

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 562 887**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **85 05379**
⑤1 Int Cl⁴ : C 03 C 4/20, 3/16; G 21 F 9/16.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②2 Date de dépôt : 10 avril 1985.

③0 Priorité : US, 11 avril 1984, n° 599,111.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 42 du 18 octobre 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : UNITED STATES DEPARTMENT OF
ENERGY. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Lynn Allen Boatner et Brian Craig Sales.

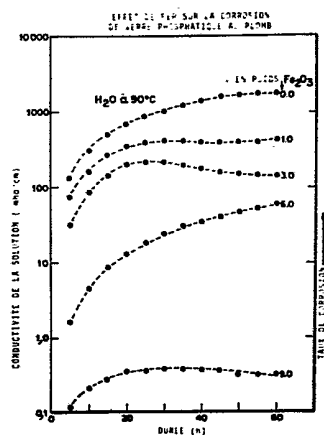
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Brevatome.

⑤4 Verre de phosphate de plomb et de fer comme milieu de confinement pour l'évacuation de déchets nucléaires hautement actifs.

⑤7 Verre phosphatique au plomb-fer à haute teneur en Fe_2O_3 devant servir de milieu ou agent de stockage pour des déchets nucléaires à forte radioactivité.

La présence de Fe_3O_4 dans la préparation de verre phosphatique au plomb-fer est critique. On peut préparer des verres aux déchets nucléaires phosphatiques au plomb-fer à des températures ne dépassant pas 800 °C, attendu qu'ils présentent des viscosités en fusion très faibles dans l'intervalle de températures de 800 à 1 050 °C. Ces verres chargés de déchets ne se dévitrifient pas facilement à des températures atteignant 550 °C et ne sont pas fâcheusement affectés par de fortes doses de rayonnement gamma dans H_2O à 135 °C. On peut préparer les verres aux déchets phosphatiques au plomb-fer moyennant un minimum de modification de la technologie mise au point pour le traitement de verres aux déchets nucléaires borosiliciques.



La présente invention concerne des milieux de confinement primaires pour l'évacuation de déchets nucléaires hautement radio-actifs.

5 Les déchets nucléaires ont antérieurement été stockés temporairement, souvent à l'état de liquides ou de boues conjointement avec un liquide. Il est apparu nécessaire de disposer de moyens pour l'évacuation permanente des déchets, de préférence sous la forme de solides très stables. Ces solides doivent avoir cer-
10 taines caractéristiques qui les rendent inoffensifs et économiques pour la rétention à long terme (1000 à 100.000 ans) d'isotopes radio-actifs de rebut.

En raison de la longue demi-vie de certains radionucléides (par exemple certains isotopes des
15 actinides), il est nécessaire que le milieu de stockage choisi présente certaines propriétés pour assurer la stabilité à long terme qui est souhaitée. Certains des facteurs qui doivent être pris en considération pour le choix d'un milieu de stockage sont notamment une haute
20 stabilité chimique, c'est-à-dire une faible vitesse de corrosion, la stabilité de structure, la facilité de fabrication, une température de préparation acceptable, la capacité de stocker les déchets en concentration élevée pour réduire le volume de stockage à son minimum
25 et la facilité d'acquisition des constituants du milieu de stockage.

Différentes compositions vitreuses ont été suggérées et ont fait l'objet d'expériences quant à leur utilité comme milieu de stockage. Les verres de
30 borosilicate ont été considérés comme appartenant aux compositions les plus prometteuses. Toutefois, les verres de borosilicate ont manifesté une instabilité sensible en conditions hydrothermales, c'est-à-dire par exposition à l'eau à des températures de plus de 100°C.
35 Ces conditions hydrothermales peuvent exister dans les

cimetières géologiques profonds.

Deux propriétés hautement souhaitables de tout verre possible chargé de déchets nucléaires sont une température de préparation peu élevée et une faible viscosité à l'état fondu à la température de mise en oeuvre du verre. Les verres de phosphate de plomb pur ont ces deux propriétés (voir :

Argyle J.F. et F.A. Hummel, J. Amer. Ceram. Soc., 43 (1960) 453, Osterheld R.K. et R.P. Langguth, J. Amer. Chem. Soc., 59 (1955) 76, Ray N.H., Glass Tech. 16 (1975) 107, Klonkowski A., Phys. and Chem. Glasses 22 (1981) 163, outre Furdanowics H. et L.C. Klein, Glass Tech. 24 (1983) 198). Il est toutefois bien connu que ces substances sont susceptibles de corrosion en milieu aqueux et tendent à la dévitrification à des températures atteignant à peine 300°C. (voir : Furdanowics H. et al., ibid., Ray N.H., C.J. Lewis, J.N.C. Laycock et W.D. Robinson, Glass Tech. 14 (1973) 50 et Longman G.W. et G.D. Wignall, J. Mat. Sci. 8 (1973) 212).

On peut consulter aussi Scientific Bases for Nuclear Waste Management, volume 1, édité par G.J. McCarthy, Plenum Press (1979), pages 43 à 50, 69 à 81 et 195 à 200. Les verres de phosphate décrits dans cette référence comprennent des verres de phosphate de sodium et d'aluminium ou des combinaisons fort compliquées d'oxydes métalliques et de pentoxyde de phosphore. Parmi les verres de phosphate de cette référence, seuls ceux de la page 74, tableau 2, ont une composition comprenant de l'oxyde de plomb conjointement avec du pentoxyde de phosphore et des oxydes de déchets nucléaires. Le rapport du phosphore au plomb est fort élevé et les verres de phosphate envisagés sont des mélanges complexes comprenant jusqu'à huit oxydes.

De surcroît, les intervalles de compositions

donnés pour chaque oxyde dans la référence page 74 couvrent un spectre tellement étendu de verres de phosphate possibles que le tableau n'a pas de signification à cause de l'absence de spécificité résultant d'un nombre effectivement infini de permutations et combinaisons des constituants du verre et de leurs concentrations.

On peut se référer aussi à : Scientific Basis for Nuclear Waste Management, volume 2, édité par C.J.M. Northrup Jr., Plenum Press (1980), pages 109 à 116; Report BLN-50130, Development of the Phosphate Glass Process for Ultimate Disposal of High-Level Radioactive Waste, R.F. Drager et al., janvier 1968, et Symposium on Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, 27 novembre au 1er décembre 1972, pages 593-612.

On n'a trouvé aucune référence en dehors des brevets indiquant que des verres de phosphate de plomb et de fer aient jamais été envisagés sérieusement comme milieu de stockage possible pour l'immobilisation de déchets nucléaires.

Dans le domaine de verres et céramiques, on trouve les brevets suivants aux Etats-Unis d'Amérique.

Le brevet EUA 3.365.578 (Grover et al.) décrit l'insertion de déchets radio-actifs dans un verre de phosphate/silicate de Na-Pb-Fe dans un récipient en acier. (D'autres phosphates de Na-Pb sont envisagés dans les exemples du brevet Grover et al.). En résumé, ce brevet décrit l'utilisation d'un verre contenant du phosphate et du plomb pour le confinement des déchets nucléaires.

