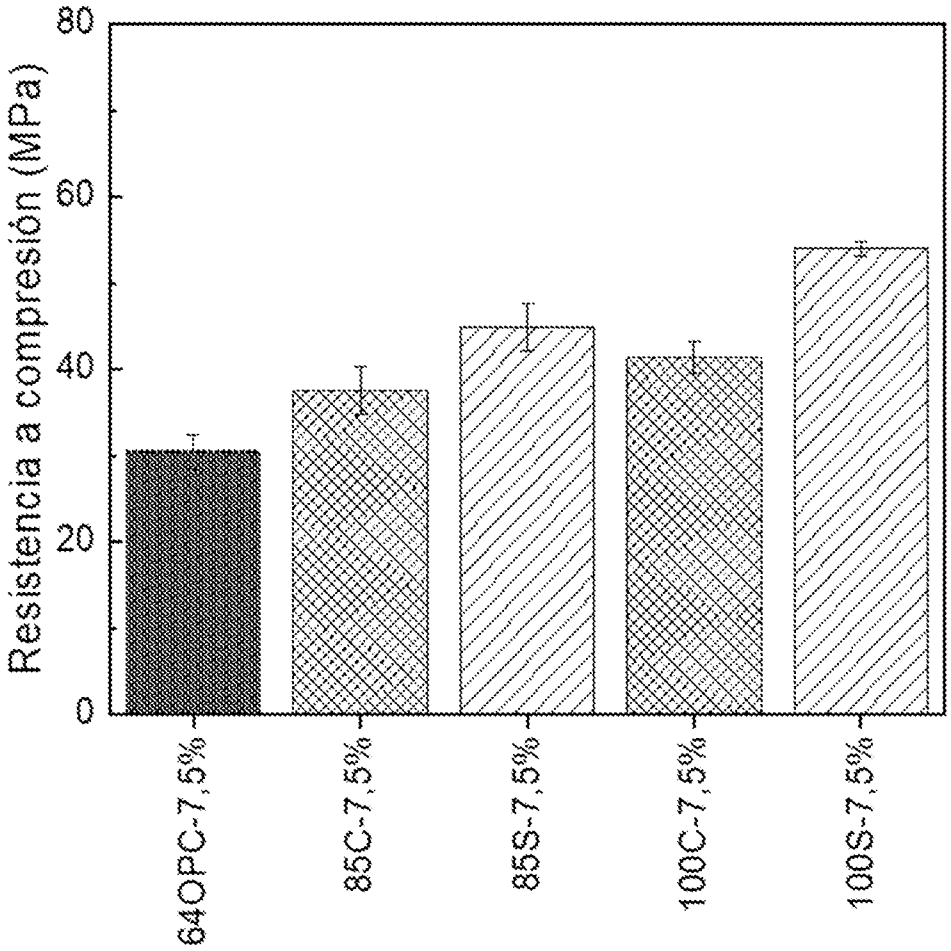

Resistencia a compresión (MPa)
0
20
40
60
80
64OPC-7,5%
85C-7,5%
85S-7,5%
100C-7,5%
100S-7,5%

Fig. 2

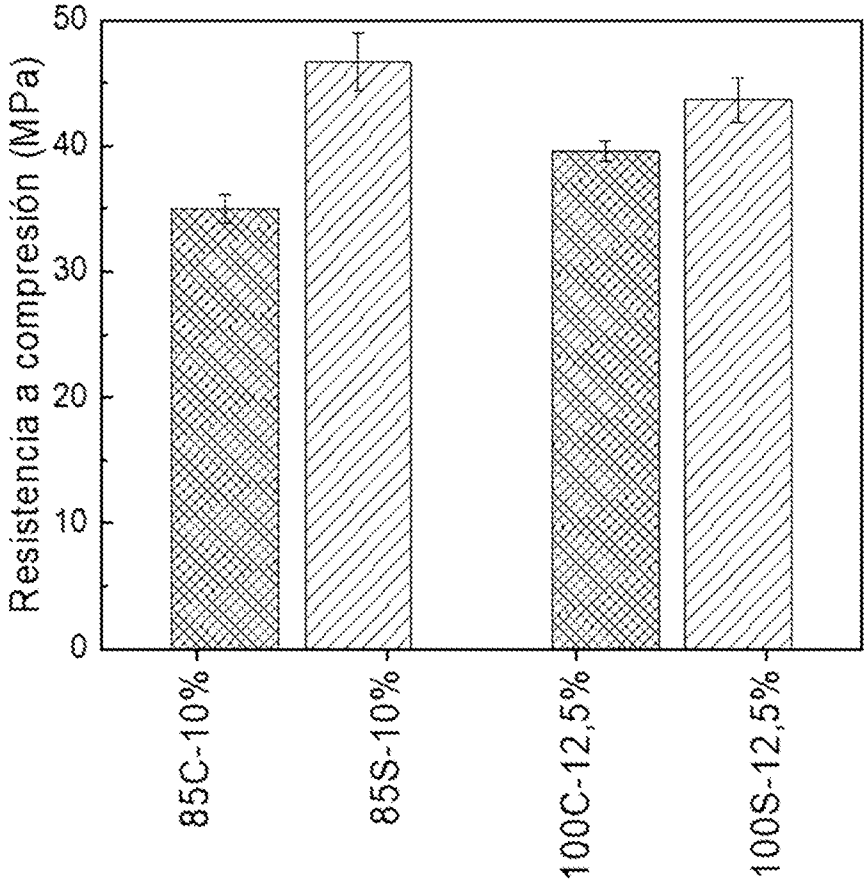

Resistencia a compresión (MPa)
0
10
20
30
40
50
85C-10%
85S-10%
100C-12,5%
100S-12,5%

