

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 042 753 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
15.06.2005 Bulletin 2005/24

(51) Int Cl.7: **G21F 9/30**, B09B 3/00,
C04B 28/34, C04B 18/04

(21) Numéro de dépôt: **98963592.5**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR1998/002826

(22) Date de dépôt: **22.12.1998**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 1999/034370 (08.07.1999 Gazette 1999/27)

(54) **PROCEDE DE CONDITIONNEMENT DE DECHETS INDUSTRIELS, NOTAMMENT RADIOACTIFS,
DANS DES CERAMIQUES APATITIQUES**

VERFAHREN ZUR KONDITIONIERUNG VON INDUSTRIEABFÄLLEN, INSBESONDERE
RADIOAKTIVE PRODUKTE, IN APATIT- KERAMIK

METHOD FOR PACKAGING INDUSTRIAL, IN PARTICULAR RADIOACTIVE, WASTE IN APATITE
CERAMICS

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

(30) Priorité: **23.12.1997 FR 9716356**

(43) Date de publication de la demande:
11.10.2000 Bulletin 2000/41

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

(72) Inventeurs:
• **CARPENA, Joelle
F-13490 Jouques (FR)**

- **DONAZZON, Benoît
F-31570 Lanta (FR)**
- **LACOUT, Jean-Louis
F-31000 Toulouse (FR)**
- **DECHAMBRE, Gérard
F-31650 Storens (FR)**

(74) Mandataire: **Audier, Philippe André et al
Brevaux,
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 Paris (FR)**

(56) Documents cités:
WO-A-95/02886 WO-A-96/18196
FR-A- 2 728 812 US-A- 5 678 233

EP 1 042 753 B1

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).

Description**Domaine technique**

[0001] La présente invention a pour objet un procédé de conditionnement de déchets industriels, notamment radioactifs, dans des céramiques apatitiques.

[0002] Les céramiques apatitiques sont des matériaux qui présentent un grand intérêt comme matrice de conditionnement de déchets industriels, en particulier de déchets radioactifs, notamment à vie longue, comme certains produits de fission ou certains actinides.

[0003] 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.

[0004] Les matériaux utilisables comme matrice doivent présenter des caractéristiques très élevées de stabilité chimique, de stabilité aux rayonnements et de stabilité à la température, pour isoler les éléments radioactifs de l'environnement et les maintenir dans cet état isolé pendant des durées très longues, en raison de leur période radioactive.

Etat de la technique antérieur

[0005] Actuellement, la matrice retenue pour ce conditionnement est le verre, mais des travaux récents ont montré que les céramiques apatitiques présentaient des propriétés particulièrement adaptées à un stockage à long terme et pouvaient être utilisées comme matrice de confinement en remplacement du verre.

[0006] Les apatites sont des composés de formule générale :



dans laquelle Me représente un ou plusieurs métaux, X représente P, V et/ou Si, et Y représente un ou plusieurs anions tels que OH, Cl et F. Parmi ces apatites, l'hydroxy-apatite phosphocalcique :



est le composé le plus connu.

[0007] Les apatites de formule (I) peuvent admettre diverses substitutions, aussi bien dans les sites cationiques (Me) que dans les sites anioniques (XO_4 et/ou Y_2).

[0008] L'équilibre des charges, nécessité par l'introduction d'éléments qui peuvent être monovalents, divalents, trivalents ou tétravalents, se réalise par le jeu de diverses substitutions associées.

[0009] A titre d'exemple, on peut prendre le remplacement de l'élément calcium divalent par une terre rare qui est un élément trivalent. Ce remplacement peut se faire de plusieurs façons :

- soit par l'échange couplé $(\text{Ca}^{2+}, \text{OH}^-) \leftrightarrow (\text{Ln}^{3+}, \text{O}^{2-})$,
- soit par l'échange couplé $(\text{Ca}^{2+}, \text{PO}_4^{3-}) \leftrightarrow (\text{Ln}^{3+}, \text{SiO}_4^{4-})$
- soit par l'échange couplé $(2\text{Ca}^{2+}) \leftrightarrow (\text{Ln}^{3+}, \text{Na}^+)$.

[0010] Ceci n'est bien entendu qu'un exemple des multiples substitutions possibles.

[0011] Comme il est décrit par BROS R., CARPENA J., SERE V., BELTRITTI A, Radiochimica Acta, 74, 1996, pages 277-282 [1], l'étude du réacteur naturel d'OKLO a montré que les apatites contenant dans leur structure des radioéléments (actinides et/ou produits de fission) sont particulièrement stables thermiquement, chimiquement, même en milieu fortement irradiant.

