

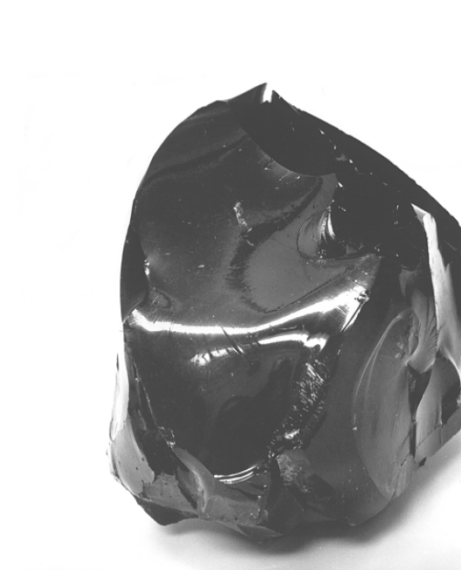
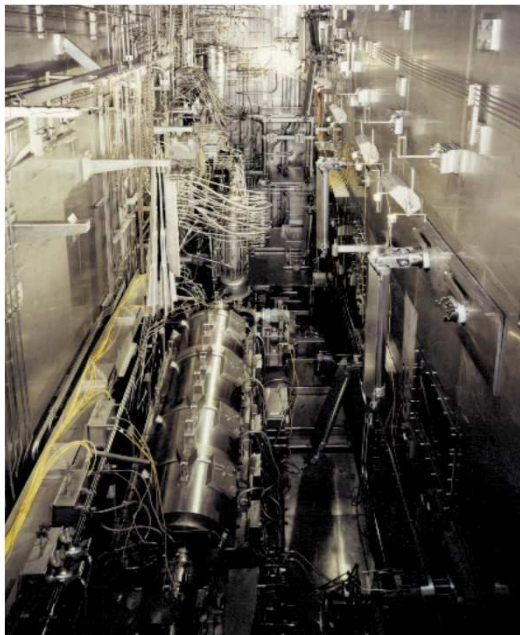
DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea



Ecole du GdR Verre
Thème: Du verre au liquide
Fréjus 2015

www.cea.fr



**Fours industriels spéciaux :
cas du creuset froid
et de la fusion des verres nucléaires**

O. Pinet (CEA Marcoule)

CEA, DEN, DTCD – Marcoule, F30207 Bagnols-sur-Cèze, France

Le traitement des déchets nucléaires : un problème pris en compte dès l'origine !

Dans les années 50, bien avant la naissance des mouvements de protection de l'environnement, les grands pays occidentaux ont mis en place des programmes de recherche sur le devenir de leurs déchets nucléaires

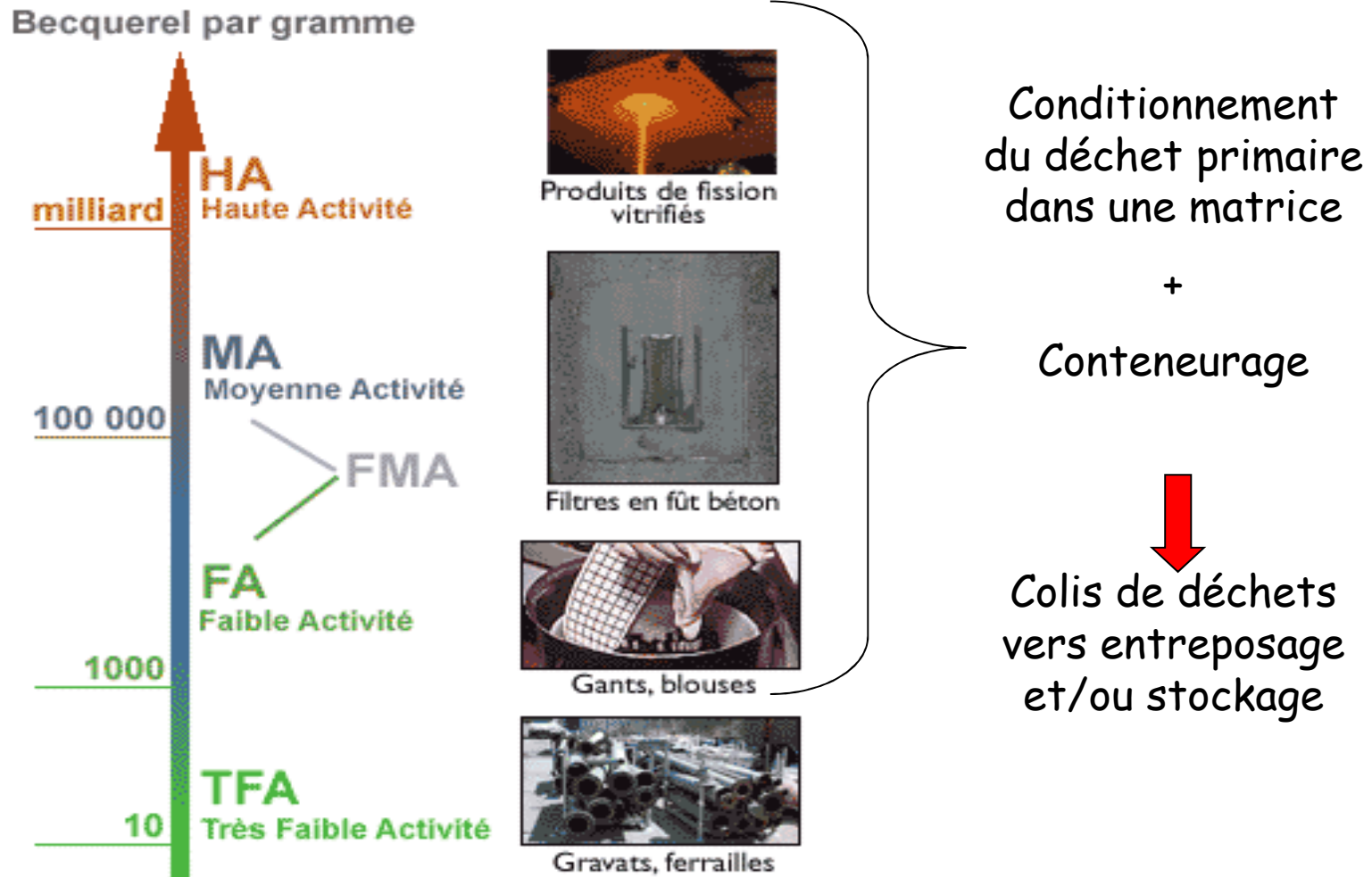
Aux États Unis (OAK RIDGE)

En Angleterre (HARWELL)

En France (SACLAY)

