

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **87400752.9**

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 8605010**

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

⑥④ 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 Marignan (FR)

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

⑤④ **Procédé pour la préparation d'un verre borosilicate contenant des déchets nucléaires.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé pour la préparation d'un verre borosilicaté contenant des déchets nucléaires.

Il est caractérisé en ce qu'une matrice borosilicatée inactive est préparée en milieu aqueux par mélange de

- un précurseur de gel à base de silice
- une solution aqueuse concentrée d'un composé boré
- une solution aqueuse concentrée de l'adjuvant de vitrification dans les proportions correspondant à la composition du verre final moins les déchets, sous agitation à fort taux de cisaillement, à une température comprise entre 20°C et 80°C, 65°C - 70°C de préférence, à un pH acide compris entre 2,5 et 3,5 de préférence, de façon à former une solution gélifiée et que ladite matrice est traitée thermiquement et les déchets nucléaires sont ajoutés à un quelconque stade dudit traitement pour former par fusion le verre final borosilicaté contenant lesdits déchets.

Le procédé inventé s'applique au traitement des déchets nucléaires, notamment des solutions de produits de fission.

Description

Procédé pour la préparation d'un verre borosilicaté contenant des déchets nucléaires.

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

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

Ce procédé (dit AVM) consiste à calciner la solution des produits de fission, 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, 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.) nécessaires 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 (condition sur la lixiviation, la tenue mécanique...).

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 limiter cet inconvénient, la demanderesse, au lieu de préparer le verre à partir de constituants solides sous forme d'oxydes, a développé un procédé dans lequel les constituants du verre sont mélangés en milieu aqueux de façon à former une solution gélifiée.

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 ayant 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.

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,

. 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 R (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.

. 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 :

ZARZYCKI 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, No. 6, Nov. Déc. 1981.

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

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

- mélange sous agitation pendant 1 heure (avec ajout éventuel d'ammonique 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

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

- pressage à chaud (450 bars-500 à 900° - 15 min à 5 heures) 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.

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 :

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 5
- de la solution de PF à vitrifier (une vingtaine de cations différents)

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 - 10
Leur procédé peut se résumer ainsi :

- mélange et hydrolyse des constituants inactifs du gel en milieu alcool-eau, les constituants étant introduits sous forme X(OR)_n
- par ex.: Si(OR)_4 , B(OR)_3 ..., R étant un radical organique ou un proton
- élimination de l'azéotrope eau-alcool et obtention d'un gel sec 15
- 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

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. 25

2) La 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. 30

Publication : UETAKE N. - Nuclear Technology, Vol. 67, Nov. 1984.

La demanderesse a développé un procédé d'immobilisation des déchets nucléaires, qui ne présente pas les inconvénients es procédés Westinghouse et Hitachi, et dans lequel une matrice borosilicatée est préparée en milieu aqueux, les déchets nucléaires sont ultérieurement ajoutés à ladite matrice à un stade quelconque de son traitement, ce mélange étant ensuite traité thermiquement pour obtenir un verre borosilicaté. 35

Ce procédé présente donc les avantages de travailler en milieu aqueux et d'ajouter le bore au moment même de la formation de la matrice gélifiée. le bore participant donc à la structure de la matrice gélifiée, pour cela dite borosilicatée.

Le procédé objet de l'invention est caractérisé en ce que la matrice borosilicatée est préparée par mélange de : 40

- un précurseur de gel à base de silice
- une solution aqueuse concentrée d'un composé boré
- une solution concentrée aqueuse de l'adjuvant de vitrification.

Dans les proportions correspondant à la composition du verre final, moins les déchets, sous agitation avec un fort taux de cisaillement, à une température comprise entre 20 et 80°C , ($65-70^\circ\text{C}$ de préférence) à un pH acide compris entre 2,5 et 3,5 de préférence de façon à former une solution gélifiée, ladite matrice inactive est traitée thermiquement et les déchets nucléaires sont ajoutés à un quelconque stade dudit traitement pour former par fusion le verre final borosilicaté contenant lesdits déchets. 45

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. 50

Des précurseurs de gel vendus dans le commerce et avantageusement utilisés dans le procédé peuvent être, par exemple, un sol tel que le Ludox R (du Pont de Nemours) ou bien l'Aérosil R (Degussa) 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. 55

Le Ludox est amené en solution tel quel, l'Aérosil par contre peut être employé soit directement sous forme de poudre introduite dans le mélange (selon la technologie employée notamment à l'agitation) soit en solution.

