

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : G21F 9/34, C01B 25/16, 33/20		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/02886 (43) Date de publication internationale: 26 janvier 1995 (26.01.95)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00873 (22) Date de dépôt international: 12 juillet 1994 (12.07.94)		(81) Etats désignés: CA, CZ, FI, JP, KR, RU, SK, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Données relatives à la priorité: 93/08676 15 juillet 1993 (15.07.93) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): COMMIS-SARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75015 Paris (FR).			
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): CARPENA, Joëlle [FR/FR]; Le Deffend, 1, rue de la Mésange, F-13490 Jouques (FR). LACOUT, Jean-Louis [FR/FR]; 36, rue de la Colombelle, F-32240 Toulouse (FR).			
(74) Mandataire: BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).			
(54) Title: METHOD FOR ENCAPSULATING RADIOACTIVE WASTE USING PHOSPHOSILICATED APATITES AS THE CONFINING MATRIX			
(54) Titre: PROCEDE DE CONDITIONNEMENT DE DECHETS RADIOACTIFS UTILISANT DES APATITES PHOSPHOSILICATEES COMME MATRICE DE CONFINEMENT			
(57) Abstract			
A method for encapsulating radioactive waste using silicated apatites as the confining matrix, wherein the waste (1) is incorporated into a confining matrix (3) based on phosphosilicated apatite, e.g. of the formula (I): $M_xCa_yLn_z(PO_4)_u(SiO_4)_{6-u}X$, wherein M is an alkali metal, Ln is a rare earth metal, A is an actinide, X is S^{2-} , $2F^-$, $2Cl^-$, $2Br^-$, $2I^-$ or $2OH^-$ and u is 0-6.			
(57) Abrégé			
L'invention concerne un procédé de conditionnement de déchets radioactifs utilisant des apatites silicatées comme matrice de confinement. Ce procédé consiste à incorporer les déchets (1) dans une matrice de confinement (3) à base d'apatite phosphosilicatée qui répond par exemple à la formule: $M_xCa_yLn_z(PO_4)_u(SiO_4)_{6-u}X$, dans laquelle M est un métal alcalin, Ln est une terre rare, A est un actinide, X est S^{2-} , $2F^-$, $2Cl^-$, $2Br^-$, $2I^-$ ou $2OH^-$ et u est compris entre 0 et 6.			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Procédé de conditionnement de déchets radioactifs utilisant des apatites phosphosilicatées comme matrice de confinement.

5 La présente invention concerne le conditionnement de déchets radioactifs, en particulier de déchets radioactifs à vie longue comme les actinides.

10 Dans les installations de retraitement de combustibles nucléaires irradiés, il reste en fin de traitement quelques éléments actinides à vie longue et certains lanthanides qui doivent être conditionnés en vue d'un stockage à long terme dans des matrices très résistantes.

15 Les matériaux utilisables comme matrice doivent présenter des caractéristiques de stabilité chimique, de stabilité aux rayonnements et de stabilité à la température très élevées, pour isoler les éléments radioactifs de l'environnement et les maintenir dans cet état isolé pendant des durées très longues, en 20 raison de leur période radioactive.

Actuellement, la matrice retenue pour ce conditionnement est le verre mais on recherche toujours de nouveaux matériaux présentant des caractéristiques encore meilleures pour ce conditionnement.

25 La présente invention a précisément pour objet un procédé de conditionnement de déchets radioactifs utilisant comme matrice de confinement, un matériau présentant des propriétés particulièrement adaptées à un stockage à long terme.

30 Selon l'invention, le procédé de conditionnement de déchets radioactifs consiste à incorporer ces déchets dans une matrice de confinement à base d'apatite phosphosilicatée.

L'emploi d'apatite phosphosilicatée est très intéressant car les apatites possèdent les propriétés remarquables suivantes :

- Ces structures sont très stables chimiquement et 5 thermiquement dans le milieu naturel. Il existe d'ailleurs des apatites silicatées naturelles contenant des actinides depuis des centaines de millions d'années.

- Les apatites ont une solubilité très faible dans 10 l'eau ; de plus, leur solubilité diminue lorsque la température augmente, ce qui est un point positif pour le conditionnement des actinides car leur haute activité va impliquer une augmentation de la température dans la matrice qui les contiendra.

- Les structures apatitiques sont capables de 15 résister à la radioactivité car les dégâts d'irradiation qu'elles subissent sont instables à une température supérieure à 60°C. L'apatite possède en effet la propriété de se restructurer à des 20 températures supérieures à 60°C.

- Les structures apatitiques ont la propriété très intéressante de pouvoir intégrer dans leur structure de nombreux éléments métalliques, en particulier les actinides et les lanthanides.

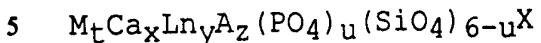
25 En effet, on peut représenter les apatites naturelles sous la formule générale suivante :



30 qui correspond à la structure de la fluoroapatite. Mais dans cette structure, on peut réaliser de nombreuses substitutions, en particulier remplacer les cations Ca_2^+ par divers éléments métalliques tels que les lanthanides, les actinides et les métaux alcalins, 35 substituer les ions PO_4^{3-} par d'autres anions tels que

SiO_4^{4-} , et substituer également les anions F^- par des anions S^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- ou OH^- .

