(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 306 420**
A1

(12) # DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **88420294.6**

(51) Int. Cl.[4]: **G 21 F 9/02**

(22) Date de dépôt: **31.08.88**

(30) Priorité: **01.09.87 FR 8712705**

(43) Date de publication de la demande:
08.03.89 Bulletin 89/10

(84) Etats contractants désignés: **BE DE GB**

(71) Demandeur: **URANIUM PECHINEY**
Tour Manhattan, La Défense 2, 6, place de l'Iris,
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur: **Sarda, Alain**
384, rue Frédéric Mistral Joncquerettes
F-84450 St. Saturnin les Avignon (FR)

Segaud, Jean-Pierre
19, Avenue H. Fabre
F-84100 Orange (FR)

(74) Mandataire: **Vanlaer, Marcel et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)

(54) **Procédé d'épuration des traces d'éléments radioactifs générés lors du stockage de l'uranium issu du retraitement des combustibles nucléaires irradiés.**

(57) Procédé de purification de l'uranium issu du retraitement, préalablement séparé des produits des fissions générés dans un réacteur nucléaire, consistent à éliminer les descendants de l'U232 apparaissant au cours du stockage, en faisant passer ledit uranium, sous sa forme hexafluorure, à travers un matériau poreux inerte chimiquement.

EP 0 306 420 A1

Description

PROCEDE D'EPURATION DES TRACES D'ELEMENTS RADIOACTIFS GENERES LORS DU STOCKAGE DE L'URANIUM ISSU DU RETRAITEMENT DES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES IRRADIES

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention est relative à un procédé d'épuration de traces d'éléments particulièrement radioactifs générés lors du stockage de l'uranium issu du retraitement des combustibles nucléaires irradiés.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Après combustion dans un réacteur nucléaire, le combustible uranifière est traité dans une usine de retraitement où après refroidissement ledit combustible irradié subit une succession d'opération destinées à séparer sélectivement l'uranium, des transuraniens, dont le plutonium, et des produits de fission.

L'uranium ainsi obtenu séparé des produits de la réaction nucléaire est appelé uranium de retraitement ou ex retraitement; il doit être le plus pur possible afin de pouvoir être réutilisé dans le cycle du combustible habituel en vue de son réenrichissement et de sa réintroduction dans un réacteur nucléaire.

Cette purification poussée fournit un uranium de retraitement dont le niveau de radioactivité répondant aux spécification est faible et permet son utilisation dans des conditions normales. Avant réemploi cet uranium peut être stocké sous forme de nitrate hexahydraté, d'oxyde, de tétrafluorure, d'hexafluorure....
Mais cette purification effectuée par voie chimique pour aussi poussée qu'elle soit, ne permet pas d'éliminer les isotopes de l'uranium et notamment U232 émetteurα qui reste à l'état de traces, quelques parties par billion (ppb), dans l'uranium stocké et qui n'est pas dangereux en lui-même.

Par contre, au cours du stockage, il génère des produits de filiation gênants, qui par désintégrations successives de périodes généralement courtes donnent des émetteurs α et β qui conduisent finalement au Pb 208 stable.

Cette descendance est constituée successivement par : Th 228, Ra 224, Rn 220, Po 216, Pb 212, Bi 212, Tl 208, Po 212, Pb 208. Les périodes s'étalent de la μ s à quelques jours, à 1,91 an pour Th 228 et à 72 ans pour U232. Parmi eux le T1 208 est particulièrement gênant, il est émetteurβet à un fort pouvoir irradiant γ (2,6 MeV), et devient gênant dès que U 232 a donné naissance à une quantité suffisante de Th 228 et que les descendants de ce dernier ont été générés en quantité suffisante.

En pratique au bout de 2 ans de stockage on obtient la moitié de la radioactivité d'équilibre; en valeur absolue, le niveau de radioactivité atteint dépend évidemment de la quantité d'U232 présente dans l'uranium ex retraitement de départ.

Par exemple un uranium ayant les caractéristiques suivantes après retraitement
U232 = 1,15 ppb/U
activité des descendants de U232 = 100Bq/g d'U
se retrouve, après un stockage de 3,25 ans, avec une activité de 4000 Bq/g d'U, valeur qui pose de très sérieux problèmes à l'utilisateur.

Ainsi on voit qu'il est nécessaire d'éliminer périodiquement les descendants de l'U232 au cours d'un stockage prolongé pour ramener l'activité de l'uranium à sa valeur de départ observée après retraitement.