Par ailleurs, le précurseur de gel peut consister en un mélange de précurseur de gel, par exemple dans une même opération la silice sera amenée par du Ludox et de l'Aérosil.

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 . 60

Le bore nécessaire pour former la structure borosilicatée est amené par la solution aqueuse d'un composé boré suffisamment soluble. Ce peut être par exemple le tétraborate d'ammonium (TBA) qui présente une solubilité satisfaisante entre 50 et 80°C (environ 300 g/l soit 15,1 % B_2O_3). De préférence, la solution est élaborée et utilisée à $65-70^\circ\text{C}$. L'acide borique peut tout aussi bien convenir : solubilité de 130 g/l à 65° soit 65

6,5 % B_2O_3 .

Les solutions utilisées (composé boré et adjuvant de vitrification) sont des solutions préparées 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.

Pour préparer la solution de l'adjuvant, 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 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. 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 à une température plus élevée.

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 alcalin (Ludox) ou acide (Aérosil en solution nitrique), la solution d'adjuvant de vitrification acide, la solution du composé boré acide (acide borique) ou alcalin (TBA).

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.

Pour les solutions employées, on a :

	% en oxydes constituants du verre	Température
A Précurseur de gel	a % SiO_2	25° à 80°C
B Solution borée	b % B_2O_3	50° à 80°C
C Adjuvant de vitrification	d % en oxydes	50° à 80°C

Dans le procédé objet de l'invention, le mélange des composants a lieu en amenant simultanément ces composants et en les agitant avec "un fort taux de cisaillement". Ces composants peuvent être amenés séparément ou éventuellement groupés lorsqu'ils ne réagissent pas entre eux.

On qualifie de fort taux de cisaillement une agitation délivrée par un dispositif tournant à au moins 500 tr/min et de préférence 2000 tr/min et pour laquelle l'épaisseur de la couche agitée (distance entre la pale d'agitation et la paroi de la zone de mélange) ne dépasse pas 10 % du diamètre de la pale.

Ce dispositif peut être une turbine, par exemple, pour application à l'échelle industrielle. Les essais en laboratoire avec un mixer ou un agitateur mécanique dans un bécher étroit ont montré une capacité de mélange suffisante.

Dans la procédé objet de l'invention, un 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, sans être à la limite on a atteint 40 kg/h de gel très facilement.

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.

Lors du mélange avec un fort taux de cisaillement le phénomène de thixotropie a lieu, la viscosité est abaissée, une dispersion homogène des particules se produit. Hors agitation, ce mélange voit sa viscosité augmenter, les ions prisonniers dans la structure ne peuvent plus réagir, la structure se bloque.

La matrice borosilicatée inactive ainsi obtenue sous forme d'une solution gélifiée est ensuite traitée thermiquement, les déchets nucléaires étant ajoutés à un quelconque stade dudit traitement.

Différentes possibilités pour inclure les déchets nucléaires vont maintenant être examinées.

Le procédé peut être appliqué à divers types de déchets nucléaires solides et/ou liquides. 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 elle-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 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 des produits de dégradation du tributylphosphate (TBP) entraînés par le lavage (exemple 2). Il faut tenir compte de la forte teneur en sodium de cet effluent pour déterminer la composition de la matrice borosilicatée.

1er cas : les déchets nucléaires en solution sont ajoutés à une matrice borosilicatée inactive dont le volume a été réduit.

