

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 744 074 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
13.05.1998 Bulletin 1998/20

(51) Int Cl.⁶: **G21F 9/02**, G21F 9/16,
G21F 9/34

(21) Numéro de dépôt: **95939326.5**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR95/01454

(22) Date de dépôt: **06.11.1995**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 96/18196 (13.06.1996 Gazette 1996/27)

(54) **PROCEDE DE CONDITIONNEMENT D'IODE RADIOACTIF, EN PARTICULIER D'IODE 129,
UTILISANT UNE APATITE COMME MATRICE DE CONFINEMENT**

VERFAHREN ZUR KONDITIONIERUNG VON RADIOIOD, INSBESONDERE VON IOD-129, MIT
VERWENDUNG VON APATIT ALS BEGRENZUNGSMATRIX

METHOD OF PACKAGING RADIOACTIVE IODINE, IN PARTICULAR IODINE 129, USING APATITE
AS THE CONFINEMENT MATRIX

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES FR GB LI

• **LACOUT, Jean-Louis**
F-32240 Toulouse (FR)

(30) Priorité: **07.12.1994 FR 9414706**

(74) Mandataire: **Signore, Robert et al**
c/o BREVATOME
25, rue de Ponthieu
75008 Paris (FR)

(43) Date de publication de la demande:
27.11.1996 Bulletin 1996/48

(73) Titulaire: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE**
75015 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 379 895 **WO-A-95/02886**
NL-A- 7 504 015

(72) Inventeurs:
• **CARPENA, Joelle**
F-13490 Jouques (FR)
• **AUDUBERT, Fabienne**
F-13100 Aix-en-Provence (FR)

• **CHEMICAL ABSTRACTS**, vol. 108, no. 6, 8
Février 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no.
48173, MIYAKE 'fixation of iodide ions in
lead(2+)-silver(1+) exchanged hydroxyapatites'
page 709; & GYPSUM LIME, vol. 209, pages
208-213

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 744 074 B1

Description

La présente invention concerne le conditionnement de l'iode radioactif, en particulier de l'iode 129 qui est un produit de fission émetteur β et γ , ayant une période de décroissance de $1,6 \cdot 10^7$ ans.

De l'iode radioactif est présent dans les combustibles irradiés provenant des réacteurs nucléaires. Cet iode est libéré lors des opérations de retraitement de ces combustibles. Ainsi, on trouve de l'iode gazeux dans les gaz émis par la solution de dissolution du combustible irradié et des traces d'iode dans les effluents aqueux. L'iode 129 étant toxique pour l'être humain en raison de sa forte affinité pour la glande thyroïdienne, il est nécessaire d'éliminer cet iode et de le stocker définitivement pendant une longue durée en raison de sa période très élevée, bien que la radioactivité spécifique de l'iode 129 soit très faible, car une forte concentration en iode 129 serait dangereuse pour la santé.

Il est donc primordial de pouvoir conditionner et stocker l'iode 129 dans une matrice fiable.

Les méthodes actuelles de piégeage de l'iode 129 conduisent à l'obtention d'iodure d'argent, d'iodure de cuivre, d'iodure de plomb ou d'iodate de baryum. Pour le stockage de l'iode ainsi piégé, plusieurs voies ont été étudiées et on a envisagé de le stocker dans des phases céramiques ou dans des verres à bas point de fusion, mais on recherche toujours une phase stable convenant pour un stockage à long terme.

Dans Chemical Abstracts, vol. 108, no. 6; abstract 48173 l'utilisation d'une hydroxyapatite modifiée avec des ions Pb^{2+} pour piéger l'iode radioactif est suggéré.

La présente invention a précisément pour objet un bloc de conditionnement de l'iode radioactif, en particulier de l'iode 129, qui utilise comme matrice de confinement un matériau présentant des propriétés particulièrement adaptées à un stockage à long terme.

Selon l'invention le bloc de conditionnement d'iode radioactif comprend une iodoapatite de formule :



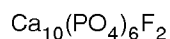
dans laquelle M représente Cd ou Pb, X représente V ou As, I est l'iode radioactif à conditionner et x est tel que $0 \leq x < 1$.

Dans ce bloc, l'iode est piégé chimiquement dans une structure apatitique, qui présente des propriétés très avantageuses pour un conditionnement à long terme.

