

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 321 352 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

45 Date de publication de fascicule du brevet: **25.11.92** 51 Int. Cl.⁵: **G21F 9/16**

21 Numéro de dépôt: **88403208.7**

22 Date de dépôt: **16.12.88**

54 **Procédé d'immobilisation de résines échangeuses d'ions provenant des circuits secondaires des réacteurs nucléaires à eau pressurisée et des réacteurs graphite-gaz.**

30 Priorité: **16.12.87 FR 8717596**

43 Date de publication de la demande:
21.06.89 Bulletin 89/25

45 Mention de la délivrance du brevet:
25.11.92 Bulletin 92/48

84 Etats contractants désignés:
BE CH DE ES GB IT LI NL

56 Documents cités:
EP-A- 0 157 683
FR-A- 2 356 246
FR-A- 2 361 724
FR-A- 2 505 539

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

72 Inventeur: **Magnin, Guy**
68, Rue du Petit Bois
F-78370 Plaisir(FR)
Inventeur: **Jaouen, Claude**
16, Place de la Fraternité
F-78280 Guyancourt(FR)
Inventeur: **Champeaud, Marie-Françoise,**
épouse Magnin
68, rue du Petit Bois
F-78370 Plaisir(FR)
Inventeur: **Aubert, Véronique**
11, Rue Tristan Bernard
F-78340 Les Clayes Sous Bois(FR)

74 Mandataire: **Gillard, Marie-Louise et al**
Cabinet Beau de Loménie 55, Rue d'Amster-
dam
F-75008 Paris(FR)

EP 0 321 352 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

La présente invention concerne un procédé d'immobilisation de résines échangeuses d'ions provenant des circuits secondaires des réacteurs nucléaires à eau pressurisée et des réacteurs graphite-gaz.

On sait que l'eau des circuits secondaires des réacteurs nucléaires à eau pressurisée contient de l'ammoniaque et que cette eau ammoniacuée est traitée au moyen de résines échangeuses d'ions. Ces résines sont de type cationique mais on utilise également, pour assurer une bonne purification de cette eau, des résines de type anionique.

On aura donc généralement à immobiliser en vue d'un stockage un mélange de résines cationiques ayant essentiellement fixé des ions NH_4^+ et de résines anioniques dont les sites sont sous forme de OH^- .

Ces résines présentent une radioactivité relativement faible et, cependant, certaines spécifications actuelles ou prévues pour un futur assez proche impliquent que ces résines soient immobilisées et stockées dans des conditions spécifiques, voisines de celles que l'on utilisait à ce jour pour l'immobilisation et le stockage de produits dits de faible et moyenne activité.

La présente invention vise à un procédé pour l'immobilisation, en vue de leur stockage, desdites résines.

On a proposé, selon l'art antérieur, divers types de conditionnement de déchets nucléaires et notamment, selon les demandes FR-A-2.361.724 et FR-A-2.505.539 leur conditionnement dans des résines, selon les demandes FR-A-2.356.246 et EP-A-0.157.683 leur conditionnement dans du bitume.

Le procédé d'immobilisation choisi selon l'invention est celui du bétonnage c'est-à-dire le procédé général - connu en lui-même - consistant à enrober les produits à immobiliser dans un liant hydraulique. Le problème consiste à réaliser un pré-traitement des résines permettant de mettre en oeuvre ce procédé d'immobilisation et, si possible, d'obtenir un produit présentant les meilleures propriétés.

Le procédé de pré-traitement selon l'invention est caractérisé en ce que les résines échangeuses d'ions sont saturées par une base, de préférence de la soude, dans des conditions telles que le pH du milieu est supérieur à environ 9 et que l'on favorise le dégagement d'ammoniac.

Par base, on entend un composé tel que les hydroxydes de sodium, potassium, calcium ou baryum. Pour des raisons économiques, de solubilité et de facilité d'emploi, on préfère l'hydroxyde de sodium. Ce produit peut être employé sous forme solide ou en solution.

Comme la "base" utilisée dans la présente

invention est destinée à assurer, par échange ionique, une saturation de tous les sites des résines comportant un ion NH_4^+ il convient, bien évidemment, d'opérer cet échange dans un milieu aqueux qui peut être constitué en totalité ou en partie par l'eau qui est généralement présente dans la charge des résines que l'on doit traiter.

On a indiqué que le pH du milieu (aqueux) doit être supérieur à environ 9 ; il faut en fait que le pH soit suffisamment élevé pour que les ions NH_4^+ libérés des résines par échange avec le cation basique (Na^+) ne restent pas à l'état dissous dans ledit milieu mais donnent naissance à de l'ammoniac gazeux qui se dégagera dudit milieu.

Enfin, on a indiqué qu'il était souhaitable d'utiliser au moins un moyen favorisant le dégagement de l'ammoniac. On entend par là qu'il convient de faire en sorte que l'ammoniac gazeux qui se dégage du milieu ne demeure pas en contact prolongé avec la surface dudit milieu. En effet, si ce contact existait, on sait que ledit ammoniac aurait tendance à se redissoudre dans ledit milieu, ce qui freinerait - du fait de l'équilibre - le dégagement de nouvelles quantités d'ammoniac. On peut, bien évidemment, utiliser n'importe quel moyen connu pour favoriser ce dégagement ; on peut citer, par exemple, le balayage de la surface du milieu par un courant d'air ou l'évacuation (grâce à un vide partiel) de l'atmosphère située au-dessus dudit milieu, ou encore l'élévation de la température à un niveau suffisant ne provoquant pas toutefois la dégradation des résines.