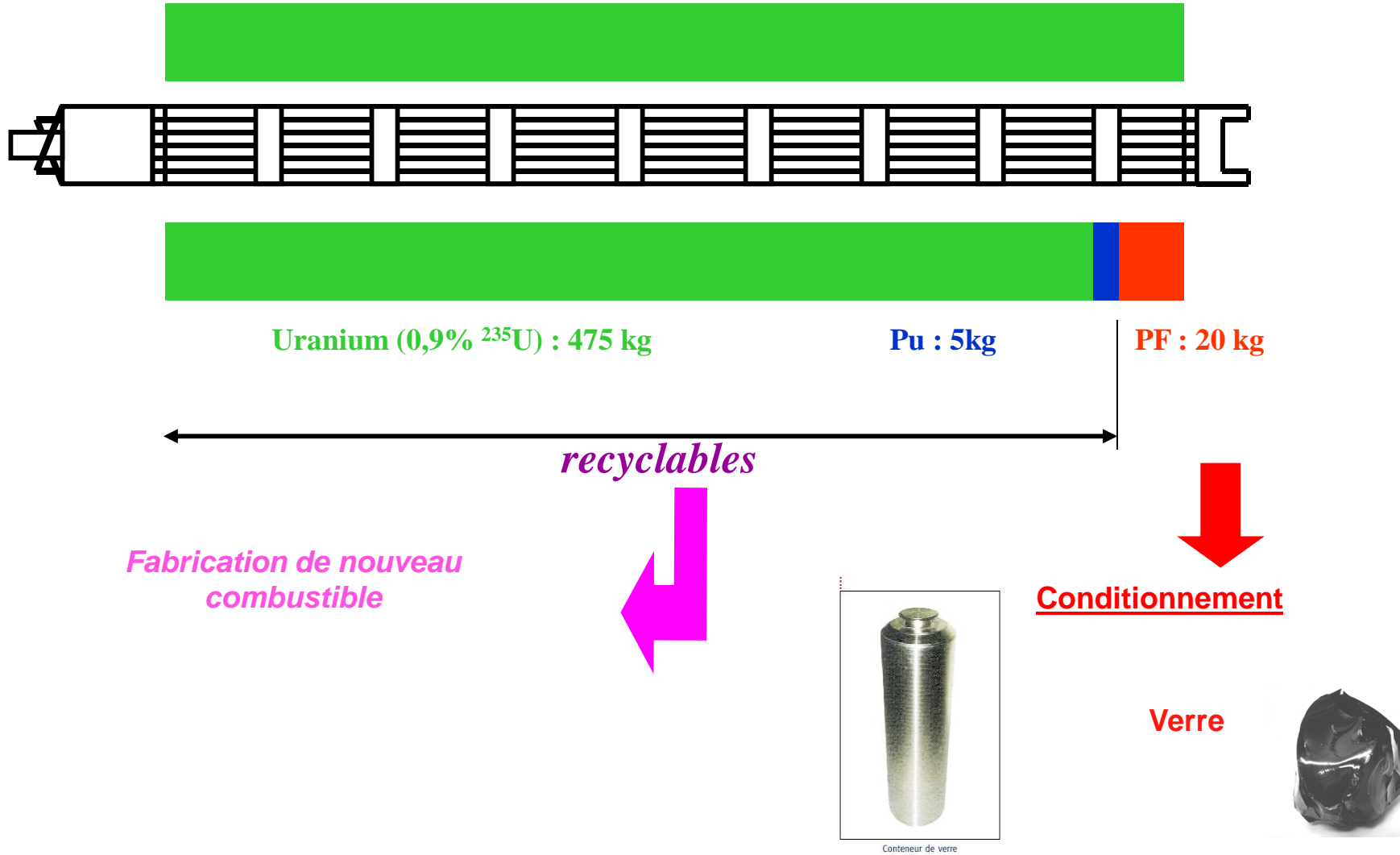
...et peut être ailleurs mais couvert par le secret militaire.

Catégorisation des déchets



LE TRAITEMENT DES COMBUSTIBLES USÉS

Uranium (4% ^{235}U) : 500 kg



Produits de Fission = 42.33 g/l

Se	Rb	Sb	Sr
Te	Y	Cs	Zr
Ba	Nb	La	Mo
Ce	Tc	Pr	Ru
Rh	Pd	Nd	Pm
Sm	Eu	Gd	Ag
Cd	In	Sn	Tb
	Dy		

Alliages métalliques = 4.69 g/l

Ru	Mo	U	Rh	Tc
	Pd	Sn	Sb	

Actinides = 3.37 g/l

U	Np	Am	Pu	Cm
---	----	----	----	----

Produits de corrosion et d'addition = 27.33 g/l

Fe	Na	Cr	Ni	P
----	----	----	----	---

Traitement du combustible puis entreposage des solutions nitriques (cuves inox) :

Surveillance constante

Dépendance de la sécurité au fonctionnement des dispositifs de refroidissement/agitation

Grand volume de stockage en surface

= *Solution temporaire (court terme)*

➔ **SOLIDIFICATION**

📄 Début des études en 1957 sur des minéraux synthétiques :

→ mica $[\text{Si}_3\text{Al}][\text{Mg}_3]\text{O}_{10}(\text{OH})_2, \text{K}$

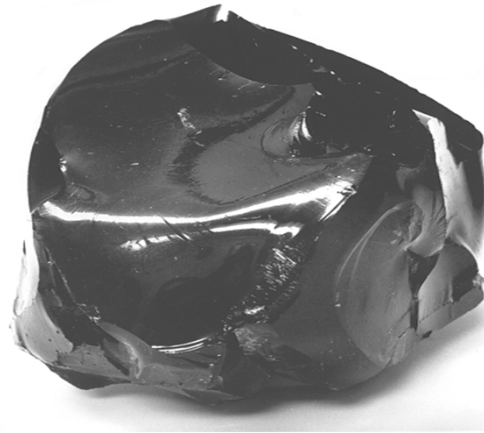
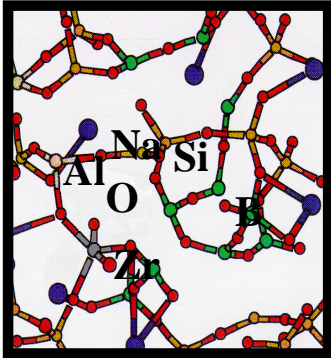
→ feldspath $(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$

→ MAIS : phases minérales trop spécifiques pour conditionner tous les PF

📄 Début des années 60, choix du verre

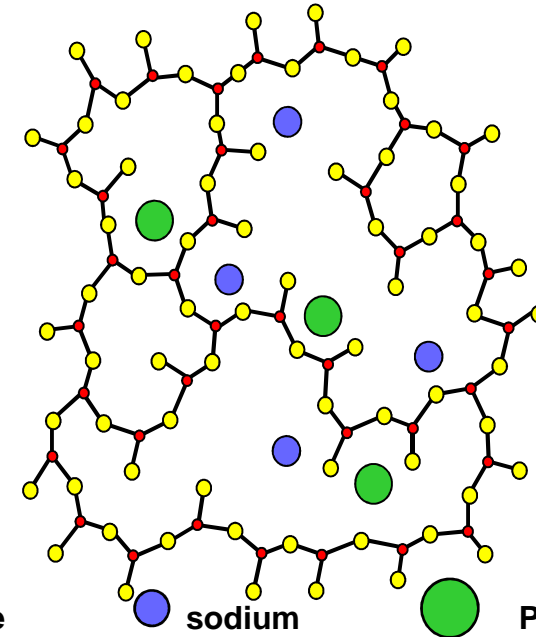
(Canada, France, USA, Allemagne, Russie)

Intérêt du verre pour le confinement des déchets nucléaires



• silicium

● oxygène



sodium

Produits de fission

- ❖ Excellente durabilité chimique,
- ❖ Absence de radiolyse,
- ❖ Une souplesse du réseau vitreux permettant l'incorporation d'une large gamme d'éléments chimiques,
- ❖ Bonne stabilité sous radiation.

LA FORMULATION D'UN VERRE DE DÉCHET EST UN COMPROMIS

Taux de charge en déchet dans le verre final

Solubilité (Cr, Ru, Rh, Pd, Ce, Pu, SO₄, Cl)
Séparation de phase (Mo, SO₄, Cl, P)
Cristallisation (Mo, P, F, Mg, ...)

Contraintes Technologiques

Température d'élaboration
viscosité, réactivité, temps de séjour
conductivité électrique et thermique
Additifs nécessaires, rédox

