

# **Développement d'un système d'aide à la conception de procédé de retraitement pyrochimique utilisant une technique de réalité virtuelle**

S. YONEZAWA, Y. TSUSAKA, I. KAKEHI \* (JNC, centre d'Oharai)

T. YOSHIUJI (Nuclear Energy Systems Co)

Y. SASAKI (Mitsui Engineering & Shipbuilding)

## **Résumé**

Dans le cadre des recherches destinées à mettre au point un procédé de retraitement pyrochimique, nous avons développé un système d'aide à la conception basé sur une technique de réalité virtuelle, qui permet de réduire de façon importante les ressources nécessaires au développement.

Mots-clés : retraitement pyrochimique, réalité virtuelle, simulation

## **1. Introduction**

JNC (Japan Nuclear Cycle Development Institute) travaille actuellement au développement d'un procédé de retraitement pyrochimique, dans le cadre des recherches stratégiques pour la réalisation de cycles de surgénérateurs. Un système de retraitement par voie sèche différant grandement d'un système par voie aqueuse, le développement est extrêmement long et coûteux si on adopte, de la conception à l'industrialisation, la méthode actuelle de développement consistant à réaliser des essais sur maquette à petite échelle, puis sur des prototypes de plus en plus grands. Cherchant à améliorer l'efficacité des essais sur maquette et à réduire de façon importante les ressources nécessaires à la mise au point, nous avons donc développé un système d'aide à la conception basé sur une technique de réalité virtuelle.

## **2. Structure du système**

Comme le montre la figure 1, le système d'aide à la conception se compose d'un « système de base de données » contenant les données de CAO 3D relatives aux installations et aux équipements, d'un « système de visualisation par réalité virtuelle » simulant l'exploitation de l'usine et la maintenance des équipements, d'un « système d'évaluation » du programme d'exploitation et de maintenance de l'usine, ainsi que d'un « système de traitement de l'information » collectant et traitant les données de fonctionnement obtenues par simulation.

### **3. Exemple d'utilisation**

Nous présentons ici un exemple d'utilisation relatif au système de visualisation par réalité virtuelle.

#### 1) Simulation du fonctionnement

Nous avons élaboré les données de CAO tridimensionnelle de l'usine de retraitement et de fabrication du combustible à partir des résultats de la conception de base des étapes d'électrolyse d'oxydes et d'électrolyse métallique obtenus dans la phase I de l'étude de la stratégie d'industrialisation <sup>[1]</sup>, ainsi qu'en nous référant aux documents et plans de conception de l'installation de cycle du combustible (FCF) de l'Argonne National Laboratory aux Etats-Unis <sup>[2]</sup>. Par ailleurs, nous avons simulé l'état de fonctionnement de ces ateliers grâce à un programme de conduite automatique. Grâce à la visualisation de l'état de fonctionnement, qui permet d'appréhender aisément le mode d'exploitation de l'usine, nous avons pu étudier la disposition des équipements du point de vue du transport des matériaux ainsi que la conception des cellules. Enfin, nous avons pu élaborer un programme d'exploitation rationnel à partir des enregistrements de l'état de fonctionnement des différents ateliers et équipements.

#### 2) Simulation de la maintenance

Nous avons simulé le fonctionnement du scénario de maintenance à distance basé sur l'utilisation de robots, etc. dans le cas de l'atelier d'électrolyse des métaux. Nous avons étudié l'adéquation du scénario et confirmé les équipements et outils nécessaires à la maintenance, les espaces de travail, le champ de vision des caméras et des fenêtres de cellules, etc.

### **4. Travaux futurs et perspectives**

La caractéristique de ce système est qu'il permet d'augmenter la précision de la conception sans nécessiter d'essais sur maquette, réduisant ainsi de façon importante les ressources de développement requises. Par contre, compte tenu de l'insuffisance des données disponibles pour la validation des résultats de simulation dans le cas du retraitement pyrochimique, il est nécessaire d'étudier sur des cas similaires les moyens de compenser cette insuffisance. Enfin, pour évaluer l'ensemble du système de retraitement, il est important d'assurer le lien avec les programmes d'étude du bilan matière, de la criticité et de la conception de la sécurité.

