

12

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: 86400591.3

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **G 21 F 9/16**

22 Date de dépôt: 20.03.86

30 Priorité: 21.03.85 FR 8504222

43 Date de publication de la demande:  
24.09.86 Bulletin 86/39

84 Etats contractants désignés:  
BE 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: **Jaouen, Claude**  
**16, Place de la Fraternité**  
**F-78280 Guyancourt(FR)**

72 Inventeur: **Magnin, Guy**  
**37, Rue Brochant**  
**F-75017 Paris(FR)**

72 Inventeur: **Renault, Gérard**  
**4, Square Lully**  
**F-78330 Fontenay-le-Fleury(FR)**

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

54 Procédé et dispositif pour le conditionnement, par liants hydrauliques, d'effluents radioactifs de faible et moyenne activité.

57 La présente invention concerne un nouveau procédé de conditionnement, par liants hydrauliques, d'effluents radioactifs boratés de faible et de moyenne activité par traitement chimique visant à la préparation de cristaux de borate de calcium tétrahydraté, réduction de volume et malaxage du produit obtenu avec au moins un liant hydraulique, caractérisé en ce que l'opération de réduction de volume est réalisée par évaporation, sous pression réduite, des solutions et/ou suspensions, ladite pression réduite étant comprise entre 0,1 et 0,3 bar environ et appliquée après la phase de préparation des cristaux de borate de calcium tétrahydraté.

Procédé et dispositif pour le conditionnement, par liants hydrauliques, d'effluents radioactifs de faible et moyenne activité.

5 La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour le conditionnement, par liants hydrauliques, d'effluents radioactifs de faible et de moyenne activité.

10 Le conditionnement par liants hydrauliques des effluents radioactifs de faible et moyenne activité est pratiqué depuis longtemps dans l'industrie nucléaire, du fait de la simplicité couramment admise des procédés correspondants, et du faible coût du matériau enrobant.

15 On rappelle qu'un tel conditionnement doit permettre de fabriquer, à partir d'un effluent chimique donné, un béton stockable dans un milieu et un contexte réglementaire donnés, ladite fabrication devant avoir lieu dans un contexte nucléaire et au moindre coût. Les procédés connus pour réaliser un tel conditionnement comportent en général les étapes suivantes :

- 20 - un prétraitement chimique faisant passer l'effluent radioactif à conditionner sous une forme bétonnable (solide dispersé dans une phase aqueuse)  
- une réduction de volume du produit traité  
- et un malaxage du produit obtenu avec une quantité  
25 adéquate de liant pour obtenir le béton.

Pour le traitement des effluents boratés, notamment provenant des centrales PWR ; on a déjà préconisé

- un système continu basé sur une réduction de volume  
30 par évaporation à pression atmosphérique et l'utilisation de malaxeurs horizontaux ; un tel système est particulièrement adapté aux fortes capacités et aux activités importantes ;  
- un système discontinu dans lequel la réduction de volume s'effectue par combinaison d'une séparation  
35 liquide/solide et une évaporation de la phase liquide,

et l'utilisation de malaxeurs industriels à axes verticaux; un tel système est plus particulièrement adapté au traitement des solutions diluées dans des installations fixes.

05 La présente invention concerne un mode particulier de mise en oeuvre des systèmes de conditionnement en discontinu, ledit mode de mise en oeuvre étant particulièrement adapté à l'utilisation de stations mobiles et transportables.

10 Le procédé de conditionnement selon l'invention vise au conditionnement, par liants hydrauliques, d'effluents radioactifs boratés de faible et moyenne activité par prétraitement chimique visant à la préparation de cristaux de borate de calcium tétrahydraté, réduction de volume et malaxage du produit obtenu avec au moins un liant hydraulique, caractérisé en ce que : - ledit borate de calcium tétrahydraté est réa-  
15 lisé en ajoutant, à la solution à traiter, une quantité de chaux calculée de façon à former le borate  $B_2O_3CaO$  ; - l'opération de réduction de volume est réalisée par évaporation, sous pression réduite, des solutions et/ou suspensions, ladite pression réduite étant comprise entre 0,1 et 0,3 bar environ et appliquée après la phase de préparation des cristaux de borate de calcium tétrahydraté ; - et que ladite réduction de volume  
20 est menée à bien jusqu'à l'obtention, en fin de procédé, d'une suspension bétonnable contenant d'environ 30 à environ 70 % de matière sèche.

