(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 607 957**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **86 17081**

(51) Int Cl⁴ : G 21 F 9/16.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 5 décembre 1986.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 23 du 10 juin 1988.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, Etablissement de Caractère Scientifique, Technique et Industriel.* — FR.

(72) Inventeur(s) : Claude Kertesz ; Gérard Koehly ; Frank Josso ; André Bernard.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Brevatome.

(54) Bloc contenant des déchets en vue de leur stockage et procédé de réalisation d'un tel bloc.

(57) La présente invention a pour objet un bloc contenant des déchets en vue de leur stockage ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel bloc.

Les déchets sont d'abord mélangés à un ciment ou, si leur composition le permet, transformés en ciment par adjonction d'une substance appropriée. Le produit obtenu, éventuellement additionné d'eau, est ensuite mélangé avec une résine additionnée d'un durcisseur et on laisse durcir le ciment et la résine.

Application à l'enrobage de déchets radioactifs en vue de leur stockage.

FR 2 607 957 - A1

BLOC CONTENANT DES DECHETS EN VUE DE LEUR STOCKAGE ET PROCEDE DE REALISATION D'UN TEL BLOC

DESCRIPTION

La présente invention a pour objet un bloc contenant des déchets ainsi qu'un procédé de réalisation d'un tel bloc utilisable notamment dans le domaine du stockage des déchets radioactifs de faible et moyenne activité.

Les déchets de l'industrie nucléaire peuvent se présenter sous trois aspects principaux. Il peut s'agir d'abord de déchets humides tels que les boues de coprécipitation d'effluents liquides dont la teneur en eau est de l'ordre de 20 à 40%. Une deuxième catégorie de déchets est celle des déchets secs pulvérulents constitués par exemple par les cendres d'incinération de matières combustibles comme la cellulose, le polychlorure de vinyle, le caoutchouc, le néoprène, le polyéthylène, etc. Enfin, la troisième catégorie est celle des déchets solides appelés "déchets technologiques". Cette appellation regroupe les déchets mentionnés ci-dessus ainsi que des déchets incombustibles tels que le verre et les métaux.

A l'heure actuelle, il existe trois méthodes principales pour enrober les déchets radioactifs de faible et moyenne activité en vue de leur stockage. Ces procédés sont l'enrobage par un liant hydraulique (essentiellement du ciment), l'enrobage par le bitume et l'enrobage par les polymères. Chacune de ces méthodes est en principe applicable à un type de déchets bien déterminé et n'est pas applicable à la totalité des déchets à traiter.

L'enrobage par le ciment est une méthode dont la mise en oeuvre est simple et peu coûteuse. Cependant, la qualité du confinement est peu satisfaisante lorsque l'enrobé contient des radioéléments tels que le césium ou le strontium. Les essais de résistance à la lixiviation par l'eau industrielle montrent que la vitesse de lixiviation de ces radioéléments présente des

valeurs élevées.

L'enrobage par le bitume s'applique surtout aux déchets tels que les boues et les concentrats d'effluents liquides. Ce procédé permet d'obtenir un produit stable, mais la tenue mécanique des enrobés est peu satisfaisante. De plus, suivant la concentration en radioisotopes, le produit peut être sujet à l'émission de gaz de radiolyse, ce qui risque de provoquer un gonflement de l'enrobé.

L'enrobage dans les polymères consiste à enrober les déchets dans des résines, par exemple des résines thermodurcissables polyesters ou époxydes. Les propriétés physiques et mécaniques du produit obtenu ainsi que le confinement sont meilleurs qu'avec les méthodes d'enrobage dans le ciment ou le bitume. Cependant, dans certains cas, on peut rencontrer des problèmes de compatibilité entre la matrice de résine et les déchets, notamment dans le cas où l'on désire enrober des déchets à forte teneur en eau. En particulier, s'il se dégage des gaz de radiolyse, ceci entraîne la production de pores lors de la polymérisation. D'autre part, dans le cas de cendres d'incinérateur acides comme, par exemple, celles provenant de l'incinération du polychlorure de vinyle, on observe une inhibition de la polymérisation qui s'explique par le fait que le durcisseur de la résine risque d'être "consommé" par les cendres : en effet, dans le cas de la résine époxyde, le durcisseur est basique et il est attaqué par les cendres qui sont acides, ce qui empêche le durcissement de la résine.

