

Note technique

Risques d'explosion liés aux « red oils » dans les usines de traitement de combustibles usés

La présente note expose les risques d'explosion liés aux réactions entre le tributylphosphate (TBP), ses produits de dégradation et les nitrates provenant de l'acide nitrique ou associés à des métaux lourds (uranium et plutonium) ; ces réactions peuvent conduire à la formation de composés instables dits « red oils » (huiles rouges). Le retour d'expérience des explosions, liées à la formation de tels composés, survenues dans les usines de traitement de combustibles usés à travers le monde, est succinctement abordé. Les principales mesures de maîtrise de ces risques, mises en œuvre dans les usines françaises concernées, sont également présentées.

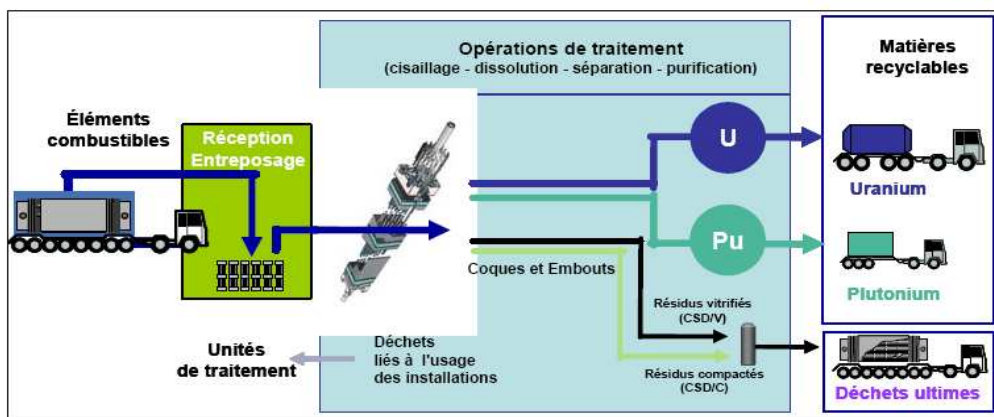
Le procédé de traitement des combustibles usés

L'objectif industriel du traitement des combustibles usés, basé sur le procédé PUREX, consiste, d'une part à séparer, purifier et conditionner les matières nucléaires, uranium et plutonium, en vue de leur recyclage dans les réacteurs nucléaires de puissance, notamment sous forme de combustibles MOX, d'autre part à séparer et conditionner les déchets ultimes, produits lors de ces opérations, sous un volume minimal et dans des matrices stables adaptées à leur contenu radioactif en vue de leur stockage définitif (par exemple les conteneurs de verre pour les produits de fission).

Les opérations réalisées dans ces usines consistent à cisailer les combustibles en tronçons de quelques centimètres, à les dissoudre dans l'acide nitrique à l'ébullition puis à clarifier les solutions obtenues par centrifugation afin de séparer les corps insolubles. L'uranium et le plutonium sont ensuite séparés des produits de fission et purifiés par un procédé d'extraction liquide-liquide utilisant un solvant sélectif, le tributyl-phosphate (TBP), mélangé à un diluant organique « inerte ». Les produits finis purifiés sont ensuite entreposés, sous forme de nitrate d'uranyle et d'oxyde de plutonium, dans l'attente de leur recyclage.

Les risques liés à la formation de « red oils » concernent les opérations de séparation et de purification de l'uranium et du plutonium et d'élaboration des produits finis.

Schéma de principe du traitement des combustibles usés



Mécanismes de formation des « red oils »

Le TBP et son diluant « inerte » (kérosène, n-dodécane, TPH¹...), ainsi que leurs produits de dégradation par hydrolyse et radiolyse (DBP, MBP, phosphates, alcools...), sont susceptibles de réagir violemment avec des produits oxydants. En présence d'acide nitrique ou de nitrates de métaux lourds (nitrate d'uranyle, nitrate de plutonium), ces composés organiques peuvent conduire, à des températures élevées, à la formation de composés complexes nitrés, dits « red oils » (la couleur rouge de ces « red oils » est attribuée aux composés nitrés du diluant), susceptibles de se décomposer en donnant lieu à une réaction explosive lorsque le mélange est porté au-delà de 130 °C. Plusieurs explosions se sont ainsi produites dans le monde, dont les plus importantes dans les usines de Savannah River aux Etats-Unis (1953 et 1975) et de Tomsk en Sibérie (1993).