La solution gélifiée obtenue par mélange des constituants dans les conditions décrites est soumise à un séchage, entre 100 et 200°C à 100-105°C de préférence. Pendant cette opération, l'eau s'évapore et le volume est réduit. Il est possible, pour la suite du procédé soit de faire un séchage poussé de façon à pouvoir obtenir un produit solide friable, soit de simplement se contenter d'une réduction de volume - plus rapidement obtenue - de 25 à 75 % du volume initial de façon à obtenir une pâte.

La matrice de volume réduit obtenue est dispersée et mélangée sous agitation avec la solution des déchets nucléaires à traiter. Il peut être intéressant de faire le mélange à une température comprise entre 60 et 100°C pour réduire le volume d'eau tout en effectuant un mélange.

Selon un autre mode de réalisation, la matrice séchée est introduite dans le calcinateur, la solution des déchets est amenée simultanément à ce calcinateur, le mélange a lieu dans le calcinateur qui tourne autour de son axe longitudinal. Le produit obtenu est envoyé directement au four de fusion.

Quel que soit le mode de réalisation, le procédé présente les mêmes caractéristiques : préparation de la matrice-séchage-addition des déchets—traitement thermique allant d'une température de séchage à une température de fusion (séchage-calcination-fusion).

Le mélange obtenu est séché si nécessaire (entre 100 et 200°C à 100-105°C de préférence) en étuve par exemple, un séchage sous vide est aussi possible. Après séchage, 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.

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

On termine toujours la décomposition des nitrates pendant la fusion, à 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 où il est à une température légèrement supérieure à celle de fusion puis 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.

La température de fusion du mélange dépend de la composition dudit mélange. En effet, le sodium améliore la fusibilité des verres mais il a par contre l'inconvénient d'abaisser leur résistance à la lixiviation.

Aussi pour immobiliser les déchets nucléaires, le CEA a élaboré une formulation du verre remplissant les conditions de sûreté nucléaire et pouvant être traité par les techniques verrières connues selon la voie dite des oxydes.

Lorsqu'un mélange ayant la formulation du CEA est préparée en milieu aqueux par la voie dite des gels, on observe que les temps d'affinage sont inférieurs à ceux nécessaires dans la voie dite des oxydes. Il est alors possible d'augmenter les débits du four.

Par ailleurs, le procédé objet de l'invention permet de vitrifier des déchets variés, en particulier des déchets riches en sodium, car la composition de la matrice borosilicatée est ajustée au type de déchets traités. Ainsi pour des déchets riches en sodium une matrice borosilicatée pauvre en sodium (ou même sans sodium) est préparée ainsi que le montreront les exemples.

Ainsi la formulation élaborée par le CEA et qui donne toutes satisfactions peut être aisément obtenue avec divers déchets, d'autres formulations qui seraient acceptables pourraient tout aussi bien être préparées.

Les étapes séchage-calcination-fusion décrites correspondent à des traitements thermiques dans des zones de température déterminées. Il est bien évident que des traitements thermiques similaires dans d'autres dispositifs conviennent, de même en général toute technique d'élaboration de verre à partir du gel.

2ème cas : les déchets nucléaires en solution sont ajoutés à une matrice borosilicatée calcinée

La matrice borosilicatée sous forme de solution gélifiée est séchée (entre 100 et 200°C, à 100-105°C de préférence) puis calcinée entre 300 et 500°C, température inférieure à 400°C préférée, dans des dispositifs similaires à ceux décrits pour le 1er cas.

Avec une température de calcination inférieure ou égale à 400°C un gel friable est obtenu, ce qui facilite sa dispersion dans la solution de déchets, de plus ce gel présente dans cette zone une surface spécifique maximale, en effet dès 400°C le frittage commence et referme la porosité.

La matrice calcinée obtenue est dispersée et mélangée à la solution des déchets à traiter.

De même que précédemment, il est intéressant d'opérer à plus de 60°C, 100-105°C de préférence, de façon à sécher pendant le mélange.

Cette opération de mélange de la matrice calcinée à la solution des déchets peut être effectuée dans un réacteur ou bien dans le calcinateur lui-même. Dans ce dernier cas, le calcinateur est alimenté par la solution des PF et la matrice calcinée séparément amenés dans les proportions souhaitées. Dès lors, l'opération a lieu à près de 200°C à l'entrée du calcinateur pour évoluer vers 400°C.

