

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 85400836.4

(51) Int. Cl.⁴: **G 21 F 9/34**

(22) Date de dépôt: 29.04.85

(30) Priorité: 04.05.84 FR 8406969

(43) Date de publication de la demande:
18.12.85 Bulletin 85/51

(84) Etats contractants désignés:
CH DE GB IT LI NL SE

(71) Demandeur: **SOCIETE GENERALE POUR LES
TECHNIQUES NOUVELLES S.G.N. Société anonyme
dite:**
**1, rue des Hérons Montigny-le-Bretonneux
F-78184 Saint-Quentin en Yvelines Cedex(FR)**

(72) Inventeur: **Aubert, Bruno**
**53, Avenue Henri Fabre
F-13700 Marignan(FR)**

(72) Inventeur: **Carpentier, Serge**
**3, Allée des Tamaris
F-94440 Villecresnes(FR)**

(74) Mandataire: **Combe, André et al,**
**CABINET BEAU DE LOMENIE 55 rue d'Amsterdam
F-75008 Paris(FR)**

(54) **Procédé pour l'enrobage et le stockage de matières dangereuses, notamment radioactives, dans un conteneur monolithique, dispositif pour mettre en oeuvre ledit procédé et produit obtenu.**

(57) La présente invention concerne un procédé d'immobilisation et d'emballage de "cendres" radioactives dans une matrice minérale, caractérisé en ce que l'on ajuste le coefficient de dilatation desdites cendres, que l'on moule autour à cru une porcelaine et que l'on cuit l'ensemble en une seule opération pour former un bloc hermétique.

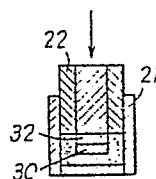


Fig. 10

Procédé pour l'enrobage et le stockage de matières dangereuses, notamment radioactives, dans un conteneur monolithique.

La présente invention concerne un procédé d'enrobage, en vue de leur stockage, de matières dangereuses, notamment radioactives dans un conteneur monolithique, dispositif pour mettre en oeuvre ledit procédé et produit obtenu.

L'activité des centres nucléaires produit des déchets particuliers qui ne peuvent être joints aux déchets des autres industries car ils présentent une contamination radioactive.

Tel est le cas de gants, chiffons, vêtements, filtres, petits matériels en matière plastique etc..., de contamination assez faible.

Pour limiter au mieux le volume devant être stocké, on a déjà proposé une solution simple consistant à incinérer les déchets de manière à en supprimer toutes les matières facilement décomposées ou détruites par la chaleur. La radioactivité reste confinée dans les cendres ou dans les particules arrêtées par la filtration des gaz issus de l'incinérateur.

Pour assurer la sécurité du stockage de ces cendres, on sait qu'il est utile de les insérer dans une matrice résistant à la lixiviation et à l'écrasement en premiers critères.

On a ainsi stocké en fûts métalliques étanches un mélange cendre plus résine polyester polymérisée.

L'inconvénient de ces méthodes est l'obligation d'opérer en plusieurs temps pour mélanger les cendres avec la matière d'enrobage, couler en fûts métalliques, faire polymériser, assurer la fermeture étanche du fût, etc.

En outre, on se trouve confronté au problème double de la tenue dans le temps, d'une part du fût, d'autre part de la matière d'enrobage.

On ajoutera un inconvénient assez important dû au caractère inflammable de cette matrice.

Un autre déchet, fortement radioactif, constitué par les solutions de produits de fission, est conditionné sous forme d'un verre coulé dans un conteneur métallique.

L'iode radioactif I 129 sous forme d'iodure de plomb est un autre cas délicat de stockage.

Au moment de la dissolution des combustibles irradiés en vue de leur retraitement, parmi les gaz dégagés, se trouve une quantité importante d'iode. Il s'agit de l'isotope I 129 de longue période (17 millions d'années environ). Il est connu d'arrêter l'iode en le transformant en iodure de plomb. Cette forme est très peu soluble dans l'eau et est particulièrement intéressante pour un stockage de longue durée.

L'immobilisation de matières solides dans une matrice minérale présentant une très bonne résistance à la lixiviation et n'utilisant pas de conteneurs métalliques est une solution intéressante pour résoudre les problèmes de traitement et de stockage des déchets.

Le brevet australien 531.250 décrit un procédé de ce type dans lequel les déchets sous forme de poudre sont mélangés à une roche synthétique en poudre et compactés, le noyau ainsi formé est ensuite entouré d'une couche d'un matériau de faible densité pour absorber les dilatations, puis cet ensemble est lui-même entouré d'une couche de roche synthétique propre; l'ensemble obtenu est soumis à l'action de la chaleur et de la pression. Pour mettre en oeuvre un tel procédé, il est nécessaire de prévoir un appareil spécifique qui est une presse avec des parois en graphite pouvant supporter une température élevée. En effet, la formation de la structure de roche pour obtenir un bloc compact à partir de poudres des matériaux composant ladite roche n'est pas facile du tout : l'action de la chaleur et de la pression doivent se conjuguer et leurs valeurs doivent être suffisamment élevées.