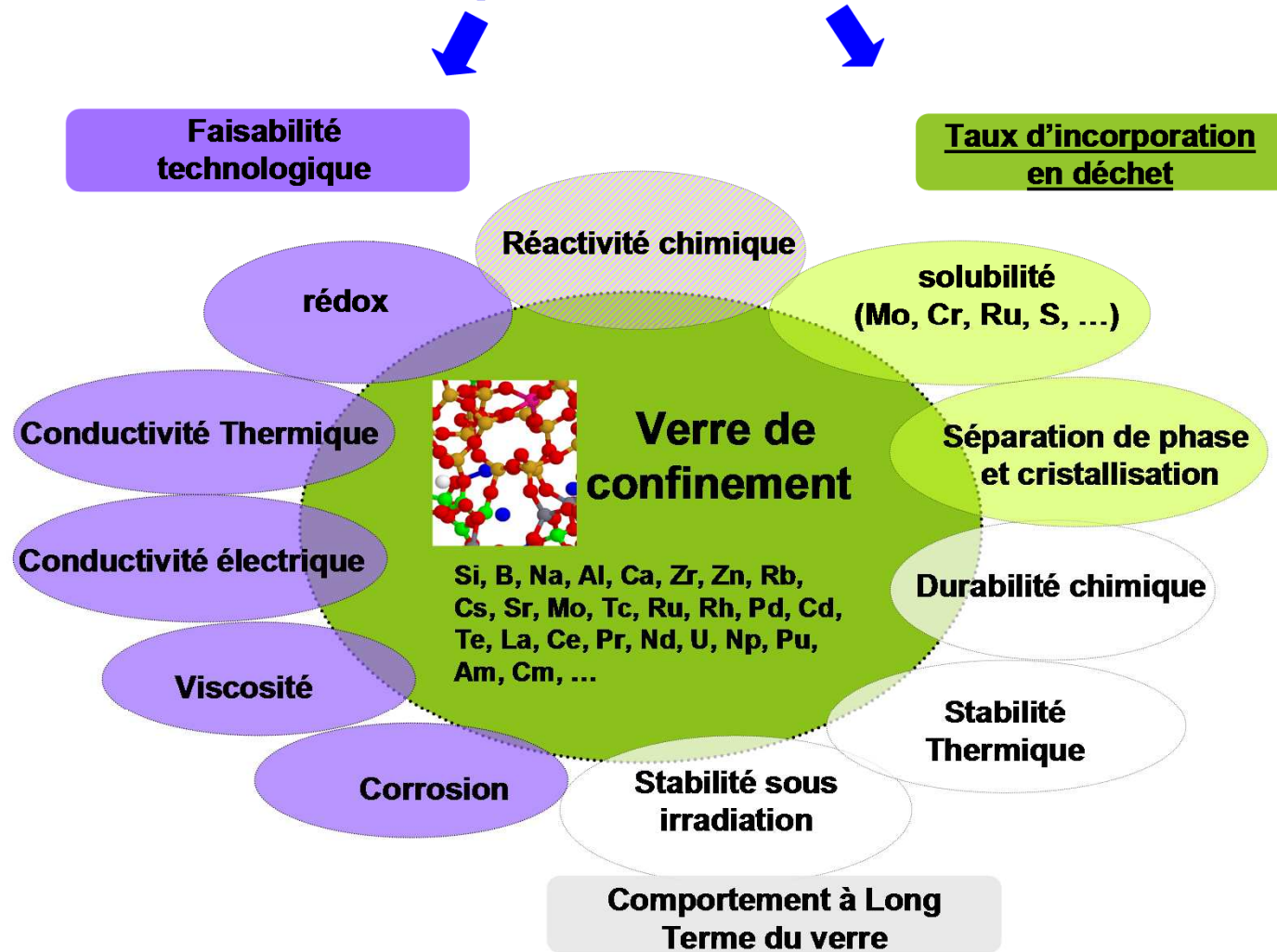


Performances du verre

Entreposage et stockage
Stabilité Thermique
Durabilité Chimique
Resistance à l'auto-irradiation

La formulation des verres nucléaires s'appuie sur la maîtrise de nombreuses propriétés

Propriétés du "verre fondu"



VERRES DE HAUTE ACTIVITÉ

ANALOGIE DE COMPOSITION DES VERRES NATURELS ET INDUSTRIELS

		SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO+ MgO+ BaO	K ₂ O+ Na ₂ O+ Li ₂ O	Autres oxydes
Verres nucléaires	La Hague	45,5	14	4,9	4	11,9	PF+Act 12,2
	Marcoule	42,2	17,3	10,0	5,4	17,3	4,4
Verres naturels	Basalte	46,2	-	15,8	14,6	7,2	Fe₂O₃ 12,6 TiO₂ 3,3
	Macusa- nite	72,3	0,6	15,8	0,2	8,5	P₂O₅ 1,1 FeO 0,6
	Tektites	73,0	-	13,6	3,84	3,63	FeO 4,7 TiO₂ 0,73
	Obsi- dienne	73,6	-	12,1	0,5	13,5	Fe₂O₃ 1,7
Verres indus- triels	Cristal	53,4	-	0,2	-	11,7	PbO 35
	V-Neutre	69	8	9	4	9	ZnO 1
	V-Vitre	72,4	-	1,1	12,7	13,5	Fe₂O₃ 0,1
	Pyrex	80,4	11,6	2,3	0,2	4,54	Fe₂O₃ 0,1

Compositions de verres nucléaires

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	ZnO	Li ₂ O	MoO ₃	ZrO ₂	MgO	Other
<i>France</i>													
Average R7-T7 glass	45.6	14.1	9.9	4.7	4.0	1.1	0.2	2.5	2.0	2.2	2.8	–	10.9
Ref. UMo glass-ceramic	38.7	13.9	9.4	7.1	6.1	0.3	3.1	6.0	0.2	10.0	3.3	0.1	1.8
<i>Germany</i>													
Simulated GP WAK1	50.4	14.8	10.3	2.6	4.5	1.9	0.4	0.0	2.9	0.9	0.7	1.8	8.8
<i>Japan</i>													
Simulated P0768 glass ^(a)	46.6	14.2	10.0	5.0	3.0	2.0	0.3	3.0	3.0	1.5	1.5	–	9.9
<i>UK</i>													
Nominal Magnox glass	47.2	16.9	8.4	4.8	0.0	2.4	0.2	0.0	3.4	1.6	1.6	5.3	8.2
Blend glass	46.3	15.9	8.6	1.6	0.0	1.1	0.1	0.0	3.9	2.2	2.8	1.4	16.1
<i>US</i>													
DWPF startup reference glass ^(b)	49.0	8.8	11.5	4.7	1.2	13.5	0.0	0.0	3.5	0.0	0.0	0.7 ₁₂	7.1

Propriétés physiques de verres industriels

	Verres de PF sélectionnés Marcoule La Hague	Verres pyrex	Verres à vitre sodo-calcique
Densité	2,48 à 2,72	2,28	2,46
Viscosité à 1100°C (poises)	50 à 150 80	80000	4000
TM (°C)	475 à 500 502	565	527 à 547
Dilatation (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	9,1 à 9,9 8,31	3,2	9,3
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .°K ⁻¹)	1,0 1,0	1,09	1,05
Tenacité (Pa.m ^{1/2} .10 ⁶)	0,75 0,95	0,85	0,70 à 0,80

4,2 % < oxydes (PF+Zr+actinides)+particules métalliques < 18,5 % en masse du déchet vitrifié

42,4 % < SiO_2 < 51,7 % en masse du déchet vitrifié

12,4 % < B_2O_3 < 16,5 %

3,6 % < Al_2O_3 < 6,6 %

60 % < $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$

61 8,1 % < Na_2O < 11 %

Fe_2O_3 < 4,5

0,1 % < NiO < 0,5 %

0,2 % < Cr_2O_3 < 0,6 %

P_2O_5 < 1 %

1,6 % < Li_2O < 2,4 %

2,2 % < ZnO < 2,8 %

3,5 % < CaO < 4,8 %

PRINCIPE DE LA VITRIFICATION DES SOLUTIONS DE PF

1 tonne
 UOx_1
irradié

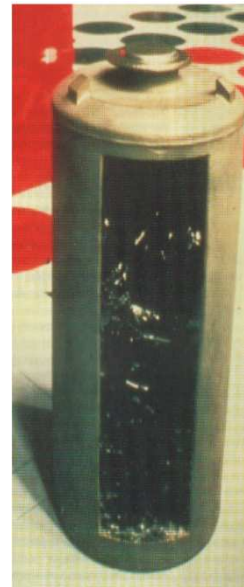
Alimentation
solution
nitrique
(0.95N)
de PF

661 l

Calcination
(400°C)

Ajout fritte
de verre
(borosilicatée)

Vitrification
(1100-1150°C)