5 Dans le réacteur, un dispositif d'agitation permet de mélanger les substances, dans le calcinateur c'est sa propre rotation autour de son axe longitudinal qui assure le mélange.

Le mélange obtenu (matrice calcinée + déchets) est soumis à un traitement thermique (séchage, calcination, fusion) dans les conditions déjà décrites pour former un verre.

3ème cas : les déchets sont sous forme solide

10 Il a été traité le cas où à la matrice borosilicatée calcinée étaient ajoutés les déchets nucléaires en solution. Il est tout aussi concevable d'apporter les déchets sous forme solide, calcinat par exemple.

Ce procédé présente l'avantage de pouvoir être mis en oeuvre immédiatement dans les chaînes actuelles de production en permettant l'adaptation de l'adjuvant de vitrification au déchet traité (comme le montrera l'exemple 3).

15 Il est également possible d'ajouter les déchets sous forme solide, calcinat par exemple, à la matrice séchée. Les exemples suivants permettront d'illustrer l'invention.

Exemple 1 : 1er cas :

20 . 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 :

25

30

35

40

45

50

55

60

65

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

Le groupe 1 représente les éléments inactifs de la solution des PF et le groupe 2 simule les éléments actifs de cette même solution et les insolubles.

ZrO_2 et Mo restent solides, ils simulent les insolubles en suspension contenus dans la solution. 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 :

Composition du verre			amené par
	SiO ₂	45,5 %	Ludox
5	B ₂ O ₃	14 %	Solution TBA
	Al ₂ O ₃	4,9 %	Solution adjuvant et solution PF simulée
	Na ₂ O	9,8 %	"
10	ZnO	2,5 %	"
	CaO	4,1 %	"
	Li ₂ O	2 %	"
15	Oxydes actifs	13,2 %	Solution PF simulée
	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 présentée il faut tenir compte de la présence de Na et Ni dans les oxydes actifs (groupe 2 de la solution de PF définie plus haut).

30 Ainsi on prépare la solution 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, la solution d'adjuvant de vitrification est préparée comme suit :

Produits utilisés		Quantité (g)	Quantité d'oxyde correspondante (g)
35	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	243,6	33,1
	NaNO ₃	148,4	54,1
40	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	91,4	25
	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	170,1	40,4
	LiNO ₃	91,4	19,8

45

Chacun des composés est dissous dans le minimum d'eau, soit au total 640 g d'eau à 65°C ; pH : 0,6.

L'agent précurseur est le Ludox AS40 : 40 % SiO₂ - 60 % H₂O

Ø des particules : 21 nm

50 d_{25°C} : 1,30 -

pH 9,3 utilisé à température ambiante

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

Le dispositif

55 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 et l'épaisseur de la couche agitée est de l'ordre du mm.

60

Mode opératoire

Les solutions arrivent séparément et simultanément à la turbine :

65

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

Ainsi 36,5 kg/h de matrice borosilicatée sont préparés. 1,7 kg sont étalés sur une plaque avec une épaisseur moyenne de 2 cm puis mis en étuve 48 heures à 100-105°C- 0,6 kg de matrice sèche est obtenu.

Dans un récipient de 3 l muni d'un agitateur mécanique tournant sont placés 1,6 l de solution simulée de PF, la matrice séchée est versée régulièrement tout en agitant.

Le mélange obtenu est agité environ 30 min puis séché à 100-105°C en étuve, sur plaque, calciné 2 h à 400°C et enfin fondu 5 h à 1050°C. Le verre obtenu (0,5 kg) obéit aux critères d'acceptabilité.

Dans les essais, on a défini un verre de bonne qualité comme étant un verre homogène, ne présentant pas 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 du verre.

L'analyse chimique du verre obtenu montre par ailleurs que les composants ne se sont pratiquement pas volatilisés, de sorte qu'on peut considérer que la composition des mélanges (matrice borosilicatée puis matrice + déchets) correspond pratiquement à celle du verre final.

