

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **87400751.1**

⑤① Int. Cl.4: **G 21 F 9/16**
G 21 F 9/34

㉔ Date de dépôt: **06.04.87**

③① Priorité: **08.04.86 FR 8605009**

④③ Date de publication de la demande:
14.10.87 Bulletin 87/42

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU 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 Cédex (FR)

⑦② Inventeur: **Aubert, Bruno**
53, avenue Henri Fabre
F-13700 Marnhnan (FR)

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

⑤④ **Procédé d'immobilisation de déchets nucléaires dans un verre borosilicaté.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé d'immobilisation dans un verre borosilicaté de déchets nucléaires.

Le procédé est caractérisé en ce que sont mélangés simultanément :

un précurseur de gel à base de silice,
une solution aqueuse concentrée d'un composé boré
les solutions aqueuses concentrées des autres constituants du verre final comprenant la (les) solution(s) des déchets à traiter et la solution de l'adjuvant de vitrification avec une forte agitation, le mélange ayant lieu entre 20 et 80°C, de préférence 65-70°C, dans les proportions correspondant à la composition de verre voulue, ledit mélange ayant un pH acide et de préférence compris entre 2,5 et 3,5 et que ledit mélange est séché, calciné entre 300 et 500°C puis fondu.

L'invention s'applique au traitement des solutions de déchets nucléaires, notamment aux solutions de produits de fission.

Description

Procédé d'immobilisation de déchets nucléaires dans un verre borosilicaté.

Les déchets nucléaires de haute activité - comme les produits de fission - ou de longue période tels que les actinides sont actuellement immobilisés dans des verres borosilicatés qui présentent des garanties de sûreté
5 suffisantes pour l'homme et l'environnement.

Le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) a développé un procédé industriel de vitrification des produits de fission (PF).

Ce procédé (dit AVM) consiste à calciner la solution de PF et à envoyer le calcinat obtenu, simultanément avec une fritte de verre, dans un four de fusion. En quelques heures, à une température de l'ordre de 1100°C
10 on obtient un verre qui est coulé dans des conteneurs métalliques.

La fritte de verre est composée principalement de silice et d'anhydride borique, plus les autres oxydes (sodium, aluminium, etc.) nécessaire pour que la formulation totale calcinat + fritte donne un verre élaborable par les techniques verrières connues et remplissant les conditions de sûreté pour le stockage (conditions sur la lixiviation, la tenue mécanique...).

15 Dans le four de fusion, il y a digestion du calcinat qui s'incorpore dans la structure vitreuse. La température doit être choisie assez haute pour hâter la digestion mais sans avoir un effet néfaste sur la durée de vie du four.

Pour faciliter la formation d'une structure vitreuse contenant tous les éléments nécessaires, y compris les PF, la demanderesse a développé un procédé dans lequel les constituants du verre sont mélangés en milieu aqueux de façon à former une solution gélifiée.

20 Il est par ailleurs connu que l'obtention d'un verre à partir d'une solution gélifiée (encore appelée "voie des gels") peut se faire à des températures inférieures à celles nécessaires avec les oxydes ("voie des oxydes").

On vise essentiellement la fabrication par voie des gels de verres avant la même formulation que ceux actuellement préparés par la voie des oxydes, ainsi que le montreront les exemples, mais toute formulation borosilicatée acceptable pour le conditionnement des déchets peut être préparée.

25 Dans la suite du texte, les termes suivants seront employés dans le sens défini ci-dessous :

. adjuvant de vitrification : c'est l'ensemble des constituants du verre final autres que les constituants provenant des déchets nucléaires et sauf B et Si. Cet adjuvant ne contient donc pas d'éléments nucléaires actifs. Dans le procédé AVM, il est inclus dans une fritte de verre ; dans le procédé objet de l'invention, c'est une solution aqueuse,

30 . verre final : il s'agit du verre dans lequel les déchets nucléaires sont immobilisés,

. sol : c'est une solution d'acide orthosilicique ; celui-ci instable évolue en se polymérisant. Les sols commerciaux, tels que le Ludox® (du Pont de Nemours), sont des solutions stabilisées dans lesquelles se trouvent des particules de silice en partie hydratées, ces particules colloïdales sont des polymères dont l'évolution a été stoppée mais peut être débloquée par acidification par exemple,

35 . solution gélifiée ou gel : c'est une solution homogène, de viscosité variable qui va d'une solution qui s'écoule à une masse figée, selon l'avancement de la polymérisation.

On connaît une voie pour préparer les gels en milieu aqueux dite méthode sol-gel consistant à utiliser un sol dans l'eau et à le déstabiliser en modifiant le pH provoquant ainsi la gélification de cette solution.

Les publications s'y référant sont :

40 SARZYCKI J. - JI of Materials Science 17 (1982) p 3371-3379

JABRA R. - Revue de Chimie Minérale, t. 16, 1979, p 245-266

PHALIPPOU J. - Verres et Réfractaires, Vol. 35, n° 6, Novembre, décembre 1981.

La littérature décrit la préparation d'un verre SiO₂-B₂O₃ par la méthode sol-gel :

45 - addition d'une solution de Ludox amenée à pH : 2 à une solution de tétraborate d'ammonium aqueux amenée aussi à pH : 2 ;

- mélange sous agitation pendant 1 h (avec ajout éventuel d'ammoniaque pour amener le milieu à pH : 3,5 très favorable à la gélification)

si la solution obtenue est exempte de précipitation ou de floculation, elle est considérée comme un gel satisfaisant

50 - séchage 8 h à 100°C puis 15 h à 175°C sous vide de 0,1 mm Hg

- pressage à chaud (450 bars - 500 à 900°C - 15 min à 5 h) pour densifier et vitrifier (la fusion est un autre moyen).