La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients en proposant un bloc contenant des déchets radioactifs ainsi qu'un procédé de préparation de ce bloc applicable à tous les types de déchets et qui permet d'obtenir un confinement efficace et sûr de ces derniers.

Selon la principale caractéristique du bloc objet de l'invention, les déchets sont enrobés dans une matrice composite constituée de résine thermodurcissable et de ciment durcis.

Les déchets peuvent être constitués par tous les types

de déchets et notamment ceux cités plus haut, à savoir les déchets humides, les déchets secs pulvérulents et les déchets technologiques.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la résine thermodurcissable est choisie parmi les résines époxydes.

De préférence, la proportion de ciment dans le bloc est comprise entre 25 et 35% en poids, la proportion de résine thermodurcissable entre 20 et 40% en poids, et la proportion de déchets entre 35 et 45% en poids.

L'invention a également pour objet un procédé de réalisation d'un tel bloc. Selon la principale caractéristique de ce procédé, celui-ci comporte les étapes suivantes consistant à :

(a) - réaliser un mélange contenant les déchets, au moins un ciment et une résine thermodurcissable, et

(b) - durcir le(s) ciment(s) et la résine.

Selon un premier mode de mise en oeuvre, la réalisation du mélange comprend les étapes suivantes consistant à :

(1) - mélanger les déchets avec le(s) ciment(s),

(2) - ajouter, au mélange obtenu à l'étape (1), de l'eau en quantité suffisante pour obtenir l'hydratation du ciment, et

(3) - mélanger le produit obtenu à l'étape (2) avec la résine thermodurcissable.

Selon un autre mode de mise en oeuvre de ce procédé, la réalisation du mélange comprend les étapes suivantes consistant à :

(4) - mélanger les déchets avec le(s) ciment(s), et

(5) - mélanger le produit ainsi obtenu avec un mélange contenant de l'eau et la résine thermodurcissable.

Il peut se produire, dans certains cas, que les déchets aient une composition voisine de celle d'un ciment et qu'ils puissent être transformés en ciment par adjonction d'une substance donnée. Dans ce cas, le procédé de réalisation d'un bloc selon l'invention comprend les étapes suivantes consistant à :

(c) - ajouter aux déchets ladite substance,

(d) - mélanger le produit ainsi obtenu avec une résine thermodurcissable, et

(e) - durcir la résine.

Eventuellement, au cours de l'étape (c), on peut ajouter un ou plusieurs ciment(s) aux déchets en plus de ladite substance. Dans le cas où les déchets contiennent une proportion d'eau de l'ordre de 20 à 40%, l'addition de ladite substance permet d'obtenir un produit qui durcit seul à l'air, puisque le produit obtenu a la composition d'un mélange de ciment et d'eau.

Dans ce cas, comme dans le cas précédent où l'on commence par mélanger les déchets avec un ciment et avec de l'eau, on peut prévoir une étape supplémentaire (6), effectuée après les étapes (2) ou (c) et avant les étapes (3) ou (d), consistant à transformer le produit obtenu aux étapes (2) ou (c) en granulés. Eventuellement, on peut prévoir une étape (7) de séchage des granulés effectuée après l'étape (6).

Eventuellement, avant de procéder à l'étape (b) consistant à durcir la résine et le ciment ou la résine mélangée aux déchets transformés en ciment, on peut effectuer une étape supplémentaire consistant à soumettre le produit obtenu à un traitement de dégazage et/ou une autre étape consistant à soumettre le produit obtenu à un vibrage.

