

Annual meeting of international commission on glass
Toronto, Canada 3 - 6 Oct 1982
CEA-CONF--6529

LES PROCÉDES DE VITRIFICATION DES SOLUTIONS
DE PRODUITS DE FISSION

R. BONNIAUD - A. JOUAN - J.P. MONCOUYOUX - C. SOMBRET

International Commission on Glass

Annual meeting of international commission on glass
Toronto, Canada 3 - 6 Oct 1982
CEA-CONF--6529

LES PROCÉDES DE VITRIFICATION DES SOLUTIONS
DE PRODUITS DE FISSION

R. BONNIAUD - A. JOUAN - J.P. MONCOUYOUX - C. SOMBRET

LES PROCÉDES DE VITRIFICATION DES SOLUTIONS
DE PRODUITS DE FISSION

R. BONNIAUD - A. JOUAN - J.P. MONCOUYOUX - C. SOMBRET

CEA - FRANCE

INTRODUCTION

Toutes les activités humaines sont génératrices de déchets et l'industrie nucléaire n'échappe pas à cette règle.

L'énergie nucléaire a été une des premières à prendre conscience dès l'origine de l'importance de ce problème, peut être à cause de sa particularité et à tenter d'y apporter des solutions.

Les résidus de l'industrie nucléaire se présentent sous deux aspects : les déchets et les effluents. Les effluents sont les gaz et liquides utilisés dans les laboratoires, les usines et les réacteurs et qui après usage font l'objet de traitements physiques et chimiques pour les débarrasser de l'essentiel de leur contamination. Les radionuclides extraits de ces fluides sont conditionnés et stockés avec les autres déchets radioactifs. Les effluents épurés peuvent alors être rejetés dans l'environnement dans des conditions très précises fixées par le Ministère de la Santé pour qu'il ne puisse y avoir atteinte à la santé publique.

Les déchets, eux, sont classés en fonction de leur radioactivité et de leur nature afin d'adapter à chaque catégorie le traitement, le conditionnement et le stockage approprié.

Nous ne nous intéresserons ici qu'aux déchets de très haute activité générés dans les réacteurs nucléaires et qui se présentent après le retraitement du combustible irradié sous la forme de solution nitrique concentrée. Ce sont en fait et pour la majorité d'entre eux les produits de la fission de l'uranium et il représentent à eux seuls plus de 99 % des déchets de l'atome !

LES PRODUITS DE FISSION - QUALITE ET QUANTITE

Ils sont donc sous forme liquide soit en solution, soit en suspension et dans le cas du traitement des solutions provenant de la filière eau légère à raison de 30 kg dans 600 à 700 l de solution pour 1 tonne de combustible.

En d'autres termes, 1 réacteur eau légère de 1000 MWe consomme environ 30 tonnes de combustibles par an et l'opération de retraitement du combustible conduit à la séparation de l'uranium et du plutonium et à l'obtention des produits de fission, environ 30 kg par tonne soit 900 kg par an pour le réacteur de 1000 MWe. La figure n° 1 donne une image de ces quantités de déchets produits qui sont, il convient de le noter, extrêmement faibles comparés aux autres moyens de production d'énergie.

Une centrale thermique à charbon de 600 MWe de puissance installée produit en effet 30 tonnes par heure de cendres et une centrale au fuel 2 tonnes par jour et ceci avec des quantités de gaz produites qui sont de l'ordre de 2 500 t.h⁻¹ !

LA VITRIFICATION ET LA REDUCTION DU VOLUME

1. Le choix du verre

L'incorporation des produits de fission dans une matrice vitreuse est la voie actuellement quasi uniformément adoptée par tous les pays concernés. Elle répond au besoin de pouvoir stocker sous une forme stable des produits dont il convient d'éviter la dispersion.

Le verre est en effet le matériau le mieux adapté compte tenu de sa souplesse, de la complexité des solutions à traiter, de son aptitude à réorganiser sa structure chimique, de son imperméabilité et plus particulièrement de son pouvoir global de confinement des produits de fission.

On estime que le verre est du point de vue confinement, à température d'élaboration identique, supérieur aux minéraux. Ce sont en effet les possibilités technologiques actuelles qui limitent le choix des autres matériaux et même celui des compositions de verre.

Néanmoins même si l'amélioration des procédés à venir permet de penser que l'on saura un jour élaborer des verres ou d'autres matériaux de meilleure qualité au fur et à mesure de l'évolution de la technologie, on peut dire que l'on dispose déjà d'un produit stable, à la fois chimiquement, mécaniquement ou sous radiation, en lixiviation et qui, s'il est stocké dans un milieu convenable, présente un risque négligeable.

2. La réduction du volume

L'opération d'incorporation des produits de fission dans une matrice vitreuse permet ainsi de réduire le volume des produits à stocker. Ces derniers se trouvent en effet à la suite des opérations du retraitement regroupés en fonction de leur provenance en plusieurs catégories d'effluents liquides qui constituent dans le cas du traitement des combustibles des réacteurs à eau légère un volume total d'environ 650 l par tonne de combustible .

L'opération de vitrification conduit, à l'obtention de 110 l de verre ; elle réduit donc le volume d'un facteur voisin de 6.

LES DIFFERENTS PROCÉDES D'ELABORATION DU VERRE

1. Les critères du choix

Les procédés retenus pour l'élaboration du verre se distinguent fondamentalement des procédés conventionnels et ceci pour les principales raisons suivantes :

- Le but visé est d'inclure dans une matrice vitreuse les éléments d'une solution : une phase d'évaporation est donc nécessaire.
- Les éléments à incorporer dans la matrice vitreuse sont au nombre de 40 environ, ce sont les principaux produits de la fission de l'uranium et la formule du verre doit les accepter sans démixtion et avec une bonne tolérance.
- Les quantités de verre à fabriquer sont faibles et des débits allant de 10 à 100 kg.h⁻¹ conviennent dans la plupart des cas.
- La contrainte du travail en milieu hostile qui impose étanchéité, protection γ et moyen d'intervention et de télémanipulation à distance nécessite des appareillages d'une grande fiabilité.
- Enfin il s'agit dans tous les procédés mis en oeuvre de générer le minimum de déchets secondaires qu'ils soient solides, liquides ou gazeux.