Dans le procédé PUREX notamment mis en œuvre dans les usines françaises de traitement de combustibles usés, ce risque particulier se rencontre principalement dans les évaporateurs utilisés pour concentrer les flux aqueux acides provenant des différents cycles d'extraction/purification qui contiennent, d'une part des nitrates (acide nitrique ou nitrates d'uranyle et de plutonium), d'autre part des quantités « résiduelles » variables de solvant organique, fonction de l'efficacité des traitements réalisés en amont sur les différents flux aqueux. Les principales unités concernées sont les unités de concentration des solutions de nitrate d'uranyle, les unités de concentration des produits de fission et les unités de récupération d'acide, où sont concentrés les raffinats des différents cycles d'extraction, ainsi que les unités de traitement des eaux-mères oxaliques. Dans ces évaporateurs, le solvant résiduel (et ses produits de dégradation) est en partie entraîné par la vapeur et se retrouve dans les condensats d'évaporation. La fraction restante réagit avec les nitrates présents pour former des complexes nitrés - « red oils » - ou se dégrade thermiquement. La fraction de solvant complexée est d'autant plus importante que la quantité de nitrates de métaux lourds et d'acide nitrique présente en solution, le taux de concentration et la température du milieu sont élevés. Cette phase organique se sature ainsi progressivement en nitrates de métaux lourds jusqu'à ce que sa densité devienne plus élevée que celle de la solution aqueuse (1,1 à 1,6 g/cm³). Par un phénomène d'inversion de phase, ces composés vont ensuite s'accumuler en fond d'évaporateur.

Ces réactions TBP/nitrates, qui nécessitent un chauffage prolongé, sont extrêmement complexes (réactions d'hydrolyse, d'oxydation et de nitration, phénomène de radiolyse...) et dépendent non seulement de la teneur en nitrates et de la température du milieu, mais également du niveau de dégradation radiolytique du solvant, de la nature du diluant et de la présence éventuelle d'une troisième phase ou de précipités ou crasses d'interphase² (phosphates...), le type et la géométrie de l'évaporateur pouvant également intervenir dans les conditions de formation des « red oils ». En particulier, ces composés se forment beaucoup plus facilement lorsque le diluant est composé de kérosène comportant des impuretés telles que des composés aromatiques ou des alcènes, que lorsqu'il est constitué de n-dodécane ou de TPH (diluant utilisé dans les usines françaises) exempts de composés aromatiques. Les données publiées dans la littérature indiquent que les « red oils » peuvent se décomposer thermiquement à partir d'une gamme de températures de 130 à 150 °C, voire au-delà de 170 °C, en fonction notamment de la nature du diluant et de la teneur en composés organiques volatils de ces composés. Cette réaction de décomposition, dont la cinétique est du premier ordre, devient extrêmement exothermique et autocatalytique à partir de 135 °C (cas des mélanges TBP/kérosène les plus pénalisants), celle-ci pouvant être assimilée à un emballement thermique en l'absence de source de refroidissement suffisante et aboutir à une surpression très importante dans l'évaporateur. Ce seuil de température peut être beaucoup plus élevé pour le TBP dilué dans le dodécane ou le TPH. Les produits de réaction, potentiellement inflammables, sont notamment composés de CO, CO₂, NO, N₂O, N₂, O₂ et d'espèces organiques volatiles (nitrate de butyle, acide butyrique...).

¹ TPH : tétrapropylène hydrogéné

² Précipités se formant et s'accumulant à l'interface des phases aqueuses et organiques non miscibles dans les appareils d'extraction liquide-liquide et composés notamment de produits de dégradation du solvant et de résidus de dissolution ayant franchi l'étape de clarification

Principaux accidents survenus dans les usines de traitement de combustibles usés liés à la formation de « red oils »

L'explosion survenue en 1953 dans l'usine de Savannah River, lors d'un essai de concentration par évaporation d'une solution de nitrate d'uranyle hexahydraté (3 600 L), est liée à l'absence de moyens de contrôle suffisants de l'opération qui a entraîné une mauvaise estimation de la température dans l'évaporateur et un excès d'évaporation de la solution (la siccité a été pratiquement atteinte). Cet excès d'évaporation a provoqué une décomposition thermique violente des composés TBP/nitrates présents dans l'évaporateur (36 L de TBP étaient présents en solution) suivie d'une explosion. L'équipement a été entièrement détruit et le bâtiment gravement endommagé.

La même année, le même type de scénario s'est produit dans l'usine de Hanford, cette fois du fait d'une défaillance non détectée de la pompe d'alimentation en nitrate d'uranyle de l'évaporateur. L'évaporation s'est poursuivie normalement sans modification de la puissance de chauffe jusqu'au début de la calcination des sels de nitrates, 40 L de TBP étant présents initialement dans la solution. Les conséquences de l'explosion furent toutefois moins importantes compte tenu de la présence d'un disque de rupture sur l'évaporateur.