L'invention apparaîtra mieux à la lecture de la description qui va suivre de quelques exemples de réalisation, description donnée à titre purement illustratif et nullement limitatif, en référence au dessin annexé, lequel comporte une figure unique qui est un graphe donnant, en fonction du temps, la température au coeur d'un fût de stockage pour des déchets enrobés selon des méthodes de l'art antérieur et selon la présente invention.

EXEMPLE 1

Les déchets traités dans cet exemple étaient constitués par des boues de coprécipitation d'effluents liquides de faible et moyenne activité. L'industrie nucléaire produit de grandes

quantités de boues de ce type. Celles-ci sont constituées par un mélange de différents sels tels que nitrate de sodium, sulfate de baryum, ferrocyanure double de nickel et de potassium, sulfure de cobalt notamment. Ces boues ont d'abord subi un lavage à l'eau servant à éliminer les sels solubles, tels que le nitrate de sodium. Après lavage, ces boues avaient la composition pondérale suivante :

- sulfate de baryum $BaSO_4$: 50 à 60%,
- ferrocyanure double de nickel et de potassium $Fe(CN)_6 K_m Ni_n$ = 5 à 10%,
- sulfure de cobalt Co S = 5 à 10%,
- eau H_2O = 20 à 40%.

Ces boues, après lavage, avaient une activité $\alpha \leq 1$ Ci.m^{-3} et une activité $\beta\gamma$ de l'ordre de 70 à 850 Ci.m^{-3}.

Il est à remarquer que les constituants de ces boues et leurs proportions relatives correspondent à une composition spéciale de ciment dite "ciment anti-acide". Il suffit en effet d'ajouter à ces boues du silicate de sodium, tel qu'on en trouve dans le commerce, pour obtenir un produit qui durcit spontanément à l'air. En effet, par addition de silicate de sodium, on obtient un produit qui a la composition d'un ciment, compte non tenu de la présence d'eau. Si on ajoute de l'eau à un ciment, celui-ci durcit à l'air : comme l'eau est déjà présente dans les boues, l'addition de silicate de sodium fait qu'on obtient un produit qui n'est autre qu'un mélange d'eau et de ciment, donc un produit qui durcit seul à l'air. Cette réaction est permise par la présence d'un sulfure hydrolysable comme le sulfure de cobalt. Eventuellement, afin d'améliorer la résistance mécanique du produit obtenu, on peut ajouter un ou plusieurs ciment(s) du commerce. Dans l'exemple qui a été réalisé, on a ajouté, en plus du silicate de sodium, un ciment hyperalumineux et un ciment de type Portland. La composition pondérale du produit obtenu était la suivante :

- $BaSO_4$ 20% en poids,
- $Fe(CN)_6 K_m Ni_n$ 2% "

- CoS 2% "
- H_2O 17% "
- SiO_2 20% "
- Silicate de sodium (d=1,33) 6% "
- Ciment hyperalumineux 22% "
- Ciment type Portland 11% "

Dès sa fabrication, ce produit a été soumis à une granulation par pressage à travers une grille et les granulés obtenus ont été alors immergés dans un mélange constitué d'une résine époxyde et de son durcisseur. Le mélange comportait 100 parties pondérales de résine pour 60 parties pondérales de durcisseur. Les granulés, immédiatement après leur obtention, ont été immergés dans le mélange de résine et de durcisseur. Les quantités de granulés et de mélange résine/durcisseur sont calculées de telle sorte que le volume apparent des granulés soit sensiblement égal au volume du mélange de résine et de durcisseur. La durée de durcissement de la résine est de 48 heures et la durée de prise du ciment est de 28 jours. Il faut donc 28 jours pour que le bloc obtenu soit parfaitement durci, mais on peut le manipuler dès que la résine est polymérisée, c'est-à-dire au bout de 48 heures, car la polymérisation de la résine constitue un premier durcissement.