La quantité de "base" utilisée doit être au moins celle qui permet un déplacement total des ions NH_4^+ par le cation de ladite base. En pratique comme on ignore souvent la proportion des résines cationiques contenues dans les résines à traiter, on utilise une quantité de "base" au moins suffisante pour que le cation de ladite base sature tous les sites des résines en supposant que toutes les résines traitées sont cationiques on notera que l'emploi d'une quantité de base supérieure à celle nécessaire pour assurer la saturation des sites peut, dans une certaine mesure, favoriser et accélérer le phénomène de saturation.

Comme on le voit, le procédé tel que décrit ci-dessus ne provoque d'échanges ioniques que sur les résines cationiques contenues dans les résines à traiter. Il se trouve en effet que, compte tenu de la très faible radioactivité des résines traitées et des spécifications actuelles à respecter, on a pu déterminer que les résines anioniques n'avaient pas d'effets nocifs trop importants sur les phénomènes de prises du liant hydraulique.

Mais il se trouve que l'on peut améliorer le procédé selon l'invention en stabilisant également, par échange ionique, les résines anioniques présentes dans les résines à traiter. Cette stabilisation

peut se faire en réalisant l'échange ionique des OH^- contenus dans les résines anioniques avec des ions tels que NO_3^- , SO_4^{--} , CH_3COO^- ... Parmi les anions utilisables, le plus intéressant, du fait de la stabilité obtenue, du fait de la facilité de son utilisation et du fait de son inertie vis-à-vis des anions présents lors du bétonnage, est l'ion NO_3^- . Il est donc possible de mettre en oeuvre la présente invention en utilisant soit successivement, soit simultanément une "base", telle que définie et dans les conditions indiquées ci-dessus, et un composé anionique apportant, par exemple, l'ion NO_3^- . Il est, par exemple, possible d'utiliser du nitrate de sodium et éventuellement, si le milieu n'est pas à un pH suffisant, de la soude.

La quantité de cet anion (NO_3^- de préférence) à utiliser pourra avantageusement être calculée en supposant que toute la résine traitée est de type anionique et que l'on vise à la saturation de tous les sites de cette résine.

L'exemple non limitatif suivant illustre l'invention.

A 100 l de résine 100 % décantées, 50 l d'une solution à 250 g/l en NaNO_3 sont ajoutés ainsi que 20 kg de NaOH en pastilles.

Après 4 h d'agitation à une température de 60°C sous une pression réduite à 0,2 bar, puis refroidissement à température ambiante, 200 kg de ciment CLK sont ajoutés - 390 kg d'enrobé sont ainsi obtenus avec un taux d'incorporation de 40 % (en volume) de résines 100 % décantées.

Revendications

1. Procédé d'immobilisation dans un liant hydraulique de résines échangeuses d'ions provenant des circuits secondaires des réacteurs nucléaires à eau pressurisée et des réacteurs graphite-gaz, caractérisé en ce que lesdites résines échangeuses d'ions sont saturées par une base, dans des conditions telles que le pH du milieu soit supérieur à environ 9 et en ce que l'on favorise le dégagement d'ammoniac ; après quoi on réalise le bétonnage desdites résines à l'aide dudit liant hydraulique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites résines échangeuses d'ions sont saturées par de la soude.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on stabilise les résines anioniques, éventuellement présentes dans les résines à traiter, par addition d'un composé apportant des ions NO_3^- .
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit composé apportant des ions

NO_3^- consiste en du nitrate de sodium.

Claims

1. Process for the immobilization in a hydraulic binder of ion exchange resins originating from the secondary circuits of pressurized water nuclear reactors and gas-cooled graphite-moderated reactors, characterized in that said ion exchange resins are saturated with a base, under conditions such that the pH of the medium is greater than about 9 and in that the release of ammonia is favored, after which the said resins are concreted with said hydraulic binder.
2. Process according to claim 1, characterized in that said ion exchange resins are saturated with sodium hydroxide.
3. Process according to claim 1 or 2, characterized in that any anionic resins present in the resins to be treated are stabilized by the addition of a compound providing NO_3^- ions.
4. Process according to claim 3, characterized in that said compound providing NO_3^- ions consists in sodium nitrate.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Einbinden von Ionenaustauscherharzen aus den Sekundärkreisen von Druckwasserkernreaktoren und Graphit-Gas-Kernreaktoren in einem hydraulischen Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauscherharze durch eine Lauge gesättigt sind, wobei der pH-Wert des Milieus größer als etwa 9 ist, und dadurch, daß das Entweichen von Ammoniak bevorzugt wird, wonach das Einbetonieren der Harze mit Hilfe des hydraulischen Bindemittels erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionenaustauscherharze mit Natron gesättigt sind.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen Harze, die gegebenenfalls in den zu behandelnden Harzen vorhanden sind, durch Hinzufügung eines Bestandteils, der NO_3^- -Ionen liefert, stabilisiert werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der NO_3^- liefernde Bestandteil aus Natriumnitrat besteht.