En effet, les apatites ont la propriété très intéressante de pouvoir intégrer dans leur structure d'autres éléments, et en particulier différents halogènes tels que l'iode. De plus les apatites présentent les propriétés remarquables suivantes :

- leur structure est très stable chimiquement et thermiquement,
- les apatites ont une solubilité très faible dans l'eau ; de plus leur solubilité diminue lorsque la température augmente,
- les structures apatitiques sont capables de résister à la radioactivité β et γ , et
- les apatites peuvent accueillir dans leur réseau des espèces moléculaires telles que l'oxygène ; ce qui leur permet d'accueillir le xénon non radioactif produit par la désintégration radioactive de l'iode 129, sans fragiliser ou augmenter la porosité de la matrice de conditionnement.

La fluorapatite naturelle répond à la formule suivante :



Dans cette structure, on peut réaliser de nombreuses substitutions, en particulier remplacer le calcium par divers cations divalents tels que le cadmium, le strontium, le baryum, le plomb..., substituer les ions phosphates par des ions vanadate ou arséniate et substituer également les anions F^- par des anions monovalents comme I^- . En raison de la taille de l'anion I^- , il n'est possible de remplacer F^- par I^- que dans des apatites répondant à la formule générale précitée dans laquelle M est Cd ou Pb, X est V ou As et $0 \leq x < 1$.

En effet, dans le bloc de l'invention, le remplacement des groupements phosphate de l'apatite naturelle par des groupements plus volumineux VO_4 ou AsO_4 entraîne un accroissement sensible des paramètres de maille. Il en résulte une augmentation de la section des tunnels de l'apatite, puisque cette section est directement liée à la valeur du paramètre de maille a, et ceci permet l'introduction dans les tunnels d'un ion iodure dont le rayon ionique (2,20 Å) est beaucoup plus important que celui des ions F^- ou Cl^- (1,33 et 1,81 Å respectivement) présents dans l'apatite naturelle.

De la même manière, la substitution du cation Ca^{2+} de l'apatite naturelle par un cation plus volumineux tel que

Pb, entraîne une augmentation des paramètres de maille et facilite l'introduction de I⁻ dans les tunnels.

Dans le cas de Cd²⁺ qui présente un rayon ionique (0,95 Å) inférieur à celui de Ca²⁺ (1,00 Å), on constate toutefois la possibilité d'introduire I⁻ à la place de F⁻ ou Cl⁻, ce qui pourrait s'expliquer par la forte polarisabilité de l'ion Cd²⁺, et également par la présence des ions XO₄³⁻ plus volumineux que PO₄³⁻.

Comme on le verra ci-après, on peut préparer le bloc de l'invention par réaction d'un composé iodé avec un composé solide de formule :



dans laquelle M, X et x ont les significations données ci-dessus.

Selon l'invention, il peut être avantageux de ne pas remplacer totalement les ions PO₄³⁻ de l'apatite naturelle par des ions VO₄³⁻ ou AsO₄³⁻ car il est préférable que le composé solide (II), dans le cas où M = Pb, X = V et x = 0, soit en phase γ dans la gamme de températures utile pour la fabrication du bloc, soit de 20°C à 800°C.

Or, on sait que dans le cas où x = 0, M représente Pb et X représente V, le composé solide, l'orthovanadate de plomb, subit une transition de phase β-γ à 120°C qui induit une contraction de volume de 1,4 %, préjudiciable au bon comportement à long terme du matériau, c'est-à-dire du bloc de conditionnement de l'invention.

En revanche lorsqu'on remplace partiellement les ions VO₄³⁻ par des ions PO₄³⁻ (x > 0), on abaisse la température de transition de phase, celle-ci apparaissant par exemple à -50°C lorsque x = 0,2. Il en résulte que pour x = 0,2, le matériau ne subit aucune transition de phase dans la gamme de températures utilisée pour la fabrication du bloc de l'invention.

C'est pourquoi, il est intéressant de conserver une partie des ions PO₄³⁻ afin d'éviter une fragilisation du bloc lors de sa fabrication.

De préférence, x est tel que 0,1 ≤ x ≤ 0,75, et de bons résultats sont obtenus pour x allant de 0,1 à 0,3.

Selon l'invention, on peut encore améliorer les performances du conditionnement en entourant l'iodoapatite contenant dans sa structure l'iode radioactif à conditionner, par une ou plusieurs couches d'apatites non iodées de diverses compositions jouant le rôle de barrière physique résistant aux agressions extérieures.