Le brevet EUA 4.314.909 (Beall et al.) décrit une vitrocéramique utilisée pour le stockage des déchets qui consiste en monazite, pollucite et zircon et/ou mullite. La vitrocéramique peut contenir jusqu'à

20% de pentoxyde de phosphore. Le brevet Beall et al. ne mentionne pas la présence du plomb.

Le brevet EUA 4.351.749 (Ropp I) décrit des blocs de stockage de déchets nucléaires qui comprennent
5 un verre de phosphate polymère issu d'un métal trivalent choisi entre Al, In et Ga.

Le brevet EUA 4.382.974 (Yannopoulos) décrit un verre contenant des déchets nucléaires qui est stabilisé par une application de monazite synthétique
10 au moyen d'un dépôt chimique de vapeur ou d'un canon à détonation. La monazite contient 27 à 35% en poids de pentoxyde de phosphore. Le brevet Yannopoulos ne mentionne pas le plomb.

Les brevets EUA 3.161.600 (Barton I) et EUA
15 3.161.601 (Barton II) décrivent, respectivement, Sr et Cs séquestrés dans des verres de phosphate.

Le brevet EUA 3.120.493 (Clark et al.) décrit un procédé suivant lequel la volatilisation du ruthénium est supprimée pendant l'évaporation et la calcination de solutions de déchets nucléaires par une
20 addition de phosphite ou d'hypophosphite. Il se forme un solide vitreux.

Le brevet EUA 4.049.779 (Ropp II) décrit des verres de phosphate stables de formule $M(H_2PO_4)_n$, où M
25 peut représenter Pb et n représente 2 ou 3 (pour M divalent ou trivalent) qui sont préparés au départ de H_3PO_4 et d'un composé métallique par addition d'un agent précipitant, par cristallisation à partir de la solution et ensuite fusion du produit. Le brevet
30 Ropp II décrit des verres de phosphate de plomb, mais ne concerne pas l'évacuation des déchets nucléaires et ne mentionne pas la stabilité à la lixiviation.

Le brevet EUA 3.994.823 (Ainger et al.) décrit une céramique de zirconate de plomb qui peut aussi
35 contenir du bismuth. De l'uranium peut être ajouté pour

faire baisser la résistivité électrique. La céramique du brevet Ainger et al. n'est pas envisagée pour le stockage des déchets nucléaires.

La présente invention a pour but de procurer
5 un composition vitreuse améliorée et un procédé pour la préparer en vue du confinement primaire des déchets nucléaires hautement radio-actifs. Un autre but de l'invention est de procurer une forme de déchets moins susceptible de corrosion ou de dégagement ionique que
10 les formes de déchets déjà connues. Un autre but de l'invention est de procurer une forme de déchets stable qui peut être mise en oeuvre (c'est-à-dire utilisée pour dissoudre les déchets) à une température plus basse que les verres de borosilicate. Un autre but
15 encore de l'invention est de procurer une forme de déchets stable moins visqueuse qu'un verre de borosilicate entre 825° et 1050°C. Un autre but aussi de l'invention est de procurer une forme stable pour les déchets nucléaires hautement radio-actifs qui se prête
20 à une application avec la technologique actuelle de fabrication des verres. D'autres buts et avantages de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après ou seront évidents pour le spécialiste.

Les buts et avantages de l'invention sont
25 atteints à l'aide de la composition et du procédé qu'elle a pour objet.

Aux fins indiquées, l'invention, telle qu'elle est décrite de façon générale ci-après, a pour objet une composition vitreuse pour l'immobilisation et
30 l'évacuation de déchets nucléaires hautement radio-actifs. Des verres de phosphate de plomb et de fer de diverses compositions peuvent être utilisés pour recevoir les déchets hautement radio-actifs. La fritte de verre de phosphate de plomb et de fer qui est
35 combinée avec les déchets radio-actifs et fondue pour

la formation de déchets radio-actifs monolithiques peut être préparée suivant deux procédés simples. Suivant l'un de ces procédés, les quantités convenables de PbO et de Fe_2O_3 sont combinées avec du $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ et le verre est formé par chauffage du mélange à environ 850°C. Suivant un second procédé pour former la fritte de verre de phosphate de plomb et de fer, le PbO et le Fe_2O_3 sont simplement mélangés avec la quantité appropriée de P_2O_5 . La fritte de verre de phosphate de plomb et de fer peut être produite dans une usine chimique ordinaire, du fait que les déchets radio-actifs n'interviennent pas à ce stade dans la production des déchets nucléaires vitrifiés. Le procédé le plus économique serait applicable, mais pour la discussion de la préparation de la fritte et celle de ses caractéristiques, l'exposé est limité au second procédé mettant en jeu uniquement les oxydes simples. Dans ce cas, les limites pratiques de concentration pour les trois oxydes constitutifs du verre hôte (à savoir PbO , Fe_2O_3 et P_2O_5) sont celles indiquées au tableau I.

Un verre de phosphate de plomb pur (c'est-à-dire un verre sans fer ni déchets nucléaires) peut être préparé par fusion de PbO (oxyde de plomb) et de P_2O_5 (pentoxyde de phosphore) entre 800° et 900°C. La composition de la fritte de verre résultante peut être modifiée sans discontinuité par ajustement du rapport de l'oxyde de plomb au pentoxyde de phosphore. Toutefois, si le poids d'oxyde de plomb excède environ 66%, l'opération donne une forme cristalline du phosphate de plomb et non un verre. Dès lors, la composition (66% en poids de PbO) constitue une limite critique du fait que les compositions contenant davantage d'oxyde de plomb ne sont pas vitreuses. La quantité minimale de PbO fondue avec du pentoxyde de phosphore en un verre hôte pour les déchets nucléaires n'est pas aussi bien

définie. Une composition consistant en environ 45% en poids de PbO et 55% en poids de P₂O₅ est considérée comme représentative de la limite inférieure pratique pour la quantité d'oxyde de plomb, parce que la viscosité du verre fondu augmente rapidement lorsque la teneur en PbO baisse au-dessous de 45% en poids. Le verre est d'autant plus difficile à couler et la température de mise en oeuvre est d'autant plus élevée que la viscosité à l'état fondu est plus grande. De hautes températures de mise en oeuvre ne sont pas souhaitables pour les déchets nucléaires parce que les espèces radio-actives volatiles peuvent se dissiper par vaporisation et parce que le fonctionnement et l'entretien d'un appareillage à haute température dans une installation de télémanipulation ne sont pas économiques. La quantité d'oxyde de fer qui doit être ajoutée pour former le verre de phosphate de plomb et de fer dépend de la concentration en fer existant déjà dans les déchets nucléaires. Les déchets militaires à haute activité contiennent normalement environ 50% en poids de Fe₂O₃ (voir tableau II, composition des premiers déchets nucléaires factices) et pour des déchets nucléaires de ce genre, aucun supplément de fer n'est ajouté à la fritte de phosphate de plomb pure pour former un verre de déchets nucléaires très stable. Pour la plupart des déchets industriels à haute activité produits par les réacteurs électronucléaires à eau légère (voir tableau II, composition des seconds déchets nucléaires factices), un supplément d'oxyde de fer peut toutefois être ajouté au verre de phosphate de plomb pur pour former un verre de déchets nucléaires suffisamment stable et résistant à la corrosion.

