

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : 2 730 091  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)  
(21) N° d'enregistrement national : 95 01159  
(51) Int Cl<sup>6</sup> : G 21 F 9/30, C 22 B 9/18, C 22 C 16/00

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 01.02.95.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L ENERGIE ATOMIQUE ETABLISSEMENT DE CARACT SCIENT TECH ET INDUST — FR et COGEMA COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES — FR.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 02.08.96 Bulletin 96/31.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

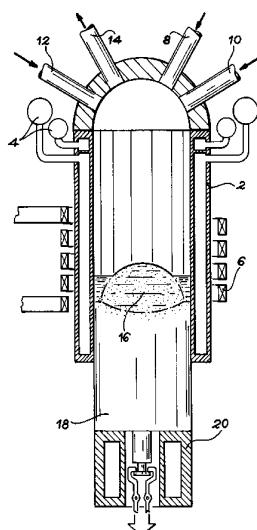
(72) Inventeur(s) : PICCINATO RENE, BOEN ROGER, LADIRAT CHRISITAN, BERTHIER PAUL et ALLIBERT MICHEL PAUL ADRIEN.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : BREVATOME.

(54) DECONTAMINATION DE ZIRCALOY A L'AIDE D'UN LAITIER PAR UNE OPERATION DE FUSION EN CREUSET FROID AVEC TIRAGE CONTINU DU LINGOT.

(57) L'invention concerne un procédé de décontamination d'un alliage à base de zircaloy, par transfert de la radioactivité dans un laitier, lors de la fusion de l'alliage, le laitier contenant au moins une cryolithe ( $3MF\text{-}AlF_3$  où M est un métal alcalin), ledit procédé permettant d'obtenir une matrice métallique ayant une meilleure résistance à la lixiviation par l'eau.



FR 2 730 091 - A1



DECONTAMINATION DE ZIRCALOY A L'AIDE D'UN LAITIER PAR  
UNE OPERATION DE FUSION EN CREUSET FROID AVEC TIRAGE  
CONTINU DU LINGOT

5

DESCRIPTION

Domaine technique

La présente invention se rapporte au domaine de la décontamination des déchets de gaine ou de coque de réacteur, qui sont des déchets à fortement contaminés 10  $\beta$ - $\gamma$ . Ceux provenant des réacteurs PWR sont en zircaloy.

La contamination à comprend les actinides parmi lesquels le plutonium est l'élément le plus important. La contamination  $\beta$ - $\gamma$  est constituée par des produits de fission et des produits d'activation.

15 Les produits de fission sont actuellement  $^3\text{H}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{93}\text{Zr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{151}\text{Sm}$ ,  $^{154}\text{Eu}$ .

20 Les produits d'activation comprennent les éléments suivants :  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{93}\text{Zr}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ . Ils résultent des éléments constitutifs présents dans les coques et de ce fait doivent être éliminés à la source, c'est-à-dire par le choix des minéraux servant à l'élaboration des alliages des coques. Après irradiation dans les réacteurs, ces 25 alliages doivent permettre, si ce n'est d'éliminer, au moins de minimiser ces produits d'activation.

30 L'objet de la présente invention concerne donc un procédé de décontamination du zircaloy en radionucléide à et en produits de fission  $\beta$ - $\gamma$ .

30

Etat de la technique

On connaît un procédé de fusion de l'acier inoxydable, par induction directe en creuset froid, avec tirage continu du lingot et en présence d'un 35 laitier du type oxyde ou fluorure.

Un principe de ce procédé va être résumé, en liaison avec la figure 1.

Le coeur du procédé est un creuset cylindrique 2, en cuivre, refroidi par une circulation d'eau. La 5 référence 4 désigne un collecteur d'entrée et de sortie d'eau de refroidissement. Le creuset est par ailleurs entouré d'un inducteur solénoïdal 6 qui crée un champ magnétique, le creuset étant par conception transparent vis-à-vis du champ électromagnétique.

10 Par une ouverture de distribution 8, le métal à fondre est introduit régulièrement dans le creuset 2 où il est chauffé par induction directe à une fréquence de 10kHz. Les courants de Foucault générés par le champ électromagnétique alternatif créé par l'induction 15 circulent dans la périphérie de la masse métallique et y dissipent de l'énergie par effet Joule. L'interaction entre le champ électromagnétique et les courants induits dans le métal engendre des forces électromagnétiques dirigées vers l'intérieur du bain de 20 métal fondu, qui ont deux effets :

- une striction qui donne au bain fondu une forme en dôme,
- un brassage, du milieu du bain vers l'extérieur, qui homogénéise le métal en composition et en 25 température.