Les déchets solides proviennent des appareils ou partie d'appareil usagés ou détériorés. Leur volume doit être minimum et ce résultat ne peut être obtenu qu'à travers une très grande fiabilité de fonctionnement et à partir d'une conception modulaire qui permet de ne remplacer que la pièce défectueuse. Le souci d'obtenir la capacité maximale avec des appareillages de volume minimum est un des critères déterminant du choix des procédés.

Les déchets liquides proviennent d'une façon générale du traitement des gaz de procédé. Ce sont les condensats provenant de l'évaporation de la solution et les solutions de lavage des gaz à des fins d'épuration, ceux-ci sont en général concentrés par évaporation et réintroduits dans les procédés avec les solutions initiales.

Quant aux déchets gazeux, les procédés retenus doivent prendre en compte la nécessité de les minimiser pour faciliter leur traitement. Les procédés de chauffage au gaz ou au fuel qui génèrent des volumes gazeux très importants ne peuvent pas être retenus.

LES PRINCIPAUX PROCÉDES EXISTANTS

Ils sont nombreux et variés et sont à l'heure actuelle encore l'objet de recherches et de mises au point. On peut les classer en 2 groupes distincts : les procédés par charge, c'est à dire discontinus et les procédés continus.

1. Les procédés discontinus

Le principal de ces procédés est celui dit de vitrification en pot et qui consiste à réaliser dans un seul et même appareil et successivement des opérations de séchage, calcination et vitrification. La figure n° 2 représente le principe de ces opérations appliqué à l'installation PIVER qui est un des exemples d'application de ce procédé [1] : le pot métallique, en inconel chauffé par induction à l'aide d'inducteurs superposés, est alimenté en solution de produits de fission et matières premières contenant les adjuvants du verre, suivant des phases de calcination, fusion, affinage du verre et coulée par réchauffage du bouchon thermique situé au fond du pot.

Des variantes de ce procédé existent concernant notamment la régularité du débit d'alimentation en solution, le mode de chauffage du pot par fours à induction ou à résistances et le mode d'évacuation du verre, pot perdu ou coulée de verre. Les mises en oeuvre principales auxquelles ce procédé a donné lieu sont l'installation FINGAL [2], [3] en Grande Bretagne et l'installation PIVER en France qui ont toutes deux fonctionné en actif. PIVER a ainsi de 1969 à 1973 vitrifié 25 m³ de solution concentrée de produits de fission provenant de l'usine de retraitement à Marcoule dans 12 tonnes de verre réparties en 164 conteneurs et représentant 4.10⁶ curies.

D'autres installations utilisant ce type de procédé doivent donner lieu à des expérimentations, ce sont le WIP indien de TANAPUR [4] et L'IVET atelier de TRISAIA [5].

Nous citerons pour mémoire 3 autres procédés discontinus qui se distinguent du procédé de vitrification en pot par le fait qu'ils nécessitent 2 appareils différents pour effectuer la calcination et la vitrification :

- Un procédé soviétique [6] qui consiste à calciner la solution en lit fluide puis à fondre par induction directe dans le verre contenu dans un creuset de béton qui est aussi le creuset de stockage. Des blocs de verre de 160 à 180 kg ont ainsi été obtenus mais le procédé n'a pas franchi le cap du travail en milieu radioactif.
- Le procédé allemand FIPS [7] étudié à Jülich qui consiste à ajouter à la solution de produits de fission dénitree au formaldéhyde les matières premières nécessaires à la fabrication d'un verre phosphaté puis à injecter la boue obtenue sur un tambour sécheur maintenu à 130°C. Le produit obtenu tombe alors dans le conteneur final dans lequel il est fondu. Un appareillage à l'échelle d'1 kg.h⁻¹ a fonctionné en actif pendant près de 5 ans et une installation de 10 kg.h⁻¹ de capacité a également été montée en cellule et est en cours d'essai.
- Un procédé japonais développé par JAERI [8] qui consiste à calciner la solution à traiter en four tournant pour produire un calcinat qui peut être fondu par la suite avec les adjuvants nécessaires à sa vitrification. Un appareillage de faible capacité de traitement (10 l.h⁻¹ d'évaporation) a été utilisé jusqu'à maintenant et son extrapolation est prévue.

2. Les procédés continus

On peut là encore en distinguer 2 types, ceux qui sont mis en oeuvre à l'aide d'un seul appareil et ceux qui nécessitent 2 appareils différents pour les étapes d'évaporation et de formation du verre.

- Les premiers sont tous basés sur le même principe : un four à électrodes est alimenté directement par la solution de produits de fission. Jusqu'à présent aucune n'a été développée jusqu'au stade industriel radioactif, il n'existe que des montages inactifs échelle 1 ou à échelles plus faibles (il faut signaler toutefois l'utilisation en URSS de quelques traceurs aux fins de mesure de volatilité).

Les appareillages diffèrent par :

- . La nature des électrodes : Mo, Mo + ZrO₂, SnO₂, Inconel 690 ;
- . L'emplacement des électrodes ;
- . La nature des réfractaires : nature (fondus ou pressés), composition (plus ou moins riches en Cr₂O₃) ;
- . La dimension de la chambre de vitrification et l'adjonction ou non d'une chambre de raffinage à la chambre principale ;
- . L'alimentation en matières premières : solide ou liquide ;
- . La puissance installée mais surtout la densité de courant au niveau des électrodes ;
- . Le mode d'évacuation du verre (trop-plein, basculement de l'ensemble, aspiration) ;
- . Le système de démarrage (résistances placées dans la voûte, résistances noyées dans le verre) ;

Ce procédé est illustré sur la figure n° 3 par le schéma d'un four réalisé à Karlsruhe [9]. Il est actuellement en cours de développement dans de nombreux pays :

- . Au Japon (PNC),
- . En R.F.A. (KARLSRUHE),
- . En Belgique (procédé allemand DWK = PAMELA [11] et procédé EUROCHEMIC = VITROMET [12]),
- . Aux USA (BATTELLE HANFORD [13], DUPONT DE NEMOURS : SRP [14]),
- . En URSS [15].