Selon l'invention, l'apatite phosphosilicatée utilisée répondant à la formule :



dans laquelle

- M est au moins un cation de métal alcalin,

- Ln représente au moins un cation choisi parmi l'yttrium et les lanthanides,

10 - A représente au moins un cation choisi parmi les actinides,

- X représente S^{2-} , 2F^- , 2Cl^- , 2OH^- 2Br^- ou 2I^-

et

- t, u, x, y et z sont tels que

15 $0 \leq t \leq 3$

$$0 < u < 6$$

$$0 < x < 10$$

$$0 \leq y \leq 10$$

$$0 \leq z \leq 7$$

20 $y + z > 0$

et que le nombre total de charges positives apportées par les cations M, Ca, Ln et A soit égal à $(26 - u)$.

Dans cette formule, le nombre total de charges négatives est apporté par les anions PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} et X^{2-} . Ces charges sont équilibrées par les cations ajoutés parmi lesquels les lanthanides et les actinides peuvent être sous différents états, par exemple les états divalents, trivalents, ou tétravalents dans le cas des lanthanides et les états tri ou tétravalents dans le cas des actinides.

Pour que l'équilibre des charges soit respecté, les quantités t, x, y et z sont choisies en fonction de la quantité u d'anion PO_4^{3-} et de l'état de valence des lanthanides et/ou des actinides présents pour obtenir

la neutralité. De ce fait, ces quantités peuvent être ou non des nombres entiers.

Les métaux alcalins utilisés dans cette apatite peuvent être par exemple Na^+ , K^+ , Cs^+ ; les lanthanides 5 peuvent être n'importe quel lanthanide et les actinides peuvent être par exemple Np , Pu , Am , Cm etc.

Dans les apatites phosphosilicatées utilisées dans l'invention, le choix du rapport PO_4/SiO_4 constitue un paramètre important car il permet d'obtenir un bon 10 compromis entre la résistance aux dégâts d'irradiation et la résistance à la lixiviation.

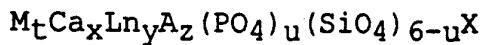
A titre d'exemple d'apatite phosphosilicatée utilisable dans l'invention, on peut citer les fluorapatites répondant à la formule :

15 $\text{Ca}_{10-y} \text{Ln}_y (\text{PO}_4)_{6-y} (\text{SiO}_4)_y \text{F}_2$ (II)
dans laquelle y est tel que :

$$0 < y < 6$$

Selon l'invention, la matrice d'apatite phosphosilicatée peut être formée d'éléments non actifs 20 et être utilisée uniquement comme matrice d'enrobage d'un déchet radioactif, ou elle peut comprendre dans sa structure chimique les éléments actifs du déchet tels que les lanthanides et les actinides.

Dans ce dernier cas, l'apatite phosphosilicatée 25 répondra à la formule :



dans laquelle au moins une partie de Ln et A sont les lanthanides et les actinides à conditionner, et M , x , y , t et u ont les significations données ci-dessus.

30 Lorsqu'on incorpore directement les éléments radioactifs dans la structure de l'apatite, on peut de plus disposer autour de cette apatite contenant les lanthanides et/ou les actinides à conditionner, au moins une couche d'apatite phosphosilicatée non active 35 et éventuellement d'autres couches d'apatite silicatée

ou non de composition différente de façon à constituer des barrières successives appropriées entre le déchet actif et l'environnement.

De même, on peut disposer une ou plusieurs couches 5 d'apatite silicatée ou non de composition différente autour de déchets entourés d'une première couche d'apatite phosphosilicatée non active.

Dans les deux cas, les couches les plus internes sont de préférence choisies pour résister aux dégâts 10 d'irradiation, et les couches les plus externes peuvent être choisies pour résister aux agressions du milieu extérieur. On peut de plus utiliser pour une ou plusieurs couches la composition de la fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ qui est particulièrement résistante.

15 Par ailleurs, on choisit les couches de façon à améliorer les propriétés mécaniques de l'ensemble.

Les apatites phosphosilicatées de formule (I) utilisées dans l'invention peuvent être préparées à partir de poudre des constituants sous la forme 20 d'oxyde, de phosphate, de carbonate, de fluorure, d'halogénure, de sulfure, d'hydroxyde, ou encore de silicate.

Aussi, l'invention a également pour objet un procédé de préparation d'apatites silicatées de 25 formule:

$M_t \text{Ca}_x \text{Ln}_y \text{A}_z (\text{PO}_4)_u (\text{SiO}_4)_{6-u}^X$ (I)
dans laquelle M, Ln, A, t, x, y, z et u ont les significations données ci-dessus, et X représente 2F^- qui comprend les étapes suivantes :

- 30 a) préparer un mélange de poudres comprenant
- au moins un phosphate choisi parmi le pyrophosphate de calcium, les phosphates de lanthanides et les phosphates d'actinides, lorsque u est différent de 0,
- du fluorure de calcium,
35 - du carbonate de calcium,

- au moins un composé choisi parmi SiO_2 , CaSiO_3 et M_2SiO_3 , et
 - éventuellement un ou plusieurs oxydes choisis parmi les oxydes de terres rares et les oxydes d'actinides,
- 5 en proportions telles qu'elles correspondent à l'obtention de l'apatite de formule (I) voulue,
- b) traiter thermiquement le mélange pour décomposer le carbonate de calcium et éliminer le gaz carbonique, et
 - 10 c) calciner le mélange traité thermiquement à une température de 800 à 1500°C, pendant une durée appropriée pour former l'apatite silicatée de formule (I).