Lorsque en général l'uranium ex retraitement est stockée sous forme de nitrate solide, d'oxyde ou de tétrafluorure, cette purification périodique peut être faite par un traitement qui consiste à mettre le produit stocké en solution, puis à purifier la solution obtenue par des moyens conventionnels comme les résines, l'échange liquide-liquide avec des solvants, la précipitation sélective...avant de le remettre sous sa forme de stockage.

Outre leur complexité, ces traitements présentent les inconvénients de contaminer les installations les produits ou les réactifs utilisés de façon préoccupante et de générer des effluents radioactifs qu'il est nécessaire de traiter avant rejet.

OBJET DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un procédé simple non polluant de purification de l'uranium de retraitement, donc préalablement débarrassé des produits des réactions nucléaires tels que les transuraniens et les produits de fission, ledit uranium ayant atteint une radioactivité élevée, suite à un stockage prolongé, le rendant impropre à tout stockage ou toute utilisation dans des conditions de protection normales, cette purification permettant d'abaisser ladite radioactivité à des valeurs très basses, par exemple moins de quelques centaines de Bq par g d'U rendant de nouveau possible le stockage et/ou l'utilisation de l'uranium ex retraitement dans des conditions normales.

Elle a ainsi pour but d'éliminer les traces des produits radioactifs de filiation générés par l'uranium 232, et de fournir un uranium ex retraitement qui puisse être manipulé, utilisé ou de nouveau stocké dans des conditions habituelles ne nécessitant pas de moyens de protection lourds.

Un autre objet de l'invention est d'obtenir un uranium ex retraitement qui puisse être utilisé directement

dans une installation d'enrichissement et/ou de fabrication de combustible nucléaire.

Quand l'uranium doit être stocké sur une longue période, le procédé selon l'invention permet de reprendre ledit stock périodiquement pour l'épurer de façon simple et peu onéreuse avant qu'il n'atteigne un niveau de radioactivité rédhibitoire; ceci permet donc une nouvelle période de stockage dans des conditions normales, en attendant une nouvelle opération de purification selon l'invention, ou une autre utilisation également dans des conditions normales de radioprotection et de contamination.

Un autre objet de l'invention est d'avoir un procédé d'épuration des traces d'éléments radioactifs de filiation facile à mettre en oeuvre peu onéreux et non polluant: les impuretés sont récupérées sous forme compacte et non disséminée, leur stockage est ainsi aisé, également peu coûteux et ne génère pas d'effluent.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention est un procédé de purification de l'uranium de retraitement, issu d'un combustible uranifère, qui en tant que tel est exempt, suite à un traitement de séparation préalable, des éléments générés lors du passage du combustible uranifère, dans un réacteur nucléaire, ledit uranium de retraitement ayant été stocké et ayant atteint au cours de ce stockage une radioactivité suffisamment élevée pouvant empêcher son emploi dans des conditions normales; ledit procédé de purification ayant pour but d'éliminer cette radioactivité due aux produits de filiation de l'uranium 232 présent, est caractérisé en ce que l'on fait passer ledit uranium de retraitement sous sa forme d'hexafluorure liquide ou gazeux à travers un matériau poreux inerte chimiquement.

Le procédé selon l'invention a donc pour but d'éliminer les produits de filiation de l'uranium 232 qui apparaissent au cours du stockage et qui provoquent la radioactivité à éliminer quand elle devient trop importante, par exemple supérieure à une valeur fixée par la réglementation.

L'uranium de retraitement à purifier, après stockage, est mis sous forme d'hexafluorure à l'aide de procédés connus, dans la mesure où il est stocké sous une autre forme chimique. Mais il est particulièrement avantageux de le stocker sous forme d'hexafluorure dans les conteneurs habituels prévus à cet effet, pour pouvoir ensuite leur appliquer de façon simple le procédé de purification selon l'invention.

Le procédé consiste à disposer au départ, de l'hexafluorure dans des conditions de température et de pression telles qu'il soit à l'état liquide ou gazeux. Quand il est stocké en conteneur, il suffit pour cela de chauffer ce dernier dans une étuve.

La pression doit également avoir une valeur suffisamment élevée pour pouvoir faire alors passer le flux d'hexafluorure frontalement à travers un matériau poreux contenu dans une enceinte de confinement inerte, maintenue en température par calorifugeage et/ou chauffage; le flux épuré sortant du matériau poreux est soit récupéré dans un conteneur de stockage refroidi à l'eau, soit acheminé directement vers une installation de transformation ou d'utilisation quelconque, par exemple enrichissement, conversion, etc...