L'observation des blocs a montré que ceux-ci se présentaient sous la forme d'une matrice de résine à l'intérieur de laquelle étaient emprisonnés des granulés de ciment. On a pu constater que l'enrobé obtenu présentait des propriétés mécaniques supérieures à celles d'un enrobé obtenu avec un liant hydraulique, c'est-à-dire un ciment seul, tout en présentant une bonne résistance à la lixiviation. De plus, ce procédé permet la réalisation d'une double barrière de confinement : en effet, les radioéléments sont d'abord enfermés dans les granulés de ciment et ces derniers sont ensuite enrobés dans le polymère organique. Ceci permet un confinement très efficace des éléments solubles dans l'eau tels que le césium et, à un degré moindre, le strontium. Les vitesses de lixiviation de ces éléments sont donc

notablement diminuées.

De plus, dans le cas d'une concentration en émetteurs supérieure à la teneur nominale, c'est-à-dire à 1 $Ci.m^{-3}$, la probabilité de fissuration des granulés de ciment est diminuée grâce à la forte adhésivité de la résine qui constitue la deuxième barrière. De même, la dégradation radiolytique de la résine par les radioéléments est diminuée du fait que les particules α sont absorbées, en grande partie, dans les granulés.

Dans l'exemple 1, les granulés ont été introduits dans le mélange de résine et de durcisseur pratiquement immédiatement après leur obtention, c'est-à-dire à l'état encore humide. Eventuellement, on peut leur faire subir un séchage à chaud afin de les durcir avant de les verser dans le mélange de résine et durcisseur.

EXEMPLE 2

Dans cet exemple, on a pratiqué plusieurs essais d'enrobage de cendres d'incinérateur provenant de l'incinération de déchets combustibles contaminés en émetteurs α ou en émetteurs $\beta\gamma$. Ces cendres sont constituées essentiellement par un mélange d'oxydes métalliques (silice, oxyde de fer, alumine, etc...). Les cendres traitées dans cet exemple avaient une activité α de l'ordre de 50 Ci par tonne et leur composition pondérale était la suivante :

- SiO_2 32 à 40%
- Al_2O_3 18 à 19%
- Fe_2O_3 4%
- TiO_2 1 à 3%
- CaO 19%
- MgO 3,7%
- Na_2O+K_2O 5%
- SO_3 1 à 2%
- Cl^- 2,4 à 5,1%

Après broyage de ces cendres, la poudre obtenue se mélange très bien à des ciments tels que les ciments secs du

commerce, notamment les ciments de type Portland. Celles-ci ont été mélangées à un produit contenant du ciment et de l'eau dans la proportion de 40 parties pondérales de cendres pour 30 parties pondérales du mélange d'eau et de ciment. Dans ce dernier, la proportion pondérale de l'eau par rapport au ciment était comprise entre 0,30 et 0,36. On a ensuite pratiqué un brassage du mélange cendres, ciment et eau et on y a ajouté un mélange de résine époxyde et de durcisseur dans la proportion de 30 parties pondérales du mélange résine/durcisseur, pour 40 parties pondérales du mélange cendres, ciment, eau. Dans le mélange résine/durcisseur, la proportion de durcisseur par rapport à la résine était de 0,6. Le produit a été brassé énergiquement au fur et à mesure de l'ajout du polymère organique dans un mélangeur équipé d'une turbine d'homogénéisation. La pâte obtenue est facile à mettre en oeuvre, et elle est apte à être moulée ou conditionnée en fûts pour le stockage. Eventuellement, on peut réaliser un brassage sous vide afin de dégazer le produit final et, éventuellement, soumettre celui-ci à un vibrage afin d'en améliorer l'homogénéité. Le bloc final obtenu avait les caractéristiques suivantes :

- densité : 1,75,
- résistance à la compression : de 65 à 80 MPa.

On peut remarquer que ces valeurs sont très supérieures à la résistance à la compression d'un enrobé pour lequel les déchets sont enrobés dans du ciment seul (résistance de l'ordre de 30 MPa) et on a pu constater sur le produit obtenu une résistance à la lixiviation du césium par l'eau très supérieure à celle qu'on aurait obtenue en enrobant les déchets dans un ciment seul.