Fig. 3

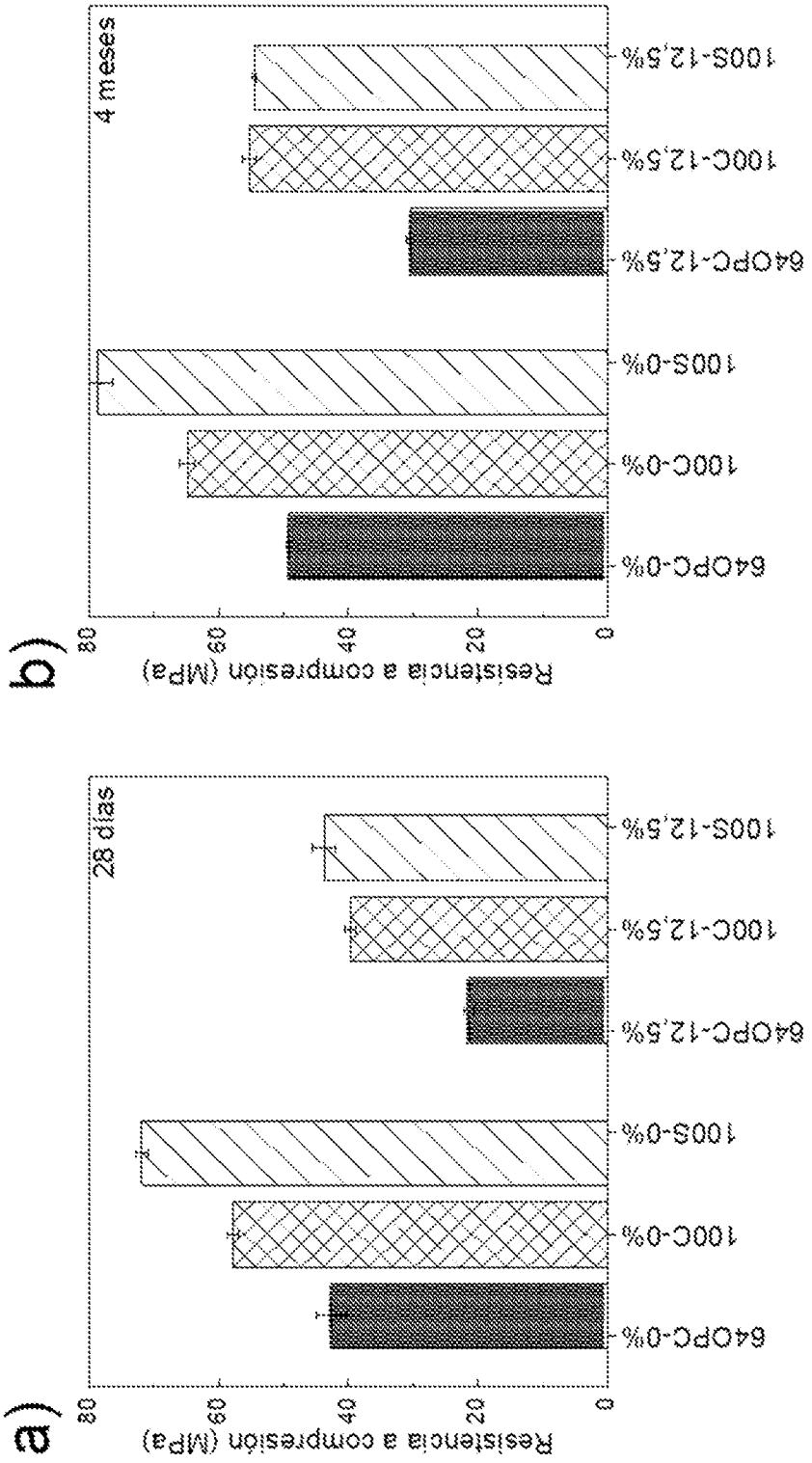

a)
28 días
Resistencia a compresión (MPa)
0
20
40
60
80
64OPC-0%
100C-0%
100S-0%
64OPC-12,5%
100C-12,5%
100S-12,5%
b)
4 meses
Resistencia a compresión (MPa)
0
20
40
60
80
64OPC-0%
100C-0%
100S-0%
64OPC-12,5%
100C-12,5%
100S-12,5%

Fig. 4

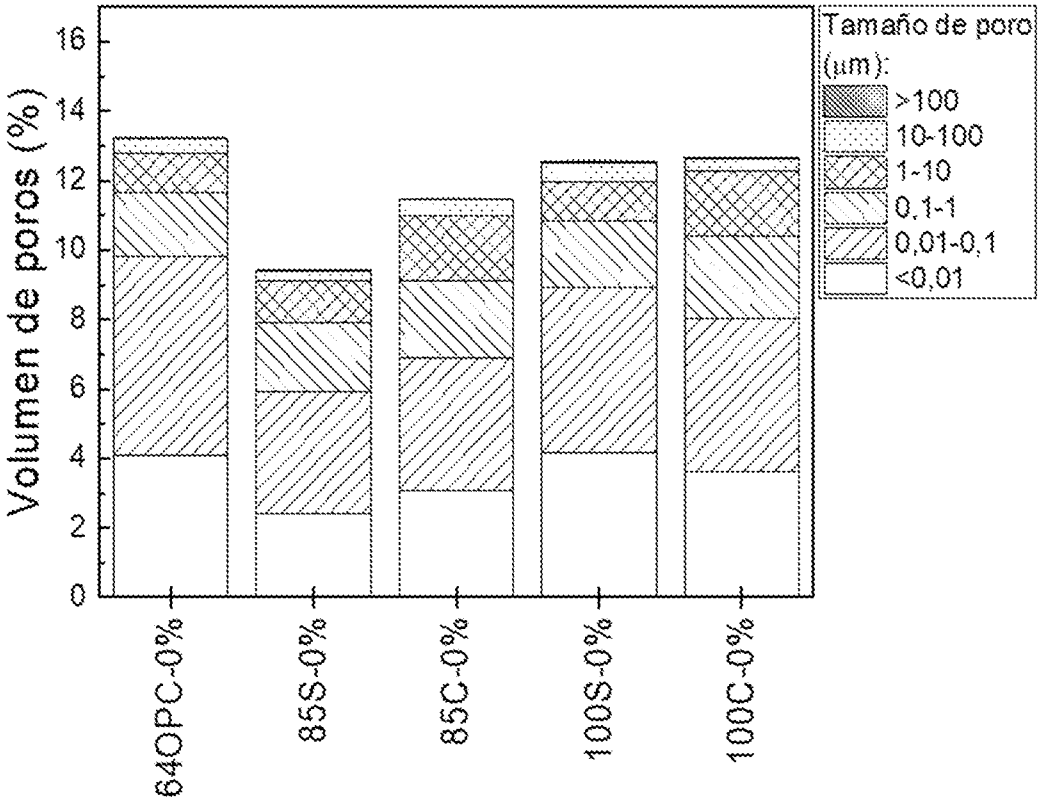

Volumen de poros (%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
64OPC-0%
85S-0%
85C-0%
100S-0%
100C-0%
Tamaño de poro (µm):
>100
10-100
1-10
0,1-1
0,01-0,1
<0,01

