

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 703 586 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
13.01.1999 Bulletin 1999/02

(51) Int Cl.⁶: **G21F 9/16**, G21F 9/34

(21) Numéro de dépôt: **95402107.7**

(22) Date de dépôt: **19.09.1995**

(54) **Bloc de conditionnement de déchets en poudre et procédé de fabrication d'un tel bloc**

Block zur Endlagerung von Pulverabfällen und Verfahren zur Herstellung eines solchen Blocks

Block for conditioning poudery waste and process for manufacturing such a block

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

• **Brunel, Guy**
F-84360 Lauris (FR)

(30) Priorité: **21.09.1994 FR 9411249**

(74) Mandataire: **Des Termes, Monique et al**
Société Brevatome
25, rue de Ponthieu
75008 Paris (FR)

(43) Date de publication de la demande:
27.03.1996 Bulletin 1996/13

(73) Titulaire: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE**
ATOMIQUE
75015 Paris Cédex 15 (FR)

(56) Documents cités:
FR-A- 2 290 745 **FR-A- 2 607 957**
GB-A- 2 047 946 **GB-A- 2 107 917**

(72) Inventeurs:
• **Dagot, Laurent**
F-13090 Aix en Provence (FR)

EP 0 703 586 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

L'invention a pour objet un bloc de conditionnement de déchets en poudre en vue de leur stockage ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel bloc.

De façon plus précise, elle concerne le conditionnement de déchets dans une matrice composite de polymère thermodurcissable et de ciment durcis. Elle s'applique au conditionnement de déchets de différents types, tels que les déchets radioactifs de l'industrie nucléaire, les déchets de l'industrie chimique et plus généralement tous les déchets qui doivent être stockés dans une matrice résistant à la lixiviation.

Il existe à l'heure actuelle plusieurs procédés de conditionnement de déchets radioactifs utilisant des matrices telles que les ciments, les bitumes, les polymères thermodurcissables et plus récemment des matrices composites comportant à la fois des polymères thermodurcissables et des ciments.

Ainsi, le document EP-A-0 274 927 décrit le conditionnement de déchets dans une matrice composite constituée de résine époxyde et de ciment durcis. Pour effectuer ce conditionnement, on mélange tout d'abord à sec le déchet et le ciment puis, à la température ambiante, on ajoute ce mélange à une émulsion formée par la résine époxyde, l'eau de gâchage du ciment et le durcisseur. On obtient ainsi un bloc de conditionnement contenant 35 à 45 % en poids de déchets, 20 à 40 % en poids de résine époxyde et 25 à 35 % en poids de ciment avec son eau d'hydratation.

Ce mode de conditionnement n'est pas complètement satisfaisant, car la matrice composite renferme au maximum 45 % en poids de déchets. De plus, en raison de l'hydrophilie des déchets pulvérulents, il est nécessaire d'utiliser une proportion d'eau d'hydratation du ciment non négligeable, ce qui est néfaste pour les propriétés de résistance au stockage du bloc en raison des risques potentiels de rejet de l'eau de constitution absorbée par le déchet pulvérulent.

Le document FR-A-2 290 745 illustre un procédé d'enrobage dans du ciment de matières organiques échangeuses d'ions, selon lequel on ajoute au ciment avant sa solidification une substance telle qu'une matière polymère pour bloquer la pénétration d'eau dans le bloc solidifié et éviter que les grains de matière échangeuse d'ions réabsorbent de l'eau après la prise du ciment.

Dans ce procédé, on utilise 0,1 à 20 parties en poids de la substance pour 100 parties en poids de ciment.

La présente invention a précisément pour objet un bloc de conditionnement de déchets en poudre, qui peut contenir une proportion plus importante de déchets, tout en assurant un confinement efficace et plus sûr de ces déchets.

Selon l'invention, dans le bloc de conditionnement d'un déchet en poudre dans une matrice composite de polymère thermodurcissable et de ciment durcis, la poudre de déchet est enrobée dans le polymère thermodur-

cissable, la poudre enrobée est dispersée dans le ciment et le bloc comprend en poids :

- 45 à 55 % de déchet,
- 18 à 36 % de polymère thermodurcissable, et
- 14 à 32 % de ciment.