Un tel traitement de la totalité du flux d'hexafluorure,est différente du phénomène d'enrichissement isotopique de l'UF6 qui se produit dans les usines d'enrichissement par diffusion gazeuse.

En effet, ce procédé consiste à faire circuler un flux principal d'UF6 à l'intérieur de tubes poreux, dits tubes supports, recouverts intérieurement d'une couche active, ou couche barrière, asymétrique, l'enrichissement se faisant grâce à l'extraction tangentielle sélective des isotopes légers du flux d'UF6, par diffusion à travers la couche barrière. Le tube poreux ne sert que de support à la couche active et n'entre pas en jeu dans le phénomène de diffusion. La couche active, est asymétrique, c'est-à-dire qu'elle est pratiquement dense du côté en contact avec le flux d'UF6 amont pour que s'opère la diffusion, et a une microporosité de l'autre côté au contact du tube support pour favoriser le passage de l'UF6 extrait partiellement enrichi. Ainsi on introduit à une extrémité du tube poreux, recouvert intérieurement de sa couche active, un flux d'UF6, dont une partie enrichie en isotope léger est extraite par diffusion à travers la couche active, et dont la partie restante, la plus importante, ressort appauvrie à l'autre extrémité du tube. Seule une légère pression règne à l'intérieur du tube poreux.

Au contraire, selon l'invention, la totalité du flux d'UF6 traverse frontalement le matériau poreux, qui est lui-même actif, le procédé s'apparatant de ce fait davantage à une filtration qu'à une diffusion, mais le matériau n'agissant pas exclusivement comme un filtre, comme cela sera vu plus loin.

Le matériau poreux peut être constitué de toiles empilées les unes sur les autres, le flux d'hexafluorure les traversant perpendiculairement à leur surface, ou bien d'une toile enroulée sur elle même, le flux d'hexafluorure la traversant parallèlement à son axe d'enroulement; lesdites toiles doivent être inertes chimiquement, et résister aux conditions de pression et de température. De préférence elles sont métalliques, par exemple du type reps; tous les métaux inertes peuvent être utilisés, par exemple les aciers, particulièrement les inox, le nickel et ses alliages, l'inconel ou mieux encore le monel.

De même on peut utiliser tous matériaux frittés poreux, inertes chimiquement, en céramique par exemple l'alumine, les nitrures, carbures etc...ou de préférence en métal, ou encore les feutres métalliques frittés à base de fibre, les métaux utilisables sont les mêmes que ceux cités précédemment.

L'enceinte et le corps poreux doivent être inertes chimiquement, c'est-à-dire qu'ils doivent résister à l'action du fluor et de ses dérivés, fluorures HF, UF_6...

Leur corrosion doit être faible de façon à éviter le bouchage du corps poreux et la pollution de l'hexafluorure sortant.

La quantité pondérale des produits de filiation à épurer est infime, pratiquement non dosable en tant que

tels, étant donné la très faible quantité d'uranium 232 présente au départ (quelques ppb); de ce fait il faut veiller à ce que l'échantillonnage pour analyse soit toujours représentatif. Aussi leur analyse se fait habituellement par le biais de leur radioactivité et de préférence sur de très gros échantillons voire sur la totalité de l'hexafluorure mis en oeuvre.

Il est vraisemblable que la majeure partie de ces produits de filiation se trouve sous forme de fluorures solides ou gazeux et que dans le cas où ils se trouvent sous forme de particules de fluorures solides dans l'UF_6 liquide, ou dans l'UF_6 gazeux, cellesci sont vraisemblablement d'une taille infime voire moléculaire, du fait du mode de génération "in situ" des produits de filiation.

Ainsi de façon surprenante le matériau poreux fixe l'ensemble des produits de filiation bien que sa structure et son pouvoir de coupure puissent être choisis dans une très vaste gamme.
En particulier ce dernier peut être choisi dans un domaine très étendu, les valeurs trop faibles réduisant les débits possibles d'hexafluorure pour une même surface, les valeurs trop élevées nécessitant une épaisseur plus importante du matériau poreux.

En pratique, dans le but d'avoir une bonne efficacité de l'épuration, le diamètre équivalent des pores doit être inférieur à 100 µm et de préférence inférieur à 50 µm. Ce diamètre est mesuré par bulloscopie selon la norme ISO 4003-1977 (F).
Parallèlement l'épaisseur du matériau poreux est généralement d'au moins 100 mm quand il s'agit de toile ou de feutre fritté métallique. Dans le cas de matériaux poreux frittés l'épaisseur est généralement comprise entre 0,5 et 10 mm et de préférence entre 1,5 et 5 mm.