[0012] En effet, ces apatites résistent dans les conditions d'un stockage de déchets radioactifs jusqu'à plus de 1 000°C. Elles résistent chimiquement dans les conditions hydrogéologiques d'un stockage, c'est-à-dire avec un pH des eaux neutre ou basique. Enfin, elles résistent également en milieu fortement irradiant car les dégâts d'irradiation qu'elles subissent, sont instables à une température supérieure à 60°C. L'apatite phosphocalcique, par exemple, présente la propriété de se restructurer dès 60°C.

[0013] L'avantage des apatites pour l'entreposage ou le stockage géologique des déchets industriels, et en particulier

des déchets nucléaires de faible, moyenne ou forte activité, est donc évident car elles permettent une fixation chimique forte dans une matrice particulièrement stable dont la pérennité en milieu géologique a été démontrée par l'étude de matériaux vieux de plusieurs millions d'années.

[0014] Pour être utilisé dans le conditionnement de déchets industriels, notamment radioactifs, il est nécessaire de disposer de formes massiques polycristallines de ces apatites.

[0015] Jusqu'à présent la préparation de pièces massiques en apatites renfermant des déchets a été effectuée à partir d'apatites pulvérulentes que l'on soumet à un frittage à haute température, soit à une température supérieure à 1 000°C, éventuellement sous une pression élevée.

[0016] Le document FR-A-2 712 726 [2] décrit un procédé de conditionnement d'actinides et/ou de lanthanides dans une apatite, qui consiste à préparer un mélange de poudres comprenant au moins un phosphate choisi parmi les phosphates de calcium, de lanthanides et d'actinides, du fluorure de calcium, du carbonate de calcium, un composé de silicium et éventuellement un ou plusieurs oxydes de lanthanides ou d'actinides, à traiter thermiquement le mélange pour décomposer le carbonate de calcium, et à calciner le mélange traité thermiquement à une température élevée (900° à 1 500°C) en répétant éventuellement plusieurs fois la dernière étape de calcination après une ou plusieurs étapes intermédiaires de broyage.

[0017] Le document Inorganic Materials, volume 9, n°4, 1973, pages 652-654 [3] décrit lui-aussi un procédé de fabrication de silicates fluoroapatites contenant des lanthanides par mise en oeuvre d'un traitement thermique à une température élevée de 1 200 à 1 350°C.

[0018] D'autres procédés de fabrication d'une matrice de conditionnement de déchets à base de céramique apatitique, comprennent la préparation préalable de la poudre d'apatite, sa mise en forme granulométrique et son frittage selon divers procédés tels que frittage naturel, frittage sous charge, et frittage après utilisation de barbotine.

[0019] Ces techniques permettent d'obtenir des pièces massiques possédant de bonnes propriétés mécaniques, mais elles présentent l'inconvénient de nécessiter la mise en oeuvre de traitements thermiques à température élevée, ce qui conduit à :

- un coût énergétique élevé pour la préparation de la matrice,
- une transformation partielle de l'hydroxyapatite en oxyapatite, et
- des difficultés pour conditionner dans la pièce en apatite, des espèces volatiles à la température du traitement thermique.

Exposé de l'invention

[0020] La présente invention a précisément pour objet un procédé de conditionnement de déchets industriels dans des céramiques apatitiques, qui présente l'avantage de conduire à des pièces présentant de bonnes propriétés mécaniques, sans qu'il soit nécessaire de mettre en oeuvre un traitement thermique à température élevée.

[0021] Selon l'invention, le procédé de conditionnement d'un déchet industriel dans une matrice céramique apatitique, comprend les étapes suivantes :

- a) préparer un mélange homogène de poudres comprenant au moins deux phosphates de calcium choisis parmi : $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$, $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ de variété α ou β , amorphe ou apatitique, et $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, et éventuellement un composé choisi parmi les sels, oxydes et hydroxydes de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux, et l'oxyde de silicium, les sels étant choisis parmi les phosphates, les silicates, les carbonates, les nitrates et les halogénures, et les quantités de phosphate(s) et de composé(s) du mélange étant telles qu'elles correspondent à l'obtention d'une hydroxyapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (II) dans laquelle une partie des atomes de Ca peut être remplacée par des atomes de métaux alcalins et/ou de métaux alcalino-terreux autres que Ca, une partie des anions phosphates peut être remplacée par des anions silicates et une partie des anions OH peut être remplacée par des anions halogénures ;
- b) introduire le déchet industriel dans le mélange ;
- c) compacter le mélange de poudres contenant ledit déchet à la température ambiante, sous une pression de 100 à 500 MPa, pour obtenir une pièce compactée ; et
- d) soumettre la pièce compactée à un traitement hydrothermal dans une enceinte étanche contenant un milieu aqueux, à une température de 100 à 500°C, pendant une durée d'au moins 8 heures.