En 1975, une opération de conversion en UO_3 d'une solution concentrée de nitrate d'uranyle hexahydraté par dénitrification, en présence d'un agent anti-moussant, a conduit à une nouvelle explosion dans l'usine de Savannah River, 120 L de TBP ayant été transférés dans le dénitrificateur, de façon non maîtrisée, avec la solution de nitrate d'uranyle, après avoir franchi deux évaporateurs. L'emballement de la réaction provoqua une montée en température dans l'évaporateur de 250 à 400 °C, la production de gaz et vapeurs inflammables en quantités importantes puis une explosion malgré le démarrage de la ventilation de secours. Cette explosion entraîna la destruction du local contenant l'équipement et l'endommagement d'une partie du bâtiment.

Enfin, l'explosion survenue dans l'usine du complexe industriel de Tomsk-7, le 6 avril 1993, a conduit à des rejets importants dans l'environnement (environ 20 TBq d'émetteurs α et $\beta\gamma$). L'accident a été initié par une opération d'ajustage de 25 m³ de solution de nitrates d'uranyle et plutonium en partie décontaminés, réalisée dans une cuve de 35 m³, à l'aide d'acide nitrique concentré (ajout de 1,5 m³ de HNO₃ 14 N). Toutefois, cette cuve contenait également de l'ordre de 0,5 m³ de solvant usé et de crasses d'interphase. Cet équipement n'étant pas agité et n'étant refroidi qu'en partie basse, l'ajout d'acide a conduit à la formation de trois phases : une première phase lourde constituée de la solution aqueuse de nitrate d'uranyle ([U] 400 g/L ; 1,48 à 1,59 g/cm³), une seconde phase constituée du solvant usé (1,4 g/cm³ ; couche de 8 cm d'épaisseur) et une troisième phase surnageante constituée de l'acide nitrique concentré (1,39 g/cm³). La température de la solution aqueuse de nitrate d'uranyle atteignant 78 °C dans sa partie supérieure, la couche de solvant dégradé s'est progressivement échauffée jusqu'à réagir de façon incontrôlée avec l'acide nitrique concentré. De plus, l'absence d'agitation dans la cuve et le maintien par erreur d'une vanne de purge en position fermée à la suite d'une opération de maintenance a contribué à l'emballement thermique de la réaction. La pression dans le ciel de cuve a atteint 17 bar en 6 minutes, provoquant l'explosion et la rupture de la cuve et le dégagement de 250 m³ de gaz et de vapeurs inflammables. Une seconde explosion entraîna la destruction d'une partie du génie civil du bâtiment, conduisant à un rejet à l'environnement de l'ordre de 10 % du contenu radiologique de la cuve.

Le retour d'expérience de ces différents accidents montre toute l'importance d'une parfaite maîtrise des paramètres permettant de contrôler la teneur en phase organique dans les solutions aqueuses à concentrer, l'acidité de ces solutions, la température d'évaporation ainsi que les conditions de ventilation dans les évaporateurs ou concentrateurs, afin de maîtriser les risques d'explosion liés à la formation des « red oils ».

Dispositions mises en œuvre dans les usines françaises de traitement de combustibles usés pour prévenir les risques d'explosion liés aux « red oils »

Dans les usines françaises de traitement de combustibles usés, les risques d'explosion liés aux « red oils » concernent principalement les évaporateurs des unités :

- de « concentration intercycle » ou sont concentrées les solutions de réextraction de l'uranium du premier cycle d'extraction³, avant leur transfert vers le deuxième cycle d'extraction de l'uranium ;
- de concentration des solutions de produits de fission provenant du premier cycle d'extraction ;
- de récupération d'acide où sont concentrées les solutions aqueuses acides de faible et moyenne activité ;
- de traitement des eaux-mères oxaliques où sont concentrées les eaux-mères avant recyclage en amont de l'étape de précipitation oxalique du plutonium ;
- de traitement par distillation des effluents organiques.

Comme indiqué précédemment, les conditions d'apparition des risques liés aux réactions TBP/nitrates, retenues dans les analyses de sûreté des unités précitées, sont :

- une température supérieure à 135 °C dans les évaporateurs ;
- la présence de quantités notables de TBP (et de ses produits de dégradation) dans la phase aqueuse à concentrer.

Les principales mesures mises en œuvre pour chacun des équipements cités ci-avant sont les suivantes.