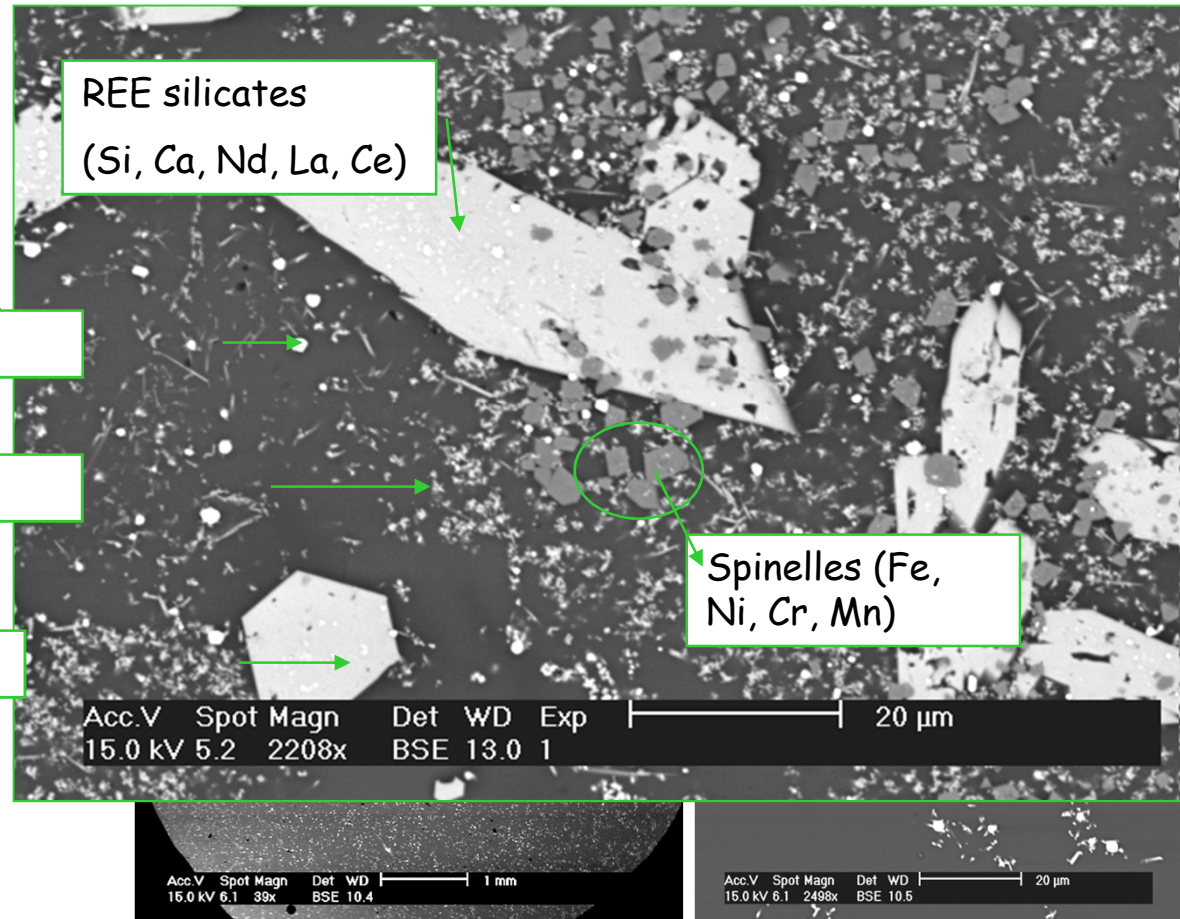
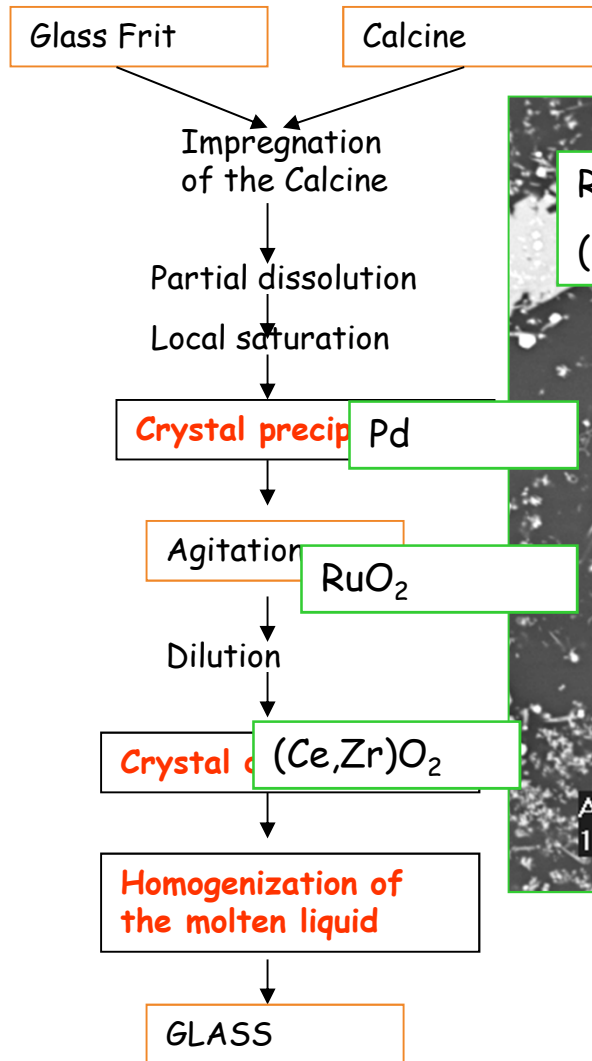


à 110 l de verre = 300kg à
12.4 % ox. PF

à 1 conteneur ~ 490 kg
• 410 kg verre + 80
kg acier
• 140 TBq α
• 28120 TBq $\beta\gamma$
• 2-3 kW

PRINCIPALES ETAPES RÉACTIONNELLES DE LA VITRIFICATION DES SOLUTIONS DE PF

HT melting = RN solubilisation in a ionic and covalent network by chemical reactions at the molten state



1- compatible avec l'élaboration des verres formulés :

- taux de charges en déchet élevé
- bon comportement à long terme du verre final
 - ⇒ température, corrosion...

2- minimise les déchets secondaires:

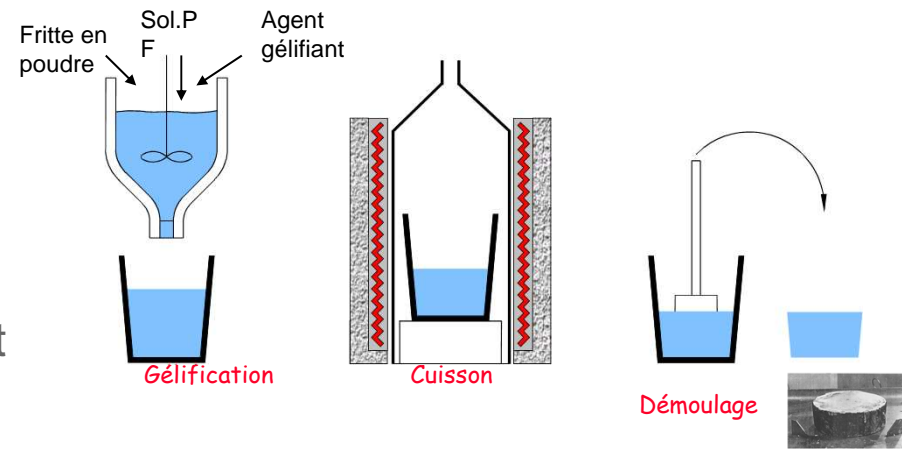
- creuset d'élaboration ⇒ limiter la corrosion (température d'élaboration - matériau adapté – creuset froid...)
- traitement des gaz ⇒ compatible avec les normes de rejet

3- minimise les coûts :

- d'investissement ⇒ choisir un procédé compact
- de production ⇒ avoir des débits de production élevés - fiabilité
- de maintenance ⇒ doit permettre la maintenance par téléopération
- de stockage des verres ⇒ taux de charge en déchet – durée de l'entreposage

Gulliver (1964 à 1967)

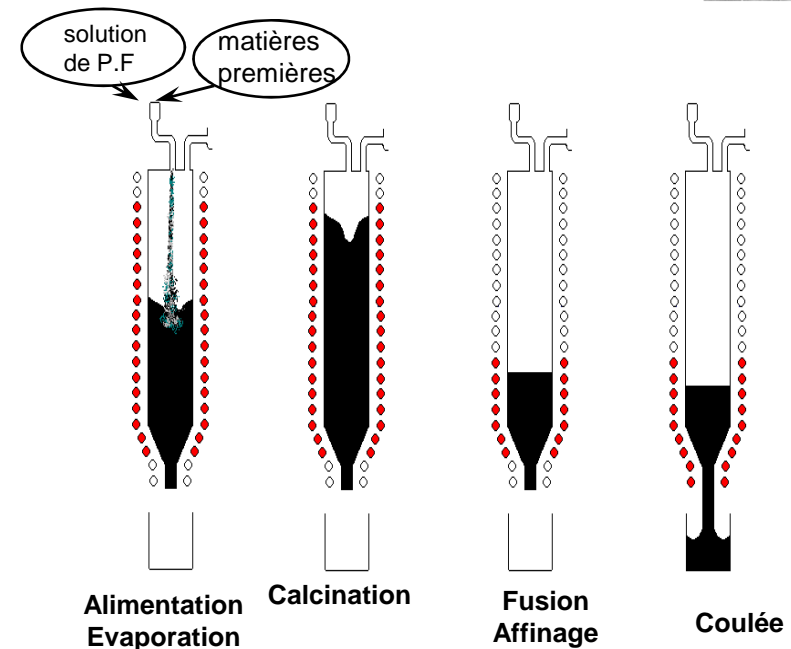
procédé discontinu
Creuset graphite
Chauffage résistif
Démoulage après
refroidissement contrôlé
170 kg de verres très actifs sont
produits