Il présente l'avantage de ne mettre en oeuvre comme le procédé discontinu de vitrification en pot qu'un appareillage statique mais présente l'inconvénient d'être un déchet important en cas de défaillance. Il n'existe d'ailleurs à l'heure actuelle que des prototypes inactifs à l'échelle 1 et le stade industriel du travail réel en milieu radioactif n'a pas à ce jour été franchi.

- Les seconds mettent en jeu une première étape de calcination effectuée à l'aide d'un four tournant, d'un lit fluide ou d'un pulvérisateur en colonne chaude ; le stade de vitrification est obtenu par fusion en pot perdu, en pot à évacuation ou en four à électrodes. De tels procédés ont été particulièrement étudiés aux USA et en France.

Aux USA la Battelle [16] a développé principalement un procédé qui consiste à pulvériser la solution en colonne chaude et à fondre le calcinat obtenu avec les adjuvants du verre directement dans le conteneur final chauffé par un four à résistances (figure n° 4).

Des essais mettant en jeu des solutions radioactives réelles ont été réalisés en 1979 avec cet ensemble pulvérisateur à colonne-conteneur de fusion dans l'installation chaude NWVP mais l'étape de l'atelier industriel n'a pas été franchie.

En France, par contre, le procédé français dit "vitrification continue" a été mis à l'épreuve au stade industriel pour assurer la vitrification des solutions de produits de fission de l'usine de retraitement de Marcoule (figure n° 5).

Ce procédé associe à un calcinateur rotatif un pot de fusion métallique chauffé par induction et il a maintes fois été décrit [17].

L'atelier de vitrification de Marcoule [18], [19], [20] fonctionne maintenant depuis 4 ans et il a depuis son démarrage vitrifié 546 m³ de solutions concentrées de produits de fission dans 251 tonnes de verre (réparties dans 734 conteneurs et représentant plus de 85 millions de curies).

C'est là, la preuve tangible du bon fonctionnement de ce procédé et c'est la raison pour laquelle il a été retenu pour les ateliers de vitrification de La Hague dont la construction a commencé et dont le démarrage actif est prévu en 1986. Cet atelier (figure n° 6) comportera 3 chaînes distinctes capables de traiter chacune 50 l.h⁻¹ de solution de produits de fission et de produire 25 kg.h⁻¹ de verre. Le verre sera reçu dans des conteneurs métalliques de 430 mm de diamètre extérieur, 1,3 m de hauteur et pouvant contenir chacun 400 kg de verre.

D'autres applications de ce procédé continu sont en cours de définition. L'atelier de vitrification de Windscale en Grande-Bretagne sera construit par la société BNFL et en collaboration avec la France. Sur ce même principe, d'autres ateliers sont prévus en Belgique pour les besoins de l'usine de retraitement de Mol et en Allemagne pour ceux de l'atelier de retraitement de Karlsruhe.

OBSERVATIONS ET PERSPECTIVES

Cette revue des différents procédés actuellement mis en oeuvre dans le monde pour vitrifier les solutions de produits de fission permet d'effectuer plusieurs constatations :

- Les dispositifs retenus pour la fusion du verre sont le plus souvent soit des pots métalliques -qui constituent ou non le conteneur final- soit des fours à électrodes.
- Les seuls procédés qui aient à l'heure actuelle donné lieu à des réalisations actives à l'échelle pilote ou industrielle sont ceux dans lesquels l'étape de fusion du verre est réalisée en pot métallique. On peut citer l'"in can melting" dans le cas du pot perdu et les procédés de vitrification en pot qui permettent la coulée du verre dans des conteneurs séparés. Le procédé français de vitrification continue est le seul qui

ait donné lieu à ce jour à une réalisation industrielle utilisée pour la fusion du verre en pot métallique chauffé par induction. On peut noter d'ailleurs que l'induction est assez souvent utilisée pour le chauffage des pots métalliques dans les procédés de vitrification : la raison en est que c'est là un moyen de chauffage propre et qui ne met en jeu en milieu radioactif que des pièces -les inducteurs en l'occurrence- dont la robustesse est évidente et dont la durée de vie est pratiquement illimitée.

- Les dispositifs de fusion que sont les fours à électrodes n'ont pas encore à ce jour été expérimentés en milieu radioactif. La première raison est sans doute que les essais de ce type d'appareil pour la vitrification des produits de fission ont débuté plus tard que les expériences avec des pots métalliques mais on ne peut s'empêcher de voir aussi le problème des déchets aussi bien qualitatif que quantitatif que constitue un tel four en cas de défaillance ou même à la fin de sa vie. Si un pot métallique peut être aisément découpé et même éventuellement refondu, il n'en est pas encore de même d'un four à électrode et on peut penser que ceux-ci n'ont pas encore atteint le degré de fiabilité ou la durée de vie suffisante compatible avec leur utilisation en milieu radioactif.
- Les températures de fusion utilisées pour la fabrication des verres de produits de fission ne dépassent pratiquement pas 1150°C à 1200°C. C'est là une limite technologique actuelle due à la résistance des métaux pour le cas des pots métalliques imposée probablement dans le cas des fours à électrodes par la nécessité de les faire durer le plus longtemps possible. Cette température inférieure à 1200°C, le verre est coulé à 1100-1150°C dans le procédé continu français, limite actuellement l'éventail des compositions de verres utilisables pour l'incorporation des produits de fission et limite aussi la qualité des verres obtenus dont le pouvoir de confinement pourrait être amélioré par l'augmentation des températures d'élaboration des verres. Il semble donc utile de faire porter l'effort de recherche dans cette voie et c'est pour cette raison que des essais se poursuivent actuellement en France utilisant notamment la technique de fusion du verre par induction directe. Une telle technique permet l'élaboration de verres à très haute température tout en ne mettant en oeuvre que des structures relativement aisées à conditionner en cas de défaillance. Le verre peut dans de tels équipements être fondu à 1300 ou 1400°C moyennant un courant de 150 KHz et sous une tension de quelques kilovolts. C'est là une technique prometteuse qui intéresse aussi une partie de l'industrie verrière, les verres élaborés étant particulièrement propres, et qui sera peut être un jour opérationnelle pour la vitrification des produits de fission.