Fig. 5

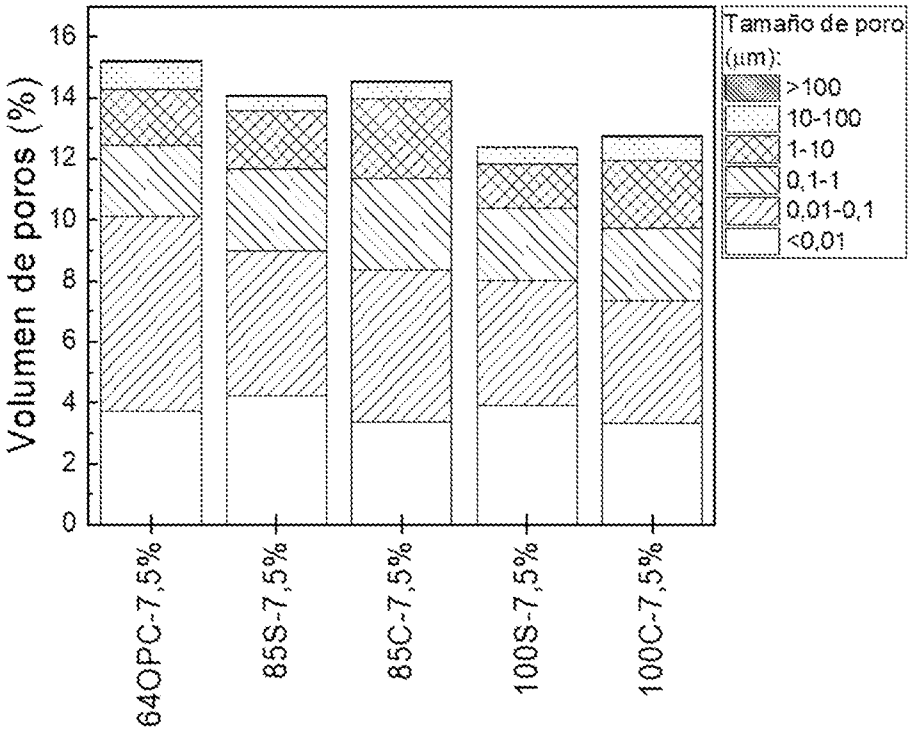

Volumen de poros (%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
64OPC-7,5%
85S-7,5%
85C-7,5%
100S-7,5%
100C-7,5%
Tamaño de poro (µm):
>100
10-100
1-10
0,1-1
0,01-0,1
<0,01

Fig. 6

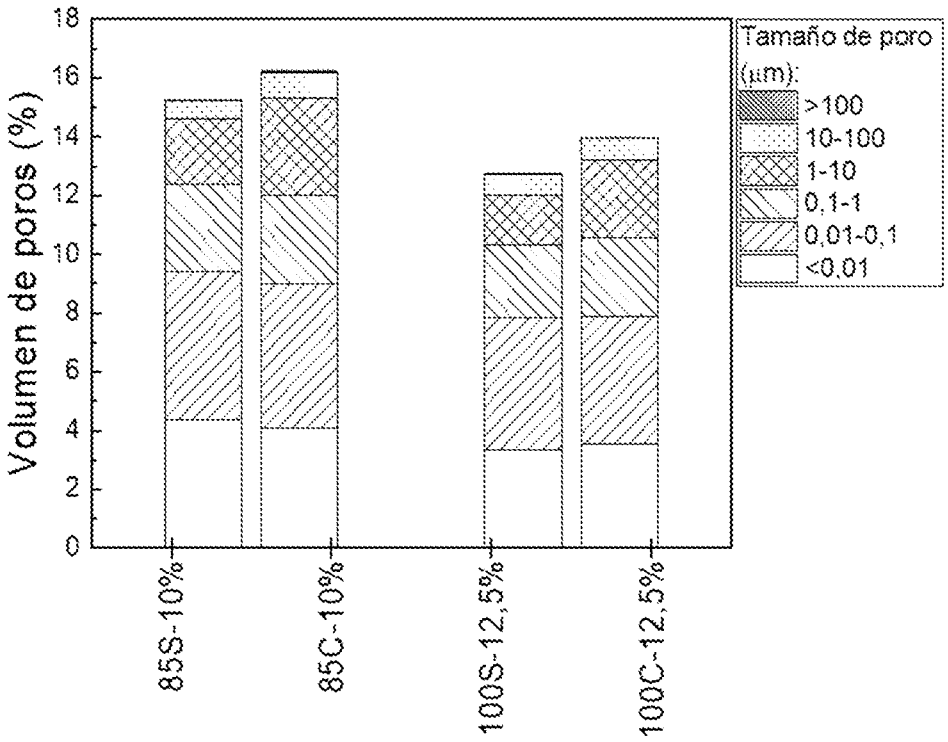

Volumen de poros (%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
85S-10%
85C-10%
100S-12,5%
100C-12,5%
Tamaño de poro (µm):
>100
10-100
1-10
0,1-1
0,01-0,1
<0,01