La composition des différentes couches peut être modulée de façon telle que la(les)couche(s) interne(s) assurent le piégeage de l'iode tandis que la(les) couche(s) externe(s) résistent aux agressions du milieu extérieur.

Les apatites non iodées utilisées sont choisies en fonction de leurs propriétés pour que le conditionnement présente à la fois une bonne résistance à la dissolution dans l'eau et une bonne résistance aux dégâts d'irradiation. A titre d'exemple d'apatite utilisable, on peut citer les fluorapatites phosphocalciques et les fluorapatites phosphosilicatées (britholites).

Pour piéger chimiquement l'iode dans une structure apatitique sous forme d'iodoapatite, on peut partir d'un composé iodé à l'état solide, tel qu'un iodure métallique, et le faire réagir avec un composé de formule :



dans laquelle M, X et x ont les significations données ci-dessus, également à l'état solide, à une température de 500 à 800 °C.

Cette réaction solide/solide correspond aux schémas suivants dans les cas où le composé iodé de départ est PbI₂ ou AgI :

$PbI_2 + 3[M_3(XO_4)_{2-2x}(PO_4)_{2x}] \rightarrow PbM_9(XO_4)_{6-6x}(PO_4)_{6x} + 3I_2$ AgI + $3[M_3(XO_4)_{2-2x}(PO_4)_{2x}] \rightarrow AgM_9(XO_4)_{6-6x}(PO_4)_{6x} + 3I_2$ le symbole □ représentant une lacune dans le site de l'iode.

Cette réaction peut être effectuée à partir de fines poudres d'iodure et du composé de formule (II), en les soumettant à un frittage à une température de 500 à 800°C. La durée de frittage est choisie en fonction de la température utilisée, elle peut aller d'1 à 3 h. De préférence, on réalise cette réaction sur un mélange de poudres comprimé sous une pression isostatique ou uniaxiale, par exemple de 50 à 200MPa (5 à 20 kbar).

Le mélange peut être comprimé dans des moules ayant la forme de blocs ou de pastilles.

L'utilisation de la pression lors du frittage permet un contact plus intime des poudres et un meilleur confinement de l'iode pendant la consolidation du mélange sous la forme de blocs ou de pastilles ; ceux-ci présentent en conséquence de bonnes propriétés mécanique en vue d'un stockage à long terme.

Les composés de formule M₃ (XO₄)_{2-2x} (PO₄)_{2x} peuvent être préparés par des procédés classiques.

Dans le cas où M représente Pb et x = 0, on peut obtenir ces composés par réaction solide/solide d'un mélange d'oxyde de plomb et de pentoxyde de vanadium ou d'oxyde de plomb et de NH₄H₂AsO₄ ou de As₂O₅.nH₂O, à une température d'environ 700°C.

Dans le cas où M représente Cd, on peut utiliser un procédé similaire selon lequel l'oxyde de plomb est remplacé par l'oxyde de cadmium.

Selon une variante de réalisation de l'invention, lorsque l'iode radioactif est à l'état gazeux ou sous forme de composé iodé sublimable, on peut obtenir l'iodoapatite piégeant l'iode radioactif de formule (I) à partir d'une apatite de formule :



dans laquelle M, X et x ont les significations données ci-dessus et Y représente F, Cl, OH ou $O_{1/2}$, en mettant en contact cette apatite avec un gaz contenant l'iode gazeux ou la vapeur de composé sublimable, pour échanger Y par l'iode radioactif et fixer l'iode sous forme d'apatite iodée

L'apatite de départ de formule (III) peut être préparée par des procédés classiques, par exemple par double décomposition du nitrate de plomb et du pentoxyde de vanadium, en milieu aqueux, dans le cas où M représente le plomb, X représente v, Y représente OH et $x = 0$.

Selon l'invention, le bloc de conditionnement de l'iode radioactif peut être réalisé de façon à comprendre, dès le début du stockage à long terme, l'iode radioactif sous la forme d'iodoapatite de formule (I). Toutefois, on peut aussi le réaliser à partir de constituants différents dont l'un contient l'iode radioactif sous la forme de composé iodé solide, en répartissant judicieusement les constituants dans le bloc pour former, au cours du stockage à long terme, l'iodoapatite de formule (I).