Le métal est fondu en présence d'un flux ou laitier, introduit par une ouverture de distribution 10. La référence 12 désigne une ouverture pour l'introduction d'un gaz tel que l'argon, et la 30 référence 14 une sortie qui permet de capter des gaz se dégageant au cours de la fusion. Cette dernière a lieu dans la zone 16, située au-dessus de la zone 18 dans laquelle il y a solidification progressive, du fait de la présence d'une sole refroidie 20, située à la base 35 de cette zone de solidification 18. La sole refroidie

20 est mobile vers le bas, et on peut ainsi tirer le métal fondu qui se fige en lingots solides dès qu'il sort de l'appareil.

5 Ce procédé permet de transférer la plupart des éléments radioactifs vers le laitier.

Le même procédé permet de réaliser l'opération de fusion de déchets de gainage en zircaloy.

Les laitiers couramment utilisables et utilisés sont des fluorures tels que  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$ , seuls ou 10 en mélanges. Ils sont stables face aux propriétés réductrices du zircaloy qui, en outre, peut solubiliser les radioéléments. La conjonction de ces deux dernières propriétés du zircaloy favorise le maintien des radionucléides en son sein et, par conséquent, limite 15 leur transfert vers le laitier.

Le pouvoir solubilisant de ces laitiers peut être évalué par des tests de dissolution d'oxyde d'uranium, qui permettent d'évaluer la capacité du laitier à accueillir les oxydes contaminants des 20 coques.

Pour ce faire, une cellule de mesure a été utilisée, constituée d'un four à induction pour chauffer le flux de fusion contenu dans un creuset en graphite. Un barreau massif d'oxyde d'uranium est 25 plongé en rotation dans le flux fondu. La concentration en uranium dans le flux est ensuite déterminée tout au long du test de dissolution.

Deux facteurs peuvent influencer la cinétique de dissolution de l'oxyde dans un flux donné : la 30 température et la vitesse de rotation du barreau.

On peut considérer que la cinétique du milieu est régie par une équation cinétique du premier ordre, du type :

$$V = \frac{dC}{dt} = kA(C_s - C)$$

où A représente la surface de contact solide-liquide, V le volume du flux liquide, k le coefficient de transfert, C la concentration en oxyde dans le flux à l'instant t, et  $C_s$  la concentration à saturation.

5 L'intégration de cette équation conduit à l'expression suivante :

$$\log\left(\frac{C_s}{C_s - C}\right) = k \frac{A}{V} t$$

10 Le tableau I donne pour chacun des essais les valeurs de solubilité limites ( $C_s$ ) et le coefficient de transfert (k).

15

TABLEAU I

MATRICE	CONCENTRATION (URANIDE) *	T	VITESSE DE MOTRATION (tr/min)	$k$ $(10^{-5} \text{ cm/s})$	$C_{sat}$ (poids)
CaF <sub>2</sub> -BaF <sub>2</sub>	30-70	1250	350	9,4	0,029
CaF <sub>2</sub> -BaF <sub>2</sub>	30-70	1250	250	6,5	0,033
CaF <sub>2</sub> -BaF <sub>2</sub>	30-70	1250	150	4,3	0,027
CaF <sub>2</sub> -BaF <sub>2</sub>	30-70	1300	250	8,4	0,040
CaF <sub>2</sub> -BaF <sub>2</sub>	30-70	1200	250	4,0	0,038
CaF <sub>2</sub> -BaF <sub>2</sub>	10-90	1250	250	8,3	0,028
CaF <sub>2</sub> -BaF <sub>2</sub>	50-50	1250	250	5,7	0,040

On peut déduire de ces résultats que la solubilité de l'oxyde d'uranium est très faible dans le 20 CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub> : elle est au maximum de 0,04%.

De même, un essai de dissolution de zircone (ZrO<sub>2</sub>) dans un flux CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub> (50-50% en poids) indique que la solubilité pondérale maximale est de 0,04%, avec un coefficient de transfert de  $5,7 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ .

Exposé de l'invention

Les laitiers utilisés selon l'art antérieur présentent donc une faible solubilité maximale. Ceci a pour conséquence que la quantité de laitier doit être suffisante pour qu'il ne soit pas saturé au cours d'une opération de fusion.

La présente invention cherche à résoudre ce problème de faible solubilité maximale.

A cet effet, elle a pour objet un procédé de décontamination d'un alliage contenant du zircaloy, par transfert de la radioactivité dans un laitier lors d'une fusion de l'alliage, caractérisé en ce que le laitier contient au moins une cryolithe de formule  $3MF-AlF_3$  où M est un métal alcalin.

M peut être choisi par exemple parmi le sodium, le potassium ou le lithium.

Les concentrations en oxyde, à saturation, sont 10 à 200 fois supérieures à celles obtenues, par exemple avec le  $CaF_2-BaF_2$ . Avec les cryolithes, l'effet de saturation par les oxydes est également sensible, mais il se produit après dissolution d'une quantité beaucoup plus importante d'oxyde (quelques %).

Un sous-problème, qui peut se poser dans certaines conditions de mise en oeuvre du procédé, est celui de l'écart entre la température de fusion de la cryolithe utilisée et la température d'utilisation.

Ce problème peut être résolu en augmentant la température de fusion du laitier et/ou en abaissant la température de fusion de l'alliage.

Selon un mode particulier de réalisation, pour augmenter la température de fusion du laitier, on mélange la cryolithe avec un fluorure réfractaire.

Cet adjuvant permet de plus d'obtenir un écroutage spontané et d'éviter une opération

supplémentaire de génie chimique consistant à séparer le laitier du lingot.

Ce fluorure peut être par exemple du fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ).

5 Selon un autre mode de réalisation, pour diminuer la température de fusion de l'alliage, on ajoute à ceux-ci des métaux tels que du fer ou du nickel.

10 Un autre sous-problème résolu par un mode particulier de réalisation de l'invention est celui de la formation de  $\text{ZrF}_4$  volatil.

Pour cela, l'invention propose d'ajouter dans le mélange alliage-laitier, un élément cristallisant 15 avec une partie du Zr de la matrice, dans la même structure que l'alliage cristallin avec Zr.

Cet ajout permet d'éviter qu'il y ait transfert de l'aluminium du laitier vers le zirconium et permet donc de stabiliser le laitier.

20 Par ailleurs, cet ajout favorise l'obtention d'un lingot pour lequel l'altérabilité des éléments qui le constituent soit faible et dont les propriétés de confinement de la radioactivité soient fortes. En effet, l'ajout a également un effet bénéfique sur 25 l'alliage constitutif du lingot et permet d'accroître la résistance de ce dernier à la lixiviation par de l'eau.

L'élément ajouté peut être de l'aluminium.

Par ailleurs, l'invention a pour objet un 30 lingot métallique obtenu par un procédé tel que décrit ci-dessus.

En particulier, un élément cristallisant avec une partie du zirconium de l'alliage peut avoir été ajouté dans le mélange laitier-alliage, la 35 cristallisation ayant lieu dans la même structure que

l'alliage cristallisé avec Zr. Cet élément peut être de l'aluminium, le lingot contenant des phases de lave dans lesquelles l'aluminium a pénétré. En particulier, les phases de lave peuvent contenir du Zr<sub>2</sub> (AlNi).

5 D'autres aspects de l'invention apparaissent dans les revendications dépendantes.

Brève description des figures

De toute façon, les caractéristiques et 10 avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lumière de la description qui va suivre. Cette description porte sur les exemples de réalisation, donnés à titre explicatif et non limitatif, en se référant à la figure 1 qui représente un dispositif 15 pour la mise en oeuvre d'un procédé de fusion en creuset froid, à tirage continu.

Description détaillée de modes de réalisation de l'invention

20 Un procédé selon l'invention met en oeuvre par exemple un dispositif tel que celui de la figure 1, déjà décrite.

Le laitier proposé par l'invention est choisi parmi les cryolithes, de formule 3MF-AlF<sub>3</sub>, où M est un métal alcalin, choisi par exemple parmi le potassium, 25 le sodium ou le lithium.

Le laitier peut être également un mélange de ces cryolithes.

Enfin, le laitier peut contenir majoritairement 30 soit une cryolithe soit un mélange de cryolithes.