Fig. 7

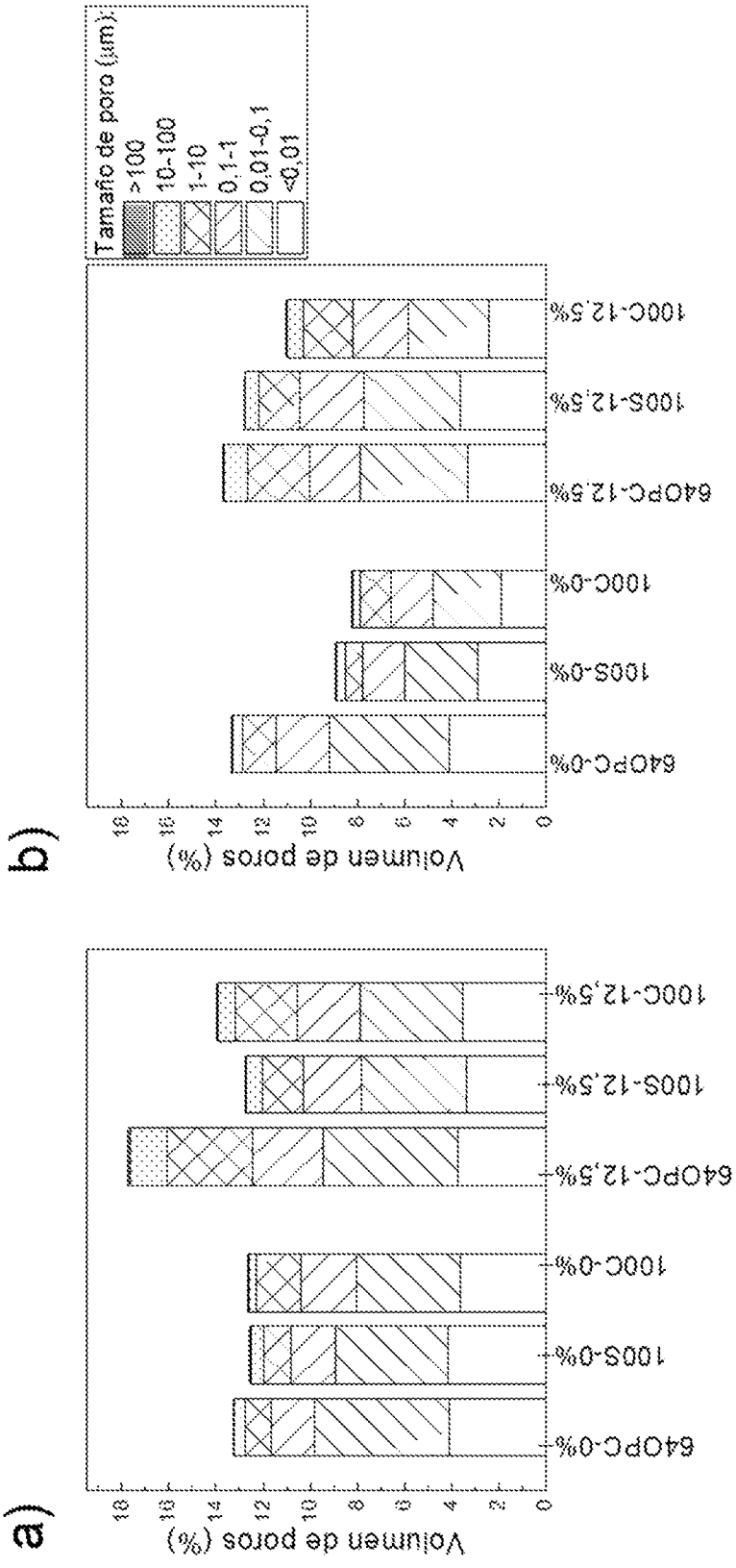

a)
b)
Tamaño de poro (µm):
>100
10-100
1-10
0,1-1
0,01-0,1
<0,01
Volumen de poros (%)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
640PC-0%
100S-0%
100C-0%
640PC-12,5%
100S-12,5%
100C-12,5%

Fig. 8

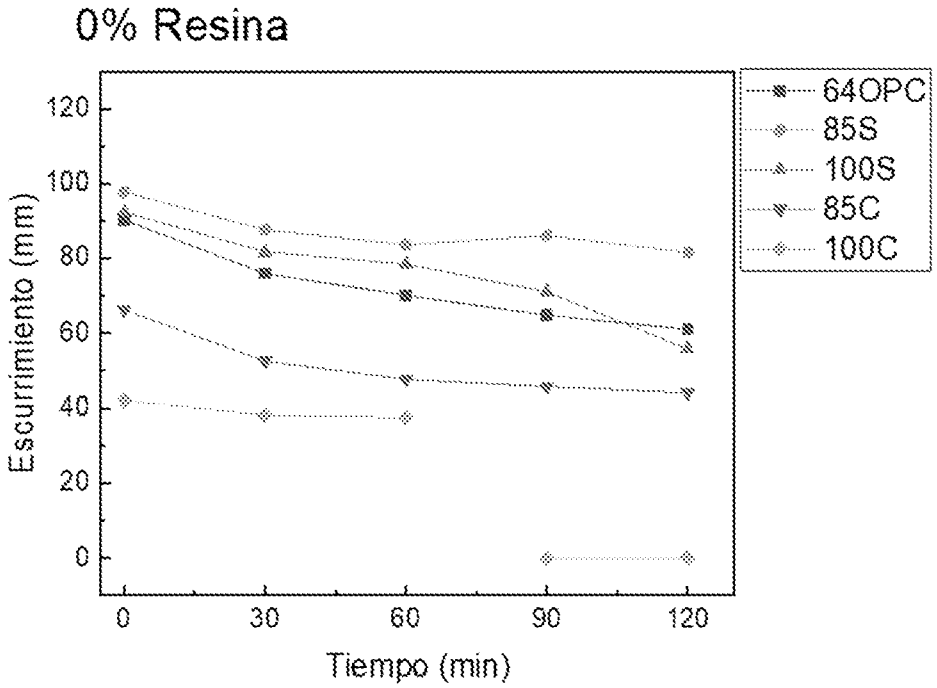

0% Resina
Escurrimiento (mm)
Tiempo (min)
0
20
40
60
80
100
120
0
30
60
90
120
64OPC
85S
100S
85C
100C

Fig. 9

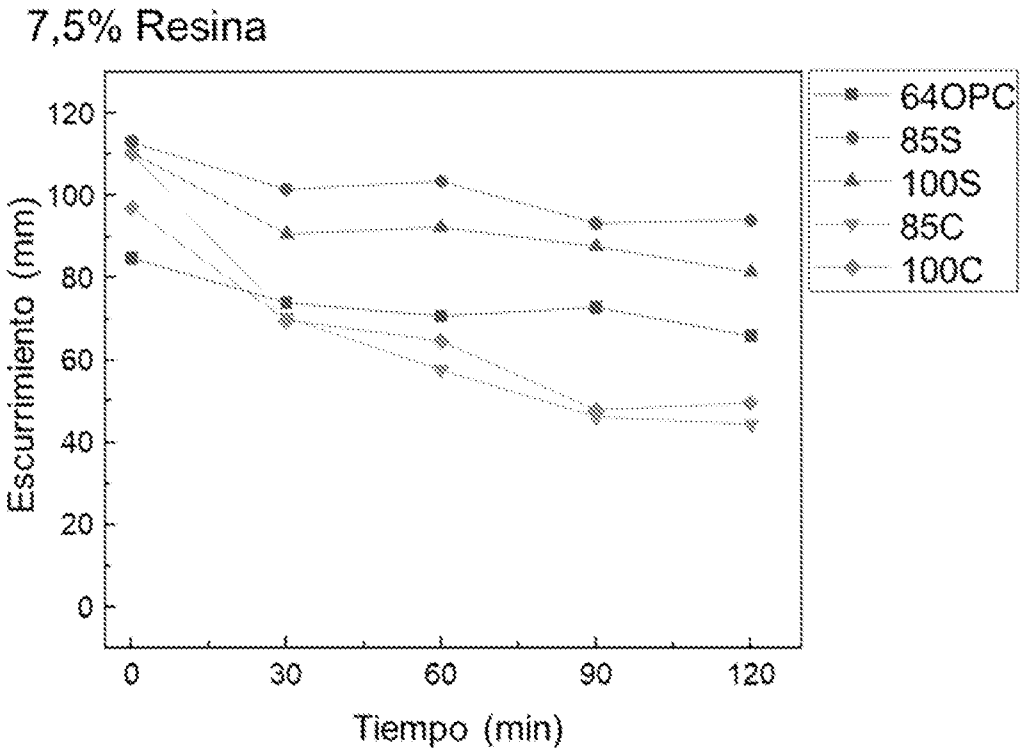

7,5% Resina
Escurrimiento (mm)
120
100
80
60
40
20
0
0
30
60
90
120
Tiempo (min)
64OPC
85S
100S
85C
100C