Dans ce dernier cas, selon un premier mode de réalisation, le bloc de conditionnement d'iode radioactif sous forme de composé iodé solide, comprend un coeur formé de ce composé iodé, entouré d'une première couche de poudre compactée d'un composé répondant à l'une des formules :



ou



dans lesquelles M représente Cd ou Pb, X représente v ou As, Y représente OH, F, Cl ou $O_{1/2}$ et x est tel que $0 \leq x < 1$ et d'une seconde couche externe d'apatite non iodée.

Selon un second mode de réalisation, le bloc de conditionnement d'iode radioactif sous forme de composé iodé solide comprend des granulats dudit composé iodé revêtus d'une couche d'un composé répondant à l'une des formules :



ou



dans lesquelles M représente Cd ou Pb, X représente V ou As, Y représente OH, F, Cl ou $O_{1/2}$ et x est tel que $0 \leq x < 1$, les granulats revêtus étant dispersés dans une matrice d'apatite non iodée.

Généralement, le composé iodé à l'état solide est un iodure métallique tel que AgI ou PbI_2 dans le premier mode de réalisation.

Les composés iodés utilisés comme produit de départ pour la réalisation des blocs conformes à l'invention correspondent aux composés obtenus lors de l'élimination de l'iode des effluents aqueux et des effluents gazeux d'usines de retraitement, ou sont préparés directement à partir de ceux-ci.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, d'exemples de réalisation donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés.

La figure 1 représente schématiquement un bloc de conditionnement conforme à l'invention.

La figure 2 représente un premier mode de réalisation d'un bloc de conditionnement conforme à l'invention dans

lequel l'iodoapatite fixant l'iode radioactif, se forme au cours du stockage à long terme.

La figure 3 illustre un second mode de réalisation d'un bloc de conditionnement conforme à l'invention dans lequel l'iodoapatite se forme également au cours du stockage à long terme.

Sur la figure 1, on a représenté un bloc de conditionnement d'iode radioactif conforme à l'invention qui comprend un coeur 1 formé d'iodoapatite répondant à la formule (I), entouré d'une couche 3 d'apatite non iodée jouant le rôle de barrière de protection vis-à-vis des agressions extérieures.

Pour réaliser un tel bloc dans lequel l'iodoapatite répond à la formule $Pb_{10}(VO_4)_8I_2$, on procède de la façon suivante.

On prépare tout d'abord de l'orthovanadate de plomb de formule $Pb_3(VO_4)_2$ en mélangeant dans les proportions stoechiométriques une poudre d'oxyde de plomb et une poudre d'oxyde de vanadium, ayant toutes deux une granulométrie moyenne de 20 μm , et en faisant subir à ce mélange au moins deux cycles comprenant chacun un traitement thermique à 700°C et un broyage à température ambiante étalés sur une durée d'environ 6 h.

On mélange ensuite en proportions stoechiométriques la poudre d'orthovanadate de plomb obtenue précédemment (granulométrie moyenne de 1 μm) avec une poudre d'iodure de plomb (granulométrie moyenne de 10 μm) contenant l'iode radioactif à conditionner, puis on traite le mélange à 700°C, pendant 1h dans un réacteur en acier inoxydable pour former l'iodoapatite du coeur 1. Ce dernier est obtenu par compression, pendant ou après la synthèse de l'iodoapatite, sous une pression d'au moins 1MPa. La pièce ainsi obtenue est ensuite disposée dans un conteneur de stockage et elle est entourée d'une barrière 3 de protection qui comble l'espace entre la pièce et le conteneur. Cette barrière 3 est constituée d'apatites synthétiques (fluorapatite ou britholites) ou d'apatites naturelles.

Sur la figure 2, on a représenté un premier mode de réalisation d'un bloc de conditionnement conforme à l'invention dans lequel l'iodoapatite se forme au cours du stockage à long terme. Dans ce cas, l'iode radioactif à conditionner est sous la forme d'un composé iodé solide, par exemple d'iodure de plomb ou d'iodure d'argent. Ce composé forme le coeur (21) du bloc et il est entouré d'une première couche (23) d'un composé de formule $M_3(XO_4)_{2-2x}(PO_4)_{2x}$ ou de formule $M_{10}(XO_4)_{6-6x}(PO_4)_{6x}Y_2$ dans lesquelles M, X, Y et x ont les significations données ci-dessus, et d'une seconde couche (25) d'apatite non iodée constituant une matrice apatitique de protection. L'ensemble constitué du coeur 21 et de la couche 23 est soumis à un frittage sous pression, par exemple de 20 à 200MPa, dans un four, à une température de 500 à 800°C, pendant 1 à 3 h.