BIBLIOGRAPHIE

- | 1| - R. BONNIAUD - F. LAUDE - C. SOMBRET
Expérience acquise en France dans le traitement par
vitrification des solutions de produits de fission
Colloque sur la gestion des déchets radioactifs résultant
du traitement des combustibles irradiés
OCDE PARIS 27 novembre - 1er décembre 1972 - CEA CONF. 12559
- | 2| - ELLIOT - M.N et al
Fixation of radioactive waste in glass
Part. I - Pilot plant experience of Harwell
IAIEA Treatment and storage of HLW (Proc. Symp.
Vienna 1962 page 465)
- | 3| - GROVER S. et al the final process
USA EL, Solidification and long-term storage of
highly radioactive waste (Proc. Symp. Richland 1966)
Page 427
- | 4| - SUNDER RAJAN N.S. et al. long term planning for management
of aqueous waste from fuel reprocessing plants
IAEA/NEA - Management of radioactive wastes from the
nuclear fuel cycle (Proc. Symp. VIENNA 1976 Vol 1 page 15)
- | 5| - P. RISOLUTI - S. CAO - T. CANDELIERI - P. MATALONI -
Proceeding of the international seminar on chemistry and
process engineering for high level liquid waste solidification.
Jülich FRG 1981 - Vol. 1 p. 130.
- | 6| - DAVYDOV - V.I. - et al - The US-KT 100 plant for two
stage vitrification of radioactive waste - Results of
tests with simulation
IAIEA/NEA Management of radioactive wastes from the
nuclearfuel cycles - Proc. Symp. Vienna 1976 Vol 1
Page 375
- | 7| - St HALAZOVICH - S. DIX - E. MERZ
Utilisation of a drum for the conditioning
of radioactive wastes
ANS Topical Meeting - The treatment and handling of
radioactive wastes - Richland - Washington Avril 1982
- | 8| - TASHIRO S. - JAERI M 5866 (1974) et M 6696 (1976)
En japonais
- | 9| - W. GRÜNEWALD - S. WEISENBURGER.
Proceeding of the international seminar on chemistry
and process engineering for high level liquid waste
solidification
Jülich FRG 1981 - Vol. 1 page 153/178

- [10] - K. O-OKA - T. OHTA
Report PNCT 841-79-56 PNC. TOKAI MURA - Japan 1979
- [11] - W. HEIMERL
Proceedings of the Intern. Seminar on chemistry and
Process Engineering of high level liquid waste solidification
JULICH FRG, 1981 p 179-204
- [12] - J. VAN GEEL
Proceedings of the Intern Seminar on chemistry and Process
Engineering of high level liquid waste solidification
JULICH FRG, 1981, p 205-228
- [13] - J.L. BUELT - W.L. PARTAIN
Report PNL 3493 UC 70 Battelle USA, 1980
- [14] - J.A. KELLEY
Proceedings of the Inter. seminar on chemistry and
process engineering for high level liquid waste
solidification
JULICH FRG, 1981 p 83-102
- [15] - ZACHAROVA K.P. et al. Report 2nd CMEA Symposium on
Research on the Reprocessing of Spent fuel
CSSR Maarianstade, Lazung, Prague (1972)
- [16] - H.T. BLAIR
Report PNL-2925-UC 70, Battelle PNL, USA, 1979
- [17] - A. JOUAN - C. SOMBRET
La vitrification continue des solutions concentrées de
produits de fission
lère Conférence de la Société Européenne de l'Energie
Nucléaire
Paris 21 - 25 aout 1975 - Proceedings Vol 8 page 278 à 300
- [18] - A. JOUAN - C. PAPAULT - C. PORTEAU - M. ROZAN
Revue générale nucléaire 1979 n° 4 pages 302 à 306
- [19] - R. BONNIAUD - A. JOUAN - C. SOMBRET
Nuclear and chemical waste management - Vol. 1, n° 1, 1980
- [20] - M. CHOTIN et al
Industrial experience of AVM - ANS Topical Meeting of the
treatment and handling of radioactive wastes - RICHLAND
WASHINGTON, 1982

LISTE DES FIGURES

1. Quantité de déchets produits
2. Procédé discontinu de vitrification en pot
3. Schéma d'un four à électrode développé à Karlsruhe
4. Schéma du procédé de vitrification développé à Hanford :
pulvérisation en colonne chaude et in can melting.
5. Schéma du procédé français de vitrification continu.
6. Schéma de l'implantation de l'atelier de vitrification
de La Hague.