EXEMPLE 3

Les mêmes déchets qu'à l'exemple 2 ont d'abord été mélangés à du ciment sec dans la proportion de 40 parties de cendres pour 20 parties de ciment environ.

Parallèlement, on a préparé un mélange contenant de l'eau, de la résine époxyde et un durcisseur contenant 7 à 10

parties pondérales d'eau pour 30 parties pondérales du mélange résine/durcisseur. Dans ce dernier, la proportion pondérale de durcisseur est de l'ordre de 0,6. On mélange les deux produits et on les brasse énergiquement afin d'obtenir une pâte meuble semblable à celle qui a été obtenue à l'exemple 2. Comme dans l'exemple 2, on peut réaliser le brassage dans un mélangeur équipé d'une turbine d'homogénéisation et, si on le désire, effectuer le brassage sous vide ou sous une pression réduite afin d'effectuer un dégazage et/ou soumettre ce produit à un vibrage. Dans les deux cas, le durcissement du bloc final est obtenu en 48 heures.

Ainsi, le procédé objet de l'invention présente des avantages particulièrement intéressants puisqu'il s'applique à tous types de déchets et qu'on obtient un bloc présentant de bonnes propriétés mécaniques et de résistance à la lixiviation et qui assure un confinement efficace et durable des déchets. Des essais comparatifs de résistance à la lixiviation par l'eau sur des éprouvettes contaminées en plutonium et autres émetteurs α, dont l'activité massique était d'environ 2.10^4 Curies/Tonne, ont permis de constater les résultats suivants :

Sur les enrobés ne contenant que du ciment, on a constaté des cassures au bout de 27 jours, provoquant dans un laps de temps relativement court la destruction complète de l'échantillon. Au contraire, les mêmes déchets enrobés dans un composite de ciment et de résine selon l'invention ont montré que l'éprouvette était intacte au bout d'une durée d'immersion dans l'eau de 18 mois. Il s'agit de déchets qui ont été préparés comme dans l'exemple 1 mais qui n'ont pas été transformés en granulés avant d'être mélangés avec la résine.

Par rapport à l'enrobage dans la résine seule, les avantages sont les suivants :

Comme indiqué ci-dessus, l'enrobage de certaines qualités de cendres se révèle difficile dans les résines époxydes. C'est ainsi que certaines cendres acides, telles que celles qui proviennent de déchets à forte teneur en PVC,

réagissent lors de l'enrobage avec production de gaz tels que l'hydrogène ou l'ammoniac. Les quantités de gaz recueillies montrent qu'il s'agit d'une réaction de neutralisation partielle sur l'amine constituant le durcisseur. Il en résulte un phénomène de gonflement et une polymérisation, donc un durcissement ralenti, voire inhibé. L'emploi du composite ciment/résine selon l'invention permet de pallier ces inconvénients. En effet, l'alcalinité du ciment permet une neutralisation rapide de l'acidité des cendres et supprime la réaction de consommation du durcisseur.

D'autre part, la polymérisation des résines époxydes présente un pic exothermique. En effet, au bout de quelques heures, la température des enrobés présente un pic à des valeurs voisines de 170°C, ce qui est la principale cause du retrait et de la formation de fissures dans l'enrobé. Ce phénomène est nettement ralenti dans le composite ciment/résine comme le montre la figure ci-jointe. Cette figure donne, en fonction du temps t en heures, la température T en °C pour différents types d'enrobés. La courbe 1 correspond à un fût de 200 litres dans lequel les déchets sont enrobés dans un polymère seul, les déchets se présentant sous forme de cendres dont la proportion dans l'enrobé est de 40%. La courbe 2 correspond au même produit que la courbe 1, mais pour un fût de 100 litres seulement. Enfin, la courbe 3 correspond à un fût de 100 litres, mais dans lequel les déchets ont été enrobés par le procédé selon l'invention conformément à l'exemple 2 ci-dessus. Les déchets étaient constitués de cendres représentant 40% en poids du bloc final.