Dans un tel bloc, la partie minérale constituée par le ciment et son eau d'hydratation constitue le squelette rigide du bloc alors que le polymère thermodurcissable qui crée une gangue autour de la poudre de déchet, a un comportement élastique.

Cette constitution particulière du bloc conduit à un confinement plus sûr des déchets, car les grains de poudre de déchet sont enrobés par le polymère thermodurcissable qui crée autour de chaque grain une enveloppe protectrice, ces enveloppes étant agglutinées par le ciment. Il en résulte une meilleure résistance à la lixiviation d'autant plus que, comme on le verra plus loin, le procédé de fabrication du bloc permet d'augmenter le degré de réticulation du polymère et d'obtenir ainsi un revêtement très étanche de polymère autour de chaque grain.

Par ailleurs, la quantité de déchet conditionné peut être plus importante et atteindre 55 % en poids.

Ainsi, le bloc comprend généralement, en poids :

- 45 à 55 % de déchet,
- 18 à 36 % de polymère thermodurcissable, et
- 14 à 32 % de ciment.

Les déchets pulvérulents peuvent être constitués en particulier par des cendres d'incinération de déchets radioactifs combustibles tels que les déchets de faible et moyenne activité contaminés en émetteurs α ou en émetteurs β - γ . Ces cendres sont constituées essentiellement par un mélange d'oxydes métalliques tels que la silice, l'oxyde de fer, l'alumine, etc.

Les polymères thermodurcissables de la matrice composite peuvent être de différents types. A titre d'exemples de tels polymères, on peut citer les polyesters insaturés, les résines époxydes, etc. De préférence, on utilise les résines époxydes.

Les ciments utilisés dans le bloc peuvent être de divers types. On peut utiliser par exemple des ciments pouzzolaniques. De préférence, on utilise un ciment à faible chaleur d'hydratation tel que les ciments CLK, CLC, etc.

La réalisation d'un bloc de conditionnement conforme à l'invention peut être effectuée par un procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) mélanger la poudre de déchet à un polymère thermodurcissable à l'état liquide, y ajouter un durcisseur et laisser durcir en partie le polymère,
- b) ajouter de l'eau au mélange de poudre de déchet et de polymère partiellement durci, et refroidir à une température allant de la température ambiante (en-

viron 25°C) à 40°C,

c) ajouter du ciment au produit de l'étape b) et homogénéiser le mélange, et

d) laisser durcir le ciment.

Dans ce procédé, le fait d'introduire tardivement (étape b) l'eau nécessaire à l'hydratation du ciment permet de bien enrober le déchet en poudre dans le polymère thermodurcissable et d'éviter de le mettre en contact avec de l'eau.

En effet, la présence d'eau n'est pas favorable à un bon enrobage de la poudre dans le polymère, car l'eau forme une couche mince sur l'ensemble du déchet, qui est néfaste pour obtenir l'adhésion du polymère sur la poudre. De plus, le déchet peut présenter une affinité hydrophile néfaste à une bonne hydratation du ciment.

Par ailleurs, en introduisant l'eau plus tardivement, on peut utiliser une quantité d'eau n'excédant pas la quantité nécessaire pour l'hydratation du ciment, puisqu'on évite une humidification de la poudre de déchet.

On peut obtenir de ce fait une meilleure résistance à la lixiviation du bloc, en minimisant de plus le risque de perdre de la poudre par lavage à l'eau.

Dans l'étape a) du procédé de l'invention, on réalise un durcissement partiel du polymère. Ceci est effectué, de préférence, à une température supérieure à la température ambiante, mais inférieure à 100°C. Cette température est choisie en fonction du polymère utilisé, de la cinétique réactionnelle du polymère, des propriétés rhéologiques du système global et des tensions superficielles.

En opérant à une température qui correspond à une valeur moyenne de transition vitreuse du polymère utilisé, on peut obtenir un bon enrobage de la poudre dans le polymère. Pour optimiser les conditions d'enrobage de la poudre dans le polymère, on peut de plus jouer sur la pression, le mode d'agitation et la durée du malaxage. On peut ainsi obtenir un enrobage satisfaisant, en utilisant une quantité de polymère relativement faible par rapport à la quantité de déchets à enrober. Pour cette première étape, on peut en effet utiliser un rapport en poids polymère/poudre de déchet de 0,35 à 0,75.