De plus, les matériaux de départ étant sous forme de poudres, de l'air est inclus de sorte que, dans l'opération finale de cuisson, l'air inclus et les gaz éventuellement formés dans les déchets ne peuvent pratiquement pas s'échapper provoquant ainsi des fissurations et autres dégâts. Pour pallier ces inconvénients, la demande propose un procédé d'immobilisation et d'emballage de cendres radioactives dans une matrice minérale pouvant être mis en oeuvre avec des appareillages simples, qui ne nécessite pas de cuisson sous pression, qui utilise les matériaux d'enrobage sous forme de pâte ou de poudre avec pressage par étapes et cuisson finale suivant un programme précis de sorte que les gaz s'échappent avant que la porosité ne se referme et dans lequel le produit obtenu est un bloc monolithique, c'est-à-dire hermétique.

Plus précisément, le procédé objet de l'invention est caractérisé en ce que

- . on forme par moulage, de préférence avec pression, le fond et les parois latérales d'une boîte en utilisant une barbotine de porcelaine
- . on dépose dans la cavité ainsi réalisée lesdites cendres et une composition céramisante, et on soumet cet ensemble à une pression
- . on dispose au-dessus de la surface ainsi réalisée et de la surface supérieure des parois latérales une couche de barbotine de porcelaine qui, de préférence, est ensuite pressée

et on soumet l'ensemble à un chauffage destiné à cuire ladite barbotine de porcelaine et ladite composition céramisante, ledit chauffage étant programmé de façon à permettre une évacuation des gaz présents et/ou formés.

Dans la suite de ce texte, les matériaux à enrober seront appelés "cendres" ; en effet, ils sont très souvent constitués des cendres provenant de la combustion de matériaux dangereux et/ou radioactifs ; mais ce peut être tout aussi bien un calcinat de solution de produits de fission ou bien de l'iodure de plomb.

Par barbotine de porcelaine, on entend d'une manière générale une céramique contenant de préférence de 4 à 7% d'eau, se présentant au départ sous forme de pâte atomisée, moulée à cru puis cuite.

5 Parmi les porcelaines, on peut citer les grès, grès cérame, porcelaine dure ou mullitique, elles sont composées de manière générale d'un mélange de feldspath, argile, sable, kaolin et éventuellement enrichi d'alumine.

10 L'ajustement du coefficient de dilatation des cendres s'effectue très généralement et de préférence en mélangeant ces cendres avec une composition céramisante, c'est-à-dire une substance d'addition qui après cuisson dans les conditions de cuisson de ladite porcelaine donnera naissance à une céramique ou à un verre. On appellera
15 tesson la pièce cuite. Ladite composition céramisante est composée de silicates ou d'alumino-silicates de métaux alcalins, d'alcalino-terreux ou de magnésium.

 Selon un autre mode de réalisation, les cendres sont mises dans un sac en matière plastique, ledit sac est
20 déposé dans la cavité de la boîte, on remplit la boîte avec de la barbotine de porcelaine, on presse. Sous l'effet de la pression appliquée par le piston, le sac se déchire et l'air qu'il contenait s'échappe. Dans ce cas, la composition céramisante est la barbotine de porcelaine
25 elle-même.

 La quatrième paroi du conteneur qui permet d'obtenir un bloc hermétique s'élabore par dépôt d'une couche de barbotine de porcelaine sur la totalité de surface supérieure du conteneur, cette couche peut ensuite
30 être pressée ou non.

 La dernière opération consiste en une cuisson, dans un four par exemple, le programme de chauffe étant déterminé pour que les gaz présents ou formés puissent s'échapper du conteneur à travers les parois avant que les
35 pores ne se ferment.

 Ainsi, on obtient un bloc cylindrique hermétique constitué d'une partie centrale comportant des cendres radioactives éventuellement dispersées dans une composition céramisée et une croûte extérieure homogène

présentant de préférence une épaisseur égale en tout point et constituée d'une porcelaine cuite. Le dispositif préféré pour la mise en oeuvre du pressage comprend une matrice, un piston annulaire coulissant dans ladite matrice et un piston plein coulissant dans ledit piston annulaire.

Ce dispositif et son utilisation pour la mise en oeuvre du procédé sont représentés sur les figures 1 à 19.

La figure 1 représente schématiquement le dispositif de pressage utilisé.

Les figures 2 à 11 montrent le cycle de déplacement des pistons.

La figure 12 représente une coupe diamétrale d'un tesson.

Les figures 13 et 14 expliquent les coupes à réaliser pour l'analyse.

La figure 15 montre les points analysés.

Les figures 16 à 19 représentent les enregistrements des mesures effectuées à la microsonde électronique.

On décrit ci-après la mise en oeuvre du procédé selon l'invention à l'aide du dispositif décrit sur les figures 1 à 19.

Une matrice 1 est placée sur le plateau inférieur 2 d'une presse.

Un piston annulaire 3 coulisse avec un jeu faible dans la matrice.

Un piston plein 4 coulisse avec un jeu faible dans l'espace intérieur du piston annulaire.