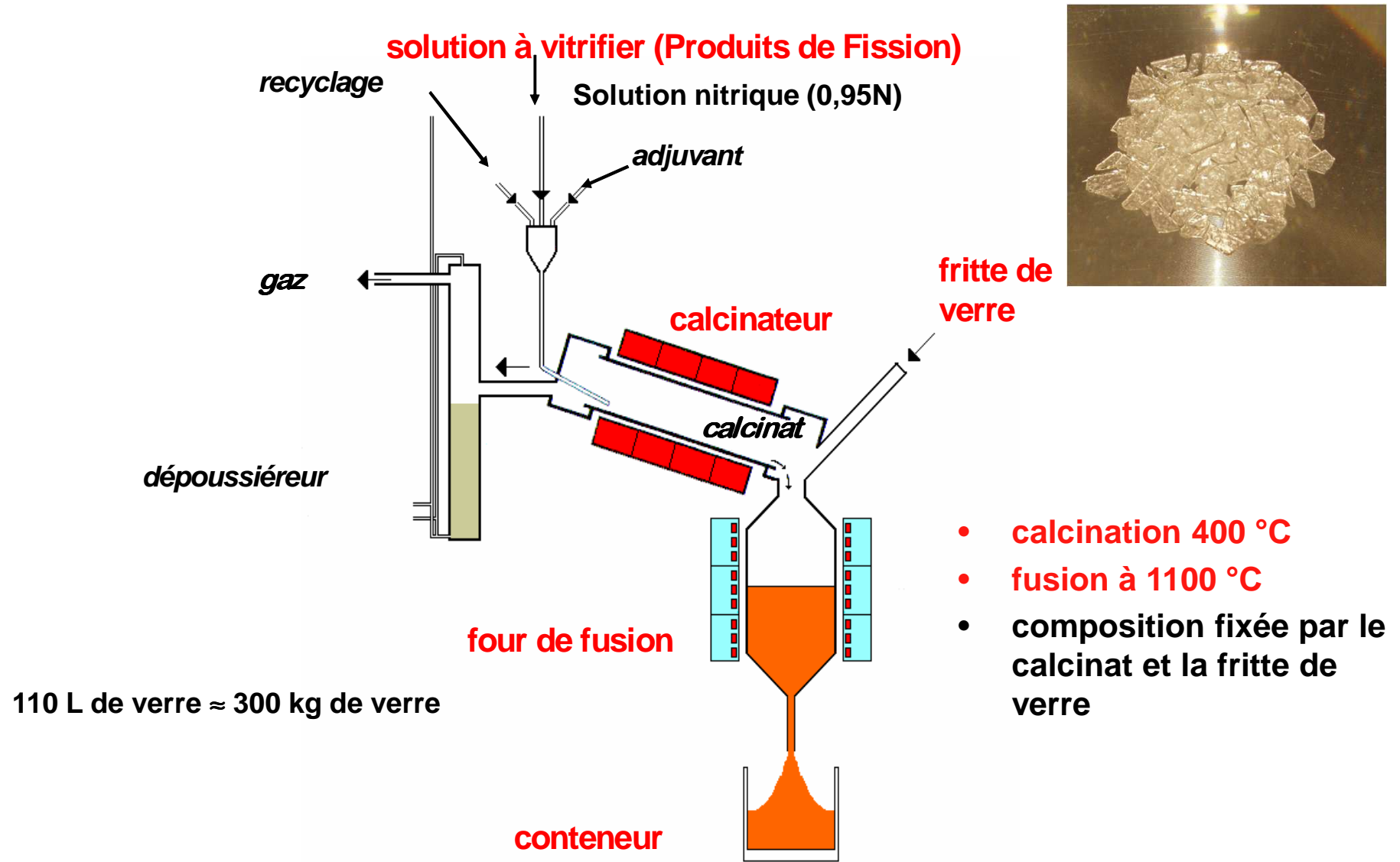
Piver (1969 à 1980)