Jusqu'à présent, seuls ont été préparés des verres binaires ou ternaires par cette méthode parce que la multiplicité des cations présents rend difficile le contrôle de la gélification et même son obtention.

55 Ainsi, pour élaborer un verre de même composition que la fritte de verre utilisée dans le procédé de vitrification actuel, il faudrait :

B₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, ZnO, CaO, Li₂O, ZrO₂.

Or, il est connu que :

60 - le bore rend très difficile la gélification (dans le procédé HITACHI décrit plus loin, le bore est rajouté d'ailleurs après formation du gel) notamment du fait de la grande insolubilité de nombreux composés du bore et favorise la recristallisation dans les gels mixtes,

- l'aluminium favorise la précipitation au détriment de la gélification, ce qui s'oppose au résultat cherché,

- le sodium, le calcium et le zirconium entraînent la formation de cristaux constituant ultérieurement des

points fragiles pouvant entraîner des destructions locales.

La multiplicité des composants conduit donc l'homme de l'art à s'interroger sur la façon de les introduire et leur ordre d'introduction.

La complexité des composants au niveau du procédé de vitrification, avec à la fois ceux

- de l'adjuvant de vitrification (Al_2O_3 , Na_2O , ZnO , CaO , Li_2O , ZrO_2) plus B_2O_3 et SiO_2 ,
- de la solution de PF à vitrifier (une vingtaine de cations différents)

5

a conduit les industriels à développer sur la base des gels deux procédés :

1) Westinghouse et le US Department of Energy ont développé un procédé de vitrification de solutions actives avec préparation de gels mais en milieu alcoolique (alcogels) - Brevets US 4 430 257 et US 4 422 965 - Leur procédé peut se résumer ainsi :

10

- mélange et hydrolyse des constituants inactifs du gel en milieu alcool-eau, les constituants étant introduits sous forme X(OR)_n

par exemple : Si(OR)_4 , B(OR)_3 ...

- élimination de l'azéotrope eau-alcool et obtention d'un gel sec,
- addition de la solution de déchets nucléaires (le composé final contenant 30-40 % au maximum en déchets) ajustée à pH : 4 à 6,
- séchage,
- fusion.

15

Le gel préparé à partir de composés X(OR)_n en milieu alcoolique peut être obtenu plus facilement car on ne se heurte pas aux problèmes de solubilité et de plus l'effet peptisant de l'eau à haute température est éliminé par emploi de l'alcool.

20

Inconvénient majeur d'un tel procédé : le milieu alcoolique sujet à incendie, explosion... d'où la nécessité d'éliminer l'alcool avant introduction des déchets nucléaires, ce qui oblige à une opération supplémentaire peu pratique à mettre en oeuvre.

2) Le procédé HITACHI dans lequel le gel est obtenu à partir de la solution de PF dans une solution de silicate de sodium, le bore (sous forme B_2O_3) n'étant rajouté qu'après gélification, ce qui oblige à effectuer une calcination du gel à au moins 600°C pendant le temps nécessaire (3 h, cité comme exemple) à la diffusion du bore dans la matrice silicate pour former la structure borosilicatée, l'homogénéité du produit restant un problème.

25

3) Publication : UETAKE N. - Nuclear Technology, Vol 67, novembre 1984.

30

Il ressort de cette analyse que le mélange des solutions (PF + autres composants) dès le départ semblait impossible, tout les composants n'étant pas compatibles entre eux pour la préparation de gels.

De plus, se posait le problème de l'homogénéité du gel. Il fallait agiter mais point trop. En effet, les spécialistes considéraient que le gel doit finir de se constituer au repos (après mélange sous agitation) pendant plusieurs heures, toute agitation pouvant alors provoquer des destructions locales.

35

La demanderesse a trouvé un procédé pour l'immobilisation des déchets nucléaires dans un verre borosilicaté, caractérisé en ce que tous les constituants du verre sont introduits en même temps dans une zone de mélange, le mélange ayant lieu sous forte agitation en milieu aqueux dans des conditions de température ($25-100^\circ\text{C}$, $65-70^\circ\text{C}$ de préférence), pH (acide et entre 2,5 et 3,5 de préférence) et proportions déterminées (selon la composition voulue pour le verre final), les constituants du verre étant composés de :

40

- un précurseur de gel à base de silice,
- une solution aqueuse concentrée d'un composé du bore,
- des solutions aqueuses concentrées des autres constituants, c'est-à-dire :
 - . la solution des déchets nucléaires à traiter,
 - . la solution d'adjuvant de vitrification.

45

Le mélange obtenu est séché, calciné ($300-500^\circ\text{C}$) et enfin fondu ($1000-1150^\circ\text{C}$) pour obtenir le verre final.

On définit une forte agitation par la vitesse d'agitation : le dispositif d'agitation tourne à plus de 500 tr/min, de préférence 2000 tr/min, et l'épaisseur de la couche agitée (distance entre la paroi du récipient et une pale d'agitation) ne dépasse pas 10 % du diamètre de la pale. Ce peut être par exemple une turbine, un mixer ou plus simplement un agitateur mécanique tournant dans une section étroite.