Les effets de l'oxyde de fer sur les propriétés des verres de phosphate de plomb pur sont critiqués. L'addition de l'oxyde de fer à ces verres

améliore la résistance à la corrosion d'un facteur de plus de 10.000 (voir Fig. 3) et conduit à la formation de verres qui ne donnent aucun signe de dévitrification après chauffage à l'air à 575°C pendant 100 heures.

5 Une particularité très importante est que des verres de phosphate de plomb et de fer extrêmement stables peuvent être obtenus et coulés aisément à des températures de 800° à 900°C. Les résultats illustrés à la Fig. 3 peuvent être exploités pour ajuster la
10 composition de la fritte de verre de phosphate de plomb et de fer en fonction de la concentration en fer dans des déchets nucléaires d'un type donné. La forme de déchets très stable est atteinte lorsque la teneur en fer est ajustée à une valeur d'environ 9,0% en poids de
15 Fe_2O_3 , sur base du poids total de la composition vitreuse.

De préférence, le verre de déchets nucléaires final contient environ 9% en poids de Fe_2O_3 . De préférence aussi, le Fe_2O_3 peut être ajouté au verre sous la
20 forme de l'un des oxydes métalliques contenus dans les déchets nucléaires radio-actifs. Le Fe_2O_3 peut être ajouté aussi au verre comme constituant distinct.

De préférence, les déchets nucléaires radio-actifs sont présents dans la composition vitreuse en
25 une quantité d'environ 15% en poids, sur base du poids total de la composition vitreuse.

L'invention peut être décrite en termes généraux aussi comme ayant pour objet un milieu de confinement primaire stable pour l'évacuation de
30 déchets nucléaires hautement radio-actifs qui comprend un verre de phosphate de plomb et de fer ayant une composition tombant dans les intervalles précisés au tableau I, additionné de préférence d'environ 15% en poids de déchets nucléaires sous forme d'oxydes
35 métalliques. Ces déchets nucléaires peuvent être, par

exemple, des déchets moyennement actifs d'une usine de combustible nucléaire ou une combinaison de déchets moyennement actifs et de déchets hautement actifs produits dans des réacteurs électronucléaires.

5 Les avantages des verres de phosphate de plomb et de fer contenant des déchets nucléaires sur les verres de borosilicate contenant ces mêmes déchets sont :

1. la résistance à la corrosion à une température
10 de 90 à 135°C est au moins 100 à 1000 fois meilleure,
2. la température de mise en oeuvre pour la forme de déchets est plus basse (inférieure de 260 à 110°C),
3. la viscosité à l'état fondu entre 800° et 1050°C est plus basse,
- 15 4. la charge de déchets par unité de volume est au moins aussi bonne que celle qui peut être atteinte en pratique avec des verres de borosilicate,
5. la possibilité d'utiliser des récipients relativement peu onéreux en aluminium, alliages d'aluminium ou acier inoxydable pour la coulée du verre lors
20 de sa mise en oeuvre, et
6. le verre de phosphate de plomb et de fer contenant les déchets nucléaires peut être préparé fondamentalement suivant la technique mise au point
25 pour la production de gros monolithes de verre de borosilicate contenant des déchets nucléaires.

Le verre de phosphate de plomb et de fer conforme à l'invention constitue un excellent milieu de confinement pour des déchets tels que les déchets
30 moyennement actifs des usines nucléaires et les déchets hautement actifs des réacteurs électronucléaires industriels.

L'invention a aussi pour objet un procédé pour produire la composition vitreuse en question. Le
35 procédé consiste à mélanger environ 34 à environ 55% en

poids, sur base du poids total de la composition vitreuse, de pentoxyde de phosphore, environ 45 à environ 66% en poids, sur base du poids total de la composition vitreuse, d'oxyde de plomb et environ 0 à
5 environ 9% en poids de Fe_2O_3 , sur base de l'ensemble de la composition vitreuse et de la quantité d'oxyde de fer dans les déchets nucléaires à traiter. Le mélange, auquel environ 15% en poids d'oxydes de déchets nucléaires ont été ajoutés, est ensuite fondu pour
10 donner un verre liquide de phosphate de plomb et de fer. D'habitude, la masse fondue est amenée et maintenue à une température de 800° à 1050°C. Des déchets nucléaires radio-actifs contenant au moins un oxyde métallique sont ajoutés à raison d'environ 10 à 20% en
15 poids, sur base du poids total de la composition vitreuse, à la masse fondue de verre de phosphate de plomb. De préférence, les déchets nucléaires radio-actifs contiennent suffisamment de Fe_2O_3 pour apporter à la composition vitreuse environ 9% en poids de Fe_2O_3 ,
20 sur base du poids total de la composition vitreuse. La masse fondue est ensuite solidifiée pour donner la composition vitreuse destinée à l'immobilisation et à l'évacuation des déchets nucléaires radio-actifs.

De préférence, le pentoxyde de phosphore est
25 utilisé sous la forme de monohydrogène orthophosphate d'ammonium, c'est-à-dire $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Les additions des déchets nucléaires et du Fe_2O_3 peuvent être effectuées simultanément ou dans un ordre quelconque.

Suivant une variante de la forme de réalisation préférée de l'invention, tout ou partie du Fe_2O_3
30 utilisé dans la composition vitreuse peut être ajouté comme composant distinct. Dans ce cas, le Fe_2O_3 peut être ajouté directement à la masse fondue de verre de phosphate de plomb et/ou aux déchets nucléaires radio-
35 actifs avant l'incorporation de ceux-ci à la masse

fondue de verre de phosphate de plomb.

Le verre de phosphate de plomb et de fer contenant les déchets nucléaires conforme à l'invention est un milieu de stockage très stable et facile à
5 préparer pour certaines classes importantes de déchets nucléaires. En comparaison du verre de borosilicate utilisé aux mêmes fins, le verre de phosphate de plomb et de fer additionné des déchets nucléaires offre différents avantages marqués. Ces avantages des verres
10 de l'invention sont : (1) une résistance à la corrosion à 90°C qui est environ 1000 fois plus élevée que celle d'un verre de borosilicate comparable à un pH de 5 à 9, ce qui est dû principalement à la présence du fer dans le verre de phosphate, (2) une température de mise en
15 oeuvre inférieure de 100° à 250°C à celle couramment nécessaire pour un verre de borosilicate et (3) une viscosité à l'état fondu plus basse entre 800° et 1050°C. La présence du fer est la cause principale de la très haute supériorité de la résistance à la corro-
20 sion du verre de phosphate de plomb et de fer chargé de déchets nucléaires de l'invention sur celle du verre de phosphate de plomb pur. Le verre de phosphate de plomb et de fer de l'invention constitue un excellent milieu de stockage pour des déchets nucléaires hautement
25 radio-actifs.