Procédé semi-industriel en
pot métallique chauffé par
induction

25 m³ de solution H.A
13 tonnes de verre
4 millions de curies

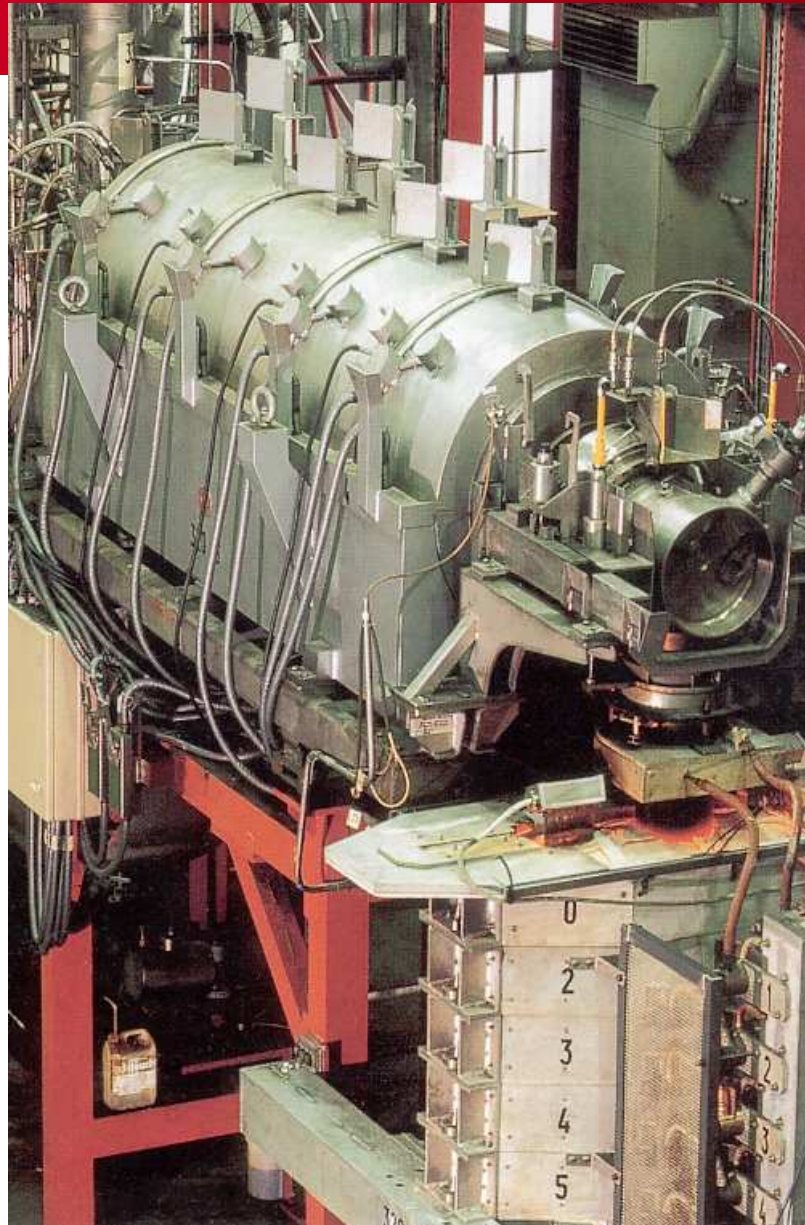


Procédé de Vitrification actuel en France



Calcinateur de PF et four de vitrification

*(prototype
CEA)*



Données pour 1 conteneur

Puissance thermique ~ 2 kw

Activité moyenne $\beta\gamma$: 16 000 TBq

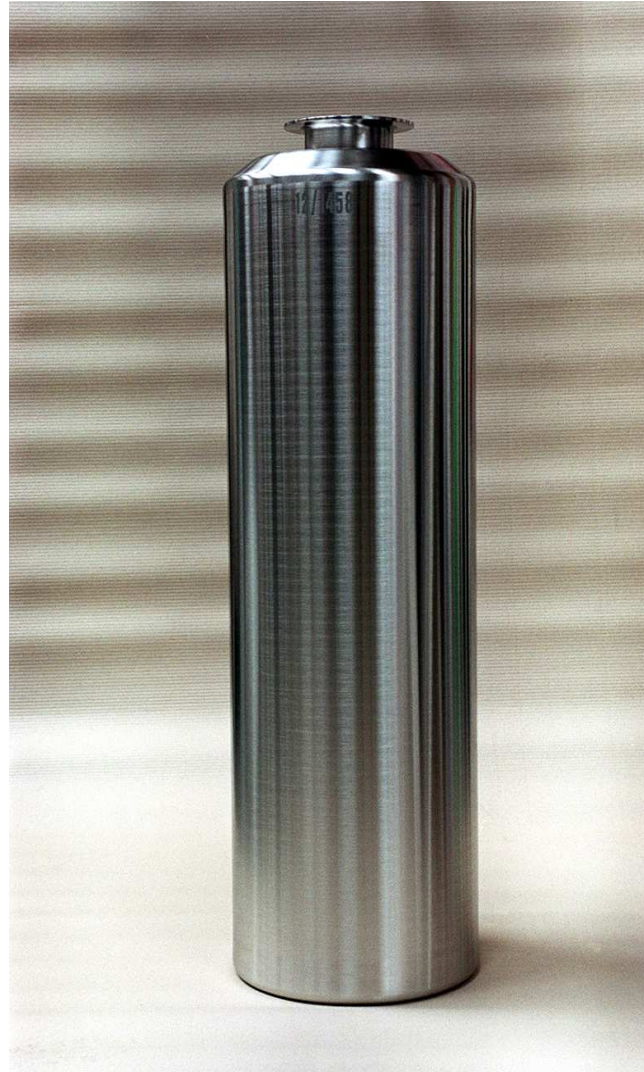
(au moment de la coulée)

Activité moyenne α : 230 TBq

Contamination surfacique < 4Bq. cm⁻²

Déchet C

* Spécifications approuvées internationalement



Volume de verre »
150 litres

Poids net de verre
» 400 kg

Hauteur 1,3 m

Diamètre 0,43 m

Entreposé en
puits ventilé

En moyenne 0,7
conteneur par t U

CARACTÉRISTIQUES COMPARÉES DES POTS DE FUSION

AVM	AVH
50 L utile , cylindrique, inconel 601	80 L utile ; ovoïde, inconel 601 puis Nicrofer 6025
1 buse de coulée	2 buses de coulée (VT – hold up)
utilisé à 15 kg/h	utilisé à 25 kg/h
4 inducteurs cylindriques	4 inducteurs ovoïdes
Fréquence 10 000 Hz	Fréquence 4 000 Hz
Puissance 100 kW	Puissance 200 kW
Conduite manuelle	Conduite automatisée
Duré de vie 2000 h	Duré de vie actuelle 4000 h
Température du verre à la coulée 1050°C	Température du verre à la coulée 1090°C
Masse de verre coulé / 8 heures : 120 kg	Masse de verre coulé / 8 heures : 200 kg

Bilan des Ateliers de Vitrification français

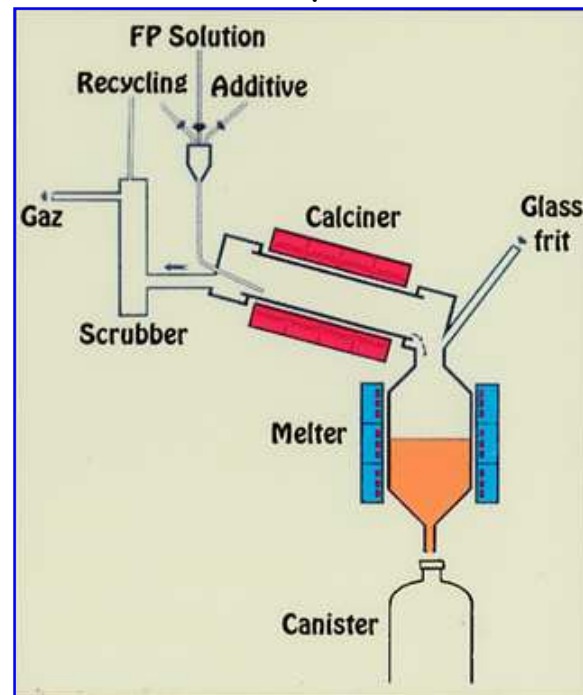
	Fin 2010		
	MARCOULE	LA HAGUE	
	UP1 - AVM	UP2 - R7	UP3 - T7
date de mise en service	1978	1989	1992
volume de solution ajustée (m ³)	2 685	8 571	6 263
masse de verre produit (t)	1 133	3 324	2 888
nombre de conteneurs produits	3 146	8 383	7 262
activité $\beta \gamma$ vitrifiée (10 ⁶ TBq)	17	127	116

Soit au total :

- ✓ **18 791 conteneurs**
- ✓ **7 345 tonnes de verre (2670 m³)**
- ✓ **243 10⁶ TBq (6,6 10⁹ Ci)**