Fig. 10

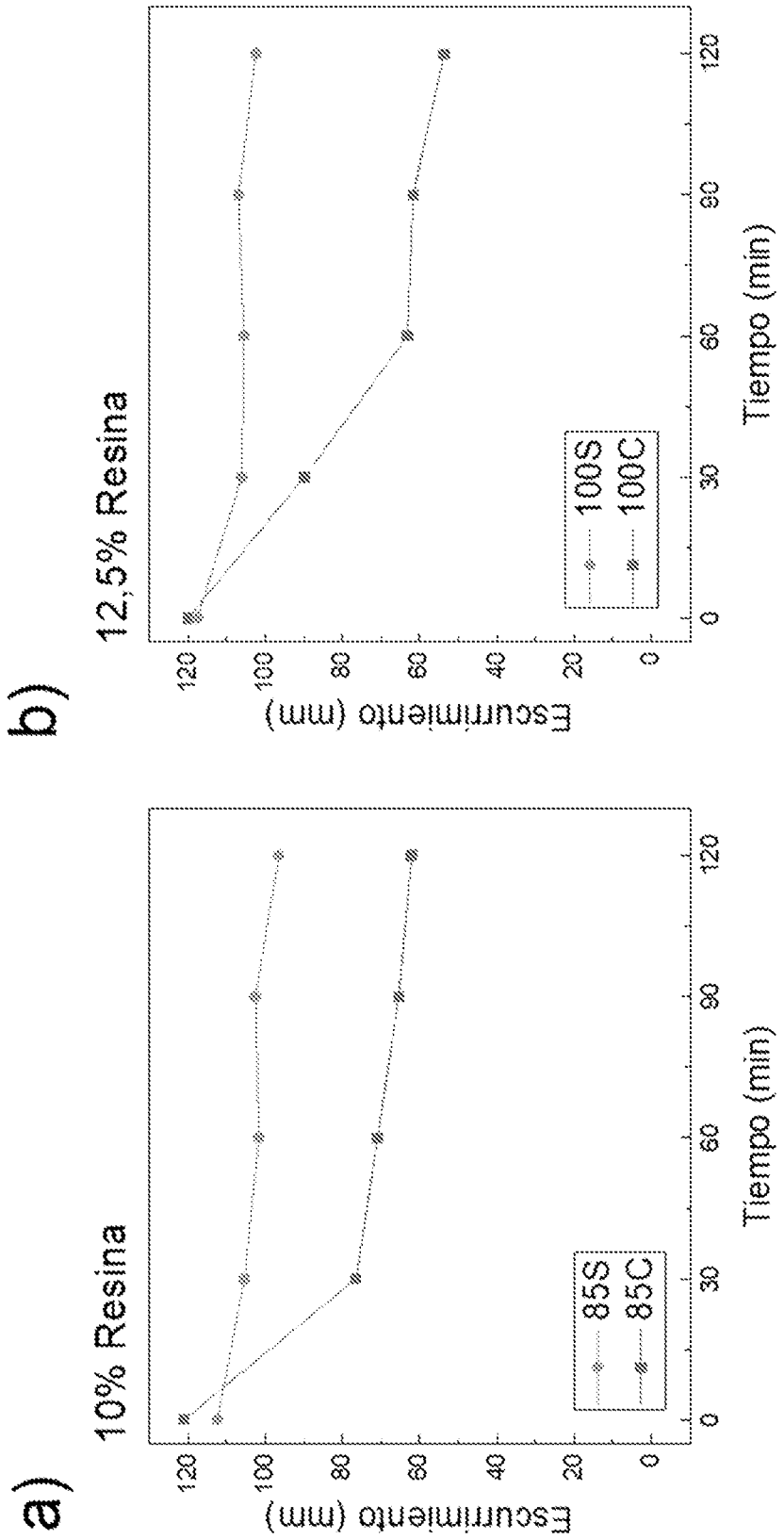

a)
10% Resina
Escurrimiento (mm)
Tiempo (min)
85S
85C
b)
12,5% Resina
Escurrimiento (mm)
Tiempo (min)
100S
100C

Fig. 11

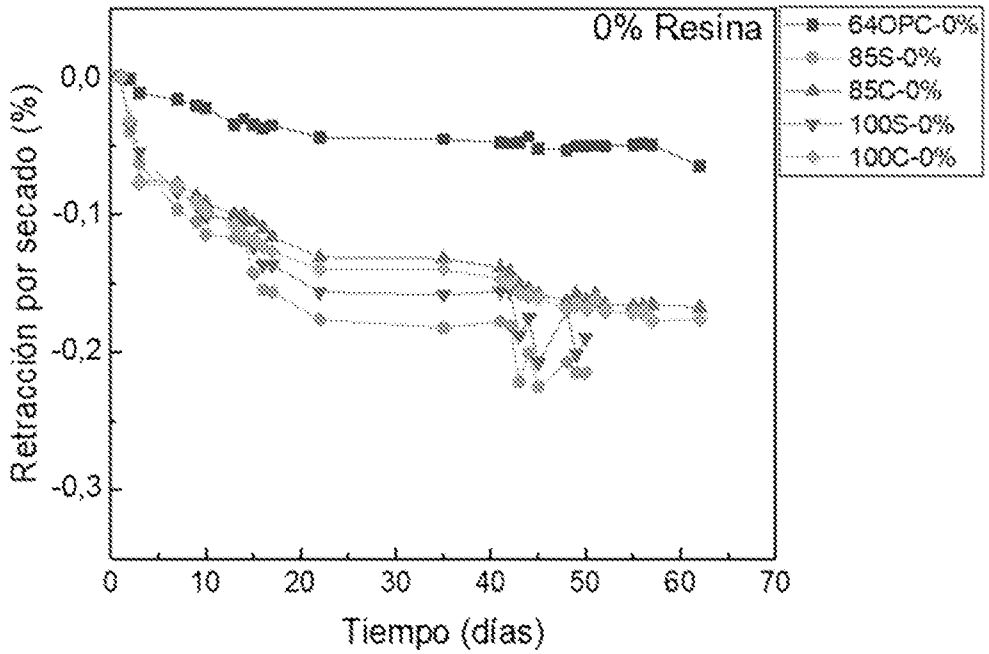

0% Resina
64OPC-0%
85S-0%
85C-0%
100S-0%
100C-0%
Retracción por secado (%)
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
0
10
20
30
40
50
60
70
Tiempo (días)