- Afin de limiter la teneur en TBP dans les solutions aqueuses alimentant les évaporateurs, des dispositifs de chasse-solvant équipent les cuves d'alimentation des unités concernées pour séparer, par décantation, le TBP éventuellement entraîné dans ces solutions et les différents flux aqueux provenant des cycles d'extraction font l'objet d'un lavage au diluant, cette opération étant réalisée en batteries de mélangeurs-décanteurs ou dans un extracteur centrifuge (il faut noter que le procédé mis en œuvre notamment dans l'usine de Savannah River ne prévoyait pas la mise en œuvre d'un tel lavage) ; le retour d'expérience d'exploitation des installations montre que ces dispositions permettent de limiter la teneur en TBP dans la phase aqueuse à quelques dizaines de mg/L au maximum.
- Un contrôle systématique de l'absence de TBP en quantité significative dans les différents flux arrivant dans les évaporateurs des unités précitées est mis en place, notamment pour ce qui concerne les rares flux ne faisant pas l'objet d'un lavage au diluant.
- Lors du transfert des solutions aqueuses dans les évaporateurs, les cuves d'alimentation ne sont pas complètement vidangées afin d'éviter de transférer le TBP surnageant éventuellement présent.
- Pour ce qui concerne les unités de traitement des effluents organiques par distillation, ces effluents subissent systématiquement, avant réception dans ces unités, un traitement au carbonate et à la soude ainsi qu'un lavage à l'eau, dans les « traitements solvant » des différents cycles d'extraction, permettant d'obtenir une très faible teneur en nitrates dans ces effluents (au maximum quelques dizaines de mg/L).
- Afin de limiter la température à l'intérieur des évaporateurs de type « thermosiphon » (cas des évaporateurs des unités de concentration intercycle, de récupération d'acide et de traitement des eaux-mères oxaliques) à une valeur très inférieure à 135 °C en fonctionnement normal, la température du fluide caloporteur est maintenue inférieure à cette valeur (les températures de la vapeur de chauffe circulant dans le bouilleur et le thermosiphon sont respectivement de l'ordre de 130 et 110 °C) et la boucle de chauffe est munie, d'une part d'une régulation de pression avec mise en garde de pression haute, d'autre part d'une régulation de température avec mise en garde de température haute qui, lorsqu'elle est atteinte, coupe l'alimentation en vapeur de l'équipement. Ce seuil de température (calé en général entre 145 et 150 °C) permet d'assurer en tout point de l'évaporateur une température de paroi inférieure à 135 °C. Enfin, le vaporiseur est protégé par deux soupapes dont le tarage limite la montée en pression dans le circuit caloporteur et donc la température de la vapeur.

³ Le premier cycle d'extraction est composé d'une étape de co-extraction de l'uranium et du plutonium suivie d'une étape de dés extraction sélective du plutonium (partition) puis d'une étape de dés extraction de l'uranium avant traitement du solvant en vue de son recyclage.

Pour ce qui concerne les évaporateurs des unités de concentration des solutions de produits de fission (évaporateurs de type bouilleur), la conception du circuit caloporteur de ces équipements (double enveloppe de chauffe) est telle qu'en fonctionnement normal, la température du liquide contenu demeure en tout point inférieure à la température nécessaire au déclenchement de la réaction. Une étude complémentaire a également permis de vérifier, par simulation de la température de paroi interne de ce type d'équipement, que la température maximale atteinte en fond de bouilleur restait très inférieure à 135 °C.

Enfin, pour ce qui concerne les évaporateurs des unités de traitement des effluents organiques (évaporateurs à film liquide), le circuit caloporteur de ces équipements est muni d'une régulation de pression et de température avec mises en garde de pression haute et de température haute, une température trop élevée du « résidu » dans l'évaporateur étant de plus signalée à l'opérateur. La température du solvant est également contrôlée, en sortie d'évaporateur, avec mise en garde de température haute. Ces dispositions permettent d'éviter le dépassement d'une température de 135 °C dans ces équipements.

Ces dispositions de sûreté ont été évaluées par l'IRSN, notamment en situations dégradées, lors de la mise en service des différentes usines françaises de traitement de combustibles usés.

Le retour d'expérience de fonctionnement de ces usines n'a pas mis en évidence d'incident lié aux réactions TBP/nitrates.

Les dispositions de maîtrise de ces risques seront revues lors des prochains réexamens de sûreté de ces usines, en tenant compte notamment de l'évolution des caractéristiques des combustibles à traiter (risque de dégradation accrue du solvant...).

Références

W.W. Schulz and J.D. Navratil (1984), *Science and Technology of Tributyl Phosphate*, Vol.I, CRC Press

N.J. James and G.T. Sheppard, *Red Oil hazards in nuclear fuel reprocessing*, Nuclear Engineering and Design 130 (1991) 59-69

P.L. Gordon, C. O'Dell and J.G. Watkin, *Synthesis and energetic content of red oil*, Journal of Hazardous Materials 39 (1994) 87-105

V.N. Usachev and G.S. Markov, *Incidents caused by red oil phenomena at semi-scale and industrial radiochemical units*, Radiochemistry, Vol. 45, No. 1, 2003, pp. 1-8