50

Dans l'état actuel des connaissances, il y a tout lieu de penser que l'agitation doit être d'autant plus intense donc d'autant plus courte que les risques de précipitation sont plus élevés. Il faut en effet faire en sorte que l'on réalise, par agitation, un mélange homogène en un temps très court, vis-à-vis de la durée de la précipitation ; et que le gel se forme aussi rapidement que possible de façon à figer les divers ions et, en empêchant toute diffusion de ces ions, d'éviter une éventuelle réaction desdits ions entre eux.

55

Les solutions utilisées sont des solutions concentrées, dans le but de fabriquer rapidement un gel et de minimiser la quantité d'eau à évaporer, ainsi que l'explicitent la description et les exemples. Il est difficile de donner une limite exacte en concentration pour chacun des composés, mais on peut raisonnablement situer la concentration des solutions à au moins 75 % de la concentration de saturation.

60

Le procédé peut être appliqué à diverses solutions de déchets nucléaires. Il convient particulièrement bien à la vitrification des solutions de PF seules ou avec d'autres effluents actifs, par exemple la solution sodée de lavage du tributylphosphate utilisé pour l'extraction de l'uranium et du plutonium ; la solution sodée de lavage pouvant même être traitée seule par ce procédé. Les solutions de PF sont des solutions nitriques issues du retraitement des combustibles, elles contiennent un grand nombre d'éléments sous des formes chimiques

65

diverses et une certaine quantité d'insolubles. Un exemple de composition est donné plus loin.

L'effluent sodé est à base de carbonate de sodium et contient éventuellement des traces organiques phosphorées entraînées par le lavage (exemple 3).

Dans l'exposé du procédé, on appellera précurseur de gel une substance contenant des particules de silice, éventuellement partiellement hydrolysée, se présentant soit à l'état de poudre qui, mise en solution acide, peut produire un sol, soit directement sous forme d'un sol.

Des précurseurs de gel vendus dans le commerce et avantageusement utilisés dans le procédé peuvent être par exemple un sol tel que le Ludox[®] ou bien l'Aérosil[®] qui est formé par hydrolyse en phase gazeuse de tétrachlorure de silicium. En milieu acide, l'Aérosil conduit à un sol puis à une masse gélifiée ferme.

Le Ludox est amené en solution quel. L'Aérosil par contre peut être pris soit en solution soit directement sous forme de poudre, cela en fonction de la technologie employée.

Le précurseur de gel est placé, en milieu aqueux acide, suivant le procédé objet de l'invention, de sorte qu'il se transforme en une solution gélifiée par polymérisation à partir des liaisons Si-OH-.

Le bore nécessaire pour former la structure borosilicatée est amené par la solution aqueuse d'un composé boré suffisamment soluble tel que le tétraborate d'ammonium (TBA) qui présente une solubilité d'environ 300 g/l soit 15,1 % B_2O_3 . De préférence, la solution est élaborée et utilisée à 65-70°C. L'acide borique peut tout aussi bien être employé, sa solubilité est d'environ 130 g/l à 65°C soit 6,5 % B_2O_3 , elle est augmentée en présence d'ions Na^+ quand $Na/B \approx 0,23$.

Pour préparer la solution de l'adjuvant de vitrification, il convient d'employer des composés contenant les éléments voulus qui soient solubles dans l'eau, à la température du procédé, qui soient compatibles entre eux, qui ne rajoutent pas inutilement d'autres ions et dont les ions ne participant pas à la structure du verre final sont facilement éliminés par chauffage. Ce sont par exemple des solutions de nitrates lorsque des solutions de PF nitriques sont traitées. Les composés solides sont toujours dissous de préférence dans la quantité minimale d'eau de façon à minimiser les volumes traités et les quantités d'eau à évaporer.

Les proportions dans lesquelles ces solutions sont préparées (à l'exception des solutions de déchets) et mélangées dépendent de la formulation du verre final désirée. On peut considérer que les éléments constitutifs du verre ne sont pratiquement pas volatilisés et que la composition du verre final obtenue correspond pratiquement à celle du mélange élaboré. Dans les exemples, une formulation de verre acceptable est indiquée. La composition qualitative et quantitative de l'adjuvant de vitrification est adaptée en fonction de la composition du verre final et de celle de la solution de déchets à traiter.

Le mélange est effectué entre 20 et 80°C. Les solutions à traiter sont prises à la température à laquelle elles sont ; la solution des PF, du fait que son activité, arrive à l'unité de traitement entre 20 et 40°C. La solution concentrée du composé boré est maintenue pour éviter la précipitation entre 50 et 80°C. Les autres solutions sont élaborées à température ambiante. Il est alors possible soit de mélanger les solutions à la température à laquelle elles sont élaborées ou amenées, soit de porter toutes les solutions (sauf celles des déchets prises telles quelles) à une température plus élevée avant de les mélanger.

Ce dernier cas présente l'avantage suivant. Après que le mélange a eu lieu et que la solution gélifiée a commencé à se former, la polymérisation (la gélification) se développe pendant un temps dit de maturation. L'élévation de température la favorise. On a donc tout avantage à élaborer le mélange entre 50°C et 80°C. La maturation de la solution gélifiée a lieu, dans le procédé objet de l'invention, pendant le séchage, à 100-105°C de préférence.