Le bloc de conditionnement peut être obtenu en comprimant ($P \geq 1MPa$) l'ensemble fritté (21,23) et la seconde couche (25) de l'apatite non iodée, et en soumettant le tout à un frittage sous pression, par exemple 20 à 200MPa, dans un four à une température de 500 à 800°C, pendant 1 à 3 h.

Sur la figure 3, on a représenté un autre mode de réalisation d'un bloc de conditionnement conforme à l'invention dans lequel l'iodoapatite se forme au cours du stockage à long terme. Dans ce cas, des granulats (31) d'un composé iodé solide contenant l'iode radioactif à conditionner sont revêtus d'une couche (33) d'un composé répondant à l'une des formules $M_3(XO_4)_{2-2x}(PO_4)_{2x}$ et $M_{10}(XO_4)_{6-6x}(PO_4)_{6x}Y_2$ dans lesquelles M, X, Y et x sont tels que définis ci-dessus, et sont dispersés dans une matrice d'apatite non iodée formant barrière physique.

Ce bloc peut être préparé de la façon suivante.

On prépare tout d'abord des granulats du composé iodé solide, par exemple d'iodure d'argent ou d'iodure de plomb, par une méthode classique.

On recouvre ensuite ces granulats (31) d'une couche (33) de $M_3(XO_4)_{2-2x}(PO_4)_{2x}$ ou $M_{10}(XO_4)_{6-6x}(PO_4)_{6x}$, et on soumet l'ensemble à un frittage sous pression, éventuellement sous pression isostatique, dans des conditions analogues à celles décrites pour l'ensemble (21,23) de la figure 2. On les disperse ensuite dans une poudre d'apatite non iodée formant matrice (35), et on soumet le tout à un frittage sous pression (20 à 200MPa) dans des conditions analogues à celles décrites pour le bloc de la figure 2.

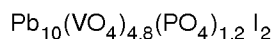
Selon une variante de réalisation du bloc de l'invention, applicable dans le cas des blocs de figures 2 et 3, on soumet à une compression sous une pression d'au moins 1MPa, l'ensemble formé par le composé iodé entouré de la première couche de $M_3(XO_4)_{2-2x}(PO_4)_{2x}$ ou de $M_{10}(XO_4)_{6-6x}(PO_4)_{6x}Y_2$ et de la couche externe d'apatite non iodée, puis on soumet le tout à un frittage sous pression dans les mêmes conditions, par exemple pression de 20 à 200MPa, température de 500 à 800°C et durée de 1 à 3 h, comme précédemment.

On décrit ci-après la réalisation d'un bloc de conditionnement par synthèse d'une iodoapatite faiblement substituée en PO_4 de formule :



Cette synthèse correspond à la réaction





On prépare une céramique composite constituée d'un cœur en PbI_2 et d'une couche d'enrobage en $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_{1,6}(\text{PO}_4)_{0,4}$ par frittage à 700°C sous 25MPa.

On peut ensuite enrober cette céramique composite d'une couche de fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ et fritter l'ensemble à 700°C sous 25MPa pour obtenir un bloc de structure identique à celle du bloc de la figure 2. Dans ce cas la référence 21 représente PbI_2 , la référence 23 représente $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_{1,6}(\text{PO}_4)_{0,4}$ et la référence 25 représente $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Les blocs obtenus conformément à l'invention permettent de garantir un stockage efficace et sûr de l'iode radioactif tel que ^{129}I , pendant de très longues durées.

Revendications

1. Bloc de conditionnement d'iode radioactif, caractérisé en ce qu'il comprend une iodoapatite de formule :



dans laquelle M représente Cd ou Pb, X représente V ou As, I est l'iode radioactif à conditionner et x est tel que $0 \leq x < 1$.

2. Bloc selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'iodoapatite contenant l'iode radioactif à conditionner est entourée d'une ou plusieurs couches d'apatite non iodée.

3. Bloc de conditionnement d'iode radioactif sous forme de composé iodé solide, caractérisé en ce qu'il comprend un cœur formé de ce composé iodé, entouré d'une première couche de poudre compactée d'un composé répondant à l'une des formules :



ou



dans lesquelles M représente Cd ou Pb, X représente v ou As, Y représente OH, F, Cl ou $\text{O}_{1/2}$ et x est tel que $0 \leq x < 1$, et d'une seconde couche externe d'apatite non iodée.