[0022] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, plus particulièrement destiné au conditionnement de déchets industriels comprenant au moins un élément choisi parmi les métaux et les halogènes, on réalise simultanément les étapes a) et b) en introduisant le déchet, lors de la préparation du mélange de poudres, sous la forme de poudre(s) d'oxyde, d'hydroxyde ou de sel du ou des métaux et/ou de poudre(s) d'halogénure(s) de métal alcalin ou alcalino-terreux, de façon à obtenir un mélange correspondant à l'obtention d'une hydroxyapatite telle que définie ci-

dessus, substituée de plus par le(s) métaux et/ou les halogène(s) à conditionner.

[0023] Les métaux peuvent être en particulier des métaux radioactifs tels que le césium radioactif, par exemple le césium-135 et le césium-137, le strontium-90, le technétium-99, les lanthanides, en particulier le samarium-151, et les actinides. Les halogènes peuvent être en particulier le chlore-36.

[0024] Selon un second mode de réalisation de l'invention, plus particulièrement destiné au conditionnement de déchets sous forme de poudres, de granulés, de pièces massives de taille variable ou de déchets organiques, ceux-ci sont introduits tels quels dans le mélange de poudres préparé dans l'étape a) de façon à être entourés du mélange de poudres.

[0025] Des déchets de ce type peuvent être constitués par exemple par des poudres, granulés ou petites pièces massives d'apatites ou de céramiques contenant des éléments radioactifs, par des déchets prétraités, par des déchets technologiques contaminés tels que morceaux de métaux, fûts métalliques, verres etc. et par des matériaux organiques tels que bitumes et autres renfermant des éléments radioactifs ou autres.

[0026] Ce second mode de réalisation de l'invention peut être combiné avec le premier lorsqu'on veut conditionner simultanément des déchets susceptibles de s'intégrer dans la structure chimique de l'apatite et d'autres déchets.

[0027] Le procédé de l'invention permet donc de préparer la matrice céramique apatitique à basse température, en mettant en oeuvre une réaction hydrothermale entre divers composés phosphatés et éventuellement d'autres composés présents dans le mélange, qui ont été préalablement compactés.

[0028] Dans l'étape a) de ce procédé, on prépare un mélange de poudres capable de conduire à une hydroxyapatite de formule :



dans laquelle les anions et/ou les cations peuvent être substitués par d'autres cations et anions, et en particulier par le(s) élément(s) formant le déchet à conditionner.

[0029] Cette hydroxyapatite peut être en particulier une apatite silicatée telle que celles décrites dans FR-A-2 712 726 [2] contenant ou non dans sa structure des lanthanides et/ou des actinides.

[0030] Le mélange peut être préparé par broyage de ces constituants, à une granulométrie inférieure à 100 µm. Certains constituants tels que les phosphates de calcium, peuvent être sous forme d'une seule poudre obtenue par cobroyage.

[0031] Selon l'invention, le mélange comporte au moins deux composés phosphates, en particulier, un composé basique (phosphate tétracalcique) et un ou plusieurs composés acides (phosphates dicalcique ou monocalcique). On peut par ailleurs ajouter à ce mélange de composés phosphates, des oxydes, hydroxydes et sels de métaux alcalins et alcalino-terreux ou de métaux formant le déchet à conditionner pour obtenir diverses substitutions dans l'hydroxyapatite.

[0032] Les sels utilisés peuvent être en particulier des phosphates, silicates, nitrates, halogénures ou carbonates.

[0033] Le mélange est ensuite soumis à l'étape c) de compactage après qu'on y ait introduit le déchet à conditionner, lorsque celui-ci ne fait pas partie du mélange.

[0034] Le compactage est effectué à la température ambiante, par exemple à une température de 15 à 30°C, sous une pression de 100 à 500 MPa, de préférence de 200 MPa, par exemple au moyen d'une presse hydraulique après avoir disposé le mélange dans un moule.

[0035] Dans l'étape suivante d), on soumet la pièce compactée à un traitement hydrothermal dans une enceinte étanche en présence d'un milieu aqueux porté à une température de 100 à 500°C, sous une pression qui correspond à la pression de vapeur d'eau à la température choisie.

[0036] Ce traitement permet d'obtenir une forme céramisée par réaction hydrothermale entre les constituants du mélange compactés. On peut obtenir ainsi des pièces d'une dureté exceptionnelle qui est assurée par le fait que se sont développés à l'intérieur du matériau massique des cristaux aciculaires d'apatite qui conditionnent la cohésion de ce matériau.