Les solutions des constituants du verre présentent des pH différents : le précurseur de gel en solution est acide (tel que l'Aérosil en solution nitrique) ou alcalin (Ludox), la solution d'adjuvant de vitrification acide, la solution des déchets acide (cas des solutions de PF) ou alcaline (effluent de lavage non neutralisé), la solution du composé boré acide (acide borique) ou alcaline (tétraborate d'ammonium). Dans le procédé ici décrit le pH du mélange doit être inférieur à 7 et de préférence compris entre 2,5 et 3,5. Un ajustement du pH peut si nécessaire être entrepris.

Selon le procédé objet de l'invention, le mélange - à partir duquel le verre final est obtenu par chauffage - est préparé à partir de tous les composants en solution aqueuse introduits simultanément dans la zone de mélange.

Sont à mélanger :

	% en oxydes consti-	Température	
	tuants du verre		
A Précurseur de gel	a % SiO_2	25° à 80°C	5
B Solution borée	b % B_2O_3	50° à 80°C	10
C Solution de déchets	c % en oxydes	20° à 40°C	
D Adjuvant de vitrification	d % en oxydes	50° à 80°C	15

Dans une zone de mélange, les solutions séparées A, B, C, D arrivent simultanément (éventuellement C et D peuvent être amenées ensemble).

Par mélange, il est obtenu une solution dite solution gélifiée, sa viscosité et sa texture évoluant dans le temps et allant d'une solution fluide à un gel. Le mélange obtenu est séché (à 100-105°C de préférence) en étuve par exemple, un séchage sous vide est aussi possible. Pendant cette opération, le gel continue à se former. Une calcination est ensuite effectuée entre 300 et 500°C (350 à 400°C de préférence) durant laquelle l'eau finit de s'évaporer et les nitrates se décomposent en partie, l'analyse montre qu'après 2 h à 400°C 30 % des nitrates sont encore présents dans les conditions de l'exemple.

La calcination peut se faire soit dans un calcinateur classique (du type de celui utilisé dans le procédé de vitrification AVM) soit dans un four de fusion type ceramic melter par exemple.

On termine toujours la décomposition des nitrates pendant la fusion. A l'entrée du four, le produit passe rapidement de sa température de calcination à sa température de fusion. C'est la zone dite d'introduction, ensuite dans la zone dite d'affinage, il est à une température légèrement supérieure à celle de fusion puis il est porté à la température de coulée. Une valeur intéressante se situe entre 1035°C et 1100°C pour laquelle la viscosité du verre comprise entre 200 poises et 80 poises permet la coulée du verre dans de bonnes conditions.

Les étapes séchage-calcination-fusion décrites correspondent à des traitements thermiques dans des zones de température définies et dans des équipements différents. Il est bien évident que des traitements thermiques similaires dans d'autres dispositifs conviennent, par exemple un séchage en étuve suivi de l'introduction dans un four de fusion conçu en plusieurs zones, en général toute technique d'élaboration du verre à partir d'un gel est utilisable.

Ainsi, lorsqu'un mélange ayant la formulation du CEA est préparé en milieu aqueux selon le procédé objet de l'invention, on observe que les temps d'affinage sont écourtés : 1,5 h suffisent alors que 5 h étaient nécessaires par la voie des oxydes. Il est alors possible d'augmenter les débits du four.

De plus, la formulation élaborée par le CEA et qui donne toutes satisfactions peut être aisément obtenue avec divers déchets.

En effet, il est possible avec le procédé objet de l'invention de vitrifier des déchets variés, en particulier des déchets riches en sodium. Le sodium qui améliore la fusibilité du verre a par contre l'inconvénient de le rendre plus sensible à la lixiviation. Le traitement de tels déchets nécessite dans la voie des oxydes la modification de la fritte de verre, mais elle est limitée par la fusibilité.

Selon le procédé objet de l'invention, la composition de la matrice borosilicatée préparée en milieu aqueux est ajustée au type de déchets traités. Ainsi, pour des déchets riches en sodium une matrice borosilicatée pauvre en sodium (ou même éventuellement sans sodium) peut être élaborée, comme le montreront les exemples.

Un autre avantage important (non obtenu antérieurement par les autres techniques de gélification) est que de grandes quantités de gel peuvent être préparées sans difficulté avec une turbine. On a pu atteindre dans les essais, sans être à la limite, 40 kg/h de gel très facilement. Un appareillage de ce type simple et démontable peut être adapté aux contraintes de sûreté appliquées aux installations nucléaires.

Afin de mieux comprendre l'originalité du procédé objet de l'invention par rapport à l'état de la technique, des exemples vont être donnés, le premier exemple consistant à essayer d'élaborer une solution gélifiée à partir de l'enseignement de l'art antérieur.

Exemple 1

Un procédé classique de préparation de gels appliqué au traitement d'une solution simulée de PF.

Les solutions

A l'échelle du laboratoire, une solution de PF a été simulée à partir d'une composition type d'une solution réelle de PF de la manière suivante :

	Produits utilisés	Quantité (g)	Quantité d'oxyde correspondante (g)
5	1 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	117,6	15,9
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	146,7	29
10	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19,4	5
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	26,3	5
	$\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9,4	5,6
15	NaNO_3	103,6	37,7
20	2 - $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	6,7	3,2
	CsNO_3	15,2	10,9
	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	9,7	5,6
25	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34,7	15,9
	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,4	22,5
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,8	1,4
30	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	27,7	9,5
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18,3	4,6
	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5,5	1,7
35	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23,7	8,8
	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24,9	9,3
	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10,6	4,3
40	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	39,6	15,1
	ZrO_2	4,6	4,6
	Mo	3,5	5,3
45	U_3O_8	8,8	8,5

Le groupe 1 représente les éléments inactifs de la solution des produits de fission et le groupes 2 les PF et les insolubles de la même solution.