## Bibliographie

- [1] Tanaka et al : rapport d'étude technique sur les systèmes de retraitement - résultats des recherches sur la stratégie d'industrialisation (phase I), JNC TY9400 2001-014 (2001)
- [2] C.E. Stevenseon : The EBR-II Fuel Cycle Story, American Nuclear Society, La Grange Park, Illinois (1987)

\* au 31 mars 2001

### Figure 1. Structure du système

1. système de base de données  
données de CAO 3D
2. système d'évaluation  
programme d'exploitation de l'usine  
actions de maintenance
3. système d'aide à la conception
4. système de visualisation par réalité virtuelle  
simulation de l'exploitation  
simulation de la maintenance
5. système de gestion de l'information  
données de fonctionnement

## **Etude de la dissolution de combustibles MOX à fort taux d'enrichissement en Pu (2)**

M. SHINADA, M. OGASAWARA, M. KOWATA (Inspection Development Co)  
H. HIGUCHI, M. SHIMIZU, S. SUGAYA, I. KURITA, H. ENDO (JNC)

### **Résumé**

Utilisant des combustibles MOX à taux d'enrichissement en PuO<sub>2</sub> de 40%, 45% et 50%, dont le rapport oxygène/métal (« rapport O/M ») était ajusté à trois valeurs différentes (inférieures à 2,00), nous avons réalisé une dissolution à chaud à l'acide nitrique et étudié l'influence du rapport O/M sur la solubilité. Nous avons constaté que le taux de dissolution variait en sens inverse du rapport O/M.

Mots-clés : solubilité, fort taux d'enrichissement en Pu, combustible MOX, rapport O/M, acide nitrique

### **1. Introduction**

D'une manière générale, la dissolution des combustibles MOX dans l'acide nitrique est d'autant plus difficile que le taux d'enrichissement en Pu augmente. Dans une communication précédente <sup>1)</sup>, nous avons montré que la limite du taux d'enrichissement permettant de dissoudre la totalité du combustible dans l'acide nitrique 7N bouillant est d'environ 35% PuO<sub>2</sub>, et que la solubilité diminue à mesure que le taux d'enrichissement augmente. Dans ce travail, nous avons réalisé des essais de dissolution sur des combustibles MOX à fort taux d'enrichissement en Pu afin d'étudier l'influence du rapport O/M sur leur solubilité.

### **2. Méthode d'essai**

#### **(1) Préparation des échantillons**

Utilisant des poudres MOX à taux d'enrichissement en PuO<sub>2</sub> de 40%, 45% et 50%, préparées par mélange, moulage et frittage, nous avons ajusté leur rapport O/M de la façon suivante. ① Nous avons obtenu un rapport O/M de 2,00 en réalisant sur les différents échantillons un traitement thermique à 850°C dans une atmosphère (Ar 95%, H<sub>2</sub> 5%) humidifiée. ② Avec les MOX à taux d'enrichissement en PuO<sub>2</sub> de 40% et 50%,

nous avons obtenu des rapports O/M de 1,95 et 1,89 en réalisant un traitement thermique à 1700°C pendant 10 à 15 heures dans une atmosphère (Ar 95%, H<sub>2</sub> 5%).

Les essais ont été réalisés avec trois niveaux différents de rapports O/M puisque, en plus des échantillons ① et ②, nous avons utilisé des MOX sans traitement thermique (rapports O/M de 1,97 à 1,98). La masse des échantillons était d'environ 15 g.

## (2) Dispositif expérimental

La cuve de dissolution était constituée par un ballon à trois cols chauffé par une enveloppe électrique. Un circuit de refroidissement était relié à la cuve afin de récupérer par condensation les gaz produits et le solvant évaporé. Le solvant, dont la température était mesurée par un thermocouple, était agité avec de l'air humide.

## (3) Méthode d'essai

Nous avons utilisé comme solvant une solution d'acide nitrique ajustée à 7N, dont nous avons versé 50 ml dans le ballon. Après chauffage, nous avons introduit les échantillons en maintenant la température nécessaire à l'ébullition. Les essais ont été réalisés avec un temps de dissolution de 6 heures, en prenant comme paramètre le rapport O/M des échantillons. Après refroidissement, nous avons séparé le solvant et les résidus non dissous par aspiration et filtrage, puis nous avons mesuré la quantité de solvant ainsi que le poids des résidus non dissous. Nous avons également mesuré la concentration du plutonium et de l'uranium dans le solvant, à partir de laquelle nous avons calculé le taux de dissolution.

## 3. Résultats d'essai

Les résultats obtenus dans ces essais ont montré que, quel que soit le taux d'enrichissement des échantillons, le taux de dissolution est minimal avec le rapport O/M de 2,00 et qu'il augmente de façon linéaire lorsque le rapport O/M diminue. La figure 1 présente la relation obtenue entre le taux de dissolution du Pu et le rapport O/M.

## 4. Prochains travaux

Dans nos prochains travaux, nous étudierons la solubilité des combustibles MOX présentant un rapport O/M supérieur à 2,00.