[0037] Le traitement hydrothermal peut être effectué de deux façons.

[0038] Ainsi, selon un premier mode de réalisation du traitement, on immerge totalement la pièce compactée dans le milieu aqueux de façon à ce qu'elle soit en contact avec l'eau à l'état liquide.

[0039] Selon un second mode de réalisation de ce traitement hydrothermal, utilisé de préférence pour des pièces compactées renfermant des composés solubles en milieu aqueux, on dispose la pièce compactée au-dessus du milieu liquide de sorte qu'elle n'est en contact qu'avec la vapeur d'eau produite dans l'enceinte étanche, sous l'effet de la température du traitement.

[0040] La température du traitement hydrothermal est située dans la gamme de 100 à 500°C, et la durée de ce traitement hydrothermal dépend en particulier de la température utilisée, celle-ci étant plus longue lorsque la température est plus faible. Généralement, la durée est d'au moins 8 heures et elle peut aller de 12 heures à 60 heures.

[0041] De préférence, la température du traitement hydrothermal est de 150 à 250°C, et sa durée d'environ 48 heures.

[0042] Le milieu aqueux utilisé est généralement de l'eau déminéralisée, mais on peut aussi utiliser une solution aqueuse contenant des additifs appropriés.

[0043] Selon une variante de réalisation du procédé de l'invention, celui-ci comprend de plus une étape complémentaire e) de frittage de la pièce compactée qui a été soumise au traitement hydrothermal. Ce frittage est effectuée à une température d'au moins 1 000°C, par exemple de 1 000 à 1 300°C.

[0044] Ainsi, on peut obtenir des matériaux de très haute compacité, possédant d'excellentes propriétés mécaniques qui permettent d'assurer un conditionnement sûr des déchets en vue de leur stockage à long terme.

[0045] Le procédé de l'invention est particulièrement avantageux car il permet d'obtenir diverses compositions de matrices céramiques apatitiques, en choisissant les composés utilisés dans l'étape a).

[0046] Ainsi, lorsqu'on veut préparer une matrice céramique apatitique du type hydroxyapatite phosphocalcique, on utilise un mélange de divers composés de phosphates de calcium tels que le phosphate monocalcique $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, le phosphate monocalcique hydraté $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, le phosphate bicalcique anhydre $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$ ou dihydraté $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le phosphate tricalcique de variété α ou β , amorphe ou apatitique, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, et le phosphate tétracalcique $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ dans des proportions telles que la composition finale soit celle d'une hydroxyapatite de formule : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (II).

[0047] En partant d'un mélange de poudres comprenant d'autres composés que ces phosphates de calcium, on peut préparer des apatites substituées :

- sur le cation Me, par exemple par du strontium,
- sur le groupement PO_4 , par exemple par des groupements silicates,
- sur l'anion OH, par exemple par des ions fluor ou chlore.

[0048] Certains des composés utilisés peuvent comporter des éléments des déchets tels que des éléments radioactifs, si bien que l'on obtient ainsi en fin d'opération une matrice céramique apatitique renfermant dans sa structure des éléments radioactifs, ce qui permet d'assurer leur conditionnement en vue d'un stockage à long terme.

[0049] Le procédé de l'invention, peut également faire appel aux deux techniques d'incorporation de déchets, en incluant une partie de ceux-ci dans la structure chimique de la matrice apatitique et une autre partie dans le mélange de poudres soumis au compactage.

[0050] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

Exposé détaillé des modes de réalisation

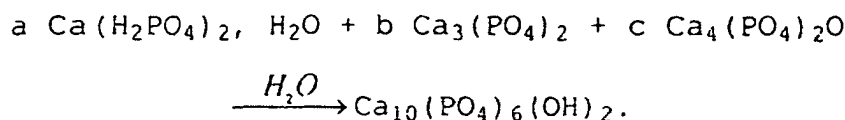
Exemple 1 : Conditionnement de déchets radioactifs dans une matrice d'hydroxyapatite phosphocalcique.

[0051] Dans cet exemple, on prépare directement la matrice d'hydroxyapatite phosphocalcique autour d'un bloc incluant des déchets radioactifs.

[0052] On prépare tout d'abord un mélange de poudres constitué de trois phosphates de calcium qui sont :

- le phosphate monocalcique hydraté, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
- le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, et
- le phosphate tétracalcique, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$.

[0053] La proportion de chaque constituant est calculée à partir de la réaction suivante :



où les coefficients a, b et c sont reliés par la relation suivante :

$$b = 2 - 3a, c = 1 + 2a$$

EP 1 042 753 B1

avec $0 \leq a \leq 0,67$; $0 \leq b \leq 2$ et $1 \leq c \leq 2,33$.