ZrO_2 et Mo restent solides, ils simulent les insolubles. La quantité totale d'eau ajoutée est de 2 972 g.

La solution simulée de PF a un pH : 1,3. La composition de verre final à obtenir est :

55

60

65

<u>Composition du verre</u>		<u>amené par</u>	
SiO ₂	45,5 %	Ludox	5
B ₂ O ₃	14 %	Solution TBA	
Al ₂ O ₃	4,9 %	Solution de l'adjuvant	
Na ₂ O	9,8 %	et solution de PF	10
ZnO	2,5 %	"	
CaO	4,1 %	"	
Li ₂ O	2 %	"	15
Oxydes actifs	13,2 %	Solution de PF	
Fe ₂ O ₃	2,9 %	"	20
NiO	0,4 %	"	
Cr ₂ O ₃	0,5 %	"	
P ₂ O ₅	0,3 %	"	25

Dans la composition centésimale présente, il faut tenir compte de la présence de sodium et de nickel dans les oxydes actifs (provenant du groupe 2 de la solution définie plus haut).

Ainsi, on prépare les solutions de l'adjuvant de vitrification en fonction de la composition du verre à obtenir et de celle de la solution de déchets à traiter.

Pour cet exemple, les solutions séparées d'adjuvant de vitrification sont préparées ainsi à température ambiante :

<u>Produits utilisés</u>	<u>Quantité (q)</u>	<u>Quantité prise</u>	
Solution nitrate Al	60 g Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O pour 100 cm ³ d'eau	41,7 g	35
Solution nitrate Na	90 g NaNO ₃ pour 100 cm ³ d'eau	22,3 g	40
Solution nitrate Zn	180 g Zn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O pour 100 cm ³ d'eau	9,1 g	
Solution nitrate Ca	265 g Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O pour 100 cm ³ d'eau	15,2 g	45
Solution nitrate Li	90 g LiNO ₃ pour 100 cm ³ d'eau	12,5 g	
L'agent précurseur est le Ludox AS40 : 40 % SiO ₂ - 60 % H ₂ O d _{25°C} : 1,30 - pH 9,3 utilisé à température ambiante.			50 55

La solution TBA : (NH₄)₂O, 2B₂O₃, 4H₂O, 265,2 g dissous dans 663 g d'eau à 65°C - pH : 9,2.

Le mode opératoire

Dans un bécher de 1 l muni d'un agitateur magnétique (barreau de 7 cm) tournant à 500 tr/min, on place 59 g de solution de TBA que l'on amène à pH 2 par addition de HNO₃

Dans un autre bécher, 56 cm³ de Ludox sont acidifiés à pH 2, pour éviter la précipitation ultérieure d'hydroxydes tels que Al(OH)₃ à pH : 5-6 ou Zn(OH)₂ à pH : 4,8.

On introduit sous agitation dans le tétraborate d'ammonium la solution de Ludox, la réaction ayant lieu à 65°C-70°C. On agite (agitateur magnétique ou mécanique) 30 min en maintenant la température. Pour

accélérer la gélification, on ajoute une petite quantité d'ammoniaque diluée (0,15 N) pour avoir pH : 3. Il y a formation de gel.

Chaque solution de l'adjuvant est ajoutée séparément lentement (goutte à goutte) sous agitation au mélange. On agite encore 5 à 10 min. Le mélange obtenu, appelé gel, ne comporte ni précipitation, ni floculation visibles. 235 g de la solution simulée de PF sont ajoutés lentement (goutte à goutte) tout en agitant. Il se forme des précipités.

Pour obtenir la prise en masse, le mélange est mis au repos à 65°C-70°C, il faut au moins 20 h pour obtenir une masse qui est séchée à l'étuve (90 h à 110°C) immédiatement après son obtention, puis fondue entre 1000 et 1150°C.

L'analyse montre que le molybdène qui a sédimenté n'a pas été inclus de façon homogène dans le verre, de plus des traces de molybdate sont visibles. Le verre obtenu n'est pas acceptable.

Avec ce procédé, seules de petites quantités de gels ($\approx$ 100 à 500 ml) ont pu être préparées. On n'a pas pu obtenir de gel avec 1 l de solution (il y a précipitation).

Les solutions des constituants du verre doivent être introduites séparément ou ensemble si elles sont compatibles entre elles, sinon on observe des précipitations rendant le gel non homogène. Le gel et le verre final ne sont pas toujours de bonne qualité.

De plus, avec ce procédé classique, on n'a jamais pu introduire correctement la solution simulée des déchets. On a observé des précipitations et des sédimentations qui ont pour conséquence de nécessiter une température de fusion et/ou un temps de digestion plus élevés ou de produire un verre final non acceptable.

Dans les essais, on a défini un verre de bonne qualité comme étant un verre homogène, ne présentant par d'infondus et de bulles et de plus ne montrant pas en surface des traces de molybdate.

En effet, le molybdate provenant des solutions de PF pose un problème majeur : une partie du Mo actif a tendance à se séparer de la solution et sédimenter de sorte que cette phase n'est pas dispersée complètement dans le mélange donc elle n'est pas incluse en totalité dans la solution gélifiée. De plus, le molybdène lorsqu'il diffuse mal se présente à la surface du verre sous forme de traces de molybdate jaunes et visibles qui sont considérées comme un indice de moindre qualité.