Un piston 5 passant à travers le plateau 2 facilite le démoulage.

Un dispositif non représenté, lié au plateau supérieur de la presse, permet de faire descendre ou monter à volonté les pistons 3 et 4 soit ensemble, soit séparément. La force de la presse permet d'obtenir une pression intérieure de 3,5 gigapascals.

La figure 2 représente schématiquement la première phase, la matrice 21 contient la pâte crue 20

devant former le fond du conteneur. Le piston annulaire ~~22~~ et le piston central 23 sont en train de descendre simultanément sous l'action de la presse.

La figure 3 représente la fin de cette première phase où l'on voit en 25 le fond du conteneur, tel que réalisé en pâte crue.

La figure 4 montre le début de la phase de pressage de la paroi latérale du conteneur : le piston annulaire 22 est en position haute et de la pâte crue 26 remplit l'intervalle entre le piston 23 et la matrice 21.

Sur la figure 5, on enfonce le piston 22 de manière à former par pressage la paroi latérale (cruée) 27 du conteneur.

On remonte ensuite -figure 6- les deux pistons 22 et 23 et on voit que dans la matrice 21 on a formé une boîte 28.

Sur la figure 7, on emplit la boîte 28 du produit 29 destiné à l'enrobage. Ce produit peut être enveloppé par un sac plastique mince pour éviter les contaminations des pistons.

Sur la figure 8, on amène le piston 22 en contact avec la partie haute de la boîte, puis on descend le piston 22 pour comprimer la matrice à enrober qui prend la forme montrée en 30.

La phase suivante, sur la figure 9, montre le piston 23 en position haute, alors que le piston 22 n'a pas bougé et on a introduit en 31 la pâte crue destinée à former la face supérieure (couvercle).

La figure 10. montre la phase de compression du couvercle prenant la forme 32 obtenue en arrêtant le piston 23 juste au même niveau bas que le piston 22.

Les opérations de pressage sont terminées et la figure 11 montre le démoulage.

On notera à titre de variante qu'il est possible sur les figures 6 et 7 de laisser en position basse le piston 22.

On peut également procéder un peu différemment sur les figures 9 et 10 en remontant les deux pistons

pour faire un couvercle allant jusqu'au bord de la matrice.

La pièce crue démoulée est cuite au four électrique en respectant un programme de chauffe précis. Dans les exemples figurant plus loin, ce programme de chauffe sera détaillé.

Il est important de régler le programme de manière que les gaz produits ou présents à l'intérieur (air, eau et gaz carbonique en grande partie) puissent s'échapper à travers les parois avant que la porosité ne soit fermée.

Les différents essais ont montré que le dégazage était parfait pour des matières présentant une perte au feu de 15% avec le programme proposé. Pour une perte au feu plus grande, il y aura lieu de ralentir la montée en température, ce qui est une technique bien connue.

Pour certaines matières à enrober, on bute sur le problème de l'incompatibilité des coefficients de dilatation entre la matière interne cuite et la porcelaine d'enrobage.

Dans ce cas, on utilise un agent ou une composition céramisante ou vitrifiante, le vocabulaire admettant les deux termes.

On mélange la cendre à enrober avec cet agent céramisant en proportion telle que cette nouvelle matière, après cuisson, ait un coefficient de dilatation voisin de $4.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ comme la plupart des porcelaines.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec des corps à coefficient de dilatation très faible (et même négatif) comme des alumino-silicates de lithium (bêta-spodumène, eucryptite et petalite) ou des alumino-silicates de magnésium (cordierite) et plus généralement des alumino-silicates alcalins et alcalino-terreux.

Dans le cas des cendres d'incinérateur, comme on le verra sur les exemples 1 et 2 suivants, il n'est pas nécessaire d'ajouter d'agent céramisant.

De même pour l'exemple 6 où l'on enrobe de l'iodure de plomb.

Dans le cas du carbure de silicium de l'exemple 3, on a utilisé un céramisant.

Dans le cas de l'enrobage de fibres d'amiante, pour faciliter les manipulations, on a préféré préparer une pâte avec l'amiante et la porcelaine d'enrobage.

Dans le cas de produits de fission, on a enrobé un calcinat de solution de produit de fission après ajout d'un agent céramisant.

Les exemples non limitatifs ci-après illustrent l'invention.

Les deux premiers exemples portent sur l'enrobage d'une même cendre dans deux matrices différentes (et à deux échelles différentes).

Le troisième exemple porte sur l'enrobage de grains de carbure de silicium provenant de la chambre de post-combustion d'un incinérateur de déchets.

Le quatrième exemple porte sur l'enrobage de fibres d'amiante ayant servi de media filtrant pour gaz chauds.

Le cinquième exemple porte sur l'enrobage de calcinat de produits de fission (par évaporation puis calcination à 600°C de solution de produits de fission).

Le sixième exemple porte sur l'enrobage de l'iodure de plomb.