Pendant la fusion de l'alliage, les éléments radioactifs sont transférés vers le laitier et piégés dans ce dernier. Le choix des cryolithes permet, par rapport aux laitiers de l'art antérieur, de mieux 35 contourner le pouvoir réducteur et le pouvoir

solubilisant du zircaloy vis-à-vis des radionucléides. En outre, ces radionucléides restent maintenus dans les laitiers de type cryolithe pendant toute l'opération de tirage, ce qui représente un autre aspect de la 5 résolution du problème posé par les laitiers de l'art antérieur.

Des tests de dissolution d'oxyde d'uranium ( $\text{UO}_2$ ) dans les cryolithes ont été entrepris, pour évaluer la capacité de ces derniers à accueillir les 10 oxydes contaminants des coques.

Les tests ont été pratiqués dans des conditions identiques à celles décrites ci-dessus pour évaluer le pouvoir solubilisant du  $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ . La cellule de mesure est identique et un barreau massif d'oxyde d'uranium 15 est plongé en rotation dans le laitier fondu.

La concentration maximale en oxyde d'uranium et la vitesse de transfert des espèces dans le laitier ont été mesurées en fonction de la température et de l'agitation, c'est-à-dire de la vitesse de rotation du 20 barreau d'oxyde d'uranium, et ceci pour différentes cryolithes et plusieurs mélanges. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

N°	LAITIER	COMPOSITION (%TONS) <sup>a</sup>	$\theta$ (°C)	$\omega$ (tr/min)	$k$ ( $10^{-3}$ cm/s)	$C_{max}$ (ppm)
1	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	100	1050	250	5,6	3,0
2	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	100	1200	250	8,5	6,0
3	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2$	65-35	1200	250	7,0	2,9
4	$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2$	82,5-17,5	1200	250	8,1	3,6
5	$\text{K}_3\text{AlF}_6$	100	1100	-	-	5,6
6	$\text{Li}_3\text{AlF}_6$	100	1000	250	6,8	2,6
7	$\text{Li}_3\text{AlF}_6$	100	1100	250	9,5	5,6
8	$\text{Li}_3\text{AlF}_6$	100	1200	250	14,0	7,3
9	$\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2$	60-40	1200	250	9,5	5,2

Le résultat essentiel de ces essais est que les concentrations en oxyde d'uranium, à saturation, sont 10 à 200 fois supérieures à celles obtenues avec le CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>. Avec les cryolithes, l'effet de saturation par les oxydes est également sensible mais il se produit après dissolution d'une quantité plus importante d'oxyde (quelques %).

Les températures de fusion des cryolithes sont comprises entre 800°C et un peu plus de 1000°C (800°C pour Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, 1010°C pour Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, et 1020°C pour K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). Dans certains cas, l'écart entre la température de fusion de la cryolithe (notamment dans le cas de la cryolithe de lithium) et la température de fusion de l'alliage dans le creuset est important. Il est possible, pour réduire cet écart, soit d'augmenter la température de fusion du laitier, soit d'abaisser la température de fusion de l'alliage, les deux pouvant être réalisés simultanément.

Dans le cas de la cryolithe de lithium, on ajoute de préférence du fluorure de calcium. L'ajout d'un fluorure réfractaire tel que CaF<sub>2</sub> permet en outre une séparation plus facile entre le lingot et le laitier que lorsque ce dernier est constitué de cryolithe pure.

Dans le cas de la cryolithe de lithium, et pour stabiliser le mélange binaire Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-CaF<sub>2</sub>, il est possible de former un mélange ternaire en ajoutant du fluorure de lithium (par exemple, un mélange pondéral à 40% de Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, 20% de CaF<sub>2</sub>, 40% de LiF ou encore 30% de Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, 30% de LiF, 40% de CaF<sub>2</sub>). Le pouvoir solubilisant du LiF, pour les oxydes, est 10 fois meilleur que celui du mélange équipondéral CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>, mais 10 fois moins bon que celui de Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. D'une façon générale, pour stabiliser un mélange binaire

composé de cryolithe ( $3\text{MF}-\text{AlF}_3$ ) et de fluorure, il est possible de former un mélange ternaire par ajout de MF.

Par ailleurs, pour diminuer la température de fusion de l'alliage, il est possible d'ajouter, en 5 faible proportion, des métaux tels que le fer ou le nickel ou un mélange fer-nickel. L'ajout pondéral de fer ou de nickel varie entre 1% et 10%.