4. Bloc de conditionnement d'iode radioactif sous forme de composé iodé solide, caractérisé en ce qu'il comprend des granulats dudit composé iodé revêtus d'une couche d'un composé répondant à l'une des formules :



ou



dans lesquelles M représente Cd ou Pb, X représente V ou As, Y représente OH, F, Cl ou $\text{O}_{1/2}$ et x est tel que $0 \leq x < 1$, les granulats revêtus étant dispersés dans une matrice d'apatite non iodée.

5. Bloc selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que le composé de formule $\text{M}_3(\text{XO}_4)_{2-2x}(\text{PO}_4)_{2x}$ est $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$.

6. Bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que x est tel que $0,1 \leq x \leq 0,75$.
7. Bloc selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que l'apatite non iodée est choisie parmi les fluorapatites phosphocalciques et les fluoroapatites phosphosilicatées.
8. Bloc selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que le composé iodé est AgI ou PbI_2 .
9. Bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'iode radioactif est l'iode 129.
10. Procédé de conditionnement d'iode radioactif présent sous forme de composé iodé solide, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir le composé iodé avec un composé solide de formule :



dans laquelle M représente Cd ou Pb, X représente V ou As et x est tel que $0 \leq x < 1$, également à l'état solide, à une température de 500 à 800°C.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le composé iodé est AgI ou PbI_2 .
12. Procédé de fabrication d'un bloc de conditionnement d'iode radioactif selon l'une quelconque des revendications 3, 4 et 6, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre à un frittage sous pression le cœur du bloc et la couche du composé de formule $M_3(XO_4)_{2-2x}(PO_4)_{2x}$ ou $M_{10}(XO_4)_{6-6x}(PO_4)_{6x}Y_2$, à entourer le tout de la poudre d'apatite non iodée formant la couche externe, et à soumettre l'ensemble fritté et la couche externe à un frittage sous pression.
13. Procédé de fabrication d'un bloc de conditionnement d'iode radioactif selon l'une quelconque des revendications 3, 4 et 6, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre à une compression sous une pression d'au moins 1MPa l'ensemble formé par le composé iodé entouré de la première couche de composé de formule (II) ou (III) et de la couche externe d'apatite non iodée, puis à soumettre le tout à un frittage sous pression.
14. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le frittage est effectué à une température de 500 à 800°C, sous une pression de 20 à 200MPa pendant 1 à 3 h.

Patentansprüche

1. Block zur Konditionierung von radioaktivem Iod, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Iod-Apatit der Formel:



enthält, worin M für Cd oder Pb steht, X für V oder As steht, I das zu konditionierende radioaktive Iod ist und x derart ist, daß $0 \leq x < 1$.

2. Block nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der das zu konditionierende radioaktive Iod enthaltende Iod-Apatit von einer oder mehreren Schichten von nicht iodhaltigem Apatit umgeben ist.
3. Block zur Konditionierung von radioaktivem Iod in Form einer festen iodhaltigen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Kern enthält, der aus dieser iodhaltigen Verbindung gebildet wird und der von einer ersten Schicht von verdichtetem Pulver einer Verbindung, die einer der Formeln:



oder



entspricht, in denen M für Cd oder Pb steht, X für V oder As steht, Y für OH, F, Cl oder $O_{1/2}$ steht und x derart ist, daß $0 \leq x < 1$, sowie von einer zweiten äußeren Schicht von nicht iodhaltigem Apatit umgeben ist.

4. Block zur Konditionierung von radioaktivem Iod in Form einer festen iodhaltigen Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß er Granulate der genannten iodhaltigen Verbindung enthält, die mit einer Schicht einer Verbindung überzogen sind, die einer der Formeln:



oder



entspricht, in denen M für Cd oder Pb steht, x für V oder As steht, Y für OH, F, Cl oder $O_{1/2}$ steht und x derart ist, daß $0 \leq x < 1$, wobei die überzogenen Granulate in einer Matrix von nicht iodhaltigem Apatit dispergiert sind.

5. Block nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel $M_3(XO_4)_{2-2x}(PO_4)_{2x}$ $Pb_3(VO_4)_2$ ist.

6. Block nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß x derart ist, daß $0,1 \leq x \leq 0,75$.

7. Block nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht iodhaltige Apatit unter den phosphor- und calciumhaltigen Fluorapatiten und den Phosphosilicat-Fluorapatiten gewählt ist.