On voit qu'au bout d'un temps compris entre 5 et 10 heures environ, les courbes 1 et 2 présentent un pic à des valeurs de l'ordre de 170°C alors que la courbe 3 présente, au bout de 10 heures, un pic qui n'est qu'à 90°C environ.

Enfin, il est bien entendu que l'invention ne se limite pas aux seuls modes de réalisation qui viennent d'être décrits, mais qu'on peut envisager des variantes sans sortir pour autant du cadre de l'invention. C'est ainsi que l'homme du métier

choisira, en fonction de chaque cas particulier, le ciment si on utilise un ciment du commerce, ou la nature et la qualité de la substance à ajouter dans le cas où les déchets peuvent être transformés en ciment. Il pourra faire varier les proportions relatives de ciment, de résine et de déchets dans le bloc final et, suivant la nature de la résine utilisée, ajouter à celle-ci une charge inerte, un catalyseur, ou des produits accélérateurs ou ralentisseurs de durcissement.

REVENDICATIONS

1. Bloc contenant des déchets en vue de leur stockage, caractérisé en ce que les déchets sont enrobés dans une matrice composite constituée de résine thermodurcissable et de ciment durcis.

2. Bloc selon la revendication 1, caractérisé en ce que les déchets appartiennent au groupe constitué par les déchets humides, les déchets pulvérulents et les déchets technologiques.

3. Bloc selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la résine thermodurcissable appartient au groupe constitué par les résines époxydes.

4. Bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la proportion de ciment est comprise entre 25 et 35% en poids.

5. Bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la proportion de résine thermodurcissable est comprise entre 20 et 40% en poids.

6. Bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la proportion de déchets est comprise entre 35 et 45% en poids.

7. Procédé de réalisation d'un bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes consistant à :

(a) - réaliser un mélange contenant les déchets, au moins un ciment et une résine thermodurcissable, et

(b) - durcir le(s) ciment(s) et la résine.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la réalisation du mélange comprend les étapes suivantes consistant à :

(1) - mélanger les déchets avec le(s) ciment(s),

(2) - ajouter, au mélange obtenu à l'étape (1), de l'eau en quantité suffisante pour obtenir l'hydratation du ciment, et

(3) - mélanger le produit obtenu à l'étape (2) avec la résine thermodurcissable.

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la réalisation du mélange comprend les étapes suivantes consistant à :

(4) - mélanger les déchets avec le(s) ciment(s), et

(5) - mélanger le produit ainsi obtenu avec un mélange contenant de l'eau et la résine thermodurcissable.

10. Procédé de réalisation d'un bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, les déchets pouvant être transformés en ciment par adjonction d'une substance donnée, il comprend les étapes suivantes consistant à :

(c) - ajouter aux déchets ladite substance,

(d) - mélanger le produit ainsi obtenu avec une résine thermodurcissable, et

(e) - durcir la résine.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'au cours de l'étape (c), on ajoute au moins un ciment aux déchets, en plus de ladite substance.