15 Dans la première étape de ce procédé, on prépare le mélange par broyage des poudres entre elles à une granulométrie de préférence inférieure à 50 μm .

20 Le traitement thermique de décomposition du CaCO_3 peut être effectué ensuite, sous la pression atmosphérique, à une température de 700 à 1200°C, par exemple d'environ 900°C \pm 10°C, pendant une durée d'environ 1 h.

25 On peut aussi réaliser le traitement thermique sous pression, à des températures plus faibles, par exemple à des températures de 650 à 1000°C, sous des pressions de 600 à 2000 MPa.

30 Pour la calcination finale, on choisit la durée de calcination en fonction de la température utilisée, cette durée pouvant aller de 2 h pour des températures élevées, par exemple de 1300-1400°C, sous la pression atmosphérique, à environ 20 h pour des températures plus faibles, par exemple de 1100 à 1200°C.

Après calcination, on broie à nouveau de préférence le mélange à une granulométrie inférieure à 50 μm et on répète éventuellement une ou plusieurs fois

les étapes de calcination et de broyage jusqu'à l'obtention d'un composé apatitique homogène.

On peut aussi réaliser la calcination sous pression, par exemple sous des pressions de 1000 à 5 3000MPa pendant des durées choisies en fonction de la température utilisée, celle-ci étant généralement plus basse, par exemple 800 à 1100°C que dans le cas des calcinations effectuées à la pression atmosphérique.

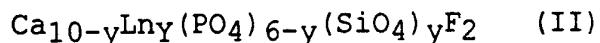
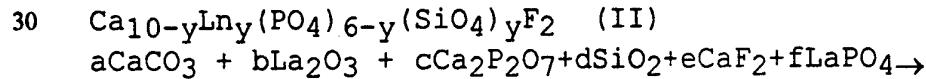
D'autres caractéristiques et avantages de 10 l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit donnée bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence au dessin annexé sur lequel :

- les figures 1 à 5 illustrent des blocs de 15 conditionnement de déchets radioactifs obtenus conformément à l'invention.

On décrit, ci-après plusieurs exemples de réalisation de matrices à base d'apatite phosphosilicatée conformes à l'invention.

20 I. Préparation d'apatite phosphosilicatée comprenant des terres rares et des actinides.

Pour cette préparation, on utilise du carbonate de calcium CaCO_3 , du pyrophosphate de calcium $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, de la silice SiO_2 , du fluorure de calcium CaF_2 , de l'oxyde 25 de lanthane Ln_2O_3 et/ou du phosphate de lanthane LnPO_4 . et un oxyde et/ou phosphate d'actinide. Cette préparation correspond au schéma réactionnel suivant dans le cas de l'apatite de formule (I) avec $X=2F^-$, $t=0$, $z=0$, $x=10-y$ et $u=6-y$, soit l'apatite de formule :



dans lequel a , b , c , d , e , et f , sont les quantités en mole des différents constituants.

Pour obtenir l'apatite voulue, il faut donc satisfaire les relations suivantes :

$$y = f + 2b$$

$$y = d, \text{ et}$$

$$5 \quad 10 - y = a + 2c + e,$$

$$6 - y = f + c/2.$$

A titre d'exemple, on donne dans le tableau 1 qui suit la valeur des coefficients a, b, c, d, e, et f, qui peuvent être choisis en fonction de la valeur de y
10 et du produit à obtenir.

Les produits de départ utilisés pour cette préparation sont des produits du commerce ou des produits naturels. Toutefois, le pyrophosphate $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ peut être préparé par calcination simple à l'air, par
15 exemple à une température de $700^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ pendant 1h, de phosphate dicalcique dihydraté, $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui est disponible en grande quantité dans le commerce.

Lorsqu'on utilise un phosphate de lanthanide, on peut se le procurer dans le commerce. Cependant, comme
20 il coûte assez cher, on peut choisir une solution moins onéreuse dans le cas où $y = 2$ ou 3 , en remplaçant le phosphate du commerce par un phosphate naturel tel que la monazite ou le xénotime. La formule générale des monazites et xénotimes est LnPO_4 . Pour les monazites,
25 Ln est constitué en majeure partie de cérium et de terre cériques. Pour les xénotimes Ln est constitué d'yttrium et de terres yttriques. De plus, de la silice est souvent associée à ces minéraux naturels, ce qui n'est pas gênant puisque la silice est nécessaire pour
30 la réalisation de l'apatite de l'invention. On peut donc à partir de l'analyse chimique du mineraï naturel, équilibrer une réaction de façon à obtenir une apatite silicatée à un prix plus raisonnable. En fin de réaction, il reste de la monazite ou de la xénotime
35 n'ayant pas réagi mais cela ne gêne pas car ces

composés sont particulièrement stables et peuvent être inclus dans la matrice de confinement.