[0054] Dans cet exemple, on utilise les valeurs suivantes :

5

$$a = 0,225,$$

$$b = 1,325,$$

10 et

$$c = 1,45.$$

15 **[0055]** Après formation d'un mélange homogène par broyage à une granulométrie inférieure à $100 \mu\text{m}$, on dispose le mélange de poudres dans un moule, de façon à ce qu'il entoure le bloc de déchets radioactifs, puis on soumet l'ensemble à un compactage dans le moule sous une pression de 200 MPa, au moyen d'une presse hydraulique.

[0056] Après démoulage de la pièce compactée, on introduit celle-ci dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée de façon qu'elle soit totalement immergée dans l'eau déminéralisée. Après fermeture de l'autoclave, on introduit
20 celui-ci dans un four où on le porte à une température de 200°C , pendant 48 heures.

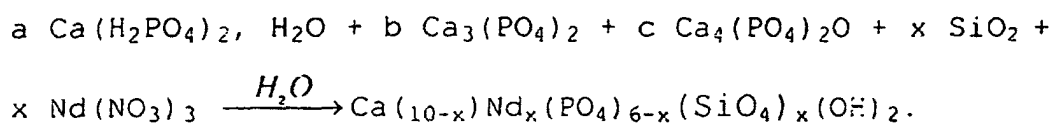
[0057] On obtient ainsi une pièce comportant une matrice de céramique apatitique disposée autour d'un bloc de déchets radioactifs. La résistance à la compression de la pièce est de 90 à 100 MPa.

Exemple 2 : Conditionnement de néodyme dans une matrice céramique apatitique.

25

[0058] Dans cet exemple, on part d'un mélange de poudres constitué des trois phosphates de calcium utilisés dans l'exemple 1 auxquels on ajoute de la silice amorphe et le déchet constituée par du nitrate de néodyme $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$. La proportion de chaque constituant est calculée à partir de la réaction suivante :

30



35

[0059] Pour $x = 1$, on obtient ainsi la céramique apatitique de formule $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)(\text{OH})_2$.

[0060] Dans cette réaction, les coefficients a , b , c et x sont reliés par les relations suivantes :

40

$$b = 2 - x - 3a,$$

$$c = 1 + 0,5x + 2a$$

45

[0061] Ainsi, il apparaît que la quantité maximum de néodyme est égale à 2 atomes par maille, soit $x = 2$.

[0062] Dans cet exemple, on choisit les valeurs suivantes :

$$x = 1,$$

50

$$a = 0,333$$

55

$$b = 0,$$

et

$c = 2,167$.

[0063] Après mélange homogène des poudres par broyage, on les introduit les poudres dans un moule où on les soumet à un compactage sous une pression de 420 MPa.

[0064] Après démoulage de la pièce compactée, on l'introduit dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée de façon à ce qu'elle soit immergée totalement dans l'eau déminéralisée, puis après fermeture de l'autoclave on le porte à une température de 200°C, pendant 48 heures.

[0065] On obtient ainsi une pièce dense constituée d'une apatite silicatée contenant du néodyme.

Exemple 3 : conditionnement du césium radioactif dans une céramique apatitique.

[0066] On sait que le césium est un élément très difficile à fixer car il est volatil et très mobile. La période de décroissance est de $2,3 \cdot 10^6$ ans pour le Cs-135 et de 30 ans pour le Cs-137.

[0067] Pour réaliser le conditionnement de ce produit radioactif à vie longue dans une céramique apatitique, on commence tout d'abord par l'associer à du phosphate de zirconium.

[0068] Dans ce but, une solution de césium-135 est percolée sur un phosphate de zirconium de formule $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ qui fixe le césium présent dans la solution par échange avec son proton. On obtient donc, après filtrage et séchage, du phosphate de zirconium chargé en césium sous forme d'une poudre.

[0069] Pour conditionner cette poudre dans une céramique apatitique, on procède de la manière suivante. On mélange la poudre de phosphate de zirconium chargé en césium avec les trois phosphates de calcium utilisés dans l'exemple 1, dans les mêmes proportions que celles de l'exemple 1, puis on soumet le mélange de poudres à un compactage sous 200 MPa.

[0070] Après démoulage de la pièce compactée, on introduit celle-ci dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée et on porte l'ensemble à une température de 200°C, ce qui correspond à une pression de 1,6 MPa, pendant 48 heures.

[0071] On obtient ainsi une céramique apatitique contenant du phosphate de zirconium chargé de césium.