La vitesse de passage de l'hexafluorure liquide ou gazeux est habituellement choisie inférieure à 250 m/h et de préférence comprise entre 15 et 100 m/h; le temps de contact avec le matériau poreux est habituellement supérieur à quelques centièmes de seconde et de préférence compris entre 0,1 et 10 sec.

On voit d'après ces paramètres que les débits peuvent être élevés ce qui est particulièrement intéressant quand on utilise l'hexafluorure gazeux, et qu'à vitesse ou temps de séjour constant il est plus intéressant de traiter l'hexafluorure liquide.

On voit que l'on peut également traiter des débits importants d'hexafluorure tout en utilisant des corps poreux dont la surface d'accès est relativement faible, par exemple pour des débits de 500 kg UF6/h, une surface de l'ordre de 0,5 m2 peut suffir, ceci illustre l'encombrement réduit du dispositif d'épuration.

Le procédé selon l'invention permet d'éliminer au moins 98% de la radioactivité présente dans l'hexafluorure de départ et due aux produits de filiation de l'uranium 232, et cette purification atteint même généralement plus de 99,7%. Ces résultats sont obtenus par la comparaison avant et après traitement soit de mesures de l'irradiation γ faites au contact du conteneur ou des canalisations, soit de préférence de mesures de spectrométrie de l'ensemble du conteneur ou d'un échantillon représentatif.

Quand le matériau poreux est suffisamment contaminé par les produits qu'il a fixés au cours du traitement, ce que l'on note en mesurant l'irradiation au contact de son enceinte de confinement, ladite enceinte et son matériau poreux contenu sont alors remplacés par un ensemble neuf. Du fait de sa compacité l'ensemble est facilement manipulable, même à distance, facilement éliminable en décharge contrôlée, tel quel ou après conditionnement, ou mieux stockable pour laisser décroître sa radioactivité avant réemploi.

Le procédé est applicable à l'uranium de retraitement de toute teneur isotopique en uranium 235; il est particulièrement intéressant de le mettre en oeuvre pour de l'uranium enrichi qui de ce fait est également enrichi en U232 et dont les périodes de stockage à faible irradiation sont d'autant plus courtes que la teneur en U232 est plus importante.

On voit que le procédé est particulièrement simple et avantageux à mettre en oeuvre quand l'uranium de retraitement est stocké sous forme UF_6 et qu'il permet son stockage sur de très longues périodes, puisqu'il suffit de faire de temps à autre un transfert d'un conteneur émetteur dans un conteneur récepteur par l'intermédiaire d'un corps poreux selon l'invention.

EXEMPLES

Les exemples non limitatifs suivants permettront de mieux voir comment mettre en oeuvre l'invention.

EXEMPLE 1

On part d'un hexafluorure d'uranium de retraitement stocké en conteneur d'alliage à base d'Al; le conteneur récepteur est identique.

Le conteneur émetteur, contenant le produit à épurer est relié au dispositif d'épuration qui lui-même est relié au conteneur récepteur; ces liaisons sont en inox et sont munies des vannes d'arrêt ou isolement nécessaire et de manomètres gradués de 0 à 6 bar, situé à proximité des conteneurs.

On a monté en déviation sur ce circuit une pompe à vide primaire destinée à éliminer les gaz inertes présents dans le circuit et le conteneur récepteur avant l'opération d'épuration.

Le conteneur récepteur est équipé d'un serpentin extérieur de refroidissement à circulation d'eau. Il est installé sur un dispositif de pesage, qui permet de suivre l'avancement du transfert.
Le dispositif d'épuration est constitué d'une enceinte cylindrique en inox de diamètre 59 mm aux extrémités de laquelle débouchent les tubes des liaisons avec les conteneurs émetteur et récepteur. Un disque de matériau poreux de diamètre 50 mm est positionné transversalement dans l'enceinte. Un manomètre

différentiel donne la perte de charge entre l'amont et l'aval du matériau poreux.

Le bidon émetteur et le dispositif d'épuration sont dans une même étuve de chauffage.

Différents corps poreux seront essayés.

Pour conduire l'épuration selon l'invention, on fait d'abord le vide dans l'installation pour éliminer les inertes. L'étuve est ensuite mise en chauffage de façon à ce que le bidon émetteur soit à 80°C environ et que sa pression soit stabilisée. Dans le même temps on met en refroidissement le bidon récepteur.