Fig. 12

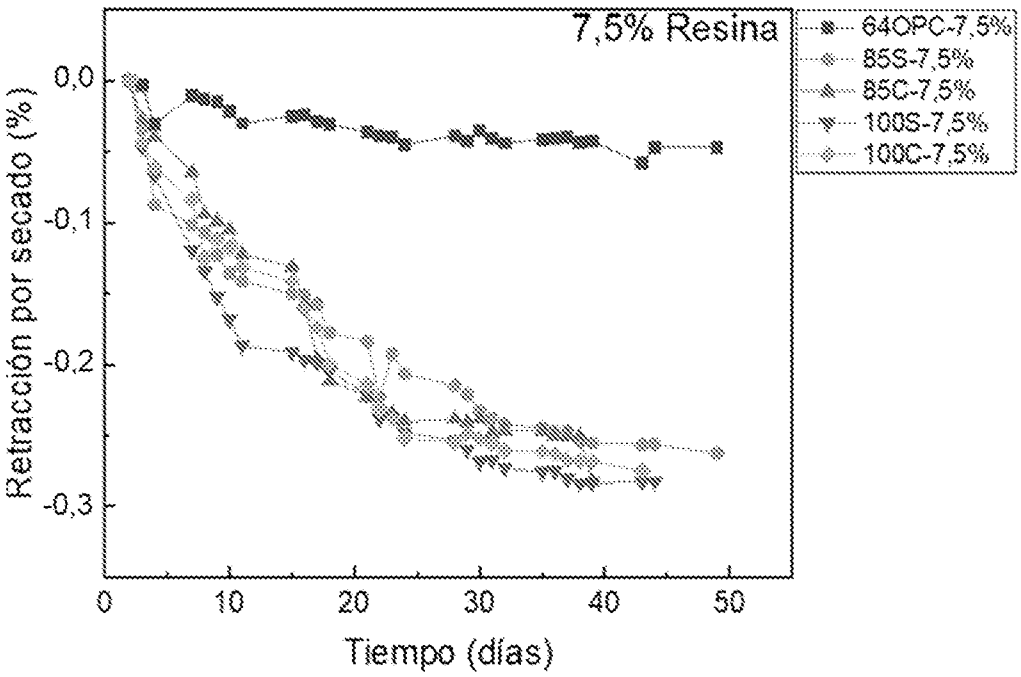

7,5% Resina
64OPC-7,5%
85S-7,5%
85C-7,5%
100S-7,5%
100C-7,5%
Retracción por secado (%)
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
0
10
20
30
40
50
Tiempo (días)

Fig. 13

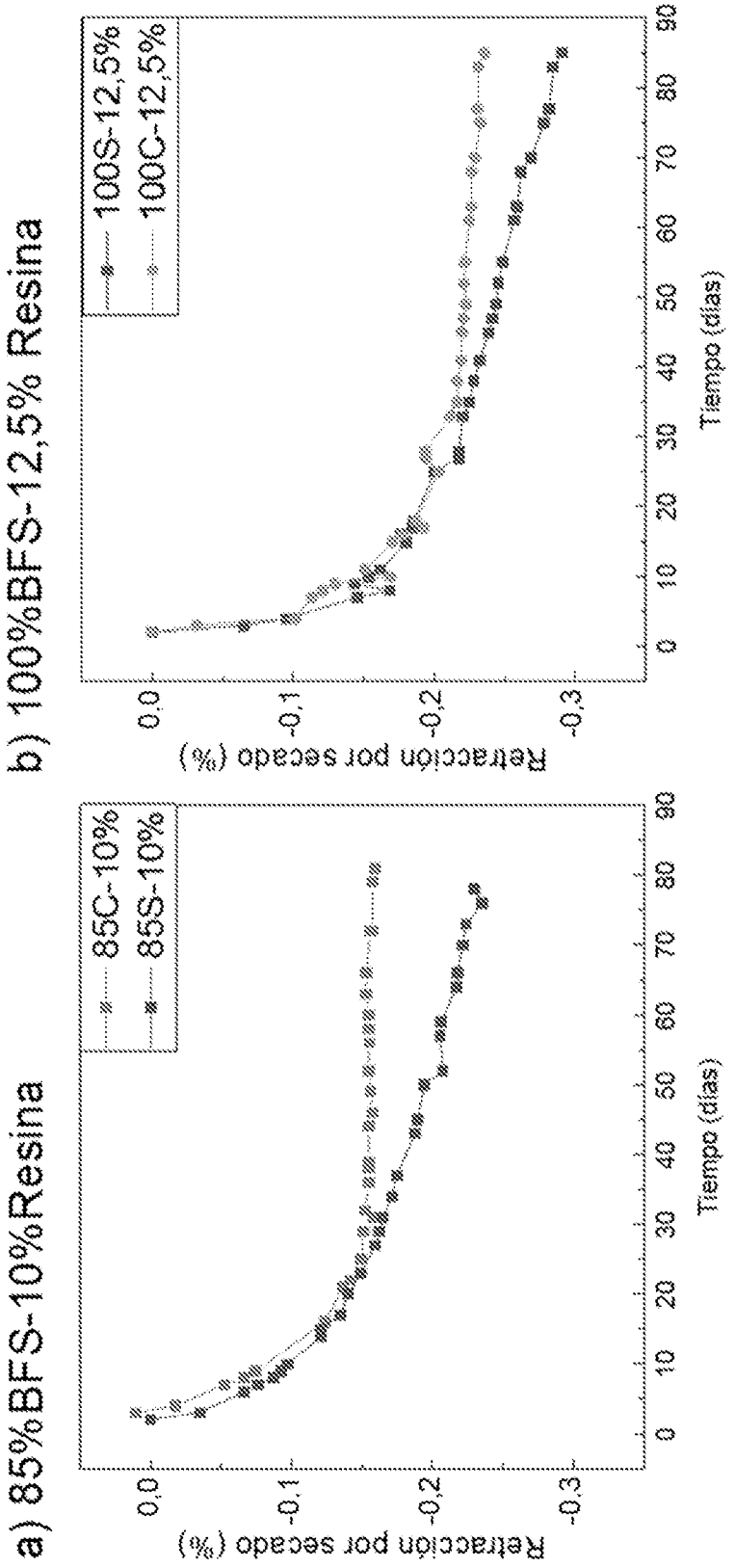

a) 85%BFS-10%Resina
85C-10%
85S-10%
Retracción por secado (%)
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Tiempo (días)
b) 100%BFS-12,5% Resina
100S-12,5%
100C-12,5%
Retracción por secado (%)
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Tiempo (días)

Fig. 14

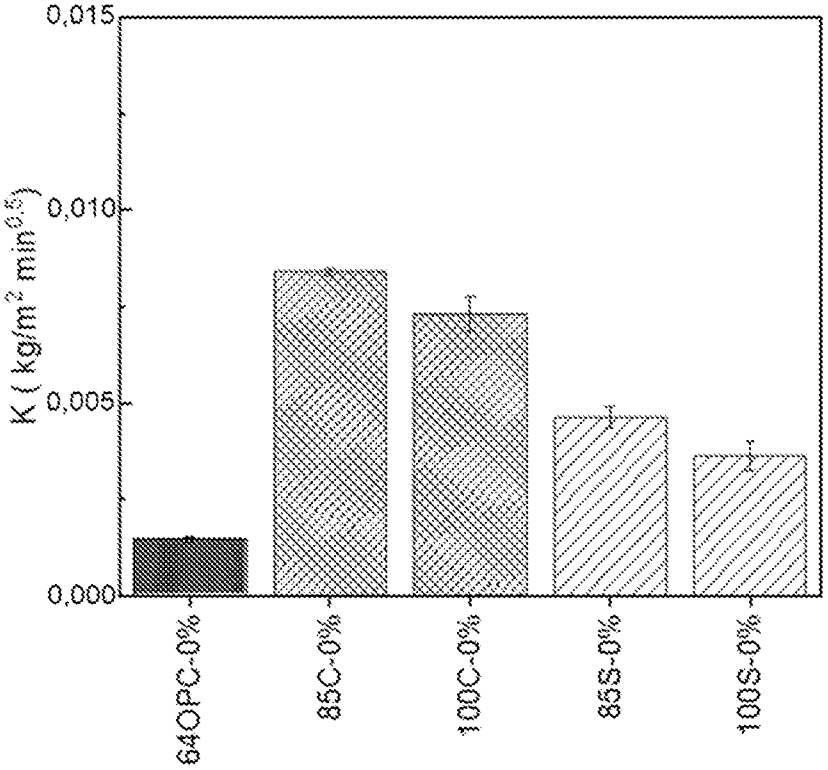

0,015
0,010
0,005
0,000
K (kg/m² min^-0.5)
64OPC-0%
85C-0%
100C-0%
85S-0%
100S-0%