Exemple 2

Traitement d'une solution de produits de fission selon le procédé inventé.

Les solutions

Ce sont les mêmes que celles de l'exemple 1, sauf celle de l'adjuvant de vitrification.

Pour cet exemple, la solution d'adjuvant de vitrification est préparée comme suit :

35

	Produits utilisés	Quantité (g)	Quantité d'oxyde correspondante
40	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	243,6	33,1
	$NaNO_3$	148,4	54,1
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	91,4	25
45	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	170,1	40,4
	$LiNO_3$	91,4	19,8

chacun des composés est dissous dans le minimum d'eau, soit au total 640 g d'eau à 65°C ; pH : 0,6. Les proportions des éléments Al, Na, Zn, Ca, Li sont les mêmes que dans l'exemple 1.

Le dispositif

On utilise une turbine classique comportant une zone de mélange de faible volume dans laquelle tourne une hélice à plusieurs pales de sorte qu'un mélange avec un fort taux de cisaillement soit produit. Elle tourne dans cet exemple à 2000 tr/min.

La turbine utilisée pour les essais est fabriquée par la Société STERMA, la zone de mélange a un volume de 1 cm³, l'épaisseur de la couche agitée est de l'ordre du mm. Pour l'utilisation à l'échelle industrielle en milieu nucléaire, quelques perfectionnements techniques concernant surtout la géométrie des pales et l'arrivée des solutions seront nécessaires ; ils ont pour but de faciliter l'exploitation en cellule fermée active.

Mode opératoire

Les solutions arrivent séparément et simultanément à la turbine :

65

	pH	T°	Débits à T°	Composition des solutions	5
Ludox	9,3	20°C	5,7 kg/h	40 % SiO ₂	10
Tétraborate d'ammonium, 4H ₂ O	9,2	65°C	4,7 kg/h	21 % en sel anhydre soit 15 % B ₂ O ₃	15
Solution adjuvant de vitrification +	0,6	65°C	7 kg/h	40 % en sel anhydre soit 12 % en oxydes +	20
Solution PF simulée	1,3		18,4 kg/h	14 % en anhydres soit 6 % en oxydes	

Les solutions adjuvant de vitrification et PF sont pompées au débit indiqué, et c'est leur mélange au débit global de 25,4 kg/h qui est envoyé à la turbine. Ainsi, on a un débit de 36 kg/h en gel. Le pH de la solution gélifiée qui sort de la turbine est de 3.

Dans cet essai, 12 min ont suffi pour faire le mélange des constituants et pour produire 7 kg de solution gélifiée.

Sur 3 échantillons, les traitements thermiques suivants ont été effectués :

- essai 1 :

10,5 kg de mélange ont été concentrés sous vide dans un appareil fabriqué par la Société GUEDU (T : 90°C, P 630 mmHg), 6,5 l d'eau ont été extraits. La masse récupérée (3,5 kg) est calcinée 2 h à 400°C. On obtient 1,8 kg de produit qui sont soumis à une fusion à 1050°C pendant 5 h. Un verre de bonne qualité est obtenu.

- essai 2 :

5 kg de mélange sont séchés 3 jours à 105°C produisant 1,2 kg de produit sec qui est ensuite porté 2 h à 400°C où il perd 27,5 % de son poids. Une fusion de 5 h à 1025°C donne 820 g d'un verre de bonne qualité avec une bonne coulée. Dans cet essai on a observé qu'un gel en masse était obtenu en moins de 30 min à 105°C.

- essai 3 :

3 kg de mélange étalés sur une plaque avec 2-3 cm d'épaisseur et placés 8 h dans un four à micro-ondes ont donné 550 g de produit qui après 2 h à 400°C (la température étant montée régulièrement de celle de séchage à 400°C) se réduisent à 502 g de produit calciné. La fusion à 1125°C nécessite seulement 1,5 h (dont 1 h d'affinage) pour produire un verre de très bonne qualité avec une bonne coulée.

En conclusion, un gel ainsi obtenu traité 8 h dans un four à micro-ondes, calciné 2 h à 400°C puis fondu 1,5 h à 1125°C (1 h d'affinage), conduit à un verre de très bonne qualité acceptable pour l'immobilisation des déchets nucléaires et ce avec un gain de temps de l'ordre de 3 à 4h par rapport au procédé actuellement mis en oeuvre.

Remplacement de tétraborate d'ammonium par l'acide borique

La solution de TBA à 15 % B₂O₃ est remplacée par une solution H₃BO₃ à 6,5 % en B₂O₃ formée par dissolution à 65-70°C sous agitation de 130 g d'acide borique solide dans 1 l d'eau (pH = 2,7).

Dès lors le débit en composé boré est de 10,8 kg/h en solution H₃BO₃, les autres solutions étant envoyées aux mêmes débits.

Il est alors obtenu environ 42 kg/h de mélange qui, traité de la même façon que précédemment, conduit à des produits similaires.

Exemple 3

Le traitement d'un effluent sodé de lavage.

Actuellement, dans le procédé de vitrification (AVM) à partir des oxydes, il n'est pas possible de traiter cet effluent sodé.