Une fois les pressions stabilisées on manoeuvre les vannes de façon à opérer le transfert de UF_6 gazeux à travers le corps poreux.

La décontamination de l'hexafluorure est mesurée par comparaisons des analyses radiochimiques de l'activité des descendants de U232 effectuées sur l'UF_6 de départ et l'UF_6 épuré.

Les taux de purification, représentant le rapport de ces deux mesures et obtenus avec les divers corps poreux utilisés sont regroupés dans le tableau suivant:

N°Essai	Corps poreux					Courant gazeux			Emetteur		Récepteur		Taux de purification
	Type	Nature matériau	Epaisseur mm	Surface d'accès cm2	Diamètre de pore µm	Débit kgUF6/h	Flux surfacique kgUF6/hcm2	Vitesse du gaz m/h	Température °C	Pression bar	Température °C	Pression bar	%
1	fritté	inox	2	20	50	1,2	0,06	50	80	1,8	17	1,8	99,6
2	fritté	inox	2	3	50	0,9	0,3	233	80	1,8	17	1,8	99,1
3	tampon Knitt	monel	2	20		1,8	0,09	75	80	1,5	17	1,5	98,6
4	Fritté	monel	2	20	50	1,8	0,09	75	80	1,5	17	1,5	99,5

EP 0 306 420 A1

EXEMPLE 2

L'installation utilisée dans cet exemple permet de traiter des cylindres contenant jusqu'à 14 t d'UF_6; elle est semblable à celle de l'exemple 1, à l'exception du refroidissement du bidon récepteur effectué par une rampe d'arrosage à l'eau et du dispositif d'épuration.

Ce dernier est constitué par une enceinte cylindrique à l'intérieur de laquelle sont disposées, en parallèle, cinq cartouches identiques de matériau poreux; elles sont cylindriques et fermées à une extrémité. Cette dispopsition permet d'augmenter la surface d'accès au matériau poreux qui dans ce cas est de 0,5 m2, tout en gardant un encombrement réduit de l'enceinte: diamètre 30 cm et volume 65 l.

Le matériau poreux est du monel fritté, dont le diamètre équivalent de pore est de 50 µm, l'épaisseur utile de chaque cartouche est de 2 mm.

Comme précédemment, on porte le cylindre d'UF_6 à 80° C, la pression dans le cylindre émetteur varie entre 1,2 et 1,8 bar et celle du cylindre récepteur entre 0,6 et 1,2 bar, au cours du traitement. On a fait varier le débit de UF_6 gazeux entre 57 kg/h et 331 kg/h, pour une quantité transférée totale de 14 t d'UF_6.

La vitesse a correlativement varié de 36 m/h à 82 m/h et le temps de séjour dans le matériau poreux de 0,6 sec à 0,26 sec.

Dans ces conditions, le taux de purification obtenu après comptage de l'activité des descendants de l'U 232 effectué par spectrométries des échantillons représentatifs prélevés avant et après traitement est de 99,7%.

Revendications

1. Procédé de purification de l'uranium de retraitement duquel ont été préalablement séparé les produits de fission générés dans un réacteur nucléaire, ledit uranium ayant été stocké sur une longue période pendant laquelle sa radioactivité a atteint une valeur limite élevée, caractérisé en ce que, dans le but d'éliminer cette radioactivité due aux produits de filiation de l'uranium 232 présent, on fait passer ledit uranium de retraitement sous sa forme hexafluorure liquide ou gazeuse à travers un matériau poreux inerte chimiquement.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le matériau poreux a un diamètre équivalent de pores inférieur à 100 µm et de préférence inférieur à 50 µm.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le matériau poreux est de préférence un matériau fritté poreux et plus particulièrement un métal fritté.

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le métal fritté est de l'inox, du nickel ou ses alliages, ou du monel.

5. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le matériau fritté poreux a une épaisseur située entre 0,5 et 10 mm, de préférence entre 1,5 et 5 mm.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que l'hexafluorure est traité sous forme gazeuse.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que la vitesse de passage de l'hexafluorure gazeuse à travers le matériau poreux est inférieure à 250 m/h et de préférence comprise entre 15 et 100 m/h.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 42 0294

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)
A	FR-A-2 309 271 (CEA) * Page 1, ligne 20; page 4, lignes 16-27; revendications *	1,3-4,6	G 21 F 9/02

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)

G 21 F
B 01 D

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	18-05-1988	EPAILLARD P.J.H.M.

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

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)