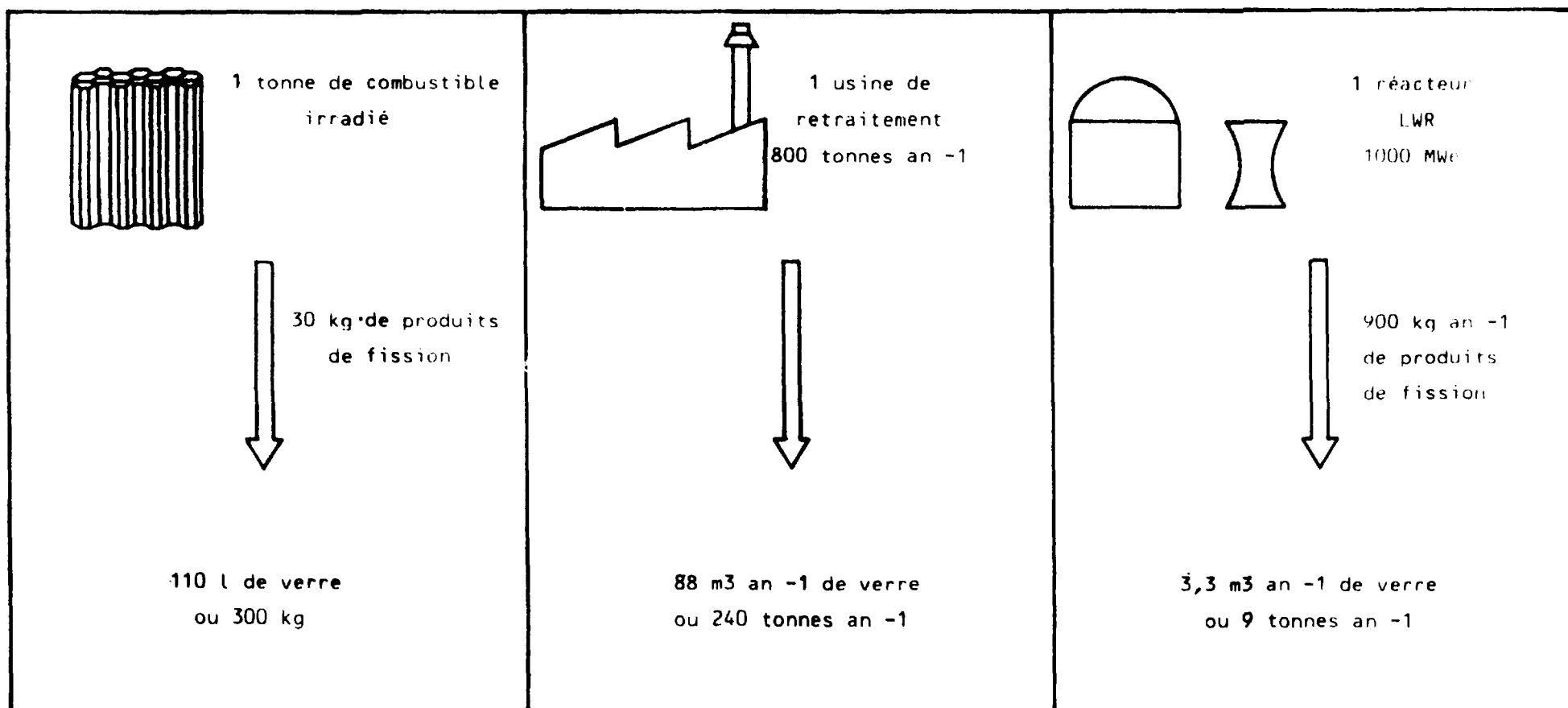
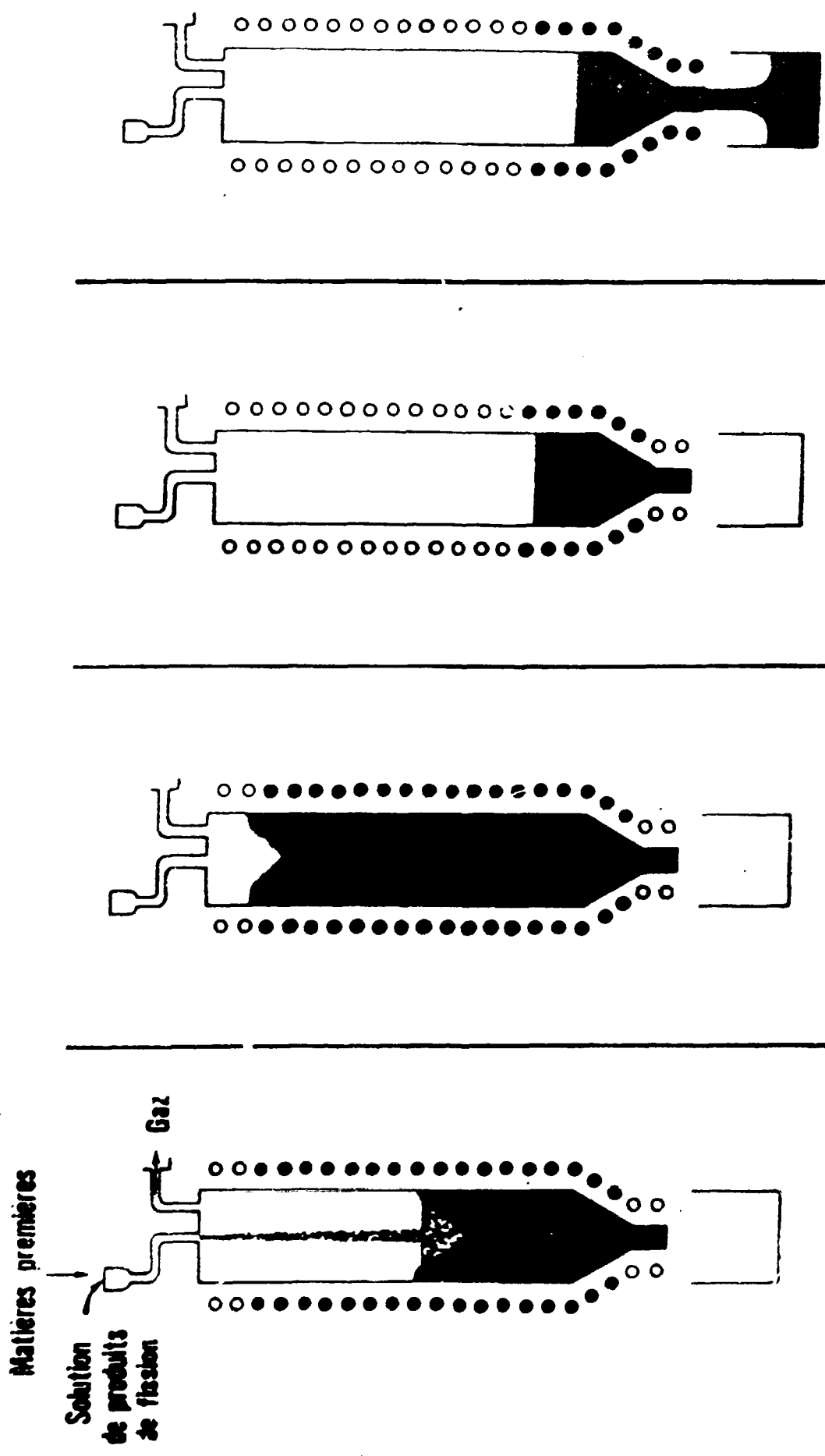