## 5. Bibliographie

- 1) Ogasawara et al : congrès d'automne de l'Atomic Energy Society of Japan, N27 (2001)
- 2) Deaton et al : US Patent Office, 3, 725, 294, 3 avril 1973

Figure 1. Relation entre le taux de dissolution et le rapport O/M

1. taux de dissolution du Pu (%)
2. ● taux d'enrichissement du Pu : 40%  
■ taux d'enrichissement du Pu : 45%  
▲ taux d'enrichissement du Pu : 50%

# Effet des NOx sur la corrosion de l'acier inox dans l'acide nitrique

M. TAKÉUCHI (JNC), Guy O.H. WHILLOCK (BNFL)

## Résumé

Dans le procédé PUREX, la dissolution du combustible dans l'acide nitrique et la radiolyse provoquent la formation de NOx aux différentes étapes. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux NOx en tant que facteur d'environnement influençant la corrosion de l'acier inox dans l'acide nitrique. Nous présentons les résultats des essais par immersion et des essais électrochimiques que nous avons réalisés pour étudier cette influence.

Mots-clés : procédé Purex, acier inoxydable, corrosion par l'acide nitrique, retraitement, NOx

## 1. Introduction

Dans les différentes étapes du procédé PUREX, la dissolution des combustibles usés et la radioactivité provoquent l'apparition de produits de décomposition de l'acide nitrique, principalement les NOx et l'acide pernitrique. Ces composés, qui agissent le plus souvent comme réducteurs dans une solution d'acide nitrique, modifient l'environnement de la solution et influent sur le potentiel d'oxydoréduction ainsi que sur le potentiel de corrosion des matériaux : on peut donc penser qu'ils constituent des facteurs d'environnement influençant le comportement de corrosion de l'acier. En réalité, des travaux antérieurs ont permis d'établir que, dans les environnements où coexistent des ions oxydants d'ordre élevé accélérant la corrosion de l'acier inox, les produits de décomposition de l'acide nitrique ont un effet de limitation de la corrosion du fait de la réduction des ions oxydants <sup>1) 2)</sup>. Dans ce travail, nous avons étudié l'influence exercée par les NOx sur la corrosion de l'acier inox en nous concentrant sur le cas de l'acide nitrique pur et sur celui d'une solution corrosive factice. Ce travail a été réalisé dans le cadre de la coopération technique existant entre JNC et BNFL.

## 2. Méthode d'essai

Les essais de corrosion ont été réalisés sous forme d'essais d'immersion de matériaux et d'essais électrochimiques, avec soufflage de NO. Nous avons étudié l'influence du

soufflage de NO sur le potentiel de corrosion, les caractéristiques de polarisation et la vitesse de corrosion. Dans les essais électrochimiques, nous avons également étudié l'influence de NO<sub>2</sub>. Le matériau d'essai était l'acier inox anglais NAG 18/10L (équivalent à l'acier SUS 304L). Les solutions corrosives étaient l'acide nitrique 8M pur ainsi qu'une solution factice constituée d'acide nitrique 8M additionnée de Ru et Fe. La température des solutions variait entre 80 et 105°C et le débit des NOx entre 5 et 60 cm<sup>3</sup>/mn.

Enfin, nous avons étudié l'influence de la concentration des ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> en solution sur la vitesse et le potentiel de corrosion. La concentration de NO<sub>2</sub> était déterminée par colorimétrie.

### **3. Résultats d'essai**

#### **(1) Influence des NOx en environnement d'acide nitrique pur**

La figure 1 présente l'évolution du potentiel de corrosion obtenu avec soufflage de NO. A titre de comparaison, nous avons également réalisé l'essai avec du platine et du zirconium. On voit qu'en environnement d'acide nitrique pur, le soufflage de NO fait diminuer les potentiels de corrosion de Pt et Zr alors qu'il fait augmenter celui de l'acier NAG 18/10L. On observe un phénomène analogue avec NO<sub>2</sub>. La figure 2 présente l'influence du débit de soufflage de NO sur la vitesse de corrosion. On voit que la vitesse de corrosion augmente jusqu'aux alentours de 5 cm<sup>3</sup>/mn, puis qu'elle se stabilise. Par ailleurs, nous avons constaté que le soufflage de NO ou de NO<sub>2</sub> fait augmenter la concentration des ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> dans l'acide nitrique. Cette tendance est similaire à celle observée pour le potentiel de corrosion, mesuré simultanément.