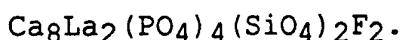
Les exemples 1 à 4 donnés ci-après illustrent la préparation d'apatites phosphosilicatées au lanthane 5 conforme à l'invention.

Exemple 1 : Préparation de $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$.

Pour réaliser cette apatite, on utilise des quantités de CaCO_3 , La_2O_3 , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, SiO_2 et CaF_2 données dans le tableau 2. La quantité de CaF_2 10 représente un excès de 10% par rapport à la quantité stoechiométrique pour compenser la volatilisation du CaF_2 lors de la calcination, accroître la cinétique de réaction, avoir une réaction totale.

Pour cette préparation, on mélange les produits et 15 on les broie soigneusement à une granulométrie inférieure à $50\mu\text{m}$ et on les mélange intimement. On porte ensuite le mélange obtenu à $900^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, pendant 1 h, pour décomposer le carbonate de calcium et éliminer ainsi le CO_2 . On porte ensuite le mélange à 20 une température de $1300^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ dans un four à pression atmosphérique. On le calcine à cette température pendant 2h, puis on le broie à une granulométrie inférieure à $50\mu\text{m}$, et on le calcine successivement 3 fois selon le même cycle en effectuant 25 un broyage entre chaque calcination.

On obtient ainsi 12,04g d'apatite de formule :



On obtient le même résultat en réalisant la calcination en une seule étape à une température de 30 $1000 \pm 10^\circ\text{C}$ sous une pression de $6000 \pm 500\text{MPa}$ ($60 \pm 5\text{kbar}$) pendant deux heures environ.

Exemples 2 et 3.

Dans ces exemples, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer les produits du 35 tableau 2 en utilisant les quantités de produit de

départ mentionnées dans ce tableau. On obtient ainsi des apatites au lanthane.

Exemple 4.

Dans cet exemple on prépare la même apatite que 5 dans l'exemple 1, mais en utilisant du phosphate de lanthane au lieu d'oxyde de lanthane, soit les quantités molaires de produits de départ illustrés à la ligne 1 du tableau 1.

Dans ce cas, on suit le même mode opératoire, mais 10 les quantités de produit de départ sont les suivantes :

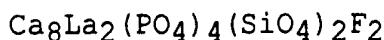
- CaCO_3 : 5,00g
- LaPO_4 : 4,68 \pm 0,01g
- $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 2,54g
- SiO_2 : 1,20g
- 15 - CaF_2 : 0,86g.

Comme dans l'exemple 1, on utilise un excès de 10% environ de CaF_2 par rapport à la quantité stoechiométrique. En réalisant le mélange des produits de départ, et le traitement thermique et la calcination 20 dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1, on obtient 12g d'apatite au lanthane.

II. Préparation d'apatites à partir de phosphates de lanthanides et/ou d'actinides et de silicate de calcium.

L'utilisation de silicate de calcium CaSiO_3 peut 25 présenter un grand intérêt car il est issu en grande quantité de l'industrie cimentière et il existe aussi dans la nature sous le nom de wollastonite $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3)_2$. L'utilisation de silicate de calcium comme source de 30 calcium est donc intéressante puisqu'il s'agit d'un produit naturel, ce qui fera baisser le prix de revient de l'apatite finale. On peut donc remplacer partiellement ou totalement dans chaque préparation le carbonat de calcium et la silice par le silicate de 35 calcium.

Ainsi, pour obtenir une apatite silicatée de formule :

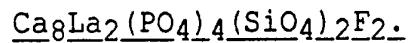


on peut utiliser les produits de départ suivants :

- 5 - 3 mol de CaCO_3 ,
- 2 mol de LaPO_4 ,
- 2 mol de CaSiO_3 ,
- 1 mol de CaF_2 , et
- 1 mol de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

10 L'exemple 5 illustre la préparation de ce produit.

Exemple 5 : Préparation de l'apatite



Pour cette préparation, on utilise les produits suivants :

- 15 - LaPO_4 : $4,68 \pm 0,01\text{g}$
- CaCO_3 : $3,00 \pm 0,01\text{g}$
- CaSiO_3 : $2,32 \pm 0,01\text{g}$
- CaF_2 : $0,86 \pm 0,01\text{g}$
- $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$: $2,54 \pm 0,01\text{g}$.

20 La quantité de CaF_2 représente un excès de 10% par rapport aux quantités stoechiométriques.

Pour préparer cette apatite, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 en réalisant le mélange, l'élimination du CO_2 et la calcination dans 25 les mêmes conditions.

On obtient ainsi 12g de l'apatite silicatée au lanthane ayant la formule donnée ci-dessus.

III. Préparation d'apatite phosphosilicatée contenant des lanthanides et/ou des actinides et du sodium.

Pour introduire du sodium dans l'apatite, on ajoute au mélange du métasilicate de sodium Na_2SiO_3 en quantité contrôlée qui joue également le rôle de fondant.