Exemple 1

Composition de la cendre à enrober :

	SiO ₂	17,29% en poids (après séchage)
	Al ₂ O ₃	21,71
	Na ₂ O	1,08
30	K ₂ O	1,30
	CaO	12,81
	Fe ₂ O ₃	10,63
	P ₂ O ₅	5,75
	Sb ₂ O ₃	0,67
35	GdO	0,05

	MnO	0,12
	ZnO	11,43
	Cr ₂ O ₃	0,70
	MgO	2,08
5	SnO ₂	0,75
	PbO	3,69
	CuO	3,90
	BaO	0,83
	TiO ₂	4,98
10	Le complément à 100% est composé principalement par des traces de carbonates.	
	La matrice a un diamètre intérieur de 70 mm (70 ⁺⁰ / _{+0,2}).	
15	Le piston annulaire a un diamètre extérieur de 70 mm (70 ⁻⁰ / _{-0,2}) et un diamètre intérieur de 50 mm (50 ⁺⁰ / _{+0,2}).	
	Le piston central plein a un diamètre de 50 mm (50 ⁻⁰ / _{-0,2}).	
20	On dispose d'une barbotine céramique du type grès obtenue en mélangeant par broyage humide en jarre :	
	- Argile cuisant blanc	45%
	- Kaolin	15%
	- Quartz (sable)	20%
25	- Feldspath	20%
	ce qui correspond à la composition chimique (sans compter l'eau) = SiO ₂ : 71%, Al ₂ O ₃ : 23%, Na ₂ O + K ₂ O : 6%, plus des traces d'oxydes de fer, titane, magnésium, calcium, etc.	
30	La barbotine est atomisée pour obtenir une poudre de granulométrie assez serrée:	
	1,35 % supérieur à 0,510 mm	
	14,30 % compris entre 0,510 et 0,280 mm	
	71,80 % compris entre 0,280 et 0,104 mm	
35	8,00 % compris entre 0,104 et 0,053 mm	
	4,00 % inférieur à 0,053 mm	

avec une humidité résiduelle comprise entre 4 et 7%.

On place 90 grammes de cette poudre dans la matrice et presse progressivement suivant le programme avec les deux pistons :

- 5 montée à 50 bars - palier 20 secondes
descente à pression atmosphérique
montée à 150 bars - palier 40 secondes
descente à pression atmosphérique
montée à 350 bars - palier 60 secondes
10 descente à pression atmosphérique et remontée du piston annulaire.

On a aussi formé le fond du conteneur avec une poudre contenant peu d'air grâce au programme de pression.

- 15 On place de la poudre dans l'espace annulaire et la comprime suivant le programme précédent pour terminer à une hauteur de 47,3 mm à partir du fond de la matrice.

- 20 On retire les deux pistons et on se trouve devant une "boîte" dont en emplît la cavité d'un mélange cendre + 10 % de bêta-spodumène (alumino-silicate de lithium) que l'on comprime avec le piston central pour affleurer le niveau supérieur de la "boîte".

- 25 On remonte le piston central, place 90 g de poudre sur la paroi annulaire de la boîte et sur la cendre comprimée, puis on descend les deux pistons pour comprimer cette poudre (suivant le programme de pression) et former un couvercle épais de 11 mm.

- 30 Le volume ainsi obtenu est démoulé et cuit au four électrique suivant le programme de chauffe suivant :

- | | | | | |
|----|----|-------------|----------------|-------------------|
| | de | 25° à 150° | en 600 minutes | (montée linéaire) |
| | de | 150° à 400° | en 600 | " " |
| | de | 400° à 600° | en 600 | " " |
| 35 | de | 600° à 800° | en 600 | " " |

- de 800° à 1000° en 1200 minutes (montée linéaire)
 de 1000° à 1090° en 900 " "
 de 1090° à 1130° en 800 " "
 de 1130° à 1150° en 800 " "
 5 Palier de 240 minutes à 1150° puis descente
 de 1150° à 600° en 450 minutes
 de 600° à 500° en 200 "
 de 500° à 25° en 475 "

- On sort du four un cylindre de couleur blanc
 10 jaunâtre ayant pour diamètre 63 mm et pour hauteur 58 mm.
 Aucune fissure, aucune déformation n'est visible
 sur ce tesson.

Par sciage à la scie diamantée, on observe une
 section telle que représentée sur la figure 12.

- 15 La zone 1 est une céramique dure, compacte,
 sans porosité. La zone 2 est un conglomérat de cendre
 plus ou moins vitrifiée. Entre ces deux zones, la tran-
 sition se fait sur moins de 0,1 mm.

Exemple 2

- 20 On reprend la cendre de même composition pour
 opérer un enrobage dans une porcelaine mullitique (dite
 porcelaine dure). La pâte de départ a pour composition
 approximative :

	SiO ₂	58
25	Al ₂ O ₃	24
	Na ₂ O	1
	K ₂ O	3
	CaO	1
	MgO	0,1

- 30 Eau quantité suffisante pour 100% (environ 13%).
 On notera que cette eau comprend environ 70%
 d'eau de constitution (en particulier dans le kaolin
 utilisé pour préparer la pâte) et de 30% d'eau de mise
 en oeuvre.

Pour simplifier, on peut utiliser un produit fabriqué sous la référence 42 555 par les "Kaolins et Pâtes céramiques du Limousin".