Le laitier de fusion doit également être 10 chimiquement stable au cours de la fusion de l'alliage métallique, qui est très riche en zirconium. Afin d'éviter la formation du composé  $\text{ZrF}_4$  qui est volatil, il est possible d'ajouter directement de l'aluminium dans le mélange alliage-laitier. Ceci permet d'éviter 15 qu'il y ait transfert d'aluminium du laitier vers le zirconium ; le laitier est par conséquent stabilisé.

De plus, l'ajout d'aluminium a un effet bénéfique sur la matrice de l'alliage métallique final (ou lingot), puisqu'il contribue à augmenter la 20 résistance de cette matrice vis-à-vis d'une lixiviation par l'eau. En effet, l'alliage contient des phases de lave dans lesquelles on identifie en particulier  $\text{Zr}_2\text{Ni}$ . La lixiviation d'un tel alliage entraîne une dissolution du nickel. L'aluminium a la propriété de 25 pénétrer dans les phases de lave formant des composés de type  $\text{Zr}_2(\text{AlNi})$  qui sont davantage solidaires de la matrice métallique de l'alliage et qui sont stables lors d'une lixiviation par l'eau : le nickel n'est pas dissous.

30 De préférence, on ajoute une masse d'aluminium égale à 1 à 10% de la masse totale.

D'une manière plus générale, il est possible 35 d'obtenir une matrice stable et ayant de bonnes propriétés de confinement de la radioactivité en ajoutant, en faible proportion (environ 1 à 10% de la

masse totale) des éléments cristallisant dans la même structure avec une partie du zirconium de la matrice.

L'autre avantage de cette substitution de Zr  
5 par Al et/ou un autre élément est une diminution de pouvoir réducteur de l'alliage (et en particulier du zirconium), ce qui est favorable pour la décontamination de ce dernier.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de décontamination d'un alliage à base de zircaloy, par transfert de la radioactivité dans un laitier lors d'une fusion de l'alliage,  
5 caractérisé en ce que le laitier contient au moins une cryolite de formule  $3MF\text{-AlF}_3$ , où M est un métal alcalin.
2. Procédé selon la revendication 1, où M est du lithium, du sodium ou du potassium.  
10 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel on ajoute un fluorure réfractaire à la cryolithe.
4. Procédé selon la revendication 3, le fluorure ajouté étant du fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ).  
15 5. Procédé selon la revendication 3, le mélange cryolithe-fluorure étant stabilisé par un ajout de MF.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, la température de fusion de l'alliage étant diminuée par ajout d'un métal dans ce dernier.  
20 7. Procédé selon la revendication 6, le métal ajouté à l'alliage étant choisi parmi le fer, le nickel ou leur mélange.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel on ajoute dans le mélange  
25 laitier-alliage un élément cristallisant avec une partie du zirconium de la matrice de l'alliage, dans la même structure que l'alliage cristallisé avec Zr.
9. Procédé selon la revendication 8, l'élément ajouté étant de l'aluminium.  
30 10. Lingot métallique obtenu par un procédé selon l'une des revendications 1 à 9.
11. Lingot métallique selon la revendication 10, un élément cristallisant avec une partie du zirconium de l'alliage ayant été ajouté dans le mélange

laitier-alliage, la cristallisation ayant lieu dans la même structure que l'alliage cristallisé avec Zr.

12. Lingot selon la revendication 11, l'élément ajouté étant de l'aluminium, le lingot contenant des 5 phases de lave dans lesquelles l'aluminium a pénétré.