8. Block nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die iodhaltige Verbindung AgI oder PbI_2 ist.

9. Block nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das radioaktive Iod Iod-129 ist.

10. Verfahren zur Konditionierung von radioaktivem Iod, das in Form einer festen iodhaltigen Verbindung vorliegt, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, die iodhaltige Verbindung mit einer festen Verbindung der Formel:



in der M für Cd oder Pb steht, X für V oder As steht und x derart ist, daß $0 \leq x < 1$, ebenfalls im festen Zustand bei einer Temperatur von 500 bis 800°C reagieren zu lassen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die iodhaltige Verbindung AgI oder PbI_2 ist.

12. Verfahren zur Herstellung eines Blocks zur Konditionierung von radioaktivem Iod nach einem der Ansprüche 3, 4 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, den Kern des Blocks und die Schicht der Verbindung der Formel

$M_3(XO_4)_{2-2x}(PO_4)_{2x}$ oder $M_{10}(XO_4)_{6-6x}(PO_4)_{6x}Y_2$ einer Sinterung unter Druck zu unterwerfen, das Ganze mit nicht iodhaltigem Apatitpulver zu umgeben, das die äußere Schicht bildet, und die gesinterte Anordnung und die äußere Schicht einer Sinterung unter Druck zu unterwerfen.

13. Verfahren zur Herstellung eines Blocks zur Konditionierung von radioaktivem Iod nach einem der Ansprüche 3, 4 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, die von der iodhaltigen Verbindung, umgeben von der ersten Schicht der Verbindung der Formel (II) oder (III) und von der äußeren Schicht von nicht iodhaltigem Apatit, gebildete Anordnung einer Kompression unter einem Druck von mindestens 1 MPa zu unterwerfen, dann das Ganze einer Sinterung unter Druck zu unterwerfen.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterung bei einer Temperatur von 500 bis 800°C unter einem Druck von 20 bis 200 MPa während 1 bis 3 h ausgeführt wird.

Claims

1. Block for conditioning radioactive iodine, characterized in that it comprises an iodoapatite of formula:



in which M represents Cd or Pb, x represents V or As, I is the radioactive iodine to be conditioned and x is such that $0 \leq x < 1$.

2. Block according to claim 1, characterized in that the iodoapatite containing the radioactive iodine to be conditioned is surrounded by one or more layers of apatite not containing iodine.

3. Block for conditioning radioactive iodine in the form of a solid, iodine-containing compound, characterized in that it comprises a core formed by said iodine-containing compound, surrounded by a first compacted powder layer of a compound complying with one of the formulas:



or



in which M represents Cd or Pb, X represents V or As, Y represents OH, F, Cl or $O_{1/2}$ and x is such that $0 \leq x < 1$, and a second outer layer of non-iodine-containing apatite.

4. Block for conditioning radioactive iodine in the form of a solid, iodine-containing compound, characterized in that it comprises granules of said iodine-containing compound covered with a layer of a compound complying with one of the formulas:



or



in which M represents Cd or Pb, X represents V or As, Y represents OH, F, Cl or $O_{1/2}$ and x is such that $0 < x < 1$, the coated granules being dispersed in a matrix of apatite not containing iodine.

5. Block according to either of the claims 3 and 4, characterized in that the compound of formula $(M_3(XO_4)_{2-2x} (PO_4)_{2x})$ is $Pb_3(VO_4)_2$.

6. Block according to either of the claims 1 to 5, characterized in that x is such that $0.1 \leq x \leq 0.75$.

7. Block according to any one of the claims 2 to 5, characterized in that the apatite not containing iodine is chosen from among phosphocalcium fluoapatites and phosphosilicate fluoapatites.

8. Block according to either of the claims 3 and 4, characterized in that the iodine-containing compound is AgI or PbI_2 .

9. Block according to any one of the claims 1 to 8, characterized in that the radioactive iodine is iodine 129.
10. Process for the conditioning of the radioactive iodine present in the form of a solid, iodine-containing compound, characterized in that it consists of reacting the iodine-containing compound with a solid compound of formula:



in which M represents Cd or Pb, X represents V or As and x is such that $0 \leq x < 1$, also in the solid state, at a temperature of 500 to 800°C.