Le prétraitement mis en oeuvre dans l'invention est connu dans son principe puisqu'il consiste, après une éventuelle neutralisation de l'effluent de façon à amener le rapport molaire Na/B à être voisin de  
25 0,25 , à ajouter de la chaux (sous forme solide ou en solution) de façon à viser la précipitation ultérieure du  $B_2O_3CaO_4H_2O$ . On sait que la précipitation de ce borate de calcium s'effectue en quatre étapes :  
- la première consiste, après l'adjonction de chaux, dans la formation, à une température de l'ordre de 60°C, de germes de sels de calcium ;  
30 au cours de cette étape le mélange conserve sensiblement une viscosité constante ;  
- la seconde qui succède à la première, et qui se déroule à la même température, consiste dans la formation de sels mixtes ce qui se traduit par une augmentation progressive notable de la viscosité du  
35 mélange.

- la troisième, qui succède à la seconde, consiste dans la formation, à une température de l'ordre de 40-50°C, de cristaux de borate de calcium à  $4H_2O$ ; cette formation de cristaux se traduit par une diminution  
5 de la viscosité du mélange ( $P_2$ )
- la quatrième, qui succède à la troisième, consiste dans le mûrissement des cristaux formés; ce mûrissement réalisé également à une température de 40-50°C est constitué en fait par un grossissement progressif  
10 des cristaux ( $P_3$ ).

Il a été trouvé et cela constitue un autre aspect de la présente invention

- d'une part que l'opération de réduction de volume du mélange par évaporation sous pression réduite ne pou-  
15 vait en aucun cas être réalisée pendant les seconde et troisième étapes de la précipitation du borate de calcium; ladite réduction de volume ne pourra donc intervenir, à ce stade du procédé de conditionnement, que pendant la première et/ou quatrième étape de  
20 l'opération de précipitation.
- et d'autre part, que l'on pouvait, pour gagner du temps, obtenir la formation du borate de calcium tétrahydraté en passant par l'intermédiaire du borate de calcium hexahydraté; pour ce faire la troisième étape de la  
25 précipitation est réalisée à une température comprise entre 10 et 30°C et ce n'est qu'ensuite (quatrième étape) que la température du mélange est portée à 40-50°C; dans ce cas il y aura simultanément, dans cette quatrième étape, formation du borate de calcium  
30 tétrahydraté à partir du borate de calcium hexahydraté, grossissement des cristaux du borate de calcium tétrahydraté et, de préférence, réduction du volume du mélange par évaporation sous pression réduite.

Par les explications qui précèdent, on comprend  
35 que le mélange obtenu en fin de cristallisation peut

comporter des borates de calcium présentant plusieurs stades d'hydratation. C'est pourquoi, lorsque dans la présente demande, on indique que l'on prépare du borate de calcium tétrahydraté, il faut comprendre que l'on  
5 visera à la préparation de ce produit qui se révèle le plus stable lors du conditionnement et dans les conditions normales de stockage du produit conditionné, mais que d'autres borates de calcium (par exemple à 2, 6 ou 9 molécules d'eau) peuvent être présents. On arrive cependant, d'une façon générale,  
10 à préparer un mélange de borates de calcium dans lequel le borate tétrahydraté représente au moins 90% des borates.

On a vu que l'opération de réduction de volume par évaporation sous vide pouvait avoir lieu, (et avait lieu de préférence pour réaliser un maximum de  
15 gain de temps) pendant la quatrième étape de la précipitation. On a indiqué également que cette même opération pouvait avoir lieu, si nécessaire, pendant la première étape de la précipitation, et ceci est réalisé lorsque les effluents sont dilués.

20 Mais l'opération de réduction de volume peut également avoir lieu avant que ne commence l'opération de cristallisation et doit se poursuivre après la quatrième étape de l'opération de cristallisation pour obtenir la meilleure réduction de volume. Il convient en effet de se rappeler que l'on soumet au  
25 bétonnage (adjonction de ciment) un mélange aqueux contenant entre 30 et 70 % d'extrait sec.

Compte tenu de cet objectif et des divers stades auxquels on peut appliquer l'opération de réduction de volume par évaporation sous pression réduite, on peut  
30 énoncer les règles et possibilités suivantes :

1. si l'effluent de départ a une concentration en acide borique correspondant à environ 200 à 250 g/l; il est possible de ne pas effectuer de réduction de volume avant la quatrième  
35 étape de l'opération de cristallisation.