13. Lingot selon la revendication 12, les phases de lave contenant du  $Zr_2$  (AlNi).

1 / 1

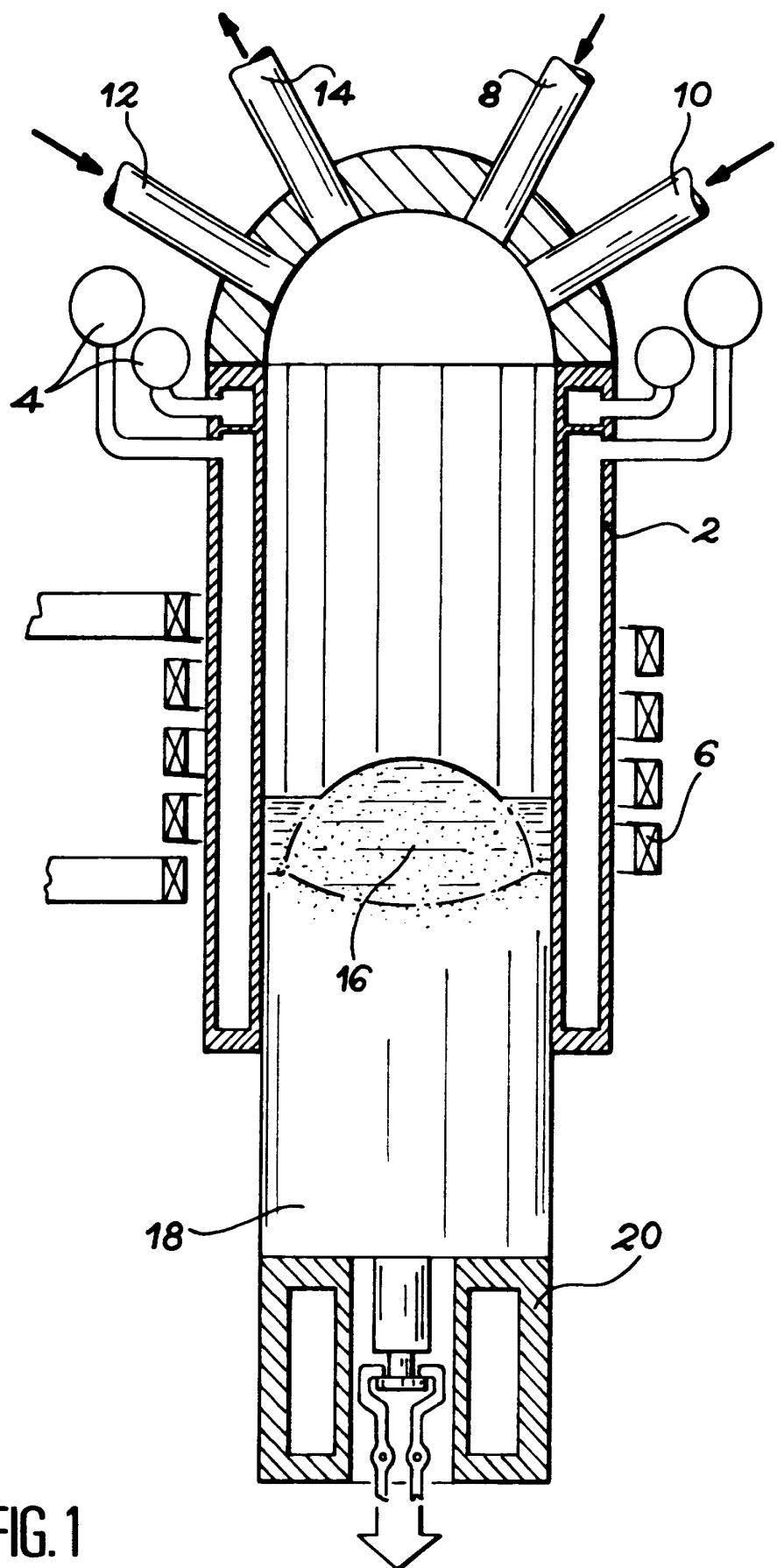


FIG.1

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 510787  
FR 9501159

**DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée	
A	US-A-3 943 062 (WIELANG) * abrégé; revendications 1,2,4 * * colonne 2, ligne 21 - ligne 65 * ---	1-13	
A	GB-A-2 272 566 (CLYDE SHAW) * abrégé; revendication 1; exemple * ---	1-13	
A	DATABASE WPI Week 8612 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-078382 & JP-A-61 026 898 (HITACHI) * abrégé * ---		
A	FR-A-2 484 126 (GAGNERAUD) * revendication * ---	1-13	
A	FR-A-2 546 332 (DEUTSCHE GESELLSCHAFT FUER WIEDERAUFLARBEITUNG VON KERNBRENNSTOFFEN) * abrégé; revendication 1 * * page 4, ligne 11 - ligne 31 * -----	1-13	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.G)</p> <p>G21F</p>

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
11 Septembre 1995	Nicolas, H

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication en arrière-plan technologique général O : divulgarion non écrite P : document intercalaire	