[0072] Des essais de relargage du césium dans de l'eau effectués pendant plusieurs dizaines de jour ont montré qu'il n'y avait aucune libération du césium dans l'eau.

Exemple 4 : Conditionnement du césium radioactif dans une céramique apatitique.

[0073] Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 3 pour conditionner du phosphate de zirconium chargé de césium dans une céramique apatitique, mais avant d'introduire le phosphate de zirconium chargé en césium dans le mélange de poudres, on le met sous forme de comprimé par compression sous une pression de 200 MPa. On dispose ensuite le mélange de poudres des trois phosphates de calcium autour de ce comprimé, puis on réalise le compactage et le traitement hydrothermal comme dans l'exemple 3.

[0074] On obtient ainsi un bloc de conditionnement du césium présentant des propriétés équivalentes à celles du bloc obtenu dans l'exemple 3.

Exemple 5 : Conditionnement de néodyme dans une céramique apatitique.

[0075] Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 2 pour introduire le néodyme dans une céramique apatitique silicatée, mais on soumet ensuite la pièce obtenue après le traitement hydrothermal, à un traitement complémentaire à haute température pour obtenir ainsi une britholite. Ce traitement consiste à chauffer le bloc obtenu à 1 100°C.

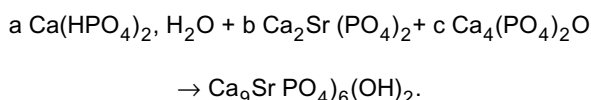
[0076] L'avantage de ce traitement par rapport au traitement mis en oeuvre dans FR-A-2 712 726 [2] est que l'on obtient la structure britholite en une seule étape à 1 100°C, alors que dans FR-A-2 712 726, il était nécessaire d'effectuer plusieurs calcinations entrecoupées de nombreux broyages intermédiaires pour obtenir une pièce présentant cette structure.

[0077] Ainsi, le procédé de l'invention permet l'obtention d'une apatite analogue, à plus basse température et plus rapidement.

Exemple 6 : Conditionnement apatitique du strontium radioactif dans une céramique apatitique.

[0078] Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 2, pour inclure du strontium dans le réseau apatitique en partant d'un mélange de poudres de phosphate monocalcique hydraté, de phosphate tétracalcique et de phosphate de strontium et de calcium $Ca_2Sr(HPO_4)_2$. La proportion de chaque constituant est calculée à

partir de la réaction suivante :



avec :

$$a = 0,34$$

$$b = 1$$

$$c = 1,66.$$

[0079] On mélange ces constituants par broyage, puis on introduit le mélange de poudres dans une moule et on le comprime au moyen d'une presse hydraulique sous une pression de 190 MPa. On introduit ensuite la pièce comprimée obtenue dans un autoclave et on la recouvre d'eau déminéralisée, puis on ferme l'autoclave et on le porte à une température de 200°C, ce qui correspond à une pression de vapeur d'eau de 1,6 MPa, pendant 72 heures.

[0080] On obtient ainsi une hydroxyapatite calco-strontique qui permet de réaliser un stockage à long terme du strontium.

[0081] Ainsi, le procédé de l'invention est très avantageux pour le conditionnement de déchets nucléaires, car il permet d'obtenir des blocs de conditionnement présentant de bonnes propriétés mécaniques, notamment une forte résistance à la compression (plus de 100 MPa), une bonne stabilité thermique jusqu'à des températures supérieures à 1000°C, une bonne stabilité chimique en présence d'eau et une bonne résistance au rayonnement nucléaire. De plus, les blocs obtenus par ce procédé peuvent être facilement usinés.

Références citées

[0082]

[1] : BROS R., CARPENA J., SERE V., BELTRITTI A, Radiochimica Acta, 74, 1996, pages 277-282

[2] : FR-A-2 712 726.

[3] : Inorganic Materials, vol 9, n°4, 1973, pages 652-654.

Revendications

1. Procédé de conditionnement d'un déchet industriel dans une matrice céramique apatitique, comprenant les étapes suivantes :