L'invention est décrite plus en détail ci-après avec référence aux dessins annexés illustrant certains des avantages de l'invention et dans lesquels :

30 Fig. 1 est un histogramme comparant les caractéristiques de corrosion d'un verre de borosilicate classique chargé de déchets factices à celles d'un verre de l'invention;

Fig. 2 est un diagramme de la vitesse de
35 corrosion à 90°C du verre de phosphate de plomb et de

fer chargé de déchets et du verre de borosilicate chargé de déchets en fonction du pH de la solution agressive, et

5 Fig. 3 est un diagramme de l'effet de la teneur en fer à 90°C sur la corrosion d'un verre de phosphate de plomb.

Les parties, pourcentages, rapports et proportions sont donnés sur base pondérale, sauf indication ou évidence contraire.

10 Un verre de phosphate de plomb pur (c'est-à-dire un verre exempt de déchets nucléaires quelconques ou de fer) peut être obtenu par fusion de PbO (oxyde de plomb) avec du P₂O₅ (pentoxyde de phosphore) à des températures élevées. La composition du verre résultant
15 peut être modifiée par ajustement du rapport du poids de PbO au poids de P₂O₅. Toutefois, lorsque la quantité d'oxyde de plomb excède environ 66% en poids, l'opération donne une forme cristalline du phosphate de plomb et non un verre. Dès lors, cette composition (66% en
20 poids de PbO et 34% en poids de P₂O₅) constitue une limite critique puisque des compositions contenant plus d'oxyde de plomb ne conduisent plus à un verre.

La limite inférieure de la quantité de PbO qui peut être fondue avec le P₂O₅ pour former un verre hôte
25 convenant pour les déchets nucléaires est importante, mais n'est pas aussi clairement définie. Une composition consistant en environ 45% en poids de PbO et 55% en poids de P₂O₅ a été considérée comme constituant la limite inférieure pratique pour la quantité d'oxyde de
30 plomb nécessaire, parce que la viscosité du verre fondu augmente beaucoup lorsque la teneur en oxyde de plomb diminue davantage. Le verre est d'autant plus difficile à couler et la température de mise en oeuvre requise est d'autant plus élevée que la viscosité à l'état
35 fondu est plus grande.

L'addition de déchets nucléaires factices au verre hôte de phosphate de plomb pur ne modifie pas notablement les limites envisagées ci-dessus pour l'oxyde de plomb et le pentoxyde de phosphore. Toutefois, cette addition de déchets nucléaires radio-actifs factices contenant du Fe_2O_3 au verre de phosphate de plomb hôte fait baisser de façon remarquable la vitesse de corrosion. En d'autres termes, les verres de phosphate de plomb pur (c'est-à-dire sans apport de déchets nucléaires contenant du Fe_2O_3) sont très sensibles à la corrosion en milieu aqueux. Toutefois, lorsque les déchets nucléaires radio-actifs factices contenant du Fe_2O_3 sont ajoutés au verre hôte de phosphate de plomb, ils donnent un verre de déchets nucléaires hautement stable et résistant à la corrosion.

Le verre de phosphate de plomb apparaît insensible aux détails de la technique de préparation et peut être obtenu dans un très grand intervalle des rapports molaires du PbO au P_2O_5 , comme déjà indiqué. Par exemple, on a préparé des éprouvettes de verre homogène de phosphate de plomb et de fer chargé de 15% en poids de déchets radio-actifs nucléaires factices en modifiant de 45 à 66% en poids la quantité de PbO et de 34 à 55% en poids la quantité de P_2O_5 dans le verre hôte de phosphate de plomb et de fer et en modifiant la quantité de Fe_2O_3 de 0 à 10% en poids suivant la teneur en fer des déchets nucléaires factices.

La diminution de la vitesse de corrosion du verre de phosphate de plomb et de fer chargé de déchets nucléaires est due en majeure partie aux grandes quantités d'oxyde de fer dans les déchets nucléaires radio-actifs (par exemple, dans une certaine usine nucléaire, les déchets nucléaires radio-actifs consistent pour environ 50% en poids en oxyde de fer. Les effets des diverses quantités d'oxyde de fer sur la

vitesse de corrosion du phosphate de plomb sont indiqués à la Fig. 3. Comme il ressort clairement de la Fig. 3, une addition de 9% en poids de Fe_2O_3 à un verre de phosphate de plomb pur améliore d'un facteur d'environ 10.000 la résistance à la corrosion. Dès lors, en ajoutant intentionnellement environ 9% en poids d'oxyde de fer à du verre de phosphate de plomb pur, on peut obtenir un verre très stable et facile à préparer qui peut être utilisé pour immobiliser des déchets nucléaires radio-actifs d'une autre nature qui ne contiennent pas de grandes quantités d'oxyde de fer. De tels déchets sont notamment les déchets retraités des réacteurs électronucléaires. La Fig. 3 montre que la vitesse de corrosion est sensiblement réduite par une addition d'au moins environ 9% en poids de sesquioxyde de fer au verre de phosphate de plomb. Cette application a été démontrée clairement au cours d'expériences dans lesquelles des déchets nucléaires militaires hautement radio-actifs factices et des déchets de réacteurs électronucléaires radio-actifs factices ont été ajoutés au verre hôte de phosphate de plomb et de fer. Le verre de déchets nucléaires résultant constitue une forme de déchets hautement résistante à la corrosion et stable.

La combinaison des déchets nucléaires radio-actifs avec le verre de phosphate de plomb et de fer donne un verre de déchets nucléaires qui résiste hautement à la corrosion, qui n'est pas susceptible de dévitrification et qui peut être préparé à une température relativement basse. La présence de Fe_2O_3 en concentration élevée est critique. Ce type d'effet synergique qui améliore la résistance à la corrosion du produit se manifeste aussi avec un verre de borosilicate du fait que le verre chargé des déchets est notablement plus stable que le verre formé de la fritte

de verre de borosilicate pur. En fait, le verre de borosilicate hôte pur est normalement corrodé à peu près dix fois plus vite que le verre chargé des déchets nucléaires factices. (Voir : Sales B.C., L.A. Boatner, H. Naramoto et C.W. White, J. Non-Cryst. Solids 53 (1982) 201, et Clark D.E., C.A. Mauer, A.R. Jurgenson et L. Urwongse dans Scientific Bases for Nuclear Waste Management, volume 11, éditeur W. Lutze (Elsevier North Holland, New York, 1982) pages 1 à 14). Pour le verre de phosphate de plomb et de fer, l'amélioration de la résistance à la corrosion consécutive à l'addition des déchets factices contenant du fer est beaucoup plus grande.

Le verre de phosphate de plomb et de fer convient éminemment comme milieu de stockage à long terme pour des déchets nucléaires très radio-actifs. Les propriétés du verre de phosphate de plomb et de fer chargé de déchets nucléaires sont supérieures à celles d'un verre de borosilicate chargé de déchets nucléaires qui a récemment été retenu pour le stockage à long terme de certains déchets nucléaires militaires très radio-actifs. Le verre de borosilicate chargé de déchets nucléaires a donc été retenu comme étalon pour la comparaison avec le nouveau produit de l'invention.