Fig. 15

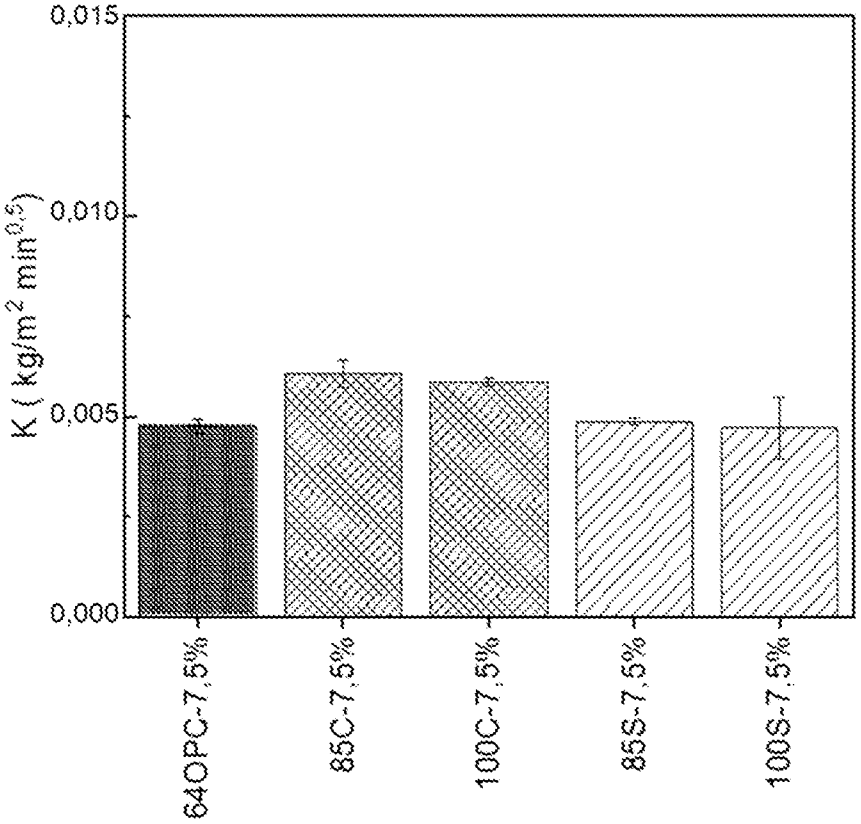

0,015
0,010
0,005
0,000
K (kg/m² min^0,5)
64OPC-7,5%
85C-7,5%
100C-7,5%
85S-7,5%
100S-7,5%