FIGURE 1 : QUANTITE DE PRODUITS DE FISSION ET DE VERRE PRODUITS DANS LA FILIERE EAU LEGERE



Matières premières

Solution de produits de fusion

Gaz

1- ALIMENTATION: EVAPORATION

2 - CALCINATION

3 - FUSION / AFFINAGE

4 - COULEE

FIGURE 2 - PROCÉDE DISCONTINU DE VITRIFICATION EN POT

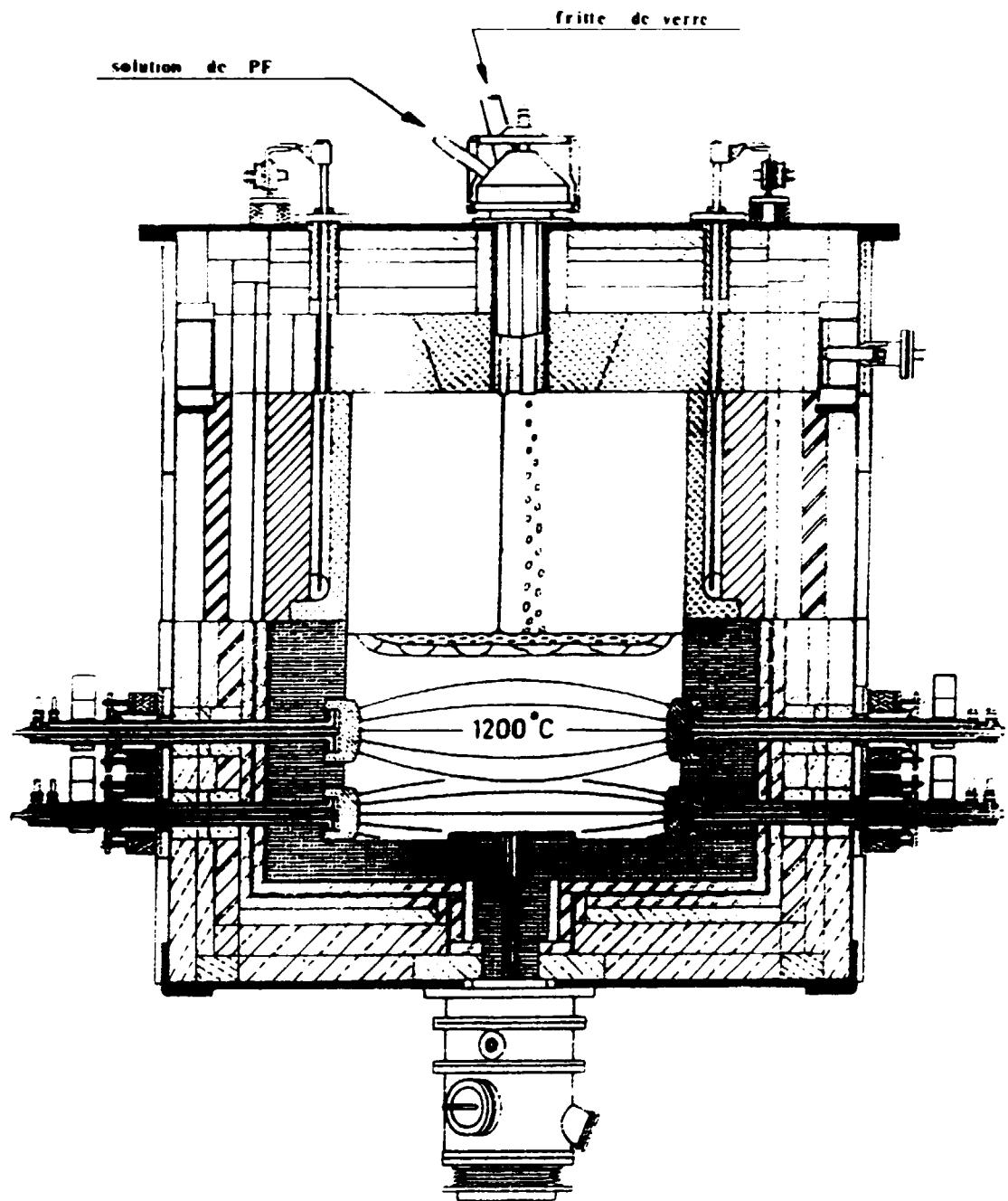


FIGURE 3 - SCHEMA D'UN FOUR A ELECTRODES
 DEVELOPPE A KARLSRUHE

Electrodes en inconel 690
 Surface du bain 0,77 m²
 Dimensions extérieures 2m x 2m x 2,6 m