La mise sous pression réduite du mélange aux fins de réduction de volume, sera donc réalisée seulement au cours de ladite quatrième étape et pourra être prolongée au-delà de ladite étape si nécessaire.

2. si l'effluent de départ a une concentration en acide borique inférieure à environ 200g/l, l'expérience a montré qu'il est alors souhaitable d'effectuer également une réduction du volume durant la première phase de l'opération de cristallisation et/ou avant ladite première phase. Cette réduction de volume peut en effet être entreprise sur la solution (ou suspension) d'effluent reçue, avant toute addition de chaux audit effluent, l'avantage d'opérer cette réduction de volume à ce moment du procédé est que l'on peut réduire la pression sur un liquide chauffé à une température supérieure à 60°C.

Dans tous les cas, et quelle que soit la phase de traitement où la réduction de volume est effectuée, il est entendu que cette réduction est réalisée par mise de la solution ou de la suspension à une pression comprise entre 0,1 et 0,3 bar à la température de ladite solution ou suspension à ladite phase. On conçoit aisément qu'en utilisant l'invention il est possible

- soit de viser la préparation d'une suspension bétonnable à environ 30% en poids de matière sèche
- soit de viser la préparation d'une suspension bétonnable contenant jusqu'à environ 70% en poids de matière sèche, ce qui donnera naissance à un volume de béton inférieur.

Un avantage essentiel de l'invention est que toutes les opérations peuvent être réalisées dans un seul appareil et éventuellement pour des questions de commodités

et de volumes traités dans deux appareils de même type à condition d'utiliser un mélangeur-malaxeur-évaporateur qui soit pourvu:

- 5           - d'un dispositif (double enveloppe par exemple) de maintien de la température du produit à traiter à une valeur déterminée à l'avance entre 10 et 100°C environ.
- 10          - d'un agitateur efficace présentant de préférence plusieurs régimes d'agitation et qui puisse être utilisé avec des fluides (ou suspensions) de viscosités très nettement différentes (ces viscosités différentes étant rencontrées dans la période de cristallisation et dans la période de bétonnage)
- 15          - et d'un dispositif permettant de réaliser dans l'appareil une pression réduite allant de 0,1 à 1 bar. Il est clair, en effet, que, si l'opération de réduction de volume est réalisée en amenant la pression à être comprise entre
- 20           environ 0,1 et environ 0,3 bar, il est possible et parfois souhaitable, pour des raisons de confinement, de réaliser tout ou partie des autres opérations en opérant sous une légère dépression, par exemple à 0,7 ou
- 25           0,9 bar.

Ce type d'appareillage est commercialisé par exemple par la Société GUEDU (France), le principe de malaxage utilisé dans les mélangeurs-sécheurs correspondants ayant été appliqué à l'industrie pharmaceutique et de chimie fine (malaxage, traitements chimiques, évaporation sous vide) comme au domaine du génie civil depuis

30 de nombreuses années.

La pâte obtenue à la fin de l'opération de réduction du volume par évaporation sous pression réduite,

35 est malaxée, après refroidissement, avec un liant hydrau-

lique. Ladite pâte aura pu antérieurement être fluidifiée, soit par acidification à  $\text{pH} < 10$ , soit par ajout d'un fluidifiant, soit par ajout d'un effluent non traité.

La composition du béton obtenu (solide/eau/  
 5 liant) est fixée par les spécifications suivantes, pour un liant hydraulique donné : consistance (fonction de la quantité de liquide dans la pâte) et résistance mécanique (fonction du rapport liant/eau). L'extrait sec de  
 10 (solide)  
 (solide+eau)  
 est donc fixé par ces deux critères, et donnera le volume de condensats à obtenir.

Le type de liant à utiliser sera fonction des  
 15 spécifications sur le produit final et sera couramment :  
 - du ciment Portland  
 - du ciment à base de laitier de haut fourneau  
 - du ciment à ajouts semi-liants (pouzzolanes, cendres volantes...)

20 Les performances typiques éprouvées tant à l'échelle laboratoire qu'à l'échelle pilote, en inactif ou en actif, sont les suivantes :

#### Réduction de volume

25 Jusqu'à 420 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  par litre de béton, soit une réduction de volume (effluent/béton) de 3,5 pour un effluent initial à 21.000 ppm de bore.