En effet, ce procédé AVM utilise l'adjuvant de vitrification sous forme de fritte de verre solide, une composition connue est :

	SiO ₂	55-60 % en poids
	B ₂ O ₃	16-18 % en poids
	Al ₂ O ₃	6-7 % en poids
	Na ₂ O	6-7 % en poids
5	CaO	4,5-6 % en poids
	ZnO	2,5-3,5 % en poids
	Li ₂ O	2-3 % en poids

Cette composition limite la quantité de sodium admissible dans l'effluent à vitrifier, puisqu'on ne peut pas augmenter trop la teneur en sodium qui abaisse la résistance à la lixiviation.

10 On pourrait penser diminuer la teneur en sodium de la fritte de verre et même l'amener à zéro pour que le verre final (fritte + calcinat d'effluent sodé) ait une teneur en sodium acceptable (9 à 11 % en poids). Mais alors, on se trouve devant la difficulté posée par l'élaboration et la fusion d'un verre pauvre en sodium (et par voie de conséquence plus riche en silice).

15 La présente invention permet de fabriquer avec l'effluent sodé un verre borosilicaté ayant une composition proche de celle donnant toute satisfaction dans le procédé AVM. En outre, la température d'affinage peut être nettement abaissée ou les temps d'affinage raccourcis.

Pour les essais, on a donc simulé une solution sodée avec 120 g Na₂CO₃ dans 1 l d'eau (pH = 9). Le précurseur de gel choisi est le Ludox AS40. La solution de TBA : 312 g/l TBA, 4H₂O.

20 Pour obtenir un verre ayant la composition de celui obtenu par le procédé AVM, on prépare la solution d'adjuvant de vitrification suivante pour un litre de solution aqueuse :

	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	209,0 g
	Ca(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	98,5 g
	LiNO ₃	53,7 g
	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	49,7 g
25	Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	73,5 g
	Mn(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	18,2 g
	Ba(NO ₃) ₂	5,5 g
	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	11,3 g
	Sr(NO ₃) ₂	4,1 g
30	CsNO ₃	8,0 g
	Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O	71,0 g
	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	16,6 g
	Phosphate monoammonique	2,8 g

35 Dans cette solution, on a introduit les composants Fe, Mn... phosphate de façon à obtenir un verre final de composition proche de celle donnée dans l'exemple 2.

Chacune des solutions est maintenue dans un bain thermostaté (température 65°C). On dispose de 4 pompes à membranes que l'on a réglées au préalable pour obtenir les débits souhaités.

On envoie par les pompes simultanément ces solutions dans un mixer à grande vitesse (capacité 1,5 l).

Les débits réglés sont :

40	. Solution TBA.....	0,12 kg/h
	. Solution adjuvant.....	0,25 kg/h
	. Solution Ludox.....	0,15 kg/h
	. Solution Na ₂ CO ₃	0,21 kg/h

45 On opère pendant 1,5 h toujours sous forme agitation. On verse le contenu du bol du mixer dans un bécher et laisse reposer 2 h. Il se forme une masse homogène, pratiquement solide de couleur opalescente. On répartit cette masse sur un plateau pour former une couche d'environ 20 à 30 mm d'épaisseur et place le plateau dans une étuve chauffée à 105°C pendant 24 h.

On obtient ainsi des particules sèches de l'ordre du cm³. On place dans un four pour calciner, on monte régulièrement en 3 h la température à 400°C et on la maintient 3 h. Le calcinat obtenu est concassé en 50 particules de 1 à 3 mm.

55 Un four électrique à effet Joule de capacité suffisante est réglé à 1150°C. On remplit un creuset de platine avec le tiers de poudre préparé et le place dans le four. Après 30 min, on recharge le creuset avec un deuxième tiers de poudre, de même une troisième fois. On laisse le creuset séjourner ensuite 2 h dans le four chaud puis coule sur une plaque de réfractaire. On recuit à 500°C 8 h afin d'obtenir un échantillon de surface suffisante et on baisse lentement la température, ce qui donne une plaque de verre de coloration noire intense et d'une homogénéité visuelle parfaite.

Une analyse chimique donne la composition moyenne suivante :

	SiO ₂	45,6 %
	B ₂ O ₃	14 %
60	Al ₂ O ₃	4,9 %
	Na ₂ O	10 %
	CaO	4 %
	Li ₂ O	2 %
	Fe ₂ O ₃	2,9 %
65	MnO ₂	0,95 %

BaO	0,55 %
CoO	0,5 %
Cs ₂ O	1 %
SrO	0,35 %
Y ₂ O ₃	4 %
MoO ₃	2 %
P ₂ O ₅	0,3 %

5

Cet exemple montre comment on peut ajuster la composition de l'adjuvant de vitrification.

Exemple 4

10

Traitement de l'effluent sodé avec l'Aérosil.

Les solutions d'adjuvant de vitrification, de TBA et de solution de déchets sont les mêmes.

Par contre, au lieu d'utiliser comme précurseur de gel le Ludox AS40, on prendra l'Aérosil[®] commercialisé par la firme DEGUSSA. Le précurseur de gel est constitué en versant peu à peu sous agitation l'Aérosil dans de l'eau acidifiée par HNO₃3N (pH : 2,5) de façon à obtenir une solution à 150 g de silice par litre.