5 On utilise pour le pressage un matériel analogue à celui décrit précédemment, mais de dimensions supérieures, diamètre extérieur du piston annulaire 160 mm, diamètre intérieur du piston annulaire 113 mm.

La force de pressage étant de l'ordre de 700 kN.

10 Les opérations de pressage se déroulent comme dans l'exemple 1 pour les cycles de décompression.

La cuisson est opérée selon le cycle suivant :

montée de	25°	à	800°C en 31 heures
montée de	800°	à	1080°C en 28 heures
montée de	1080°	à	1120°C en 7 heures
15 montée de	1120°	à	1200°C en 27 heures
descente de	1200°	à	600°C en 7,5 heures
descente de	600°	à	500°C en 3,5 heures
descente de	500°	à	25°C en 8 heures

20 On constate à la sortie du four qu'on a fabriqué un bloc d'apparence cylindrique monolithique pesant environ 6,5 kg.

La porosité apparente est nulle et aucune fissure ne se fait jour. Par sciage, on constate que les cendres forment une masse homogène d'environ 100 mm de diamètre, 25 entourée en tout sens d'une épaisseur d'environ 21 mm de porcelaine très dure.

Aucune trace de diffusion des cendres dans la porcelaine n'est détectable.

Exemple 3

30 Enrobage de grains de carbure de silicium

On dispose de grains de diamètre 1 à 15 mm provenant du broyage grossier des agrégats de carbure de silicium de la chambre de post-combustion d'un incinérateur.

On mélange aux grains de carbure de silicium une fritte de composition SiO_2 : 74,9%, Al_2O_3 : 13,50%, CaO : 7,7%, MgO : 2,1%, K_2O : 0,75%, Na_2O : 1,05% (20 g de cette composition pour 100 grammes de SiC). Le
5 coefficient de dilatation de la fritte est voisin de celui du carbure de silicium.

On opère ensuite exactement suivant les conditions de l'exemple 1 pour le moulage et la cuisson et on obtient un cylindre massif.

10 Par sciage à la scie diamantée (relativement difficile à cause des gros grains de SiC) on observe que le SiC est complètement enrobé par la composition qui a fondu.

Cette masse hétérogène est parfaitement entourée
15 par le grès sans aucune fissure visible.

Exemple 4

Enrobage de fibres d'amiante

L'amiante provient des filtres de gaz chauds d'un incinérateur. On fait une pâte à volume égal avec
20 l'amiante et la barbotine de grès de l'exemple 1 et ce mélange est ensuite traité comme la cendre de l'exemple 1. On obtient après moulage et cuisson un cylindre sans défaut. Par sciage, on voit à l'intérieur une zone plus verte correspondant au mélange grès-amiante pratiquement
25 sans transition avec le grès pur entourant la zone centrale.

Exemple 5

Enrobage de produits de fission

Dans le retraitement des combustibles nucléaires, les produits de fission sont séparés de l'uranium et du
30 plutonium sous forme d'une solution nitrique.

Pour leur immobilisation, en tant que déchets, la méthode habituellement employée est de les concentrer, par évaporation, de les calciner, puis de les mélanger à une fritte de verre, à fondre ce mélange et à le couler
35 dans des conteneurs étanches.

Pour montrer que la présente invention convenait également pour enrober les produits de fission, nous avons simulé un calcinat en utilisant des produits non radio-actifs.

- 5 La composition du calcinat synthétique est :
(% en poids)

10

Oxyde de strontium	2,71
Oxyde d'yttrium	1,77
Zircone	15,17
Oxyde de molybdène	15,81
Oxyde de manganèse	9,04
Oxyde de cobalt	2,19
Oxyde de nickel	4,84
Oxyde de césium	9,52
Oxyde de baryum	6,00
Oxyde de cérium	8,68
Oxyde de lanthane	24,27

15

20

Pour l'enrobage, on mélange ces calcinats avec 10% en poids de pétalite et 10% en poids de silicate de soude et opère selon le mode opératoire de l'exemple 1.

Après refroidissement, on scie le conteneur et on constate que le calcinat est transformé en une masse

vitreuse remplissant à plus de 90% (il reste quelques bulles) la zone centrale du tesson.

Aucune trace de diffusion dans les parois du conteneur.

5 Exemple 6

Enrobage d'iodure de plomb

On mélange à sec :

- 69 grammes de cendres de l'exemple 1
- 30 grammes d'iodure de plomb (PbI_2)
- 10 0,65 gramme de carbonate de césium
- 0,65 gramme d'oxyde de cobalt

On utilise cette poudre dans les conditions de l'exemple 1 pour l'enrober dans du grès.

- Après cuisson et refroidissement, on sort du four
- 15 un bloc cylindrique sans aucune faute, sans aucune porosité visible.

Pour apprécier l'efficacité de l'emballage ainsi utilisé, on coupe le bloc suivant le schéma des figures 13 et 14.

- 20 Ensuite, on polit la face ABCD, la métallise à l'or et effectue une série de mesures à la microsonde en réglant la détection sur un élément.