Fig. 16

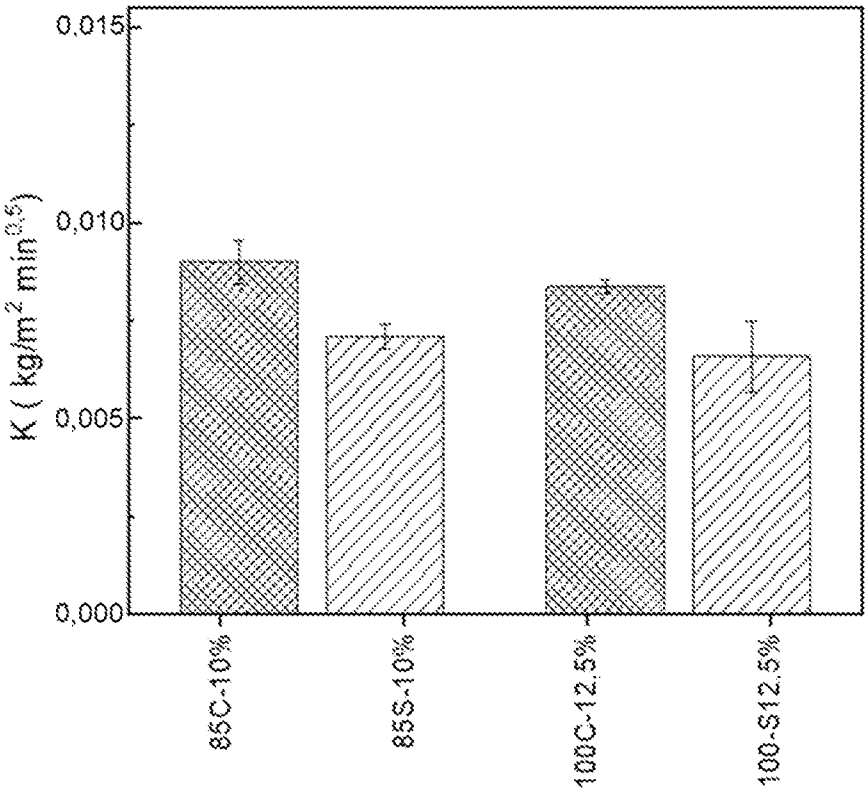

0,015
0,010
0,005
0,000
K (kg/m2 min3,5)
85C-10%
85S-10%
100C-12,5%
100-S12,5%

Fig. 17

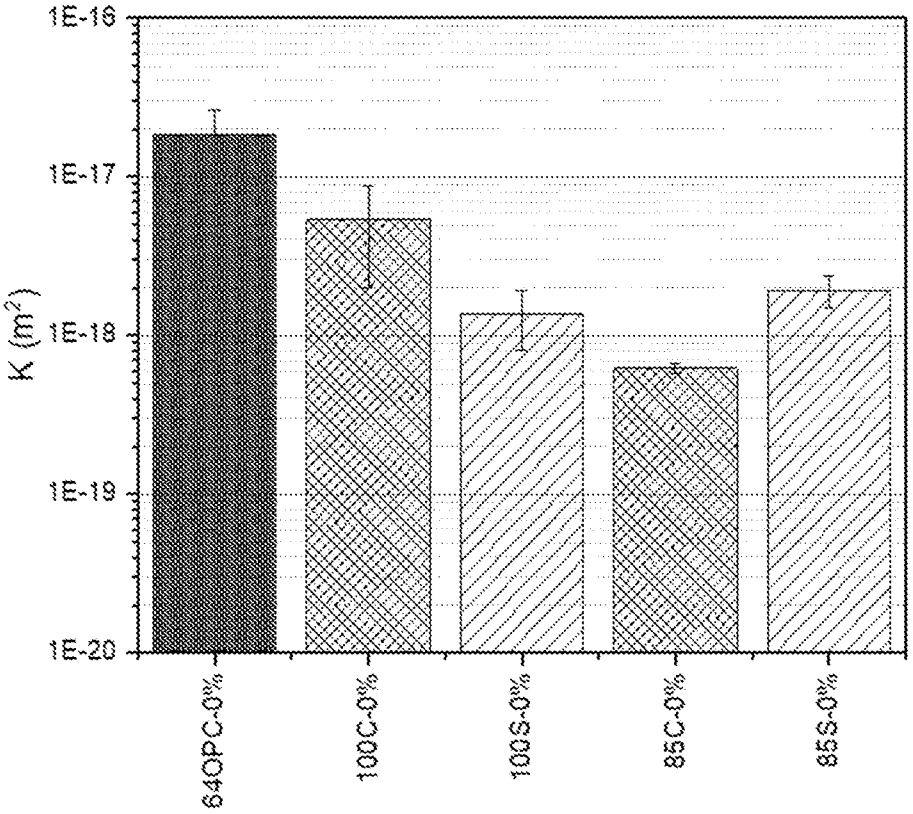


Fig. 18

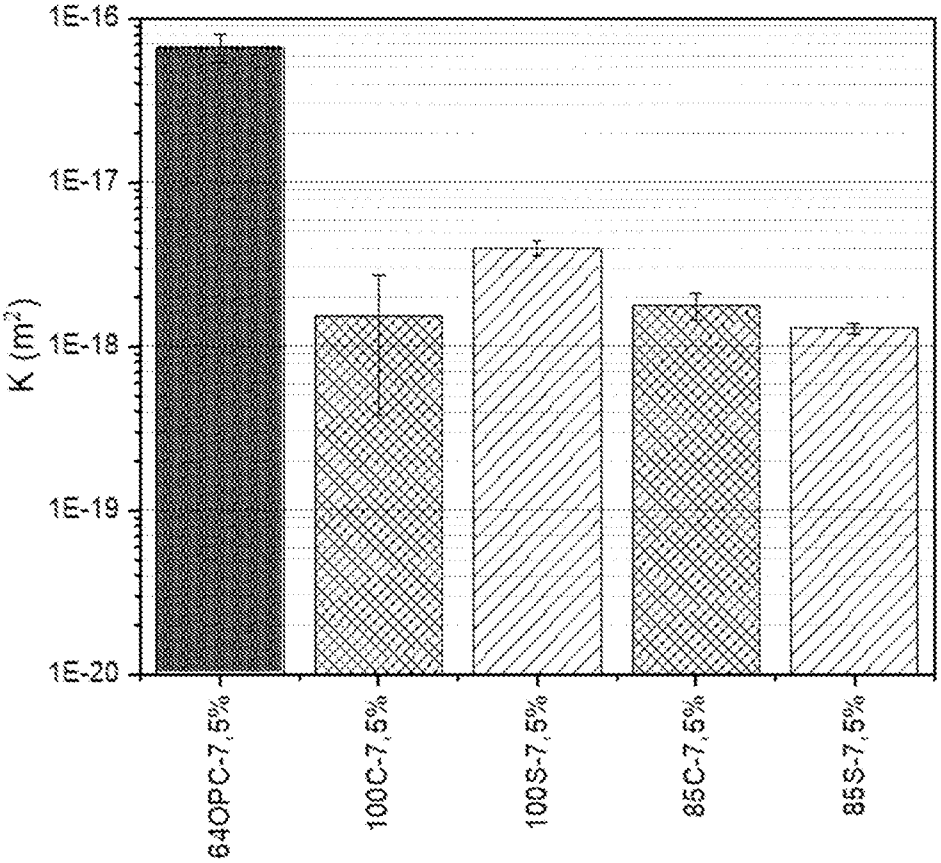

1E-16
1E-17
1E-18
1E-19
1E-20
K (m²)
64OPC-7,5%
100C-7,5%
100S-7,5%
85C-7,5%
85S-7,5%

Fig. 19

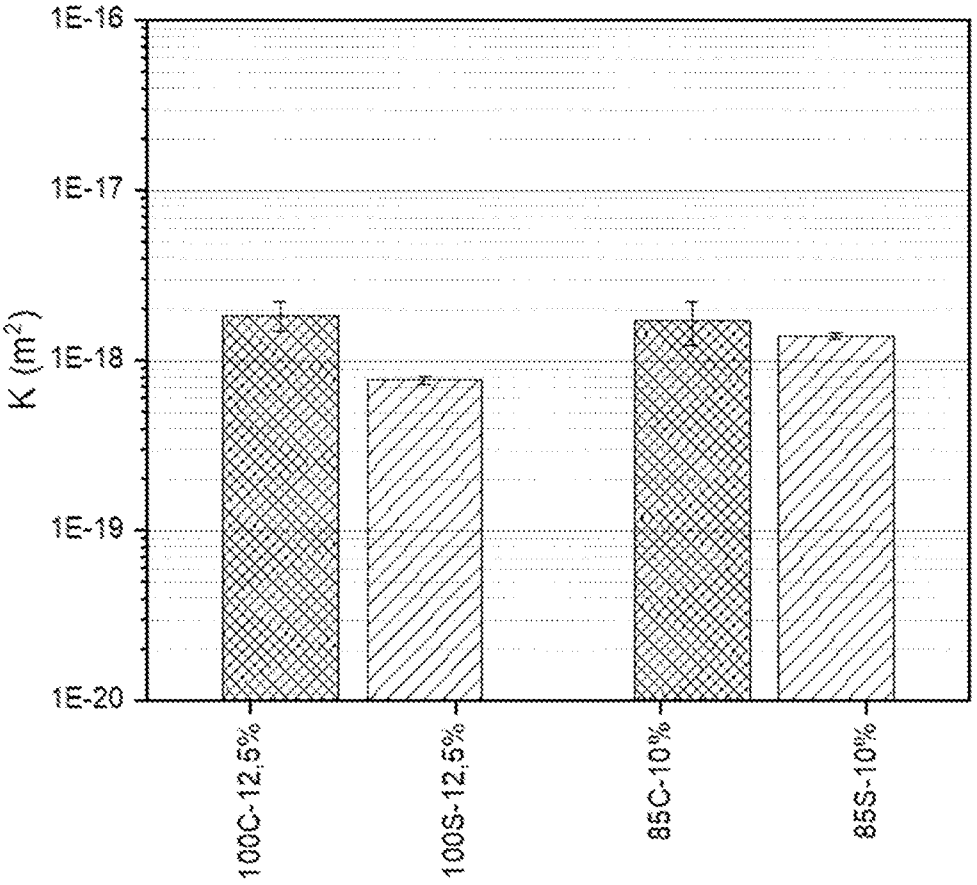


Fig. 20