L'invention procure un milieu de confinement primaire stable pour l'évacuation de déchets nucléaires très radio-actifs. Le produit de l'invention comprend typiquement un verre de phosphate de plomb et de fer contenant jusqu'à 20% en poids de déchets nucléaires qui consistent normalement en 50% en poids de Fe_2O_3 , 9,8% en poids de Al_2O_3 , 13,8% en poids MnO_2 , 4,5% en poids de U_3O_8 , 3,7% en poids de CaO , 6,2% en poids de NiO , 1,2% en poids de SiO_2 , 7,1% en poids de Na_2O , 1% en poids de Cs_2O , 1% en poids de SrO et 1,3% en poids de Na_2SO_4 (ou d'autres déchets nucléaires de consti-

tution semblable). Ces mélanges contenant des quantités variables de fer et d'aluminium constituent une classe de déchets nucléaires militaires. De plus, il est possible de préparer un verre de phosphate de plomb et de fer contenant 10% en poids de la composition ci-dessus et 5% en poids d'une composition représentative des déchets produits dans les réacteurs électro-nucléaires. Dans l'eau distillée à 90°C, le dégagement net de tous les éléments à partir des deux types de verre de phosphate de plomb et de fer chargé de déchets nucléaires est 100 à 1000 fois plus petit (suivant l'élément spécifique) que le dégagement correspondant observé sur un verre de borosilicate contenant la même charge.

15 EXEMPLE.-

On prépare différents verres de phosphate de plomb et de fer contenant des déchets nucléaires militaires radio-actifs factices ou des déchets industriels retraités factices mélangés à des déchets nucléaires militaires radio-actifs factices pour illustrer l'invention. On mélange soigneusement des quantités appropriées de PbO et de $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ en poudre avec 15% en poids de déchets nucléaires factices consistant en une poudre d'oxydes métalliques et on fait fondre le tout dans un creuset en platine entre 800 et 1050°C pendant 3 heures. Les compositions sont précisées au tableau II. Les compositions des verres hôtes de phosphate de plomb et de fer étudiés sont données au tableau I. On coule le verre en fusion ensuite dans un moule chauffé en carbone spectroscopiquement pur, on le recuit à 450°C pendant 2 heures et on le refroidit jusqu'à la température ambiante en quelques heures. Tous les constituants des déchets se dissolvent aisément en peu de temps à 1050°C et à l'exception de l'alumine et de la zircon, tous les

constituants se dissolvent entre 800° et 900°C. Toutefois, le verre de phosphate de plomb et de fer chargé de déchets préparé de 800 à 900°C contenant de l'alumine et de la zircone incomplètement dissoutes résiste
5 aussi bien à la corrosion que le verre de phosphate de plomb et de fer chargé de déchets formé à 1050°C. Tous les verres de phosphate de plomb et de fer chargés des déchets nucléaires factices ont un aspect noir les faisant ressembler à du verre de borosilicate chargé de
10 déchets. Les verres de phosphate de plomb et de fer qui ont été chauffés entre 1000° et 1050°C sont fort homogènes.

On applique les épreuves de corrosion du type (MCC-1) mises au point au Materials Characterization
15 Centre de Battelle Northwest Laboratories pour comparer la tenue à la corrosion d'un verre de phosphate de plomb et de fer chargé de déchets nucléaires à celle d'un verre de borosilicate chargé des mêmes déchets. On soumet chaque forme de déchets à la corrosion dans
20 l'eau distillée à 90°C pendant 1 mois. Les résultats sont repris à la Fig. 1. Ils montrent que le dégagement net de tous les éléments à partir du verre de phosphate de plomb et de fer chargé est au moins 100 à 1000 fois plus petit que le dégagement net à partir du verre de
25 borosilicate chargé (c'est-à-dire la fritte 131 additionnée de 29% de la composition des premiers déchets nucléaires factices, voir tableau II pour les constitutions exactes). Les concentrations de tous les éléments dans la liqueur de lixiviation du verre de
30 phosphate de plomb et de fer sont inférieures aux limites de détection suivant les techniques analytiques courantes appliquées (en l'occurrence analyse par émission de plasma à couplage inductif ou ICP, absorption atomique et fluorimétrie). La présence du fer
35 (constitutif des déchets nucléaires) est la cause

principale de la haute supériorité de résistance à la corrosion du verre de déchets nucléaires sur le verre de phosphate de plomb pur.

Plus particulièrement, la Fig. 1 indique les vitesses de corrosion à 30 jours à 90°C dans de l'eau distillée pour du phosphate de plomb et de fer ($\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ plus 15% en poids des premiers déchets nucléaires factices) et le borosilicate (fritte 131 plus 29% en poids des premiers déchets nucléaires factices) à l'état de verres de déchets nucléaires. Les verres de déchets nucléaires dans du phosphate de plomb et de fer et dans du borosilicate ont la même teneur en déchets par unité de volume.

On évalue aussi les effets du pH de la solution corrosive sur la vitesse de corrosion du verre de phosphate de plomb et de fer chargé de déchets (voir Fig. 2) pour établir la comparaison avec le comportement d'un verre de borosilicate chargé de déchets. Le verre de phosphate de plomb et de fer comprend 50% en poids de PbO et 50% en poids P_2O_5 plus 15% en poids des premiers déchets nucléaires factices (voir tableau II). Le pourcentage pondéral de déchets dans le verre de phosphate de plomb et de fer comparé à celui du verre de borosilicate conduit à des facteurs de déchets par unité de volume qui sont comparables parce que le verre de phosphate de plomb et de fer a une masse volumique plus élevée ($5,0 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$) que celle du verre de borosilicate ($2,6 \text{ g/cm}^3$). Le verre de borosilicate est formé de la fritte 131 augmentée de 9% en poids des premiers déchets nucléaires factices (voir tableau II). Au voisinage de la neutralité du pH (c'est-à-dire à des pH de 5 à 9), qui correspond au domaine de pH de la plupart des eaux souterraines naturelles, la vitesse de corrosion du verre de phosphate de plomb et de fer chargé de déchets est 100 à 1000 fois plus petite que

celle du verre de borosilicate chargé de déchets. Aux
valeurs extrêmes du pH de 2 à 12, la vitesse de corro-
sion du verre de phosphate de plomb et de fer chargé de
déchets se rapproche de celle du verre de borosilicate
5 chargé de déchets, mais sans l'excéder (voir Fig. 2).

TABLEAU I

10 Compositions de verre hôte de phosphate de plomb et
de fer. Le verre de déchets nucléaires est formé
par fusion du verre hôte de phosphate de plomb
et de fer avec des déchets nucléaires en poudre.