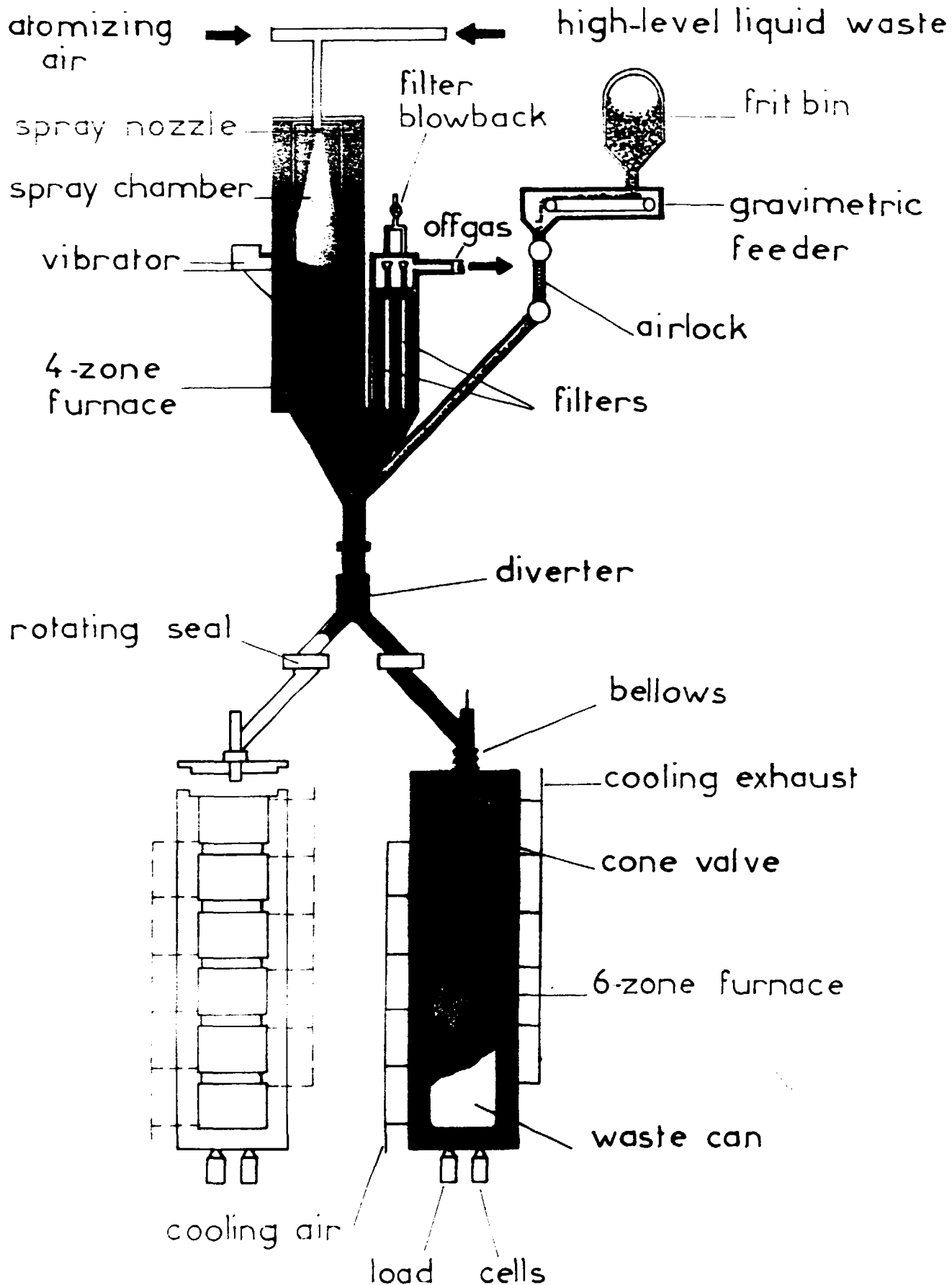


FIGURE 4 . SCHEMA DU PROCÉDE DE VITRIFICATION DEVELOPPE A HANFORD . PULVERISATION EN COLONNE CHAUDE ET IN CAN MELTING

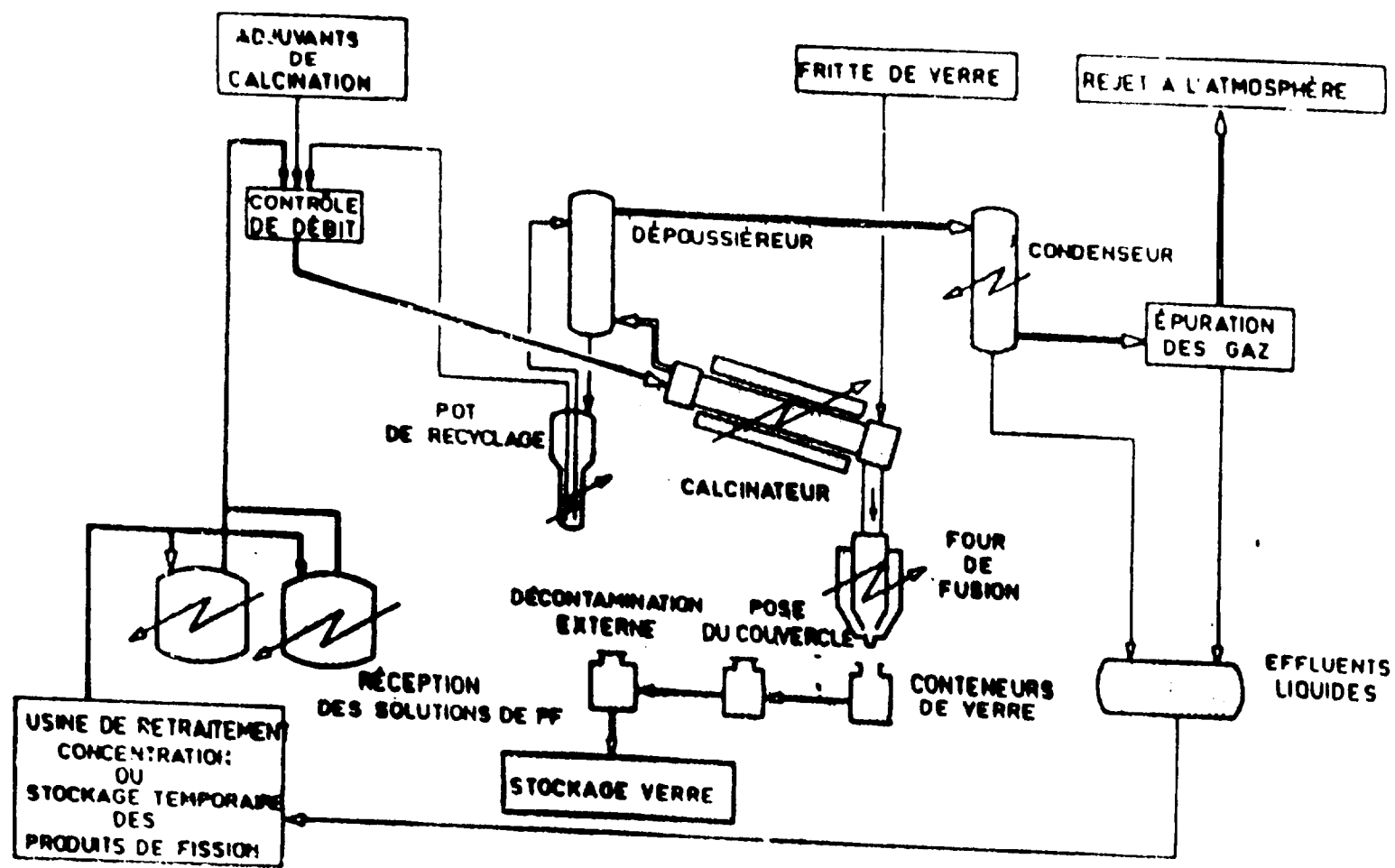