Exemple 2 : 2e cas

Essai 1

3,7 kg de la matrice borosilicatée issue de la turbine (préparation selon l'exemple 1) sont séchés 20 heures à 100-105°C sur des plaques en étuve. Ils sont ensuite placés dans un four dans lequel on élève graduellement en 2 heures la température jusqu'à 350°C et on calcine 2 h à 350°C. Le produit obtenu est friable et se présente sous forme de fragments de quelques mm de diamètre (2-3 mm en moyenne).

La matrice calcinée (1 kg) et broyée ($\approx$ 300 - 400 μ) est dispersée dans la solution de PF (3 kg) sous simple agitation (agitateur magnétique 30-45 min). Le mélange est calciné 4 h à 400°C après étuvage 34 h à 120°C, puis fondu à 1125°C.

Une introduction de 40 min et un affinage sur 1 h conduisent à un verre de bonne qualité.

Essai 2

Cet essai est relatif au traitement de l'effluent sodé de lavage ultérieurement acidifié.

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

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

SiO₂ 55-60 % en poids

B₂O₃ 16-18 % en poids

Al₂O₃ 6-7 % en poids

Na₂O 6-7 % en poids

CaO 4,5-6 % en poids

ZnO 2,5-3,5 % en poids

Li₂O 2-3

Si on utilisait cette composition pour vitrifier l'effluent sodé, on se trouverait devant un verre très riche en sodium.

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).

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.

5 Pour les essais, on a donc simulé une solution sodée avec 100 g Na_2CO_3 dans un litre d'eau. La solution de TBA : 312 g/l TBA, $4\text{H}_2\text{O}$. La solution d'acide borique : 130 g/l (6,5 % B_2O_3) -pH = 2,7.

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

10 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 209,0 g
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 98,5 g
 LiNO_3 53,7 g
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 49,7 g
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 73,5 g
 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 18,2 g
15 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 5,5 g
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11,3 g
 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 4,1 g
 CsNO_3 8,0 g
 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 71,0 g
20 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 16,6 g
Phosphate monoammonique 2,8 g

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 les exemples précédents.

25 Par contre, au lieu d'utiliser comme précurseur de gel le Ludox AS40, on prendra l'Aérosil R 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 HNO_3 3N (pH : 2,5) de façon à obtenir une solution à 150 g de silice par litre.

On dispose de 3 pompes à membranes que l'on a réglées au préalable pour obtenir les débits souhaités.

On envoie par les pompes simultanément les solutions suivantes dans un mixer à grande vitesse (capacité 1,5 litre) aux débits et températures indiqués :

30 Les débits réglés sont :

. Solution TBA.....0,57 l/h 65°C ou bien solution H_3BO_3 1,25 l/h 65°C
. Solution adjuvant ..1,15 l/h 65°C
. Solution Aérosil...2 l/h 20°C

35 La matrice borosilicatée obtenue sous forme de solution gélifiée est séchée 24 h à 105°C puis calcinée 3 h à 350°C. On sort du four des particules solides présentant une grande surface spécifique, variant d'un essai à l'autre mais toujours proche de 50m²/g. Après refroidissement, on verse ces particules dans l'effluent à traiter et on agite 2 h. Il se forme une masse gélatineuse que l'on sèche à 105°, calcine à 400°C et enfin fond à 1150°C.

Une analyse chimique donne la composition moyenne suivante :

40 SiO_2 45,6 %
 B_2O_3 14 %
 Na_2O 10 %
 Al_2O_3 4,9 %
 CaO 4 %
45 Li_2O 2 %
 Fe_2O_3 2,9 %
 MnO_2 0,95 %
 BaO 0,55 %
 CaO 0,5 %
50 Cs_2O 1 %
 SrO 0,35 %
 Y_2O_3 4 %
 MoO_3 2 %
 P_2O_5 0,3 %

55 Exemple 3 : 3e cas

Essai 1

Dans un mixer de 2 l on amène simultanément en 1/2 h :

60 . solution TBA à 15 % B_2O_3 0,75 l/h ou bien solution H_3BO_3 à 6,5 % B_2O_3 1,7 l/h
. solution Aérosil à 150 g SiO_2 /l 1,3 l/h
. solution Adjuvant à 12% oxydes 0,75 l/h.