Cette addition de sodium est intéressante car elle permet d'augmenter les quantités de terres rares et actinides dans le matériau en favorisant la substitution:

- 5 - $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Ln}^{3+}$.
- $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{A}^{3+}$

Par ailleurs, le fait que le métasilicate de sodium joue le rôle de fondant conduit à réaliser un frittage réactif, ce qui est plus intéressant.

10 L'apport de métasilicate de sodium est calculé de façon à correspondre à l'équilibre des charges et à permettre une fabrication pratique de l'apatite.

L'exemple suivant illustre la préparation d'une apatite de ce type.

15 **Exemple 6 : Préparation de l'apatite de formule $\text{Ca}_4\text{NaLa}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_4\text{F}_2$.**

Pour cette préparation, on part des produits suivants :

- 20 - 2,5 mol de La_2O_3 ,
- 3,5 mol de SiO_2 ,
- 0,5 mol de Na_2SiO_3 ,
- 1 mol de CaCO_3 ,
- 1 mol de CaF_2 , et
- 1 mol de $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

25 Comme précédemment, on utilise une quantité de CaF_2 en excès de 10% par rapport à la quantité stoechiométrique pour compenser la volatilisation lors de la calcination. On opère comme dans l'exemple 1 en préparant un mélange de poudres, en le portant à $900 \pm 10^\circ\text{C}$, pendant 1h, pour éliminer le CO_2 , en réalisant la calcination dans un four à pression atmosphérique à une température de $1350 \pm 10^\circ\text{C}$ pendant 2h, et en effectuant plusieurs cycles de calcination-broyage.

30 Pour réaliser cette préparation, on pourrait utiliser également les quantités suivantes de produits:

- LaPO₄ : 2 mol
- SiO₂ : 3,5 mol
- Na₂SiO₃ : 0,5 mol
- La₂O₃ : 1,5 mol
- 5 - CaCO₃ : 3 mol, et
- CaF₂ : 1 mol.

ou encore utiliser du silicate de calcium au lieu de CaCO₃, c'est-à-dire partir des produits suivants :

- LaPO₄ : 2 mol
- 10 - SiO₂ : 0,5 mol
- Na₂SiO₃ : 0,5 mol
- La₂O₃ : 1,5 mol
- CaSiO₃ : 3 mol, et
- CaF₂ : 1 mol.

15 Dans ce dernier cas, il n'est pas nécessaire d'effectuer le traitement thermique à 900+10°C pour décomposer CaCO₃ et éliminer CO₂.

Les apatites phosphosilicatées conformes à l'invention peuvent être utilisées sous forme pulvérulente, sous forme de granules ou sous forme de céramiques denses.

20 La forme pulvérulente est obtenue directement par calcination. Les granules peuvent être préparés par des procédés classiques à partir de la poudre calcinée que l'on mélange avec un liquide ou une solution de liant et d'autres additifs, des techniques de granulation sont par exemple décrites dans Introduction to the Principles of Ceramic Processing - James S.Reed, John Wiley & Sons - Copyright 1988, p. 313 à 325.

25 Pour préparer le produit sous la forme de céramiques denses, on soumet à un frittage une poudre du produit ou les granules obtenus précédemment. Ce frittage peut en particulier être effectué par compression à chaud.

Les apatites phosphosilicatées peuvent être utilisées comme matériau de confinement des déchets radioactifs de diverses façons comme on peut le voir ci-après sur les figures 1 à 5.

5 Sur la figure 1, on a représenté un bloc obtenu conformément à l'invention.

Ce bloc comprend des déchets radioactifs 1 qui ont été enrobés dans une matrice 3 à base d'apatite phosphosilicatée. Les déchets radioactifs peuvent être 10 constitués par des déchets de haute activité, en particulier à vie longue, tels que les déchets provenant de l'évaporation des effluents de haute activité.

Le bloc peut être préparé par un procédé 15 consistant à déposer dans le fond d'un conteneur une couche de poudre ou de granules d'apatite, à inclure ensuite le déchet radioactif et à terminer le remplissage du conteneur avec de la poudre ou des granules d'apatite, et à soumettre ensuite 20 éventuellement l'ensemble à une compression isostatique à chaud.

Sur la figure 2, on a représenté un autre mode d'utilisation de l'apatite de l'invention.

Dans ce cas, les éléments radioactifs lanthanides 25 et/ou actinides 21 sont inclus directement dans la structure chimique de l'apatite phosphosilicatée 23 de formule (I) et ils se trouvent ainsi en solution solide dans le matériau lui-même, c'est-à-dire dans l'apatite phosphosilicatée.

30 Sur la figure 3, on a représenté un autre mode d'introduction des éléments radioactifs dans la matrice de confinement. Dans ce cas, les éléments radioactifs 31 sont incorporés sous la forme de microinclusions dans les cristaux d'apatite phosphosilicatée 33. Ceci 35 peut être obtenu en disposant le déchet radioactif dans

la matrice et en recristallisant l'ensemble à une pression de 2000 à 4000MPa (20 à 40Kbar) et à une température de 1000 à 1100°C, ou simplement à une température de 1100 à 1500°C.