Dans l'étape b), l'introduction d'eau dans le mélange permet de refroidir le milieu avant d'ajouter le ciment pour constituer le bloc final.

Si nécessaire, on refroidit de plus le mélange d'eau et de poudre enrobée de polymère pour ne pas dépasser une température de 40°C.

La quantité d'eau ajoutée est choisie de façon appropriée pour contrôler l'hydratation du ciment et limiter le rapport eau/ciment en favorisant de ce fait la qualité du béton ainsi obtenu. En effet, lorsque ce rapport augmente, il favorise l'hydratation du ciment qui se fait mieux, mais défavorise la qualité de la structure du béton ainsi obtenu en créant des pores de plus grande taille.

De préférence, les quantités d'eau et de ciment ajoutées sont telles que le rapport eau/ciment est de 0,4

à 0,6. De préférence, on utilise un rapport d'environ 0,5, qui correspond à une énergie d'hydratation du ciment maximale.

Dans l'étape finale, après adjonction du ciment, l'hydratation du ciment conduit à une augmentation de la température du mélange, ce qui provoque une post-cuisson du polymère thermodurcissable et améliore ses propriétés physico-chimiques en augmentant son taux de réticulation.

Dans le procédé de l'invention, les températures mises en oeuvre dans les différentes étapes jouent donc un rôle très important.

En effet, dans l'étape a), l'augmentation de la température due au durcissement partiel du polymère entraîne une augmentation du pouvoir mouillant du polymère pour les déchets en poudre, tandis que l'absence d'eau améliore l'adhésion du polymère sur les déchets en poudre. Un comportement plastique du polymère est préféré à un comportement visqueux pour enrober les grains de poudre de déchets sous forme de billes. La phase de mélange optimise, en un premier temps, le mouillage de la poudre de déchet par le polymère et le durcisseur en l'absence d'eau, et permet de contrôler le dégagement d'énergie de réticulation afin d'obtenir un réseau tridimensionnel polymérisé qui forme une enveloppe sur les grains de poudre de déchet.

Les étapes a), b), et c) peuvent se dérouler dans un réacteur de mélange, de sorte que la quantité d'énergie dégagée par la polymérisation ne se produit pas dans le fût final de stockage. De plus, en réalisant l'étape a) à une température supérieure à l'ambiante, l'enthalpie résultante de polymérisation dans le colis de déchet est plus faible.

En conséquence, l'énergie dégagée dans le réacteur de mélange diminue d'autant la température maximale qui sera atteinte au coeur du bloc dans les étapes finales.

Après avoir réalisé les étapes a), b) et c) dans un réacteur de mélange, et obtenu un mélange homogène entre le ciment, l'eau et la poudre enrobée dans le polymère thermodurcissable, on peut couler l'ensemble dans un fût de stockage pour constituer le bloc final par durcissement du ciment.

En opérant de cette façon, on contrôle mieux la polymérisation qui s'effectue pratiquement en totalité dans le réacteur de mélange avant le durcissement final du ciment dans le fût de stockage. On peut ainsi éviter une ébullition de l'eau d'hydratation du ciment durant la phase de solidification finale.

Les blocs de conditionnement obtenus conformément à l'invention présentent donc de nombreux avantages.

Ils contiennent davantage de déchet, ce qui est dû en particulier à l'emploi d'une température supérieure à la température ambiante dans l'étape a) et à l'introduction tardive de l'eau d'hydratation du ciment.

Ils présentent une meilleure résistance à la lixiviation en raison de l'encapsulation des grains de poudre

de déchet dans le polymère thermodurcissable et de la possibilité d'utiliser la quantité d'eau juste nécessaire pour hydrater le ciment, ce qui évite d'inclure dans le bloc de l'eau non liée au ciment, susceptible d'être rejetée ultérieurement lors du stockage du bloc.

Le taux de réticulation du polymère est élevé, ce qui le rend plus étanche ; ceci est dû en particulier au fait de réaliser le durcissement du ciment après durcissement du polymère.

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.

Dans les exemples qui suivent, on utilise comme polymère thermodurcissable, une résine époxyde et un durcisseur constitués par une diamine (le diamino-diphénylméthane) Le ciment utilisé est un ciment D'ORIGINY CLC 45 du type marine.