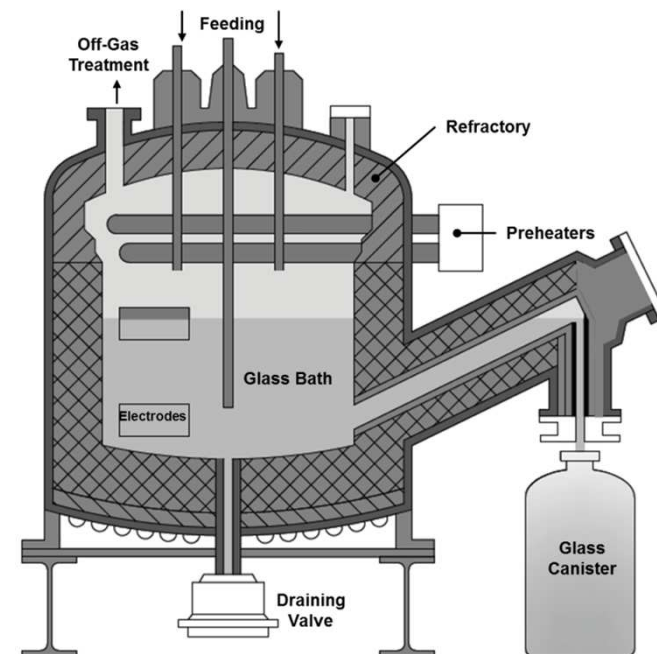
AUJOURD'HUI 2 PROCÉDÉS MIS EN ŒUVRE DANS LE MONDE

Procédé français en 2
étapes



France, UK

Four céramique à
alimentation liquide

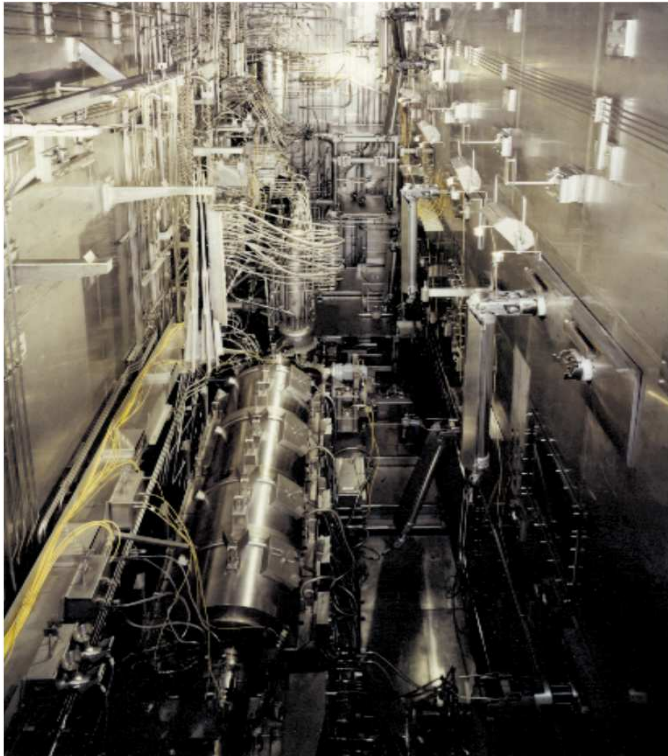


Etats-Unis, Russie, Japon, Allemagne

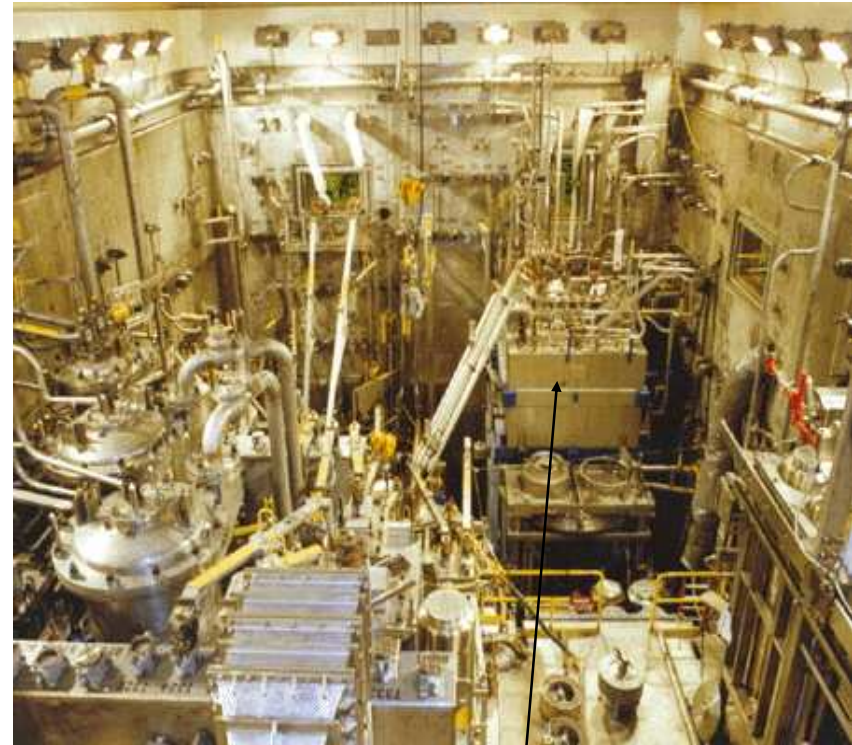
Mise en actif :

- en 1978 de l'atelier de vitrification de Marcoule (AVM)
- en 1989 et 1992 des ateliers de vitrification de la Hague

Vue d'une chaîne de vitrification en cellule blindée

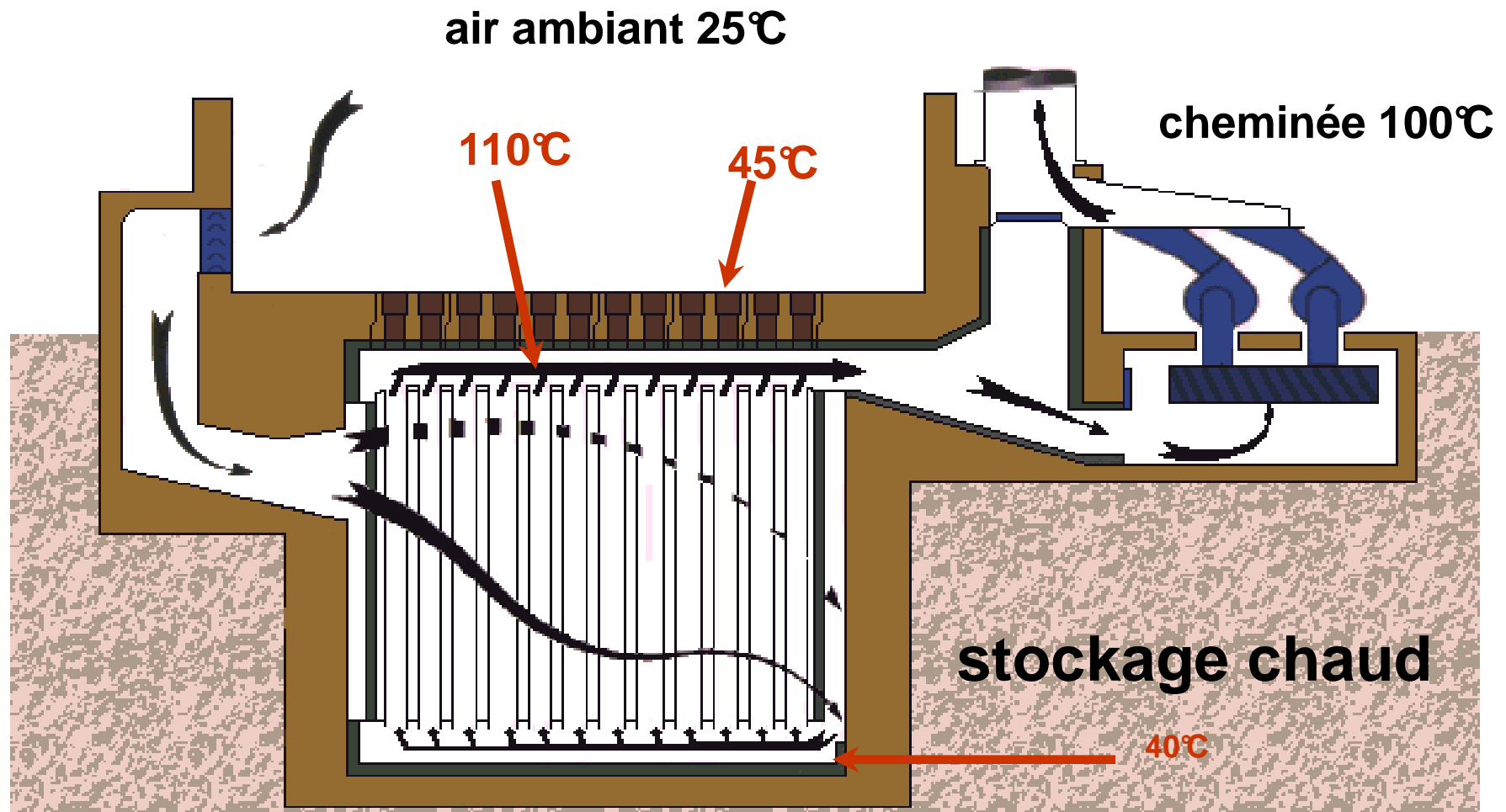


La Hague
(vue sur le calcinateur)



**West Valley (US)-
four céramique**

Entreposage des Verres à La Hague (Refroidissement à air par convection forcée)

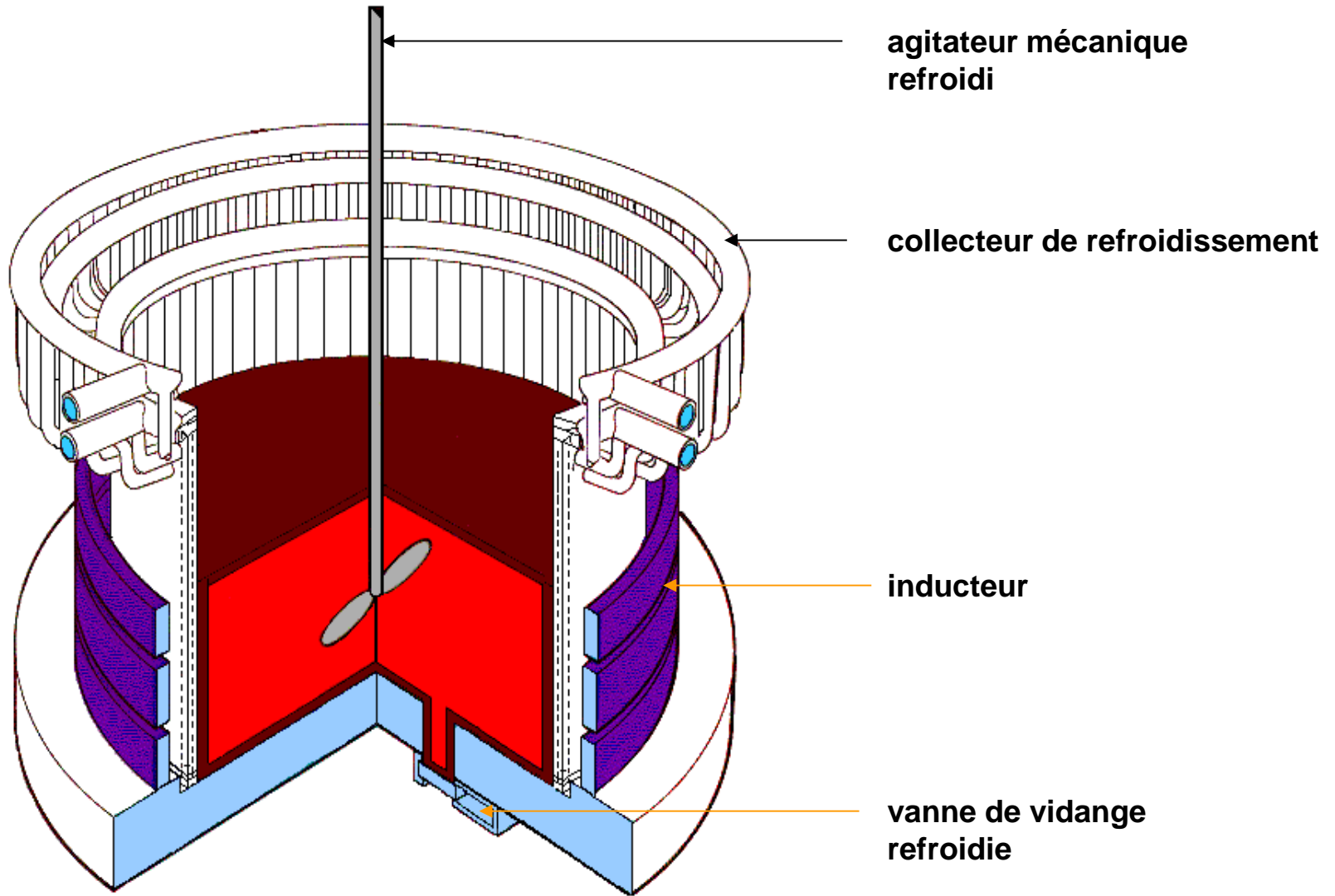


Entreposage de déchets vitrifiés à La Hague



Le creuset Froid :