- On procède d'abord à une série de mesures suivant le trajet EF de la figure 15 dans le coeur,
- 25 c'est-à-dire dans la partie composée avant cuisson de cendres, d'iodure de plomb, de cobalt et de césium.

La figure 16 montre le nombre de coups comptés en ordonnées, le déplacement suivant EF en abscisses.

- On constate que les courbes montrent un niveau
- 30 très variable, ce qui s'explique par la porosité du coeur: de nombreuses bulles sont présentes sur le trajet EF. A chaque bulle correspond une baisse de la quantité de matière excitée et donc du nombre global des coups comptés.

Sur la figure 16, on a représenté en ordonnées le nombre de coups comptés pour l'iode (rai L alpha L bêta) et en abscisses, les déplacements selon H, le point K correspondant à la frontière coeur-enrobage et la distance K L à 1 mm.

On constate que le nombre de coups, c'est-à-dire une grandeur proportionnelle à la concentration, est en moyenne constant (aux fluctuations de porosité près) dans le coeur, et décroît de K à L sur 1 mm de parcours, pour atteindre le bruit de fond.

Ce bruit de fond correspondant à un seuil de détection peut, en fait, être pris comme un zéro pour la concentration de l'iode. On obtient en effet la même valeur de bruit de fond sur une céramique de l'exemple 1 ne contenant pas d'iode.

L'interprétation de cette courbe est que l'iode présente dans le coeur a légèrement migré vers l'extérieur mais que la migration n'a intéressé qu'une zone de 1 mm d'épaisseur autour du coeur.

Cela permet d'affirmer que le type d'enrobage décrit dans la présente invention constitue une barrière très efficace contre le départ de l'iode, et ce, même à température élevée puisque, dans l'exemple présent, la température a été réglée à 1150° pendant 4 heures pour cuire la pièce.

Sur le même échantillon et toujours suivant le trajet GH on a analysé la teneur en césium et en cobalt.

La figure 18 montre l'enregistrement pour le cobalt dans le coeur, on est au seuil de sensibilité, jusqu'au point K et au-delà dans le grès d'enrobage, puisque l'abscisse du pic correspond à KM = 2 mm et que la largeur du pic est de 1 m.

On peut affirmer que le cobalt s'est déplacé du coeur vers l'extérieur mais que la cuisson du tesson, en fermant toute porosité, a arrêté la migration.

La figure 19 montre, dans le cas du césium, que la migration n'a été que partielle puisque le coeur contient une partie notable du césium.

5 D'autres essais, qu'il n'est pas nécessaire de détailler, ont montré qu'il était possible d'enrober un mélange cendre-iodure de plomb, à poids égaux (50% PbI_2 ; 50% cendres).

10 Si on ne dispose pas de cendre, on peut mélanger l'iodure de plomb à une pâte crue de grès et enrober ce mélange comme décrit précédemment.

15 La présente invention trouve son plus grand intérêt dans l'enrobage définitif de matières contaminées, dans un matériau de durée de vie illimitée, même en milieu très hostile sans qu'il soit nécessaire de prévoir une enveloppe, métallique ou autre, autour du bloc fabriqué selon ce procédé.

20 La seule limite réside dans la perte au feu de la matière à enrober, ce qui peut amener à lui faire subir une précalcination pour que la perte au feu dans la mise en oeuvre du procédé décrit ici ne dépasse pas 15% en poids.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'immobilisation et d'emballage de cendres radioactives dans une matrice minérale, caractérisé en ce que
 - 5 . on forme par moulage, de préférence avec pression, le fond et les parois latérales d'une boîte en utilisant une barbotine de porcelaine
 - . on dépose dans la cavité ainsi réalisée lesdites cendres et une composition céramisante, et on soumet cet
 - 10 ensemble à une pression
 - . on dispose au-dessus de la surface ainsi réalisée et de la surface supérieure des parois latérales une couche de barbotine de porcelaine, et de préférence elle est ensuite pressée,
 - 15 et on soumet l'ensemble à un chauffage destiné à cuire ladite barbotine de porcelaine et ladite composition céramisante, ledit chauffage étant programmé de façon à permettre une évacuation des gaz présents et/ou formés.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la barbotine de porcelaine utilisée est une barbotine atomisée contenant de préférence 4 à 7% d'eau.
- 20 3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que ladite composition céramisante est mélangée aux cendres en proportions telles que les
- 25 coefficients de dilatation du mélange des cendres-composition d'une part, de porcelaine d'autre part, soient les plus proches possibles.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition
- 30 céramisante est composée de silicates ou d'alumino-silicates de métaux alcalins, alcalino-terreux ou de magnésium.
5. Procédé selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que ladite composition céramisante
- 35 est une porcelaine.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la porcelaine

est composée d'un mélange de feldspath, argile, sable et kaolin enrichi éventuellement d'alumine.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les cendres sont constituées de cendres d'incinération ou de cal-
cinat de solution de produits de fission ou d'iodure
de plomb.

10 8. Dispositif pour mettre en oeuvre le procédé des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une matrice, un piston annulaire coulissant
dans ladite matrice et un piston plein coulissant dans
ledit piston annulaire.