Qualité de l'enrobé (sur la base de 420 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$ /l béton)  
 . résistance à la compression  $> 200$  bars après 28 jours de temps de cure en air humide

30 . résistance à l'eau : après 3 mois d'immersion, pas de modification de la résistance mécanique, variation volumique  $< 1\%$

. lixiviation : Co 60 :  $< 10^{-6}$  cm/jour  
 $< 10^{-4}$  cm/jour

35 Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

On traite de l'acide borique neutralisé à la soude, dans un rapport molaire Na/B = 0,26, et à 240 g/l en acide borique. On suppose que la production de concentrats pour une tranche PWR 900 MWe est de 2,5 m<sup>3</sup>/an.

Une station mobile de conditionnement est équipée d'un malaxeur sécheur GUEDU type 2500, de capacité utile 1600 l environ et de 10 m<sup>2</sup> environ de surface totale d'échange.

La capacité évaporatoire dans les conditions d'utilisation du procédé est de l'ordre de 80 kg/h. On alimente 1,6 m<sup>3</sup> d'effluent boraté dans l'appareil, puis on introduit la chaux, dans un rapport molaire Ca/B = 0,5. La réaction de précipitation est effectuée globalement en 5 h, la vitesse de rotation du malaxeur étant asservie à la mesure d'un viscosimètre à aiguille vibrante. On aboutit à une suspension de borates de calcium insolubles, principalement sous forme CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6H<sub>2</sub>O, le rendement de la réaction étant de 85%. L'extrait sec à 60°C de la solution obtenue est de 32% environ.

On surconcentre ensuite sous une pression absolue de 0,25 bar, à environ 60°C la suspension obtenue précédemment jusqu'à un extrait sec de 45%. On obtient principalement le tétrahydrate CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4H<sub>2</sub>O qui est stable. L'opération dure environ 7 heures. On ajoute ensuite, après refroidissement, du ciment CLK, tel que le rapport eau libre/ciment soit de 1,45. On obtient après 10 min de malaxage 1160 l de béton de densité 1,625.

La durée totale du cycle opératoire est d'environ 13 h. Réduction de volume : 1,38 (volume effluent/volume béton). Traitement de la production annuelle d'une tranche : 20 heures (en équivalent).

EXEMPLE 2

On traite de l'acide borique neutralisé à la soude, dans un rapport molaire  $\text{Na/B} = 0,25$  et à 120 g/l en acide borique.

5 Dans un GUEDU 2500, on alimente 1600 l de solution initiale, et on concentre par évaporation sous vide jusqu'à 240 g/l, sous une pression de 0,1 bar absolu, en alimentant progressivement la solution initiale de manière à maintenir le volume constant.

10 La capacité évaporatoire dans ces conditions est de 120 kg/h. On obtient, après traitement de 3200 l de solution initiale, 1600 l de solution à 240 g/l d'acide borique, l'opération durant environ 14 heures.

La solution concentrée obtenue est ensuite  
15 traitée comme dans l'exemple 1. Dans ce deuxième exemple, la durée totale d'un cycle opératoire est de l'ordre de 27 heures.

EXEMPLE 3

On traite de l'acide borique à 120 g/l.

20 On utilise une installation comportant deux malaxeurs-sécheurs GUEDU : un type 2500, de capacité 1600 l et de surface d'échange  $10 \text{ m}^2$ , et un type 820, de capacité 500 l, de  $5 \text{ m}^2$  de surface d'échange.

On alimente  $1,6 \text{ m}^3$  de solution d'acide  
25 borique dans le malaxeur-sécheur type 2500, et l'on neutralise à la soude dans un rapport molaire  $\text{Na/B} = 0,26$ , on rajoute de la chaux dans un rapport molaire  $\text{Ca/B} = 0,5$ .

On réalise ensuite simultanément la phase  
30 P1 du prétraitement et l'évaporation sous une pression absolue de 0,25 bar. La capacité évaporatoire dans ces conditions est de 90 kg/h environ. Cette phase dure environ 2 h 40 min. On arrête ensuite l'évaporation pendant la phase P2 du prétraitement, soit 2,5 h environ, puis on reprend la concentration de la solution  
35 prétraitée, sous une pression de 0,1 bar, jusqu'à

obtention d'environ 500 l de suspension concentrée,  
contenant l'équivalent de 384 g/l d'acide borique,  
soit un extrait sec d'environ 51%. Cette dernière  
opération dure environ 12 h, soit un temps global de  
5 ce premier cycle de 17 h.

