

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 479 541

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 06806**

(54) Procédé de blocage des éléments alcalins et alcalino-terreux radioactifs.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). **G 21 F 9/30.**

(22) Date de dépôt..... **27 mars 1980.**

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande **B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 2-10-1981.**

(71) Déposant : Société dite : **ENTREPRISE GAGNERAUD PERE ET FILS**, résidant en France.

(72) Invention de : **Francis Gagneraud et Michel Gagneraud.**

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : **Cabinet Cuer,**
30, rue de Leningrad, 75016 Paris.

La présente invention a trait au domaine de la protection contre la radioactivité de matières, matériaux, objets contaminés ou déchets de toute nature en général.

On sait qu'au cours de la fabrication de combustibles nucléaires, de leur utilisation en réacteur, du retraitement des combustibles usagés, il se produit des résidus et des déchets présentant divers degrés de radioactivité. Des matériaux irradiés, des engins ou des outils, des vêtements ou d'autres objets contaminés doivent être également considérés comme des déchets radioactifs. Les boues et les solutions radioactives sont également des résidus qu'il est nécessaire de traiter avant tout stockage définitif.

Habituellement, les résidus et déchets en tout genre sont mis en fûts sur les lieux de leur production et sont ensuite expédiés vers les lieux de stockage définitifs. Le plus souvent, on utilise pour les résidus moyennement ou faiblement radioactifs des récipients en bétons présentant les caractéristiques mécaniques appropriées, telles que résistance à la compression, à la traction ou à la fissuration, aux chocs, etc.. On a cependant constaté que les récipients en béton, s'ils présentent toujours des caractéristiques mécaniques suffisantes, ne présentent pas une pérennité absolue vis à vis de l'action agressive des milieux où doivent être stockés les récipients en béton.

Ainsi, il est bien connu que les bétons ne résistent pas parfaitement à l'action de l'eau de mer, de certaines eaux minéralisées (eaux séléniteuses par exemple) ou d'eaux trop pures. Il se produit alors une destruction progressive de l'enveloppe en béton par l'action des sels dissous qui pénètrent dans le réseau des silicates hydratés en provoquant le gonflement puis la désagrégation du béton. De même, les bétons fabriqués à partir de Ciment Portland Artificiel contiennent toujours un peu de chaux libre. Celle-ci est fortement dissoute par l'eau pure et on observe le phénomène dénommé lixiviation.

Ceci explique pourquoi les récipients en béton à base de CPA ne présentent pas toutes les garanties de pérennité et n'assurent pas un confinement parfait des déchets contenant des éléments radioactifs des groupes alcalins et alcalino-terreux. Ces éléments ont des périodes plus ou moins longues ; lorsque celles-ci ne dépassent pas plusieurs jours ou même quelques mois, le problème ne se pose pas. Par contre, lorsque la période est plus importante, les récipients en béton à base de CPA ne sont plus suffisants.

Parmi les éléments radioactifs possédant un pouvoir de

migration important dû à la solubilisation par l'eau du béton et au déplacement des ions dans ce béton, ainsi qu'une période assez longue pour pouvoir migrer de la face intérieure de l'enveloppe en béton, il faut citer principalement :

- 5 · le Strontium 90 de période 28,8 ans (rayonnement bêta)
 · le Césium 137 de période 30 ans (rayonnement bêta)

Ce dernier faisant partie du groupe des alcalins, ses composés sont particulièrement solubles et la masse correspondant à une activité de 1 curie est de 11,5 mg ; pour le Strontium 90, la masse équivalente est de 10 7,05 mg. On peut également joindre à ces deux éléments le Rubidium 86 qui se trouve dans le groupe des alcalins de radioactivité modérée. Le Plutonium 239 pose un problème par suite de sa longue période (24.300 ans), ce qui nécessite des récipients de longévité pratiquement sans commune mesure avec celle des récipients destinés à conserver des déchets contenant du Césium 137 et du Strontium 90.

15 L'invention apporte une solution au problème de la conservation des déchets contenant du Césium 137, du Strontium 90 et autres éléments de longue période en offrant un moyen de conditionnement pour des résidus solides ou de solutions préalablement solidifiées par un moyen approprié décrit dans la demande de brevet n°79.07246 de la Demandeuse.

20 Le procédé de l'invention consiste essentiellement à bloquer les déchets, introduits dans des récipients en béton ou autre matériau, à l'aide de laitier métallurgique de structure vitreuse et broyé finement.

25 Ce laitier peut être utilisé sous deux formes :
 - soit sous forme de coulis de grande fluidité qui comble tous les vides subsistant entre les déchets. Pour que le coulis de laitier fasse prise, il est nécessaire qu'il contienne un activateur de prise (clinker broyé, chaux, ou sels d'alcalins). Après prise et durcissement, les déchets sont maintenus en place et on ferme hermétiquement le récipient ;
 - soit sous forme de sable fin sec additionné d'un activateur de prise également anhydre. Le récipient rempli est vibré afin que le mélange puisse combler tous les vides pour que les déchets soient parfaitement enveloppés ; on procède ensuite à la fermeture du récipient.

30 Selon une variante de réalisation, on peut utiliser en premier lieu le coulis à base de laitier jusqu'à recouvrement des déchets puis rajouter le mélange de laitier fin sec additionné de l'activateur de prise et procéder ensuite à la fermeture du récipient.