15	<u>Composé</u>	<u>% en poids</u>
	PbO	40 - 66
	P ₂ O ₅	30 - 55
	Fe ₂ O ₃ *1	0 - 10

20

Note : *1 - La quantité d'oxyde de fer ajoutée dépend
de la nature des déchets nucléaires
très radio-actifs.

25

30

35

TABLEAU II
COMPOSITIONS DE VERRE DE DECHETS NUCLEAIRES DANS DU PHOSPHATE DE PLOMB ET DE FER ET DU BOROSILICATE

Compositions typiques de phosphate de plomb et de fer (% en poids)	Composition de la fritte 131 (verre de borosilicate) (% en poids)	Composition des premiers déchets nucléaires factices (% en poids)	Composition des seconds déchets nucléaires factices (% en poids)
PbO 40-66			
P ₂ O ₅ 30-55			
Fe ₂ O ₃ 0-10			
	SiO ₂ 57,9	Fe ₂ O ₃ 50,0	ZrO ₂ 12,10
	B ₂ O ₃ 14,7	Al ₂ O ₃ 9,8	MoO ₃ 12,67
	Na ₂ O 17,7	MnO ₂ 13,8	Nd ₂ O ₃ 11,6
	Li ₂ O 5,7	U ₃ O ₈ 4,5	CeO ₂ 8,13
	MgO 2,0	CaO 3,7	RuO ₂ 10,27
	TiO ₂ 1,0	NiO 6,3	Cs ₂ O 7,05
	ZrO ₂ 0,5	SiO ₂ 1,3	U ₃ O ₈ 5,54
	La ₂ O ₃ 0,5	Na ₂ O 7,2	La ₂ O ₃ 3,6
		Na ₂ SO ₄ 1,3	Pr ₂ O ₃ 3,6
		Cs ₂ O 1,0	Sm ₂ O ₃ 2,2
		SrO 1,0	Fe ₂ O ₃ 3,7
			P ₂ O ₅ 1,64
			SrO 2,59
			BaO 3,83
			PdO 3,65
			TeO ₂ 1,44
			Y ₂ O ₃ 1,45
			Autres oxydes 5,0

D'autres expériences permettent de montrer que la tenue à la corrosion du phosphate de plomb et de fer chargé de déchets n'est pas affectée par une forte dose de rayonnement gamma et que le produit n'est pas
5 inhabitablement sensible à la corrosion à une température plus élevée, par exemple 135°C.

Entre 800° et 1050°C, la viscosité du verre de phosphate de plomb et de fer chargé de déchets et fondu est beaucoup inférieure à celle du verre de borosili-
10 cate étalon chargé de déchets, comme le montre le fait que le verre de phosphate de plomb et de fer est facile à couler à 800°C. Malgré la basse viscosité du phosphate de plomb et de fer entre 800 et 1000°C, le verre de phosphate chargé de déchets se ramollit à 600°C,
15 soit environ 25°C au-dessus du point de ramollissement du verre de borosilicate chargé de déchets.

On expose un verre de phosphate de plomb et de fer chargé de déchets à l'air à 550°C pendant 60 heures pour évaluer une éventuelle tendance à la dévitrifi-
20 cation rapide. On ne constate aucune dévitrification par examen aux rayons X et une épreuve de corrosion ultérieure sur l'éprouvette ne révèle aucune diminution de la résistance à la corrosion. Une expérience semblable sur du verre de borosilicate chauffé à 500°C
25 pendant 60 heures révèle que la vitesse de corrosion du verre de borosilicate est mesurablement plus élevée après le traitement thermique.

Du fait que des températures plus élevées sont nécessaires pour dissoudre complètement l'alumine
30 contenue dans certains déchets nucléaires radio-actifs, on peut utiliser un alliage à base d'aluminium pour les récipients. On a fondu à 800°C un verre de phosphate de plomb et de fer chargé de déchets conforme à l'invention et on l'a coulé dans un récipient d'aluminium pur
35 (l'aluminium fond à 660°). Il n'y a pas eu de fusion du

réceptient en aluminium.

Bien que divers modes et détails de réalisation aient été décrits pour illustrer l'invention, il va de soi que celle-ci est susceptible de nombreuses
5 variantes et modifications sans sortir de son cadre.

10

15

20

25

30

35

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Composition vitreuse pour l'immobilisation
et l'évacuation de déchets nucléaires hautement radio-
5 actifs, caractérisée en ce qu'elle comprend :

(a) environ 34 à environ 55% en poids, sur base du
poids total de la composition vitreuse, de pentoxyde de
phosphore,

10 (b) environ 45 à environ 66% en poids, sur base du
poids total de la composition vitreuse, d'oxyde de
plomb,

(c) environ 9% en poids, sur base du poids total
de la composition vitreuse et de la teneur en fer des
déchets nucléaires, de Fe_2O_3 , et

15 (d) 10 à 20% en poids, sur base du poids total de
la composition vitreuse, de déchets nucléaires radio-
actifs principalement sous forme d'oxydes métalliques.

2.- Composition vitreuse suivant la revendica-
tion 1, caractérisée en ce que les déchets nucléaires
20 radio-actifs formés principalement d'oxydes métalliques
sont présents en quantité d'environ 15% en poids, sur
base du poids total de la composition vitreuse.

3.- Composition vitreuse suivant la revendica-
tion 1, caractérisée en ce qu'elle contient environ 9%
25 en poids de Fe_2O_3 .

4.- Composition vitreuse suivant la revendica-
tion 1, caractérisée en ce que le Fe_2O_3 est l'un des
oxydes métalliques des déchets nucléaires radio-actifs.

5.- Composition vitreuse suivant la revendica-
30 tion 1, caractérisée en ce que le Fe_2O_3 est présent
comme constituant (d).

6.- Procédé de préparation de la composition
vitreuse suivant la revendication 1, caractérisé en ce
que :

35 (a) on mélange environ 34 à environ 55% en poids,

sur la base du poids total de la composition vitreuse, de pentoxyde de phosphore et environ 45 à environ 66% en poids, sur base du poids total de la composition vitreuse, d'oxyde de plomb, outre 0 à environ 9% en poids, sur la base du poids total de la composition vitreuse et de la teneur en fer des déchets nucléaires, de Fe_2O_3 ,

(b) on fait fondre le mélange (a) pour obtenir un verre de phosphate de plomb et de fer à l'état de masse fondue liquide,

(c) on ajoute environ 10 à environ 20% en poids, sur la base du poids total de la composition vitreuse, de déchets nucléaires radio-actifs contenant au moins un oxyde métallique au verre de phosphate de plomb et de fer à l'état de masse fondue liquide, les déchets nucléaires radio-actifs contenant suffisamment de Fe_2O_3 pour apporter à la composition vitreuse une concentration totale en Fe_2O_3 d'environ 9% en poids, sur base du poids total de la composition vitreuse, et

(d) on solidifie la masse fondue liquide (c) pour obtenir la composition vitreuse pour l'immobilisation et l'évacuation des déchets nucléaires radio-actifs.

7.- Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise le pentoxyde de phosphore sous la forme de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

8.- Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que la composition vitreuse contient environ 9% en poids de Fe_2O_3 .