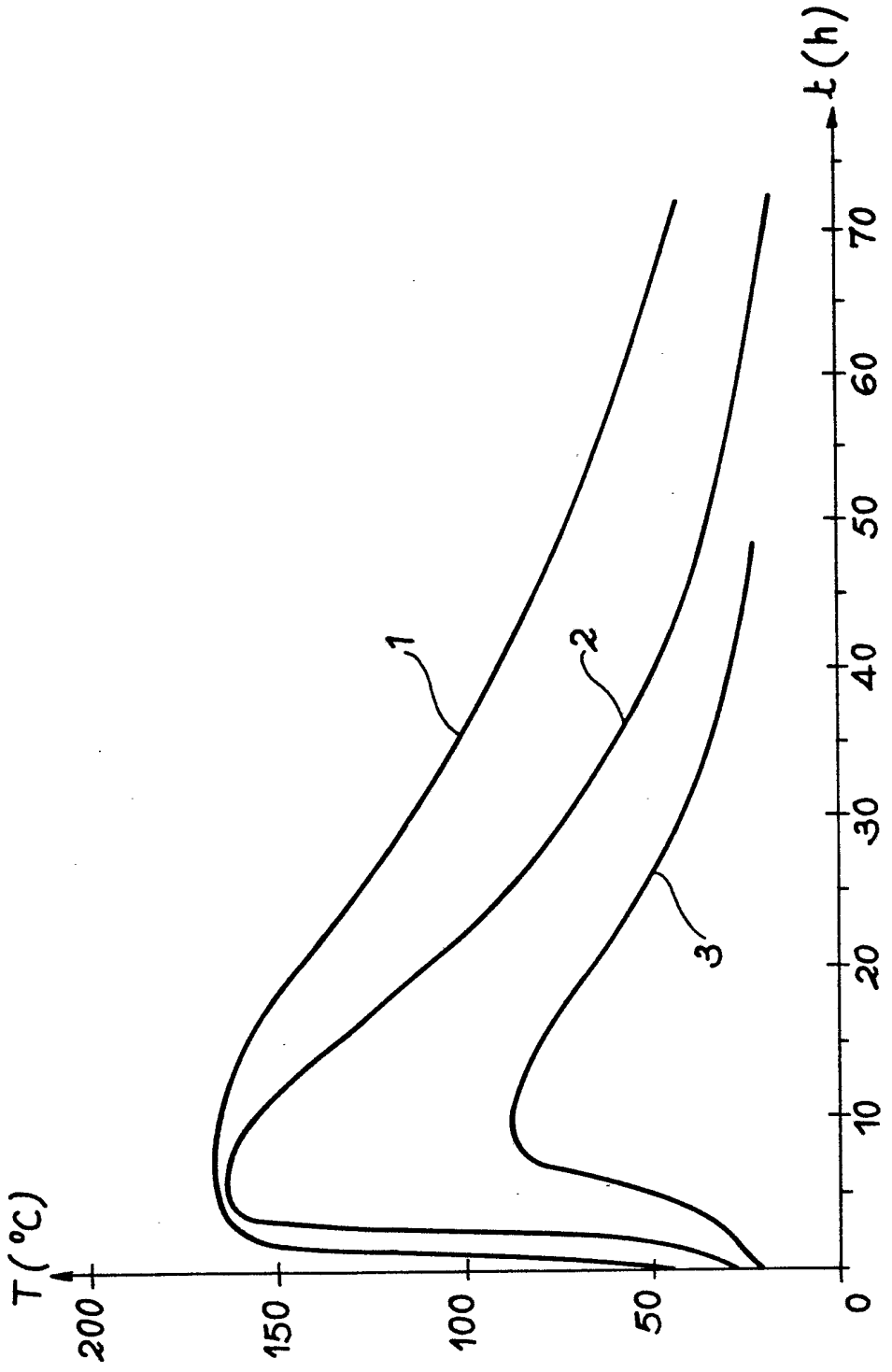
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8, 10 et 11, caractérisé en ce qu'il comporte une étape supplémentaire (6), effectuée après les étapes (2) ou (c) et avant les étapes (3) ou (d), consistant à transformer le produit obtenu aux étapes (2) ou (c) en granulés.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comporte une étape supplémentaire (7), effectuée après l'étape (6) et avant les étapes (3) ou (d), consistant à sécher les granulés.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, caractérisé en ce qu'il comporte une étape supplémentaire (8), effectuée immédiatement avant les étapes (b) ou (e), consistant à soumettre le produit obtenu à un traitement de dégazage.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, caractérisé en ce qu'il comporte une étape supplémentaire,

effectuée immédiatement avant les étapes (b) ou (e), consistant à soumettre le produit obtenu à un vibrage.


T (°C)
200
150
100
50
0
10
20
30
40
50
60
70
t (h)
1
2
3