15 9. Nouveau produit hermétique, caractérisé en ce qu'il est constitué d'une partie centrale comportant des cendres radioactives éventuellement dispersées dans
une composition céramisée et une croûte extérieure homo-
gène présentant de préférence une épaisseur égale en
tout point, constituée d'une porcelaine cuite.

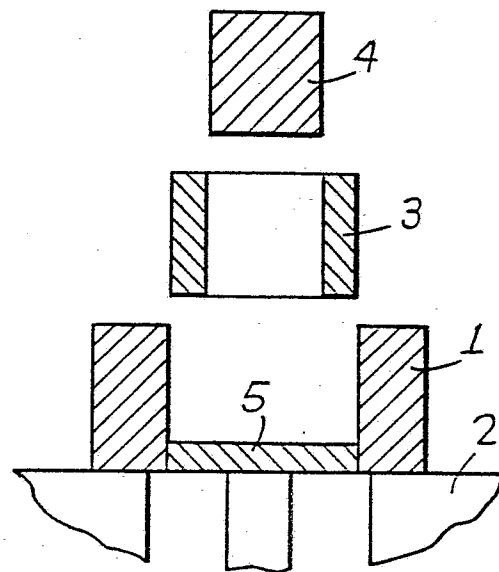


Fig. 1

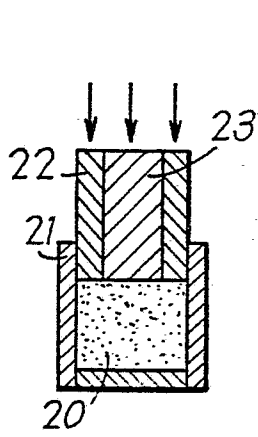


Fig. 2

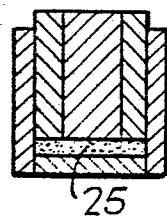


Fig. 3

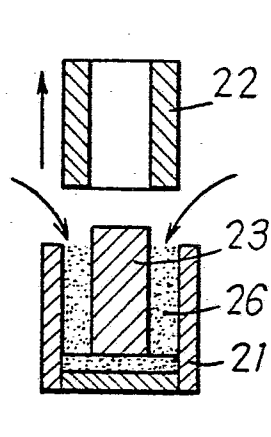


Fig. 4

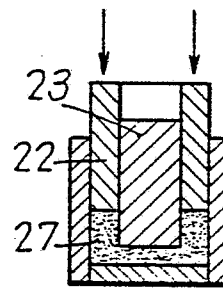


Fig. 5

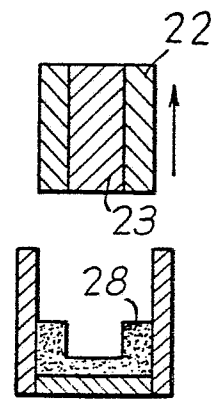


Fig. 6

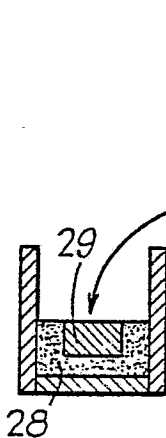


Fig. 7

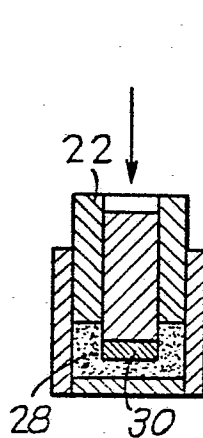


Fig. 8

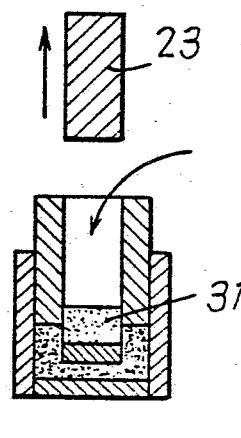


Fig. 9

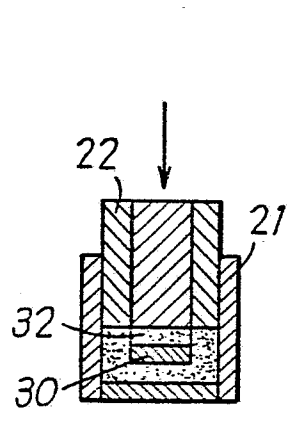


Fig. 10

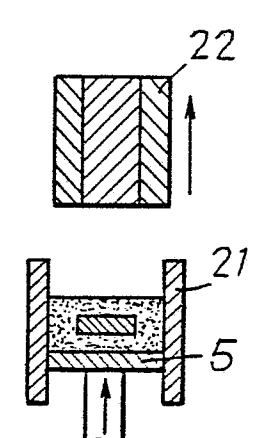


Fig. 11

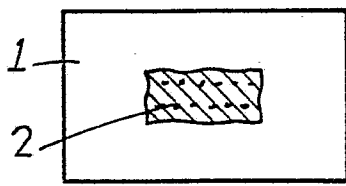


Fig. 12