Implanté sur une des chaines de vitrification de La Hague



Avantages

Pas de limitation a priori en température d'élaboration

Possibilité d'élaborer des matériaux à haute température

Pas d'usure du creuset froid par le matériau fondu

Possibilité d'élaborer des matériaux potentiellement très corrosifs

Pas de pollution du matériau élaboré par le creuset

Peu de déchets secondaires

Puissance transmise directement à la matrice élevée

Capacité de fusion importante

Inconvénients

❖ **Difficultés pour élaborer des matériaux très résistifs**
($\rho < 50.10^{-2} \Omega.m$)

❖ **Nécessité d'un système de préchauffage du verre pour démarrer**

❖ **Consommation énergétique élevée**

❖ **Besoin d'une quantité minimale de produit pour maintenir l'induction**

❖ **Impact des hautes températures sur le procédé (volatilité...)**

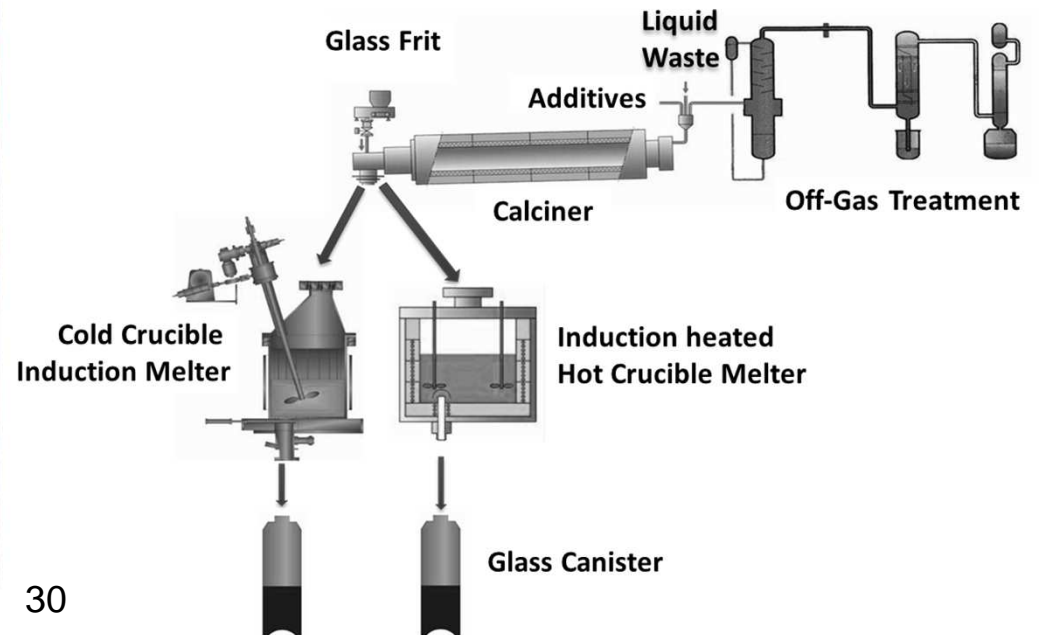
Applications industrielles

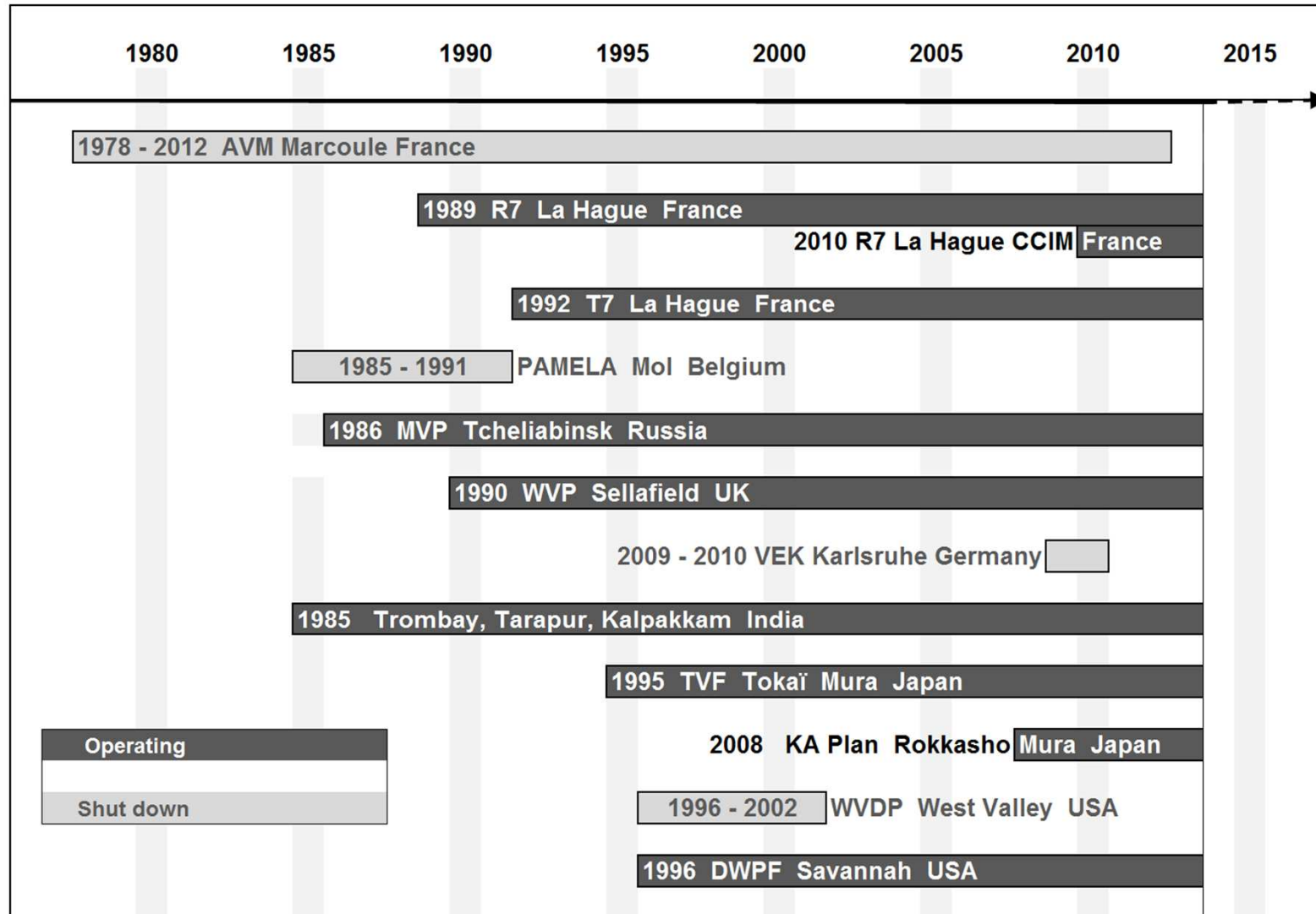
Applications Nucléaires, Procédé en Deux Etapes



- 650 mm diamètre, 1,5 m haut, 1 tonne verre
- générateur HF 400 kW (jusqu'à 300 kHz)
- 25 kg/h verre
- Alimentation solide 40 kg/h max.

Creuset froid couplé à un calcinateur





Les Principales Installations de Vitrification dans le Monde