9.- Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que les déchets nucléaires radio-actifs contenant au moins un oxyde métallique sont présents en quantité d'environ 15% en poids, sur base du poids total de la composition vitreuse.

10.- Procédé de préparation de la composition vitreuse suivant la revendication 1, caractérisé en ce

que :

- (a) on mélange environ 34 à environ 55% en poids, sur base du poids total de la composition vitreuse, de pentoxyde de phosphore et environ 45 à environ 66% en poids, sur base du poids total de la composition vitreuse, d'oxyde de plomb et de fer, outre 0 à environ 9% en poids, sur base du poids total de la composition vitreuse et de la teneur en fer des déchets nucléaires, de Fe_2O_3 ,
- 5 (b) on fait fondre le mélange (a) pour obtenir un verre de phosphate de plomb et de fer à l'état de masse fondue liquide,
- (c) on ajoute environ 10 à environ 20% en poids, sur la base du poids total de la composition vitreuse,
- 15 de déchets nucléaires radio-actifs contenant au moins un oxyde métallique au verre de phosphate de plomb et de fer à l'état de masse fondue liquide,
- (d) on ajoute jusqu'à 1 et y compris 9% en poids, sur la base du poids total de la composition vitreuse,
- 20 de Fe_2O_3 pour former le verre de phosphate de plomb et de fer à l'état de masse fondue liquide, et
- (e) on solidifie la masse fondue liquide (d) pour obtenir la composition vitreuse pour l'immobilisation et l'évacuation des déchets nucléaires radio-actifs,
- 25 lesquels déchets nucléaires radio-actifs contiennent suffisamment de Fe_2O_3 et/ou le Fe_2O_3 ajouté au stade (d) est présent en quantité suffisante pour apporter à la composition vitreuse environ 9% en poids de Fe_2O_3 , sur base du poids total de la composition vitreuse.
- 30 11.- Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'on utilise le pentoxyde de phosphore sous forme de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.
- 12.- Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'on exécute le stade d'addition (c)
- 35 et le stade d'addition (d) simultanément.

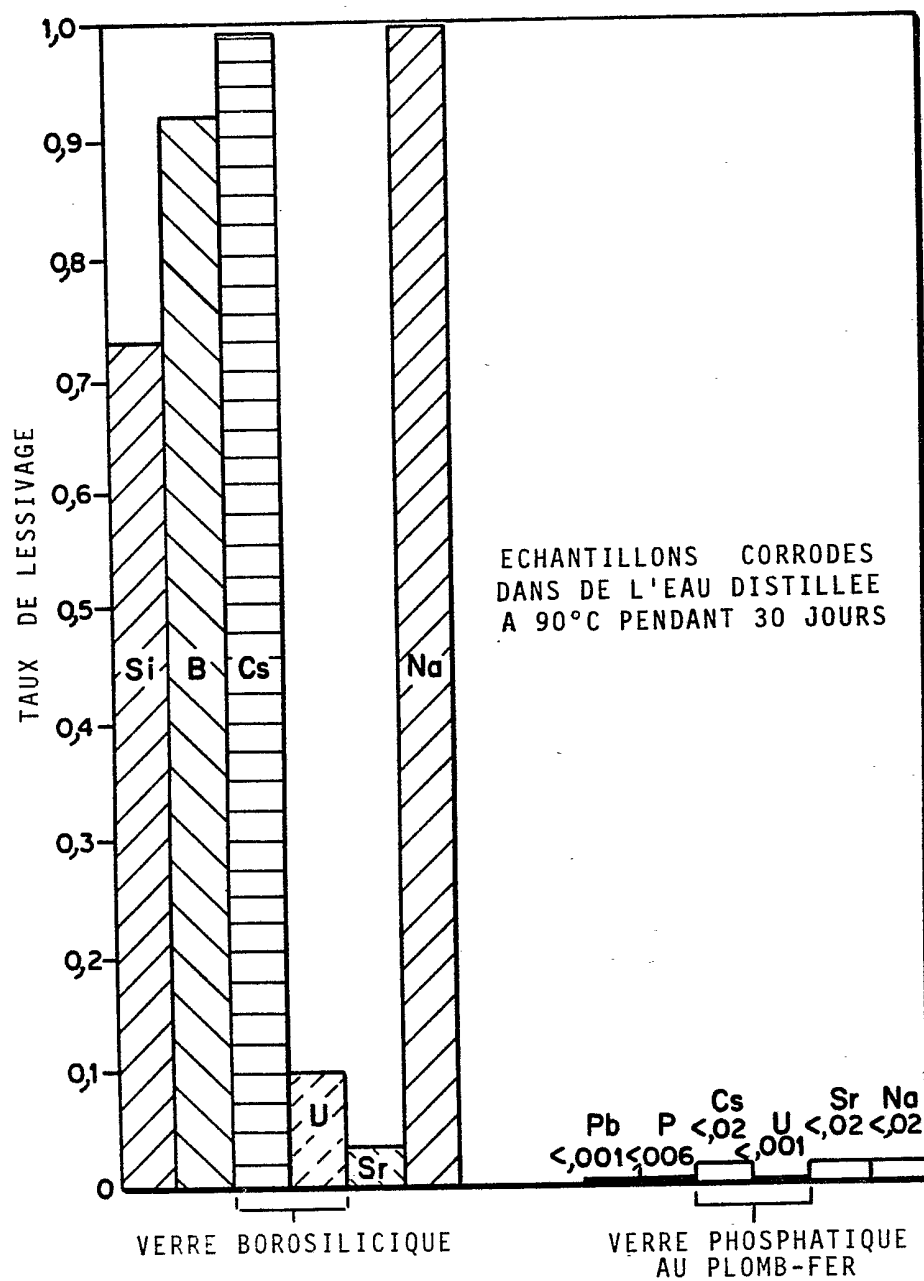
13.- Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'on exécute le stade d'addition (c) avant le stade d'addition (d).

5 14.- Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce qu'on exécute le stade d'addition (c) après le stade d'addition (d).