Sur la figure 4, on a représenté un bloc de conditionnement de déchets radioactifs obtenu en mettant tout d'abord le déchet radioactif sous la forme d'un bloc 41 du type de ceux des figures 2 et 3, c'est-à-dire soit en incluant les éléments radioactifs dans la structure chimique de l'apatite phosphosilicatée, soit en les incorporant sous la forme de microinclusions dans les cristaux d'apatite phosphosilicatée, et en entourant ensuite le bloc par une couche externe 43 d'apatite phosphosilicatée non chargée en éléments radioactifs.

Sur la figure 5, on a représenté un autre type de conditionnement dans lequel on inclut tout d'abord le déchet radioactif dans une matrice de confinement 53 constituée par une apatite phosphosilicatée, le déchet pouvant être incorporé tel quel, par exemple 51a, ou être déjà fixé dans la structure cristalline d'une apatite phosphosilicatée 51b. On dispose ensuite autour du déchet enrobé dans la matrice 53 plusieurs couches 55, 57 et 59 d'apatite de compositions différentes dont certaines peuvent être des compositions de fluorapatite naturelle $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Dans ce cas, la couche la plus interne 55 peut avoir une composition choisie de façon à résister aux dégâts d'irradiation, tandis que les couches externes 59 sont choisies pour résister aux agressions du milieu extérieur. Par ailleurs, on peut choisir ces différentes couches de façon à obtenir un système ayant de meilleures propriétés mécaniques que celles des blocs obtenus dans le cas des figures 1 à 4.

Tableau 1

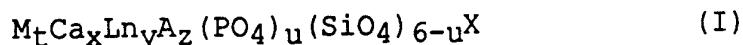
Produit $\text{Ca}_{10-y}\text{Ln}_y(\text{PO}_4)_{6-y}$	y	a (CaCO_3)	b (Ln_2O_3)	c ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	d (SiO_2)	e (CaF_2)	f (LnPO_4)
$\text{Ca}_9\text{Ln}(\text{PO}_4)_5\text{SiO}_4\text{F}_2$	1	4	0	2	1	1	1
$\text{Ca}_8\text{Ln}_7(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$	2	3	1	2	2	1	0
$\text{Ca}_8\text{Ln}_7(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$	2	5	0	1	2	1	2
$\text{Ca}_6\text{Ln}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	4	3	2	1	4	1	0
$\text{Ca}_6\text{Ln}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_4\text{F}_2$	4	5	1	0	4	1	2
$\text{Ca}_5\text{Ln}_5(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_5\text{F}_2$	5	4	2	0	5	1	1
$\text{Ca}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$	6	3	3	0	6	1	0

Tableau 2

Ex	Produit préparé	y	CaCO_3 (g)	La_2O_3 (g)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (g)	SiO_2 (g)	CaF_2 (g)	Prod (g)
1	$\text{Ca}_8\text{La}_7(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$	2	3,00	3,26	5,08	1,20	0,86	12,04
2	$\text{Ca}_6\text{La}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_4\text{F}_2$	4	3,00	6,52	2,54	2,40	0,86	13,96
3	$\text{Ca}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$	6	3,00	9,78	0	3,60	0,86	15,88

REVENDICATIONS.

1. Procédé de conditionnement de déchets radioactifs, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer ces déchets dans une matrice de confinement à base d'apatite phosphosilicatée répondant à la formule :



10 dans laquelle

- M est au moins un cation de métal alcalin,
- Ln représente au moins un cation choisi parmi l'yttrium et les lanthanides,
- A représente au moins un cation choisi parmi les actinides,
- X représente S^{2-} , $2F^-$, $2Cl^-$, $2OH^-$, $2Br^-$ ou $2I^-$, et
- t, u, x, y et z sont tels que

$$0 \leq t \leq 3$$

$$0 < u < 6$$

$$20 \quad 0 < x < 10$$

$$0 \leq y \leq 10$$

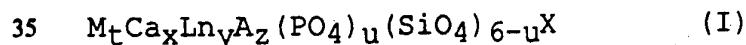
$$0 \leq z \leq 7$$

$$y+z>0,$$

et que le nombre total de charges positives apportées par les cations M, Ca, Ln et A soit égal à $(26 - u)$.

25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on enrobe le déchet radioactif dans la matrice d'apatite phosphosilicatée.

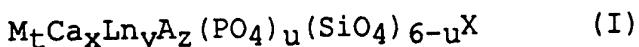
30 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le déchet radioactif à conditionner est constitué de lanthanides et/ou d'actinides et en ce que l'on incorpore les lanthanides et/ou les actinides dans l'apatite phosphosilicatée de formule :



dans laquelle au moins une partie de Ln et A sont les lanthanides et les actinides à conditionner, et M, x, y, t et u ont les significations données dans la revendication 1.

5 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le déchet radioactif à conditionner étant constitué de lanthanides et/ou d'actinides, on incorpore ces lanthanides et/ou ces actinides sous la forme de microinclusions dans des cristaux d'apatite phosphosilicatée.