- a) préparer un mélange homogène de poudres comprenant au moins deux phosphates de calcium choisis parmi : $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca(HPO}_4)_2$, $\text{Ca(HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ de variété α ou β , amorphe ou apatitique, et $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, et éventuellement un composé choisi parmi les sels, oxydes et hydroxydes de métaux alcalins et de métaux alcalino-terreux et l'oxyde de silicium, les sels étant choisis parmi les phosphates, les silicates, les carbonates, les nitrates et les halogénures, et les quantités de phosphate(s) et de composé(s) du mélange étant telles qu'elles correspondent à l'obtention d'une hydroxyapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (II) dans laquelle une partie des atomes de Ca peut être remplacée par des atomes de métaux alcalins et/ou de métaux alcalino-terreux autres que Ca, une partie des anions phosphates peut être remplacée par des anions silicates et une partie des anions OH peut être remplacée par des anions halogénures ;
- b) introduire le déchet industriel dans le mélange ;
- c) compacter le mélange de poudres contenant ledit déchet à la température ambiante, sous une pression de 100 à 500 MPa, pour obtenir une pièce compactée ; et

d) soumettre la pièce compactée à un traitement hydrothermal dans une enceinte étanche contenant un milieu aqueux, à une température de 100 à 500°C, pendant une durée d'au moins 8 heures.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, le déchet industriel comprenant au moins un élément choisi parmi les métaux et les halogènes, on réalise simultanément les étapes a) et b) en introduisant le déchet, lors de la préparation du mélange de poudres, sous la forme de poudre(s) d'oxyde, d'hydroxyde ou de sel du ou des métaux, et/ou de poudre(s) d'halogénure(s) de métal alcalin ou alcalino-terreux, de façon à obtenir un mélange correspondant à l'obtention d'une hydroxyapatite telle que définie dans la revendication 1, substituée de plus par le(s) métaux et/ou le(s) halogène(s) à conditionner.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'élément est choisi dans le groupe comprenant le césium radioactif, le strontium-90, le technétium-99, les lanthanides, les actinides et le chlore-36.

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le déchet est introduit dans le mélange de poudre préparé dans l'étape a) de façon à être entouré de ce mélange.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le déchet est une céramique à base de phosphate de zirconium chargé de césium radioactif.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 qui comprend en outre une étape complémentaire :

e) de frittage à une température d'au moins 1 000°C de la pièce compactée soumise au traitement hydrothermal, obtenue dans l'étape d).

7. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel, dans l'étape a), on prépare le mélange de poudres par broyage de ces constituants.

8. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel, dans l'étape d), on immerge totalement la pièce compactée dans le milieu aqueux.

9. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, dans l'étape d), on dispose la pièce compactée au dessus du milieu aqueux.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, dans lequel la pression de vapeur d'eau dans l'enceinte étanche utilisée dans l'étape d) est de 0,5 à 17 MPa.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 8 à 10, dans lequel la durée du traitement hydrothermal est de 12 à 60 heures.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 8 à 11, dans lequel le milieu aqueux est de l'eau déminéralisée.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 et 4, dans lequel les déchets industriels sont des déchets radioactifs.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung? Konditionierung eines Industrieabfalls in einer Apatit-Keramik-Matrix, das die folgenden Stufen umfasst:

a) Herstellung einer homogenen Pulvermischung, die mindestens zwei Calciumphosphate, ausgewählt aus der Gruppe $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$, $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, amorphes oder apatitisches α - oder β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, sowie gegebenenfalls eine Verbindung, ausgewählt aus Salzen, Oxiden und Hydroxiden von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, und Siliciumoxid umfasst, wobei die Salze ausgewählt werden unter den Phosphaten, Silicaten, Carbonaten, Nitraten und Halogeniden und die Mengen des (der) Phosphats (Phosphate) und der Verbindung(en) der Mischung derart sind, dass sie der Bildung eines Hydroxyapatits der Formel $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (II) entsprechen, in der ein Teil der Ca-Atome durch Alkalimetallatome

und/oder Erdalkalimetallatome, die von Ca verschieden sind, ersetzt sein kann, ein Teil der Phosphat-Anionen durch Silicat-Anionen ersetzt sein kann und ein Teil der OH-I⁻-Anionen durch Halogenid-Anionen ersetzt sein kann;

b) Einführen des Industrieabfalls in die Mischung;

c) Verdichten der Pulvermischung, die den Abfall enthält, bei Umgebungstemperatur unter einem Druck von 100 bis 500 MPa unter Bildung eines Presslings; und

d) hydrothermisches Behandeln des Presslings in einem undurchlässigen (dichten) Behälter, der ein wässriges Medium enthält, bei einer Temperatur von 100 bis 500 °C für eine Zeitdauer von mindestens 8 h.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man, wenn der Industrieabfall mindestens ein Element, ausgewählt aus den Metallen und den Halogenen, umfasst, die Stufen (a) und (b) gleichzeitig durchführt, indem man den Abfall bei der Herstellung der Pulvermischung in Form eines oder mehrerer Pulver eines Oxids, Hydroxids oder Salzes eines oder mehrerer Metalle und/oder eines oder mehrerer Pulver eines oder mehrerer Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhalogenide in der Weise einführt, dass man eine Mischung erhält, die der Bildung eines Hydroxyapatits entspricht, wie er in Anspruch 1 definiert ist, der darüber hinaus substituiert ist durch das (die) zu konditionierende (n) Metall (Metalle) und/oder Halogen (Halogene).