Exemple 1 :

Dans cet exemple, on conditionne des cendres d'incinération ayant la composition suivante :

CaO	28 % en poids
SiO ₂	30 % "
CuO	7,8 % "
Al ₂ O ₃	9,4 % "
TiO	3,1 % "
MgO	2,8 % "
Fe ₂ O ₃	0,7 % "
CO ₂	17,4 % "
Cl	2,3 % "
SO ₃	1,3 % "

On mélange et on malaxe, pendant au moins 30 minutes, 49 parties en poids de cendres ayant la composition donnée ci-dessus, avec 16 parties en poids de résine époxyde, puis on ajoute 9 parties en poids de durcisseur. On mélange le tout à 60°C pendant 40 minutes. On ajoute alors 9 parties en poids d'eau et on refroidit le mélange à la température ambiante de 25°C tout en agitant. A ce moment, on ajoute 17 parties en poids de ciment dans le mélange, puis on homogénéise l'ensemble et on le coule dans un fût de stockage.

Au moment de la coulée, le taux d'avancement de la polymérisation est de l'ordre de 92 %. L'hydratation du ciment provoque l'augmentation de la température du mélange dans le fût, ce qui conduit à un recuit du polymère et augmente le taux de réticulation de l'ordre de 2,5 %.

La résistance à la compression des blocs obtenus est de 50 à 60 MPa.

Exemple 2 :

Dans cet exemple, on enrobe des cendres d'incinération ayant la même composition que celles de l'exemple 1 en utilisant la même résine époxyde et le même ciment.

On introduit 18 parties en poids de résine époxyde dans 45 parties en poids de cendres, on mélange et malaxe l'ensemble pendant au moins 30 minutes, puis on ajoute 9 parties en poids de durcisseur. On mélange le tout à 50°C pendant 45 minutes. On ajoute ensuite 8 parties en poids d'eau et on refroidit le mélange à la température ambiante de 25°C. A ce moment, on introduit 20 parties en poids de ciment dans le mélange, puis on homogénéise et on coule le mélange dans un fût de stockage. Au moment de la coulée, le degré d'avancement de la polymérisation est de l'ordre de 80 %.

L'augmentation de température due à l'hydratation du ciment provoque le recuit du polymère et augmente le taux de réticulation de l'ordre de 8 %.

La résistance à la compression du bloc obtenu est de 45 à 55 MPa

Exemple 3 :

Dans cet exemple, on enrobe des cendres d'incinération ayant la composition suivante :

CaO	41,1 en poids
SiO ₂	4,3 "
CuO	0,1 "
Al ₂ O ₃	28,3 "
TiO	6,7 "
MgO	4,0 "
Fe ₂ O ₃	1,4 "
CO ₂	10,6 "
Cl	2,3 "
SO ₃	1,2 "

On introduit dans un réacteur 20 parties en poids de résine et 55 parties en poids de cendres, on mélange et on malaxe pendant au moins 30 minutes, puis on ajoute 7 parties en poids de durcisseur. On mélange le tout à 70°C pendant 3/4 d'heure. On ajoute alors 6 parties en poids d'eau et on refroidit le mélange à la température ambiante de 26°C. On introduit à ce moment 12 parties en poids de ciment, puis on homogénéise et on coule dans un fût de stockage.

Au moment de la coulée, le degré d'avancement de la polymérisation est de l'ordre de 91 %. L'augmentation de la température due à l'hydratation du ciment provoque le recuit du polymère et augmente le taux de réticulation de l'ordre de 3 %.

La résistance à la compression du bloc obtenue est de 50 à 65 MPa.