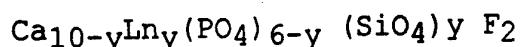
10 5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le déchet radioactif est constitué par une apatite phosphosilicatée de formule :



15 dans laquelle M, Ln, A, t, x, y et u ont les significations données dans la revendication 1, au moins une partie de Ln et de A étant constituée par des lanthanides et/ou des actinides radioactifs.

20 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la matrice de confinement comprend une couche d'apatite phosphosilicatée et au moins une autre couche d'apatite phosphosilicatée ou non de composition différente disposées autour des déchets radioactifs.

25 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'apatite phosphosilicatée répond à la formule :

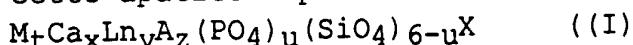


dans laquelle y est tel que

30 $0 < y < 6$.

35 8. Bloc de conditionnement d'un déchet radioactif, caractérisé en ce qu'il comprend une matrice d'apatite phosphosilicatée contenant des éléments radioactifs choisis parmi les actinides et/ou les lanthanides, les actinides et/ou les lanthanides entrant dans la

structure chimique de l'apatite phosphosilicatée, et cette apatite répondant à la formule :



dans laquelle

- 5 - M est au moins un cation de métal alcalin,
- Ln représente au moins un cation choisi parmi l'yttrium et les lanthanides,
- A représente au moins un cation choisi parmi les actinides,
- 10 - X représente S^{2-} , $2F^-$, $2Cl^-$, $2OH^-$, $2Br^-$ ou $2I^-$, et
- t, u, x, y et z sont tels que

$$0 \leq t \leq 3$$

$$0 < u < 6$$

$$0 < x < 10$$

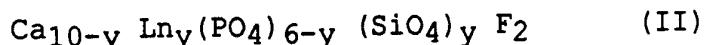
$$15 \quad 0 \leq y \leq 10$$

$$0 \leq z \leq 7,$$

$$y + z > 0$$

et que le nombre total de charges positives apportées par les cations M, Ca, Ln et A soit égal à $(26 - u)$.

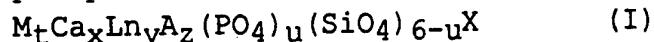
- 20 9. Bloc selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'apatite phosphosilicatée répond à la formule :



dans laquelle y est tel que

$$0 < y < 6.$$

- 25 10. Procédé de préparation d'apatite phosphosilicatée de formule :



dans laquelle

- 30 - M est au moins un cation de métal alcalin,
- Ln représente au moins un cation choisi parmi l'yttrium et les lanthanides,
- A représente au moins un cation choisi parmi les actinides,
- 35 - X représente $2F^-$, et

- t , u , x , y et z sont tels que

$$0 \leq t \leq 3$$

$$0 < u < 6$$

$$0 < x < 10$$

5 $0 \leq y \leq 10$

$$0 \leq z \leq 7, \text{ et}$$

$$y + z > 0.$$

et que le nombre total de charges positives apportées par les cations M, Ca, Ln et A soit égal à $(26 - u)$,

10 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) préparer un mélange de poudres comprenant

- au moins un phosphate choisi parmi le pyrophosphate de calcium, les phosphates de lanthanides et les phosphates d'actinides, lorsque u est différent de 0,

15 - du fluorure de calcium,

- du carbonate de calcium,

- au moins un composé choisi parmi SiO_2 , CaSiO_3 et M_2SiO_3 , et

20 - éventuellement un ou plusieurs oxydes choisis parmi les oxydes de terres rares et les oxydes d'actinides, en proportions telles qu'elles correspondent à l'obtention de l'apatite de formule (I) voulue,

25 b) traiter thermiquement le mélange pour décomposer le carbonate de calcium et éliminer le gaz carbonique, et

c) calciner le mélange traité thermiquement à une température de 800 à 1500°C, pendant une durée appropriée pour former l'apatite phosphosilicatée de formule (I).

30 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on réalise la calcination en plusieurs étapes en effectuant un rebroyage du produit entre chaque étape.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'on réalise la calcination à une température de 800 à 1100°C sous une pression de 1000 à 3000MPa.