La solution concentrée est ensuite trans-  
férée dans le GUEDU 820 dont la capacité évaporatoire  
sera de l'ordre de 40 l/h. On finit la surconcentration  
jusqu'à un extrait sec de 56%. L'opération dure 1 h 30  
10 environ.

La pâte surconcentrée est ensuite acidifiée  
jusqu'à pH 8.

On mélange pendant 10 min avec du ciment  
CLK 45, dans un rapport eau libre/ciment de 0,8, avec  
15 ajout de 3% de plastifiant réducteur d'eau (en poids  
par rapport au ciment).

On obtient 500 l de béton, de densité 1,78~.  
Durée totale d'un cycle en supposant un travail en  
continu : 17 h.

20 Réduction de volume : 3,2.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de conditionnement, par liants hydrauliques, d'effluents radioactifs boratés de faible et de moyenne activité par traitement chimique visant à la préparation de cristaux de borate de calcium tétrahydraté, réduction de volume et malaxage  
05 du produit obtenu avec au moins un liant hydraulique, caractérisé en ce que
- ledit borate de calcium tétrahydrate est réalisé en ajoutant, à la solution à traiter, une quantité de chaux calculée de façon à former le borate  $B_2O_3CaO$  ;
  - 10 - l'opération de réduction de volume est réalisée par évaporation, sous pression réduite, des solutions et/ou suspensions, ladite pression réduite étant comprise entre 0,1 et 0,3 bar environ et appliquée après la phase de préparation des cristaux de borate de calcium tétrahydraté ;
  - 15 - et que ladite réduction de volume est menée à bien jusqu'à l'obtention, en fin de procédé, d'une suspension bétonnable contenant d'environ 30 à environ 70 % de matière sèche.
2. Procédé de conditionnement, par liants hydrauliques, d'effluents radioactifs boratés de faible et de moyenne activité  
20 par traitement chimique visant à la préparation de cristaux de borate de calcium tétrahydraté, réduction de volume et malaxage du produit obtenu avec au moins un liant hydraulique, procédé dans lequel la phase de préparation de cristaux de borate de calcium tétrahydraté comporte une première étape d'adjonction de  
25 chaux et de germination, une deuxième étape de formation de sels mixtes, une troisième étape de formation dudit borate et une quatrième étape de mûrissement des cristaux dudit borate, caractérisé en ce qu'une réduction de volume, sous pression réduite est également effectuée durant au moins l'une des première et  
30 quatrième étapes, et éventuellement après la phase de préparation des cristaux de borate de calcium tétrahydraté.
3. Procédé de conditionnement selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les effluents sont également soumis à une évaporation sous pression réduite avant la phase de formation  
35 des cristaux de borate de calcium tétrahydraté.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'ensemble de la phase de cristallisation est réalisé sous une pression réduite comprise entre environ 0,7 et 0,9 bar.

05 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la préparation des cristaux de borate de calcium tétrahydraté est réalisée par formation au cours de la troisième étape de borate de calcium hexahydraté, lequel est ultérieurement, durant ladite quatrième étape, transformé en borate de calcium tétrahydraté.

10 6. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit procédé est mis en oeuvre, en discontinu, dans un (ou deux) appareil qui est un mélangeur-malaxeur-évaporateur et qui comporte un dispositif de maintien de la température, un agitateur à plusieurs régimes d'agitation et efficace avec des fluides de viscosités variables et un  
15 dispositif permettant d'y réaliser une pression de 0,1 à 1 bar environ.



| 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-4 409 137 (MERGAN)<br>* Revendications 1,13; colonne 3, lignes 35-40 *     | 1,2,6                                                                                                                                                                                                                                                               | G 21 F 9/16                               |
| Y                                                                                                                                                                                                                                   | FR-A-2 333 331 (GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG)<br>* Revendications 1,4 *       | 1,2,6                                                                                                                                                                                                                                                               |                                           |
| Y                                                                                                                                                                                                                                   | US-A-4 086 325 (CORDIER)<br>* Revendications 1,3 *                              | 1,2                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | US-A-3 557 013 (DETILLEUX)<br>* Revendication 1 *                               | 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<br>LA HAYE                                                                                                                                                                                                     |                                                                                 | Date d'achèvement de la recherche<br>09-05-1986                                                                                                                                                                                                                     | Examineur<br>NICOLAS H.J.F.               |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES                                                                                                                                                                                                       |                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                           |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                 | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br><br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                           |