Revendications

1. Bloc de conditionnement d'un déchet en poudre dans une matrice composite de polymère thermodurcissable et de ciment durcis, dans lequel la poudre de déchet est enrobée dans le polymère thermodurcissable, la poudre enrobée est dispersée dans le ciment, et le bloc comprend en poids :
 5
 - 45 à 55 % de déchet,
 - 18 à 36 % de polymère thermodurcissable, et
 - 14 à 32 % de ciment.
 10
2. Bloc selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère thermodurcissable est une résine époxyde.
 15
3. Bloc selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le ciment est un ciment pouzzolanique.
 20
4. Bloc selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le déchet en poudre est constitué par des cendres d'incinération de déchets radioactifs combustibles.
 25
5. Procédé de fabrication d'un bloc de conditionnement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
 30
 a) mélanger la poudre de déchet à un polymère thermodurcissable à l'état liquide, y ajouter un durcisseur et laisser durcir en partie le polymère,
 35
 b) ajouter de l'eau au mélange de poudre de déchet et de polymère partiellement durci, et refroidir à une température allant de 25°C à 40°C,
 c) ajouter du ciment au produit de l'étape b) et homogénéiser le mélange, et
 40
 d) laisser durcir le ciment.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que, dans l'étape a), on réalise le durcissement partiel du polymère à une température supérieure à la température ambiante, mais inférieure à 100°C.
 45
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que le rapport pondéral polymère thermodurcissable/déchet en poudre est de 0,35 à 0,75.
 50
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que les quantités d'eau et de ciment ajoutées sont telles que le rapport eau/ciment soit de 0,4 à 0,6.
 55

Patentansprüche

1. Block zur Endlagerung von pulverförmigem Abfall in einer Verbundmatrix aus warmhärtbarem Polymer und ausgehärtetem Zement, in dem das Abfallpulver mit dem warmhärtbaren Polymer überzogen ist, das überzogene Pulver in dem Zement dispergiert ist und der Block dabei folgende Gewichts- bzw. Massenanteile enthält:
 - 45 bis 55 % Abfall,
 - 18 bis 36 % warmhärtbares Polymer, und
 - 14 bis 32 % Zement.
2. Block nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das warmhärtbare Polymer ein Epoxydharz ist.
3. Block nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Zement ein Puzzolan-zement ist.
4. Block nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der pulverförmige Abfall durch Verbrennungaschen brennbarer radioaktiver Abfälle gebildet wird.
5. Verfahren zur Herstellung eines Endlagerungsblocks nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte umfaßt:
 a) man mischt das Abfallpulver mit einem warmhärtbaren Polymer im flüssigen Zustand, mengt einen Härter bei und läßt das Polymer teilaushärten,
 b) man gibt der Mischung aus Abfallpulver und teilausgehärtetem Polymer Wasser bei und kühlt sie ab auf eine Temperatur zwischen 25°C und 40°C,
 c) man mengt dem Produkt des Schritts b) Zement bei, homogenisiert die Mischung, und
 d) man läßt den Zement aushärten.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) die Teilaushärtung des Polymers bei einer Temperatur über der Umgebungstemperatur aber unter 100°C erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichts- bzw. Massenverhältnis warmhärtbares Polymer/pulverförmiger Abfall 0,35 bis 0,75 beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die beigegebenen Wasser- und Zementmengen so sind, daß das Verhältnis Wasser/Zement 0,4 bis 0,6 beträgt.

Claims

1. Block for packaging a powdered waste in a composite matrix of thermosetting polymer and of cured cement, in which the waste powder is encapsulated in the thermosetting polymer, the encapsulated powder is dispersed in the cement, and the block comprises, by weight:

- 45 to 55% of waste,
 - 18 to 36% of thermosetting polymer, and
 - 14 to 32% of cement.
2. Block according to Claim 1, characterized in that the thermosetting polymer is an epoxy resin.
3. Block according to either of Claims 1 and 2, characterized in that the cement is a pozzolanic cement.
4. Block according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the powdered waste consists of ash from the incineration of combustible radioactive waste.
5. Process for manufacturing a packaging block according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that it comprises the following steps:

- a) mixing the waste powder with a thermosetting polymer in the liquid state, adding a hardener to it and allowing the polymer to cure partially;
 - b) adding water to the mixture of waste powder and partially-cured polymer, and cooling to a temperature ranging from 25°C to 40°C;
 - c) adding cement to the product from step b) and homogenizing the mixture; and
 - d) allowing the cement to cure.
6. Process according to Claim 5, characterized in that, in step a), the partial curing of the polymer is carried out at a temperature above ambient temperature but below 100°C.
7. Process according to either of Claims 5 and 6, characterized in that the thermosetting polymer/powdered waste weight ratio is from 0.35 to 0.75.
8. Process according to any one of Claims 5 to 7, characterized in that the quantities of water and of cement which are added are such that the water/cement ratio is from 0.4 to 0.6.

55