FIGURE 5 - SCHEMA DU PROCEDE FRANÇAIS DE VITRIFICATION CONTINUE

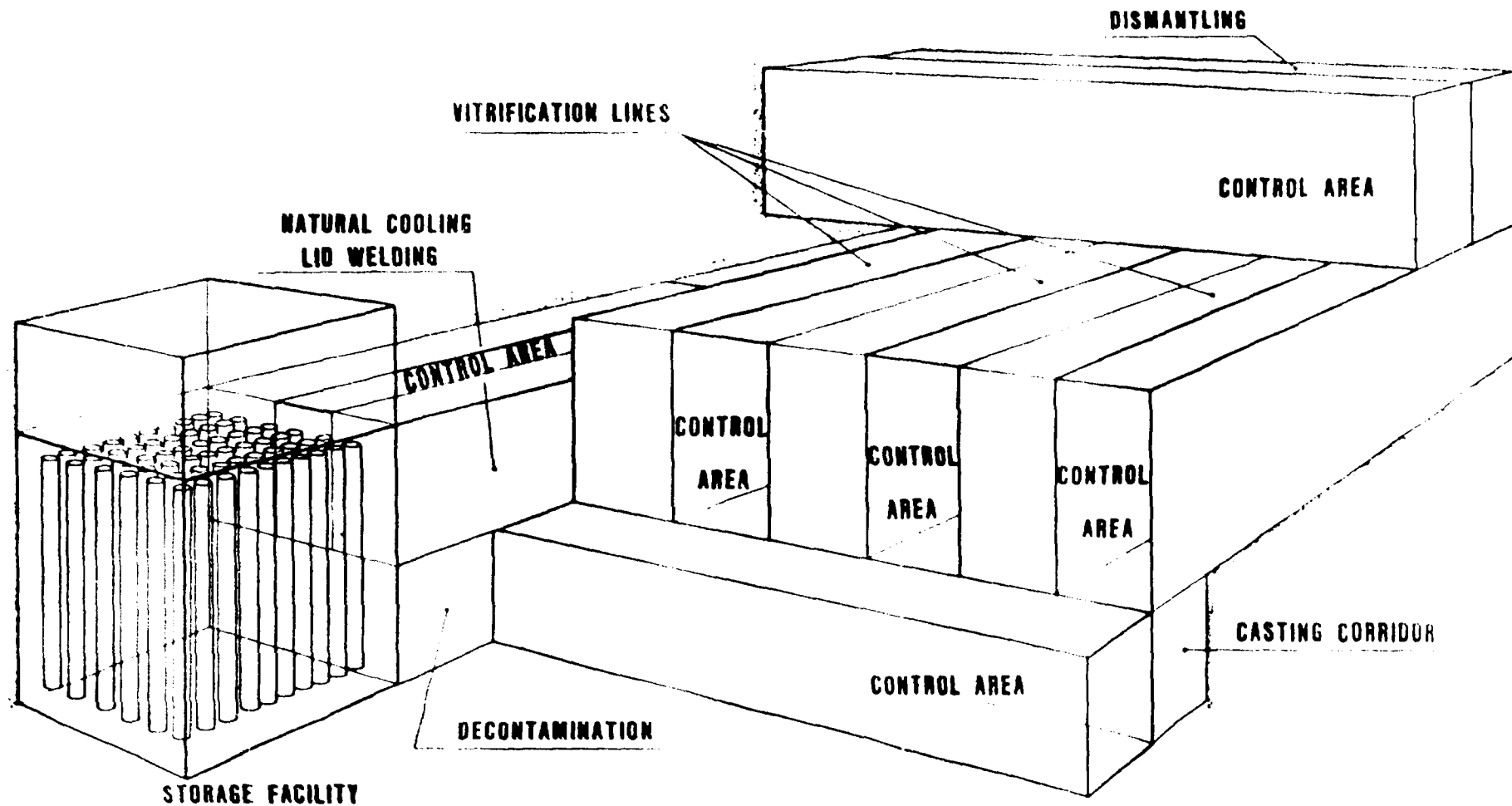


FIGURE 6 - SCHEMA DE L'IMPLANTATION DE L'ATELIER DE
VITRIFICATION DE LA HAGUE