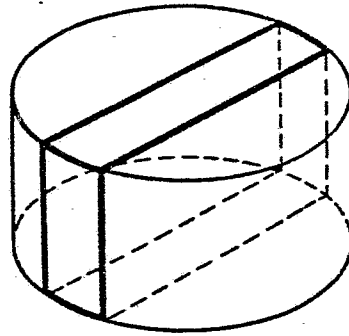


Fig. 13

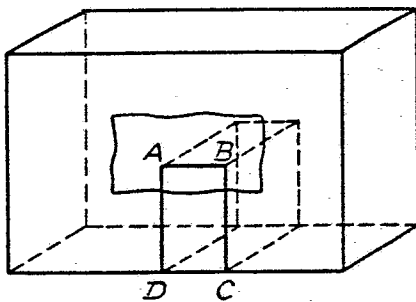


Fig. 14

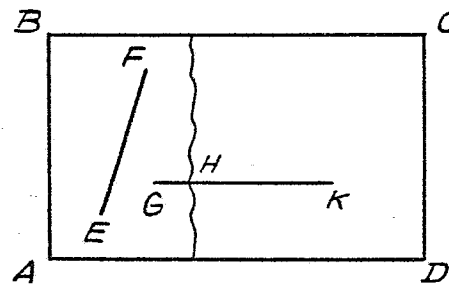


Fig. 15

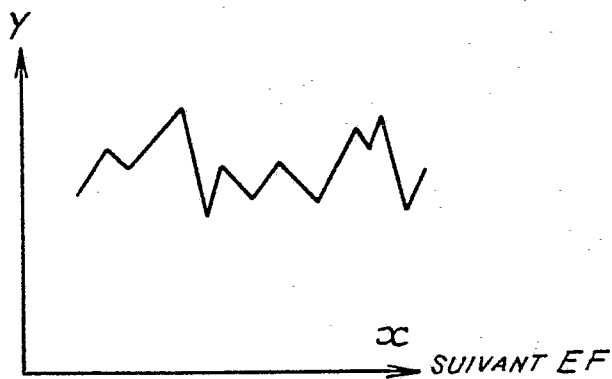


Fig. 16

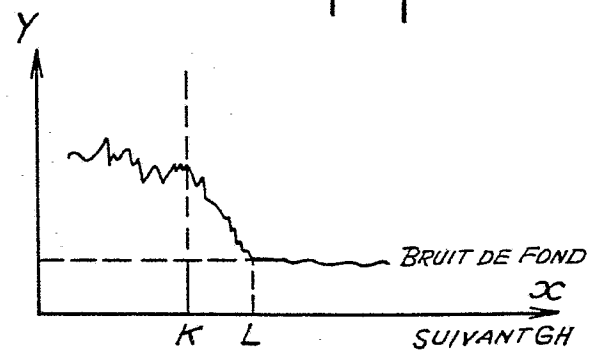


Fig. 17

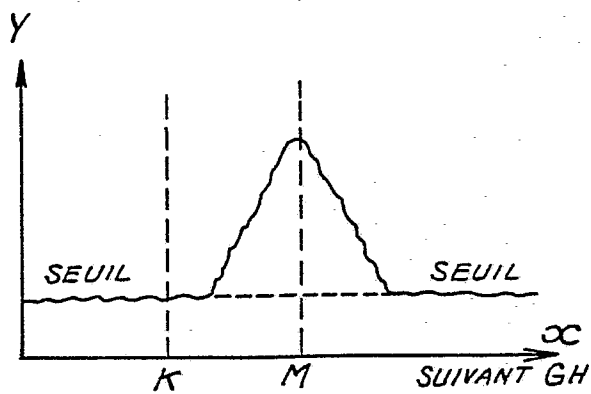


Fig. 18

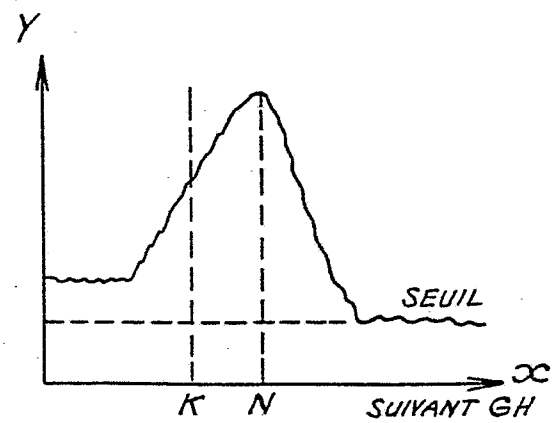


Fig. 19



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0165103
Numéro de la demande

EP 85 40 0836

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
Y	US-A-4 404 129 (PENBERTHY) * Revendications 1,3 *	1,3,4	G 21 F 9/34
Y	FR-A-2 369 659 (ASEA) * Revendications 1,7,16,17 *	1,3,4	
A,D	AU-B- 531 250 (AUSTRALIAN ATOMIC ENERGY) * Revendications 5,6,10,11 *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			G 21 F
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19-08-1985	Examineur NICOLAS H. J. F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	