15

Les débits sont ajustés aux valeurs indiquées :

TBA : 0,37 kg/h

Adjuvant : 0,75 kg/l

Aérosil : 1,3 kg/h

20

Solution Na₂CO₃ : 0,63 kg/h

Le mode opératoire est identique à l'exemple 1 précédent en tout point, sauf pour le séchage qui est accompli dans une étuve à vide ce qui permet de réduire la durée à 4 h. Le résultat est le même. On ne saurait distinguer entre les deux verres. En particulier, on retrouve la même analyse chimique (à la précision près).

Les deux exemples 3 et 4 illustrent l'invention pour le traitement de l'effluent sodé avec des précurseurs de gel différents, mais ils n'en constituent pas une limitation. On peut, en particulier, les combiner pour faire varier le mode opératoire sans sortir du cadre de l'invention, par exemple en amenant la silice à la fois sous forme de Ludox et d'Aérosil simultanément.

25

Dans les exemples 3 et 4, l'effluent sodé neutralisé a été traité seul. Il est évidemment avantageux de traiter simultanément l'effluent sodé non neutralisé (donc tel qu'il sort des unités d'extraction) et les solutions de PF qui sont nitriques, de façon à ne pas surconsommer d'acide nitrique et augmenter les volumes des déchets. Pour cela, l'eau de lavage des vapeurs nitreuses, chargée en acide nitrique, est ajoutée à l'effluent sodé pour le neutraliser, le liquide résultant étant mélangé à la solution de PF dans des proportions déterminées. La solution d'adjuvant de vitrification sera alors adaptée à ce traitement.

30

Toutes les solutions ont été préparées dans un minimum d'eau - elles sont proches de la saturation - pour ne pas augmenter les temps de séchage, les volumes de liquide à manipuler et aussi les rejets gazeux actifs, puisque l'eau à évaporer est contaminée par des radioéléments, ce qui oblige l'exploitant à un traitement desdits rejets. On peut être amené, sans dommage pour le procédé, à diluer plus ces solutions pour des questions de pompage ou d'écoulements.

35

Par ailleurs, dans les exemples, le composé boré utilisé est le tétraborate d'ammonium tétrahydraté, ce qui permet la comparaison avec l'art antérieur plus aisée. Mais dans les installations de vitrification existantes, l'emploi du TBA pose des problèmes au niveau du traitement des effluents gazeux riches en ammoniac et en vapeurs nitreuses qui sont susceptibles de se recombiner pour produire du nitrate d'ammonium dangereux dans certaines conditions.

40

Pour ces raisons, l'acide borique est préféré dans les conditions du procédé objet de l'invention.

45

La description montre ainsi nettement que le procédé développé par la demanderesse est différent du procédé HITACHI décrit dans l'art antérieur en ce que tous les composants du verre final sont introduits simultanément pour former une solution gélifiée. Le bore, au contraire du procédé HITACHI, est introduit avant la formation du gel et non après. Il fait donc partie, dès le départ, de la structure alors que dans le procédé HITACHI il est dispersé dans la structure silicate préalablement élaborée.

50

La demanderesse pense que la solution gélifiée produite selon le procédé inventé se forme plus rapidement que ne réagissent les composés entre eux pour précipiter. La solution gélifiée obtenue a la structure du verre final voulu et dans cette solution les ions ne peuvent plus migrer.

En effet, on estime que, lors du mélange, dans les conditions indiquées, le phénomène de thixotropie a lieu, de sorte qu'une dispersion homogène des ions se produit. Après cette phase de mélange, la solution voit sa viscosité augmenter, de sorte que les ions sont emprisonnés dans le milieu. Ils ne peuvent plus réagir (précipitation, sédimentation...), le milieu est bloqué.

55

Cet effet est selon la demanderesse dû au choix des solutions utilisées et au mode d'agitation employé pour réaliser leur mélange.

60

Revendications

1. Procédé d'immobilisation dans un verre borosilicaté de déchets nucléaires, caractérisé en ce que :

65

- sont mélangés simultanément :

- . un précurseur de gel à base de silice,
- . une solution aqueuse concentrée d'un composé boré,
- . les solutions aqueuses concentrées des autres constituants du verre final comprenant la(les)

5 solution(s) des déchets à traiter et la solution de l'adjuvant de vitrification avec une forte agitation, le mélange ayant lieu entre 20 et 80°C, de préférence 65-70°C, dans les proportions correspondant à la composition du verre voulue, ledit mélange ayant un pH acide et de préférence compris entre 2,5 et 3,5 ;

- ledit mélange est séché, calciné entre 300 et 500°C puis fondu.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange est effectué avec un dispositif d'agitation tournant à plus de 500 tr/min et de préférence 2000 tr/min et dans lequel l'épaisseur de la couche agitée n'excède pas 10 % du diamètre du dispositif d'agitation.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le mélange est effectué dans un appareil choisi parmi une turbine et un mixer.

15 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de gel est un sol.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de gel est un Ludox®.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le précurseur de gel est l'Aérosil®.

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé boré est le tétraborate d'ammonium.

20 8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé boré est l'acide borique.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



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	EP-A-0 168 218 (WESTINGHOUSE) * Revendication 1 *	1-3,8	G 21 F 9/16 G 21 F 9/34
Y	FR-A-2 485 243 (KRAFTWERK UNION) * Revendications 1,5; page 2, lignes 8-20 *	1-3,8	
Y	DE-A-2 611 689 (JÜLICH) * Revendication 1; page 5, alinéa 4 *	1-3,8	
A	GB-A-1 050 818 (UKAEA)		
			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 LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 06-07-1987	Examineur NICOLAS H.J.F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			