Pour réaliser ces opérations, il est préconisé d'utiliser du laitier de granulométrie inférieure à 2 mm, de préférence broyé à moins de 0,1 mm et présentant une surface spécifique supérieure à 1500 cm²/g (mesurée suivant la méthode de Blaine).

5 Cette façon d'opérer empêche la diffusion des éléments radioactifs hors du récipient du fait que les laitiers métallurgiques possèdent des propriétés zéolithiques qui leur permettent de capter et de retenir les éléments radioactifs (le Césium 137 et le Strontium 90) dont les composés ont un pouvoir de dissolution leur permettant de migrer 10 à travers des barrières ne possédant pas ces propriétés zéolithiques.

Lorsqu'on enrobe les déchets dans un coulis de laitier, ce dernier empêche la diffusion des éléments radioactifs. Selon les hypothèses émises au sujet de l'effet zéolithique des laitiers silico-aluminatés, il existe dans le réseau des sites libres dans lesquels viennent 15 se loger de préférence les ions alcalins et alcalino-terreux, mais aussi d'autres ions (chromate, zincate manganaté, etc..) qui sont aussi insolubilisés, et le relargage des ions adsorbés insolubilisés, précipités et adsorbés est extrêmement faible.

On a pu déterminer expérimentalement que certains laitiers 20 broyés fins pouvaient fixer au moins 15 mg de Césium par 100 g de laitier, ce qui est considérable puisque 11,5 mg de Césium 137 correspondent à une radioactivité de 1 curie.

Dans le cas d'un enrobage à sec des déchets par un mélange 25 de laitier fin additionné d'activant anhydre, la fixation des éléments nocifs se fait plus lentement. Dans le cas d'une dégradation de l'enveloppe extérieure, l'eau qui pourrait s'introduire dans le récipient provoquerait l'hydratation du laitier activé et on aurait la formation d'un mortier qui par suite de sa prise consoliderait le récipient tout en conservant ses propriétés d'adsorption des éléments radioactifs.

30 On peut utiliser soit du laitier silico-alumineux seul, soit en mélange avec des cendres volantes de centrales thermiques, soit avec des pouzzolanes naturelles ou artificielles.

Enfin, comme les bétons confectionnés à partir de ciment CPA ne présentent pas les garanties suffisantes de pérennité par suite 35 des phénomènes d'agression des eaux, on a grand intérêt à fabriquer des récipients en béton de granulats de laitier en utilisant comme liants des ciments à haute teneur en laitier (CLK ou CHF). Il a en effet été démontré dans le cadre des travaux de l'invention, que les bétons tout laitier présentent une grande résistance aux eaux agressives (eau de mer,

eaux sulfatées, eaux acides) et forment une barrière qui possède des propriétés zéolithiques donc empêchant la migration des éléments radioactifs. Il est donc recommandé de prévoir des récipients en béton tout laitier pour contenir des déchets chargés de Césium 137, de Strontium 90 5 ou autres éléments radioactifs de longue période.

La plupart des laitiers et scories conviennent pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention. Parmi les plus aptes, il faut classer ceux qui contiennent une proportion notable d'alumine, car ce sont essentiellement les silico-aluminates qui présentent des propriétés zéolithiques. On peut recommander d'utiliser principalement les laitiers de haut fourneau, de fonderie, les laitiers provenant de la fabrication des ferro-alliages principalement du silico-chrome, du silico-manganèse, des fours plomb-zinc, de l'affinage du Cuivre et de la fabrication du phosphore.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de blocage des éléments alcalins et alcalino-terreux radioactifs contenus dans les déchets et résidus provenant de l'industrie nucléaire ; le procédé étant caractérisé en ce que l'on met en œuvre comme moyen de blocage des produits à base de laitiers métallurgiques.
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau de blocage est constitué de laitier silico-alumineux de structure vitreuse ou vitrocristalline, de granulométrie inférieure à 2 mm et de préférence broyé à moins de 0,1 mm et présentant une surface spécifique d'au moins 1500 cm²/g mesurée suivant la méthode de Blaine.
10
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le laitier silico-alumineux fin est additionné d'un catalyseur de prise et est utilisé sous forme de coulis enrobant parfaitement les déchets radioactifs dans des récipients, fermés hermétiquement, destinés à être stockés sur le site définitif.
15
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le laitier silico-alumineux fin, additionné d'un catalyseur de prise anhydre est utilisé sous forme de sable mis en place par vibration enveloppant parfaitement les déchets radioactifs placés dans des récipients destinés à être stockés sur le site définitif.
20
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4 caractérisé en ce que l'opération s'effectue en deux stades : ennoyage des déchets par le coulis à base de laitier puis recouvrement par un mélange de laitier fin additionné d'un catalyseur de prise anhydre et fermeture hermétique du récipient.
25
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que le laitier silico-alumineux fin est utilisé en mélange avec des cendres volantes, des pouzzolanes naturelles ou artificielles.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que les récipients servant au stockage des déchets contenant des éléments alcalins et alcalino-terreux radioactifs sont confectionnés en béton dont les composants, granulats et ciment, sont à base de laitiers métallurgiques dont : les laitiers de haut-fourneau, de fonderie, les laitiers provenant de la fabrication de ferro-alliages, de la métallurgie des métaux non ferreux et de métalloïdes comme le phosphore produit par voie thermique.
30
35