1,4 kg de mélange sont obtenus, séchés à 100-105°C en étuve sur plaque, puis calcinés 3 h à 350° et enfin fondus.

65 320 g de cette matrice calcinée inactive sont ajoutés à 135 g de calcinat de PF et mélangés grossièrement. Il

faut 2 h de fusion à 1100°C pour obtenir 300 g de verre de composition voulue (celle des exemples 1 et 2).

Cet exemple montre que l'on peut préparer un gel calciné ayant la même composition que la fritte de verre utilisée dans le procédé AVM.

Essai 2

On veut vitrifier un mélange solution PF + effluent sodé.

Pour ce faire on prépare une matrice calcinée ayant une composition semblable à la fritte de verre du procédé AVM sauf pour le sodium : la teneur en oxyde de sodium est abaissée de 7% à 2,6 %.

La solution d'adjuvant de vitrification aura la composition suivante :

Produits utilisés	Quantité en grammes	Poids d'oxyde correspondant
NaNO_3	55,1	20,1
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	243,6	33,1
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	91,4	25,0
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	170,1	40,4
LiNO_3	91,4	19,8
$\text{ZrO} , (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,7	5,4

On utilisera pour compléter la matrice

- comme source de silice : le Ludox AS 40

- comme source de bore : une solution d'acide borique contenant 130,5 g pour 1000 g d'eau, maintenue à 60°C.

On envoie simultanément avec trois pompes les débits suivants à la turbine

solution d'adjuvant de vitrification : 5 kg/h

solution de Ludox : 9,5 kg/h

solution d'acide borique : 5,8 kg/h

On récupère en une heure pratiquement 20 kg d'un gel que l'on sèche sur plaque en étuve à 100-105°C puis que l'on calcine à 400°C (avec élévation progressive de la température et palier à 200°C).

On obtient une masse solide composée de morceaux irréguliers de quelques cm³. On broie pour régulariser, et on tamise à 2,5 mm.

Une analyse de ce produit calciné donne

SiO_2 61,6 (% en poids)

B_2O_3 19 (% en poids)

Na_2O 2,7 (% en poids)

Al_2O_3 4,5 (% en poids)

ZnO 3,4 (% en poids)

CaO 5,5 (% en poids)

Li_2O 0,75 (% en poids)

On peut constater que cette analyse est très proche de la formulation de la fritte type utilisée dans le procédé AVM pour tous les constituants, sodium excepté.

Le rapport silice sur anhydride borique est égal à 3,244 dans la formule théorique et à 3,242 dans le gel calciné.

Le rapport silice sur alumine est égal à 13,75 dans la formulation théorique et à 13,69 dans le gel calciné.

Par contre le rapport silice/sodium est égal à 8,407 dans la formulation théorique et à 22,82 dans le gel calciné.

La teneur en sodium est de 7 % dans la formule théorique et de 2,7 % dans le gel calciné.

Cela permet de traiter en vitrification un mélange solution de PF + effluent sodé en conservant une teneur normale en sodium pour le verre final comme le montre la suite de l'exemple.

A 10 litres de la solution simulant les PF (telle que décrite dans l'exemple 1), on rajoute 2500 g d'une solution de nitrate de sodium à 100 g/kg simulant l'effluent sodé. (On utilise le nitrate de sodium car la solution simulant les PF ne contient pas, contrairement à la réalité, d'acide nitrique libre).

On sèche à 105°C sur plat en étuve puis on calcine dans un petit four à 400°C, obtenant une poudre à grains de quelques millimètres qui représentent le calcinat de (PF + effluent sodé) et que nous appelons calcinat.

On mélange soigneusement à sec 375 g dudit calcinat à 1000 g du gel calciné.

On charge en plusieurs fois dans un creuset placé dans un four régulé à 1100°C. Une fusion complète de 5 heures est suivie d'une coulée. On observe de très légères marbrures en surface correspondant sans doute à des traces de molybdate mais tout à fait acceptables.