#### **(2) Influence des NOx en environnement de solution factice**

En environnement de solution corrosive factice, nous n'avons pratiquement observé aucune influence des NOx sur la vitesse et le potentiel de corrosion, ce qui s'explique par le fait que les ions ajoutés maintiennent le potentiel de corrosion de NAG 18/10L à une valeur élevée.

### **4. Conclusion**

Dans un environnement d'acide nitrique pur, l'influence des NOx sur la corrosion de l'acier inox est nette et va dans le sens d'une accélération de la corrosion. On peut penser que c'est lié au fait que la réaction de cathode, qui est activée par l'augmentation de la concentration des ions NO<sub>2</sub><sup>-</sup> dans la solution, a pour effet de

relever le potentiel de corrosion. Par contre, avec la solution corrosive factice, nous n'avons observé pratiquement aucune influence des NOx sur le comportement à la corrosion de l'acier inox.

### **Bibliographie**

- 1) Nagai : J. Nucl. Sci. Tech. 35, p.502-507 (1998)
- 2) Yamamoto : J. Nucl. Sci. Tech. 35, p.353-356 (1998)

**Procédé simplifié de retraitement pyrochimique de  
combustible usé basé sur la réduction électrochimique  
- composition du combustible récupéré et analyse des caractéristiques  
de combustion dans un réacteur rapide à combustible métallique -**

H. OHTA, M. KURATA, T. YOKOO, T. INOUE  
CRIEPI (Central Research Institute of Electric Power Industry)

## **Résumé**

Nous avons étudié la composition du combustible et les caractéristiques de combustion dans un réacteur rapide à combustible métallique utilisant comme matière première un combustible recyclé faiblement décontaminé obtenu par retraitement pyrochimique simplifié basé sur la réduction électrochimique. Nous avons également étudié la faisabilité du coeur de réacteur.

Mots-clés : réduction électrochimique, retraitement simplifié, réacteur rapide à combustible métallique, composition du combustible, caractéristiques de combustion

## **1. Introduction**

Dans le « procédé de retraitement pyrochimique simplifié », dans lequel on réduit électrochimiquement les ions oxygène présents dans les combustibles oxydes usés en les rendant porteurs de charge, une partie des produits de fission, tels que les alcalins, les alcalinoterreux, etc., sont décontaminés dans un bain de sel. Par contre, les métaux nobles, les métaux de transition et les terres rares, qui ne sont pas éliminés et restent dispersés dans le combustible, sont réduits sous forme métallique en même temps que l'uranium, le plutonium, les actinides mineurs, etc. Dans ce travail, nous avons analysé les propriétés nucléaires d'un coeur de réacteur rapide à combustible métallique fonctionnant avec un alliage (U - Pu - Zr - actinides mineurs - produits de fission) utilisant comme matière première ces produits récupérés faiblement décontaminés. Nous avons également étudié la faisabilité d'un tel coeur de réacteur.

## **2. Composition du combustible**

Nous avons utilisé le programme ORIGEN 2 pour calculer la composition du combustible usé provenant d'un REP (burn-up moyen : 40 GWj/t) doté d'un coeur de

réacteur 100% MOX. Puis nous avons étudié la composition des produits récupérés par retraitement pyrochimique simplifié en considérant un taux de récupération de 100% et un indice de décontamination des produits de fission concernés égal à 1. En plus de ces produits récupérés, nous avons réduit et ajouté le plutonium (et l'uranium) récupéré dans un traitement par voie aqueuse, etc. afin d'ajuster le taux d'enrichissement en tant que « driver fuel ». En ce qui concerne le combustible utilisé des REP, dont la teneur en plutonium est faible, nous avons également étudié la possibilité de charger les produits récupérés en l'état en tant que combustible de couverture. Enfin, l'étude de masse a montré qu'en chargeant simultanément à la cathode le plénum? et une partie des gaines sauf les extrémités, il était possible de récupérer le zirconium de l'alliage de zircalloy et de le réutiliser comme matrice de l'alliage métallique utilisé comme combustible du réacteur rapide.

### **3. Caractéristiques de combustion**

Pour étudier l'influence de ce combustible faiblement décontaminé sur les caractéristiques d'un coeur de réacteur rapide à combustible métallique, nous avons analysé les caractéristiques de combustion du coeur de réacteur à l'aide d'un programme de diffusion permettant de prendre en compte la combustion et la chaîne de désintégration des actinides d'ordre supérieur. Nous présentons ici le cas où le taux d'enrichissement est ajusté en ajoutant le plutonium récupéré séparément. Le calcul montre que l'adjonction du plutonium fortement décontaminé permet d'obtenir un taux d'addition des produits de fission inférieur à 2%. