

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 84104619.6

51 Int. Cl.³: **G 21 F 9/16**

22 Date de dépôt: 25.04.84

30 Priorité: 29.04.83 CH 2329/83

43 Date de publication de la demande:
14.11.84 Bulletin 84/46

84 Etats contractants désignés:
DE FR GB IT NL SE

71 Demandeur: **Barrow Investments SA**
27, rue de Bourg
CH-1003 Lausanna(CH)

72 Inventeur: **Crouzet, Pierre Albert**
Romney Way 20
6155 Parkwood(AU)

74 Mandataire: **Blum, Rudolf Emil Ernst et al,**
c/o E. Blum & Co Patentanwälte Vorderberg 11
CH-8044 Zürich(CH)

54 Enrobage de déchets radioactifs.

57 L'enrobage de déchets radioactifs consiste dans la préparation des déchets en saturation dans l'eau de stockage pour ensuite les mélanger avec une résine et un monomère, formant ainsi une émulsion à laquelle on ajoute un liant hydraulique pour réaliser un béton.

Ce procédé permet d'enrober les déchets de façon stable, avec le blocage de certaines radiations et sans danger de voir le container fuir.

- 1 -

Enrobage de déchets radioactifs

Les problèmes en rapport avec des déchets plus ou moins fortement radioactifs en provenance particulièrement des réacteurs nucléaires se posent de plus en plus sans que l'on ait trouvé jusqu'à maintenant des 5 solutions satisfaisantes.

Un des problèmes réside dans le choix de la technique d'emballage ou d'enrobage des déchets radioactifs.

Par "déchets radioactifs" on comprend outre 10 les matières contenant des produits radioactifs et se présentant par exemple sous forme de billes de résines échangeuses d'ions chargées de produits chimiques rares, radioactives et mélangées à de l'eau (environ 50%) pratiquement en saturation, également des boues radioactives 15 contenant par exemple des fluorates ou fluorures d'uranium.

Deux solutions principales consistent actuellement à enrober les déchets radioactifs, mis de préférence d'abord sous forme de petites billes ou 20 perles respectivement, avec du verre ou du ciment synthétique.

Cette dernière solution prévoit la fabrication de réservoir en béton ou en métal à remplir avec les déchets radioactifs sous forme de perles et de ciment synthétique "Synroc". Le "Synroc" a été développé
5 en Australie par le Professeur T. Ringwood à l'Université Nationale d'Australie.

Des essais ont cependant révélés des problèmes avec la stabilité du "Synroc". Ce matériau a tendance à être détruit partiellement par des acides
10 formés en tant que produits de réaction de la radiation des déchets radioactifs et de l'eau se trouvant dans le "Synroc".

Des meilleurs résultats ont été obtenus en essayant d'immobiliser les billes ou perles de matière radioactive dans des blocs en verre. Puisque le
15 verre ne présente pas de cristaux individuels, comme par exemple des métaux ordinaires, la matière radioactive ne peut pas fuir à travers le bloc de verre enrobant les déchets radioactifs.

20 La procédure d'enrobage est la suivante:
On ajoute aux déchets radioactifs, de préférence sous forme de billes ou de perles, de l'acide borique, du sable et de l'hydroxide de lithium. Cette masse est ensuite chauffée à plus de 1000⁰C avant de la laisser
25 se refroidir sous forme de corps cylindriques. Ces corps sont finalement enfermés dans des récipients en métal. Cependant, cette méthode n'est pas avec certitude sans danger au moment où de l'eau pourrait pénétrer d'une manière ou d'une autre dans la masse
30 vitrifiée.

Le problème qui se pose en rapport avec l'invention est le blocage, à l'intérieur d'un béton, des billes de résines échangeuses d'ions chargées de

produits chimiques rares, radioactives et mélangées à de l'eau (50% environ) pratiquement en saturation.

Il faut une étanchéité absolue du container qui doit retenir ces micro-billes, car elles sont très avides d'eau et lorsqu'elles absorbent de l'eau, leur volume augmente en développant des contraintes si importantes, qu'elles désorganisent le béton des containers et les font éclater, donc risques de fuites des produits radioactifs, comme expliqué plus haut.

Il y a actuellement plusieurs procédés d'enrobage qui font entrer en ligne de compte soit des polymères (procédé allemand MOWA), soit du polystyrène (procédé SETRAG). Aucun de ces procédés ne donne complète satisfaction, soit par manque de stabilité dimensionnelle, soit par lixiviation des ions de césium en particulier.

La présente invention vise un nouveau type d'enrobage de déchets radioactifs.

Le procédé d'enrobage selon l'invention est caractérisé par le fait que l'on réalise un mélange comprenant les déchets radioactifs en saturation dans leur eau de stockage, une résine et un monomère pour former une émulsion avec les déchets radioactifs, leur eau, la résine et le monomère et qu'un liant hydraulique est ajouté à cette émulsion pour réaliser un béton.

La résine utilisée est de préférence un polyester non saturé.

Des émulsions particulièrement utiles sont par exemple décrites dans les brevets américains no. 4,115,336, 4,204,988 et australiens no. 513,486 et 515,778.

Le procédé d'enrobage selon l'invention consiste donc en fait à réaliser une émulsion, par exemple une émulsion suivant les brevets américains no. 4,115,336, 4,204,988 et australiens 513,486 et 5 515,778 en se servant de l'eau de stockage des billes, puis avec cette émulsion, toujours suivant le procédé, à réaliser un béton.

Seule l'eau libre du stockage est utilisée pour l'émulsion, les micro-billes restant saturées. 10 Lorsque le ciment est ajouté au mélange, l'émulsion se détruit. Le polymère enrobe les micro-billes et leur eau interne, tandis que l'eau est absorbée par le ciment. Les billes enrobées ne peuvent plus perdre d'eau et, puisqu'en état saturé, ne plus en reprendre 15 non plus.

L'invention est décrite ci-après à l'aide d'un exemple précis:

500 kg d'une résine réalisée par exemple suivant les brevets américains no. 4,115,336, 20 4,204,988 et australiens no. 513,486 et 515,778 sont déposés dans un container.

Alors qu'une turbine entre en action, 600 kg de déchets radioactifs ainsi que leur eau de stockage sont ajoutés progressivement afin de 25 créer une émulsion.

De façon à stabiliser cette émulsion, on ajoute 5 kg d'une silice colloïdale ("Aérosil" de DEGUSSA) ainsi que 10 kg d'oxyde de titane 3 kg d'oxyde d'antimoine.

30 Le poids total de ce mélange est de 1 618 kg mais en fait, l'émulsion vraie n'est que de 650 kg puisque dans les 600 kg du mélange micro-billes, il n'y a en fait que 150 kg d'eau libre utilisable pour créer l'émulsion (Décomposition de 35 600 kg: 300 kg billes solides, 150 kg d'eau interne,

150 kg d'eau libre.)

Pour réaliser un béton correct, il ne faut donc ajouter le liant hydraulique qu'en fonction de 650 kg d'émulsion.

5 Dans cet exemple, en tenant compte d'un rapport émulsion/ciment de 4/5, on a ajouté 812 kg de liant hydraulique constitué par 567 kg de ciment PORTLAND et 245 kg de pouzzolane ainsi que 26 kg de catalyseur (4% poids émulsion). Le mélange ciment/
10 pouzzolane a été effectué dans le but de bloquer certains ions de césium, suite à la propriété particulière de blocage de ces ions par la pouzzolane.

Des agrégats peuvent être ajoutés au béton ainsi réalisé, comme par exemple du sulfate de baryte
15 ou de la colémanite, qui par suite de leur haut poids moléculaire peuvent également être utilisés pour le blocage de certaines radiations.

Les relations entre l'indice acide et l'indice OH des résines ainsi que le nombre particulier
20 d'indice OH sont comme suit: indice OH compris entre 45 et 100, indice acide/indice OH de 0,20 à 0,50.

- 1 -

R e v e n d i c a t i o n s

1. Procédé d'enrobage de déchets radio-actifs, caractérisé par le fait que l'on réalise un mélange comprenant les déchets radioactifs en saturation dans leur eau de stockage, une résine et un mono-
5 mère, pour former une émulsion avec les déchets radio-actifs, leur eau, la résine et le monomère et qu'un liant hydraulique est ajouté à cette émulsion pour réaliser un béton.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine est une résine polyester,
10 de préférence un polyester non saturé.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le monomère est non saturé.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liant hydraulique comprend des
15 produits réagissant hydrauliquement avec d'eau ou un mélange de tels produits tels que la chaux, le ciment, la pouzzolane etc.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute un agent stabilisant à
20 l'émulsion.