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin das Element ausgewählt wird aus der Gruppe, die radioaktives Cäsium, Strontium-90, Technetium-99, die Lanthaniden, die Actiniden und Chlor-36 umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Abfall in die in der Stufe (a) hergestellte Pulvermischung so eingeführt wird, dass er von dieser Mischung umhüllt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem es sich bei dem Abfall um eine Keramik auf Zirkoniumphosphatbasis handelt, die mit radioaktivem Cäsium beladen ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, das außerdem die zusätzliche Stufe umfasst:

(e) Sintern des in der Stufe (d) erhaltenen, hydrothermisch behandelten Presslings bei einer Temperatur von mindestens 1 000 °C.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem in der Stufe (a) die Pulvermischung durch Zerkleinern (Mahlen) ihrer Bestandteile hergestellt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem in der Stufe (d) der Pressling in das wässrige Medium vollständig eingetaucht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem in der Stufe (d) der Pressling oberhalb des wässrigen Mediums angeordnet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, bei dem der Wasserdampfdruck in dem undurchlässigen Behälter, der in der Stufe (d) verwendet wird, 0,5 bis 17 MPa beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 8 bis 10, bei dem die Dauer der hydrothermischen Behandlung 12 bis 60 h beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 8 bis 11, bei dem das wässrige Medium entmineralisiertes Wasser ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 und 4, bei dem die Industrieabfälle radioaktive Abfälle sind.

Claims

1. Process for containment of industrial waste in a apatite ceramic matrix including the following steps:

a) preparing a homogeneous mixture of powders including at least two calcium phosphates chosen from: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$, $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, • or • variety, amorphous or apatite, and $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, and possibly a compound chosen from the alkaline metal and alkaline-earth metal salts,

oxides and hydroxides, and oxides of silicon, the salts being chosen from the phosphates, silicates, carbonates, nitrates and halides, and the quantities of phosphate(s) and compounds of the mixture being such that they correspond to hydroxyapatite of formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (II) in which some of the Ca atoms can be replaced by alkaline metals and/or alkaline-earth metals other than Ca, some of the phosphate anions being replaceable by silicate anions and some of the OH anions being replaceable by halide anions;

b) putting the industrial wastes into the mixture;

c) compacting the mixture of powders containing the aforesaid waste at room temperature, under a pressure of 100 to 500 MPa, to yield a compacted piece; and

d) subjecting the compacted piece to hydrothermal treatment in a sealed chamber containing an aqueous medium, at a temperature of 100 to 500°C, for a period of at least 8 hours.

2. Process according to claim 1, in which, the industrial waste including at least one element chosen from the metals and halogens, steps a) and b) are done simultaneously by putting the waste, during the preparation of the powder mixture, in the form of powders of oxides, hydroxide or salts of the metal(s), and/or powder(s) of the halide(s) of the alkaline or alkaline-earth metal, so as to yield a mixture corresponding to a hydroxyapatite as defined in claim 1, substituted by the metal(s) and/or halogen(s) to be contained.

3. Process according to claim 2, in which the element is chosen from the group including radioactive Cesium, Strontium-90, Technetium-99, the lanthanides, the actinides and Chlorine-36.

4. Process according to claim 1, in which the waste is put into the powder mixture prepared in step a) so that it is surrounded by this mixture.

5. Process according to claim 4, in which the waste is a ceramic made from zirconium phosphate loaded with radioactive cesium.

6. Process according to any of claims 1 to 5 which includes an additional step:

e) of sintering at a temperature of at least 1,000°C, of the compacted piece subjected to hydrothermal treatment obtained in step d).

7. Process according to claim 1 or 2, in which, in step a), the mixture of powders is prepared by grinding the ingredients.

8. Process according to claim 1 or 2, in which, in step d), the compacted piece is totally immersed in the aqueous medium.

9. Process according to claim 1, in which, in step d), the compacted piece is arranged above the aqueous medium.

10. Process according to any of claims 8 and 9, in which the water vapour pressure in the sealed chamber used in step d) is from 0.5 to 17 MPa.

11. Process according to any of claims 1 and 8 to 10, in which the duration of hydrothermal treatment is from 12 to 60 hours.

12. Process according to any of claims 1 and 8 to 11, in which the aqueous medium is demineralised water.

13. Process according to any of claims 1, 2 and 4, in which the industrial wastes are radioactive wastes.