11. Process according to claim 10, characterized in that the iodine-containing compound is AgI or PbI_2 .
12. Process for the production of a radioactive iodine conditioning block according to any one of the claims 3, 4 and 6, characterized in that it consists of subjecting to a pressurized sintering the core of the block and the layer of the compound of formula $M_3 (XO_4)_{2-2x}$ or $M_{10} (XO_4)_{6-6x} (PO_4)_{6x} Y_2$ surrounding everything with the non-iodine-containing apatite powder forming the outer layer and subjecting the sintered assembly and the outer layer to a pressurized sintering.
13. Process for the production of a radioactive iodine conditioning block according to any one of the claims 3, 4 and 6, characterized in that it consists of subjecting to a compression under a pressure of at least 1 MPa the assembly formed by the iodine-containing compound, surrounded by the first layer of compound of formula (II) or (III) and the outer layer of non-iodine-containing apatite and then subjecting everything to pressurized sintering.
14. Process according to claim 12, characterized in that sintering is performed at a temperature of 500 to 800°C, under a pressure of 20 to 200 MPa and for 1 to 3 h.

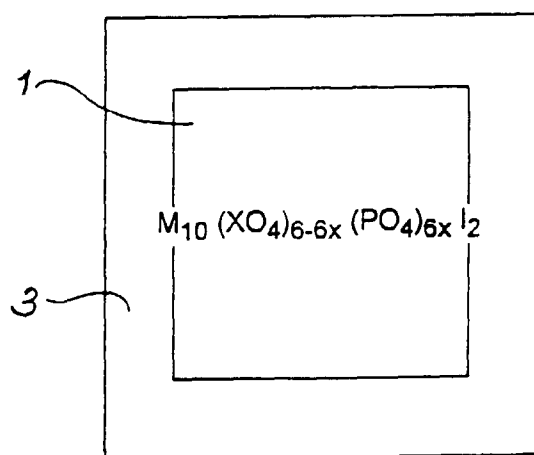


FIG. 1

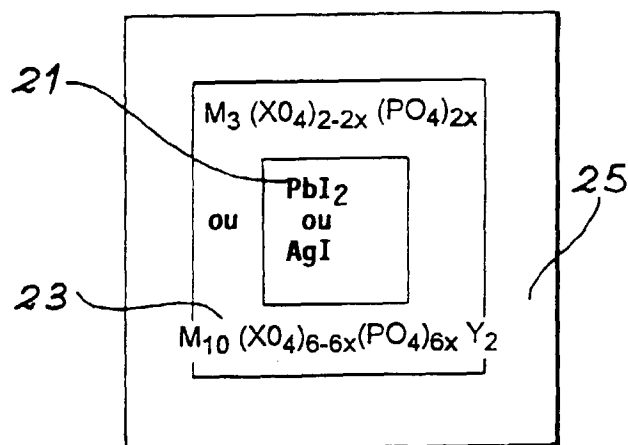


FIG. 2

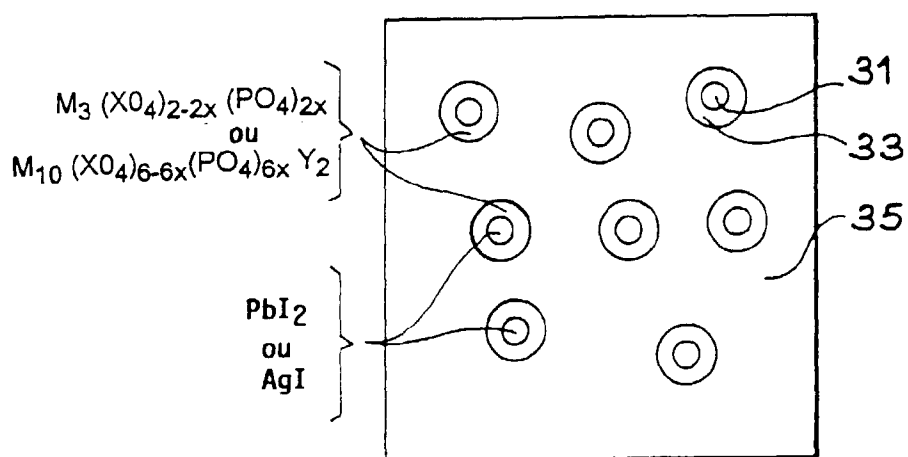


FIG. 3