1/1

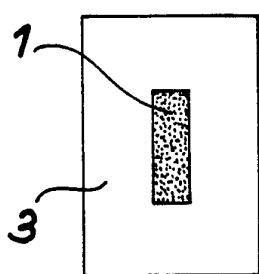


FIG. 1

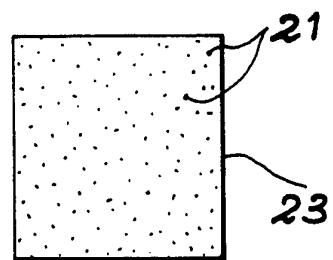


FIG. 2

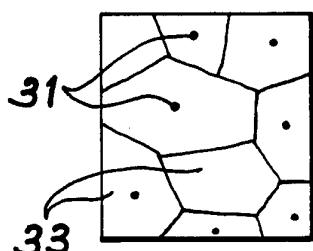


FIG. 3

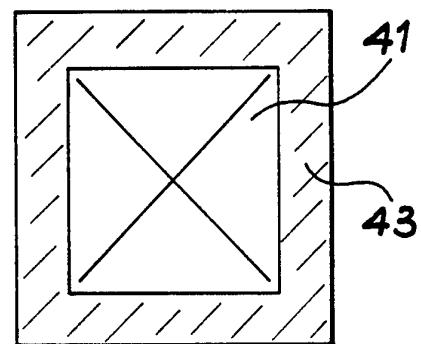


FIG. 4

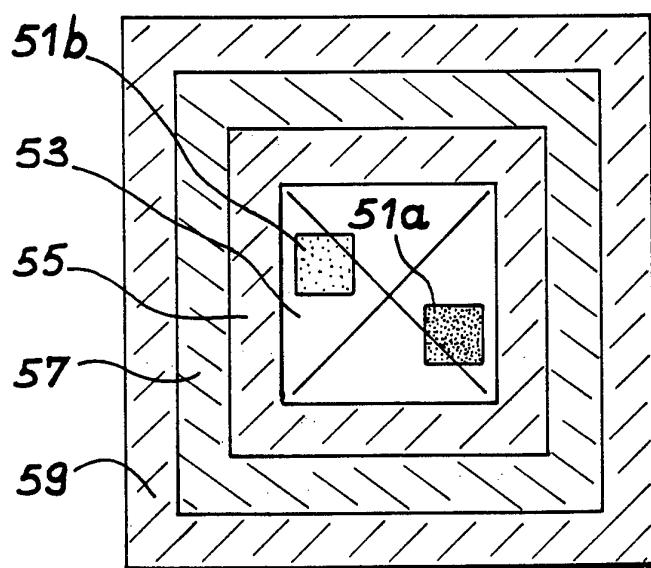


FIG. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/FR 94/00873

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 G21F9/34 C01B25/16 C01B33/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 G21F C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 65, no.11, November 1982 pages 544-548, WEBER W. J. 'Radiation damage in a rare-earth silicate with the apatite structure.' * pages 544,545: I.Introduction, II. Experimental procedures, 1. Charact. and preparation * ---- -/-	1,3,7,8, 10,11

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 November 1994	11.11.94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patendaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/FR 94/00873

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 73, no.7, July 1990 pages 1901-1906, HARKER ALAN B. & AL. 'Polyphase ceramic for consolidating nuclear waste compositions with high Zr-Cd-Na content' * pages 1901-1903: I. Introduction, II. Waste composition and tailoring, IV. Characterization *	1-3,8
A	---	
A	REVUE DE CHIMIE MINERALE, vol. 20, no.4-5, 1983 pages 441-448, DE ALLELIUA I. B. & AL. 'Silicates of tervalent transuranium elements' see the whole document	1,3,8,10
A	---	
A	INORGANIC MATERIALS, vol. 9, no.4, April 1973 pages 652-654, FEDOROV N. F. & AL. 'Synthesis and investigation of silicate-fluoroapatites with the composition M4Ln6(SiO4)6F2, where M is Ca or Sr, Ln is Nd, Y, or Yb' see the whole document	10
A	---	
A	25TH ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, ATLANTA, USA, 3-7 JUNE 1979, pages 168-169, KRAJEWSKI T. & AL. 'Mineral-contributed anion effects on the retention of trivalent actinides in the environment'	
A	---	
A	POLYHEDRON, vol. 1, no.4, 1982 pages 343-348, GIVAN A. & AL. 'Syntheses and characterization of uranium containing apatites'	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar. internationale No

PCT/FR 94/00873

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 6 G21F9/34 C01B25/16 C01B33/20

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 CIB 6 G21F C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 65, no.11, Novembre 1982 pages 544-548, WEBER W. J. 'Radiation damage in a rare-earth silicate with the apatite structure.' * pages 544,545: I.Introduction, II. Experimental procedures, 1. Charact. and preparation * ---- -/-	1,3,7,8, 10,11

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 Novembre 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11.11.94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 94/00873

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vistées
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 73, no.7, Juillet 1990 pages 1901-1906, HARKER ALAN B. & AL. 'Polyphase ceramic for consolidating nuclear waste compositions with high Zr-Cd-Na content' * pages 1901-1903: I.Introduction, II. Waste composition and tailoring, IV. Characterization *	1-3,8
A	---	
A	REVUE DE CHIMIE MINERALE, vol. 20, no.4-5, 1983 pages 441-448, DE ALLELIUA I. B. & AL. 'Silicates of tervalent transuranium elements' voir le document en entier ---	1,3,8,10
A	INORGANIC MATERIALS, vol. 9, no.4, Avril 1973 pages 652-654, FEDOROV N. F. & AL. 'Synthesis and investigation of silicate-fluoroapatites with the composition M ₄ Ln ₆ (SiO ₄) ₆ F ₂ , where M is Ca or Sr, Ln is Nd, Y, or Yb' voir le document en entier ---	10
A	25TH ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN NUCLEAR SOCIETY, ATLANTA, USA, 3-7 JUNE 1979, pages 168-169, KRAJEWSKI T. & AL. 'Mineral-contributed anion effects on the retention of trivalent actinides in the environment' ---	
A	POLYHEDRON, vol. 1, no.4, 1982 pages 343-348, GIVAN A. & AL. 'Syntheses and characterization of uranium containing apatites' -----	