Une analyse montre que le verre contient 10,2 % Na₂O pour 46 % de silice soit un rapport silice sur sodium de 4,5 alors que ce rapport est égal à 4,56 dans la formulation type du verre final.

Cet exemple montre la possibilité de fabriquer à volonté un gel calciné ayant une composition difficile à obtenir sous forme de fritte de verre, et en particulier la possibilité de fabriquer un gel calciné pauvre en sodium permettant de vitrifier en même temps la solution des PF et l'effluent sodé.

Dans les essais présentés, les solutions concentrées ont été préparées, certaines sont même proches de la saturation, ce pour ne pas augmenter les temps de séchage, les volumes de liquide à manipuler. On peut être amené, sans dommage pour le procédé, à diluer plus ces solutions, en particulier pour des questions de pompage et d'écoulements.

Le procédé développé par la demanderesse est donc différent des procédés antérieurement décrits notamment le procédé Westinghouse.

La demanderesse pense qu'elle a réussi à préparer en milieu aqueux une matrice borosilicatée prête à être employée pour la traitement des déchets nucléaires de par les solutions employées et le mode d'agitation mis en oeuvre.

L'agitation avec un fort taux de cisaillement permet d'obtenir un mélange thixotropique et l'homogénéité. Dès que l'agitation cesse, la viscosité augmente et la polymérisation se développe rapidement bloquant ainsi les ions avant qu'ils ne réagissent (précipitation, sédimentation par exemple).

Le procédé objet de l'invention présente un avantage important lors de son exploitation industrielle en milieu nucléaire : la matrice est préparée en milieu inactif, de sorte que toute cette partie du procédé se situe hors des contraintes rigides et indispensables à observer en milieu actif, les technologies classiques de l'industrie chimique sont employables telles quelles.

De plus, la deuxième partie du procédé (traitement thermique avec introduction des déchets) peut utiliser pratiquement telles quelles les lignes de production actuelles déjà installées et travaillant avec les oxydes.

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'un verre borosilicaté contenant des déchets nucléaires caractérisé en ce que

.. une matrice borosilicatée inactive est préparée en milieu aqueux par mélange de

- un précurseur de gel à base de silice

- une solution aqueuse concentrée d'un composé boré

- une solution aqueuse concentrée de l'adjuvant de vitrification

dans les proportions correspondant à la composition du verre final moins les déchets, sous agitation à fort taux de cisaillement, à une température comprise entre 20°C et 80°C, 65°C - 70°C de préférence, à un pH acide compris entre 2,5 et 3,5 de préférence de façon à former une solution gélifiée et

.. ladite matrice est traitée thermiquement et les déchets nucléaires sont ajoutés à un quelconque stade dudit traitement pour former par fusion le verre final borosilicaté contenant lesdits déchets.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange pour préparer la matrice inactive 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 la matrice inactive est préparée en milieu aqueux par mélange de

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 R.

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

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

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

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice inactive est séchée, entre 100 et 200°C à 100-105°C de préférence, puis calcinée entre 300 et 450°C, température inférieure à 400°C de préférence, que ledit calcinat est dispersé dans la solution aqueuse des déchets nucléaires et mélangé sous agitation et que ledit mélange est séché, calciné puis fondu pour former le verre final.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice inactive est séchée, entre 100 et 200°C à 100-105°C de préférence, que ledit gel sec est mis au contact de la solution aqueuse des déchets sous agitation, que ledit mélange est séché, calciné, puis fondu pour former le verre final.

11. Procédé selon les revendications 8 et 9, caractérisé en ce que la matrice séchée ou calcinée et la solution des déchets sont amenées séparément dans le calcinateur, que le mélange, le séchage et la

calcination sont effectués dans ledit calcinateur.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution des déchets est calcinée, et que la matrice inactive choisie parmi les matrices séchées ou calcinées et le calcinat des déchets sont introduits séparément dans un four de fusion pour former le verre final.

5

10

15

20

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	