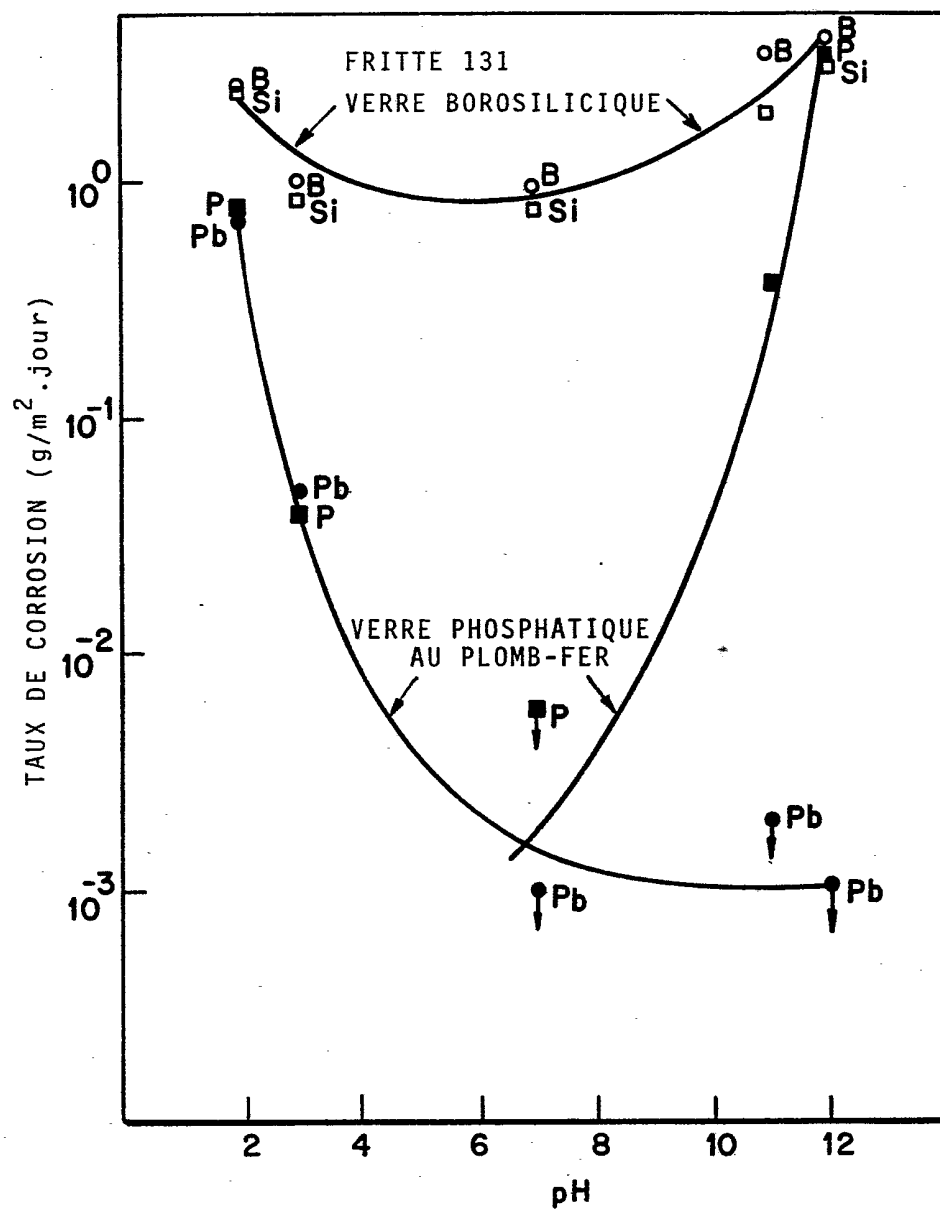
10 15.- Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que les déchets nucléaires radio-actifs contenant au moins un oxyde métallique sont présents en quantité d'environ 15% en poids, sur base du poids total de la composition vitreuse.

15 16.- Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que la composition vitreuse contient environ 9% en poids de Fe_2O_3 .

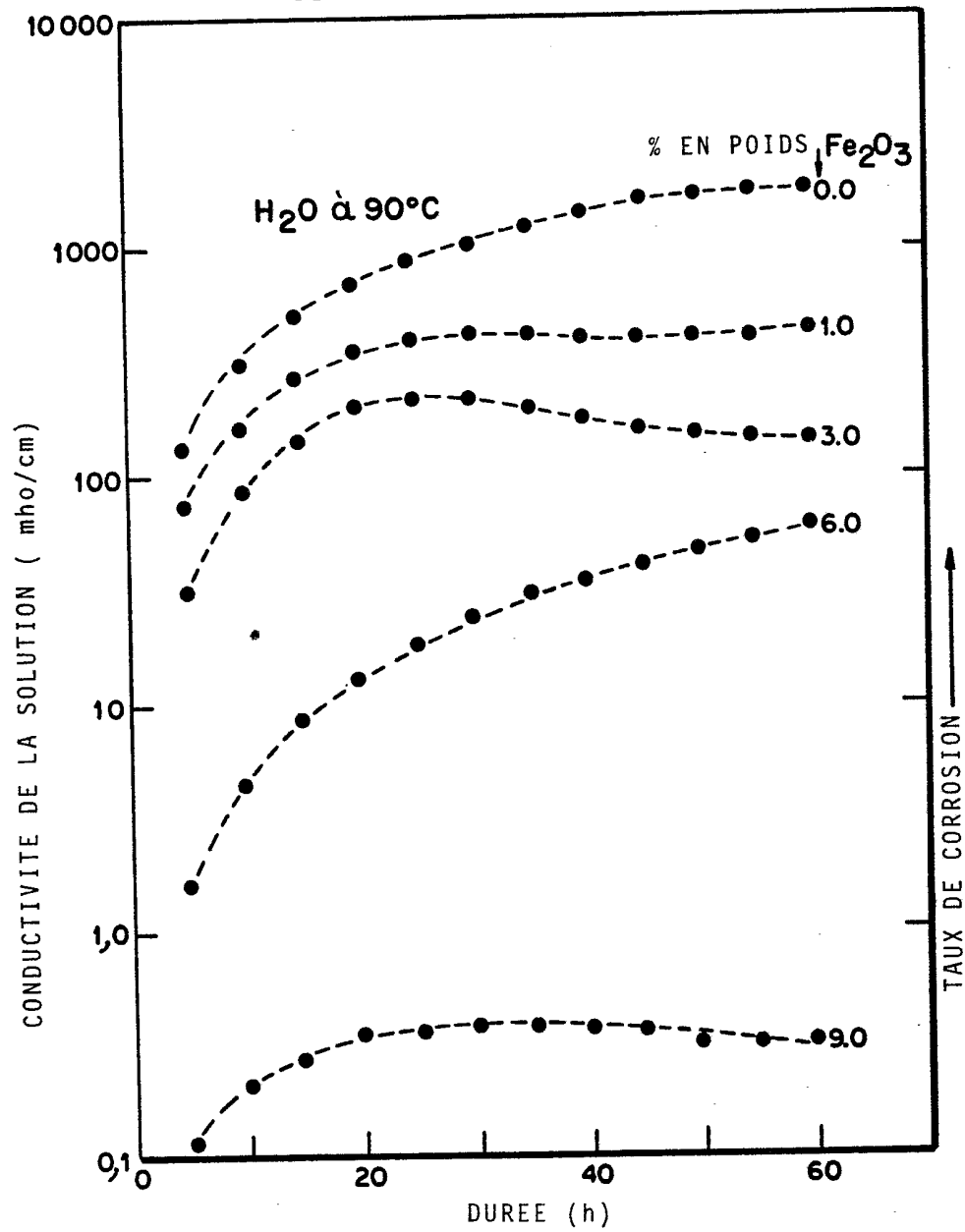
1 / 3

**Fig. 1**

2 / 3

**Fig. 2**

3 / 3

EFFET DE FER SUR LA CORROSION
DE VERRE PHOSPHATIQUE AU PLOMB**Fig. 3**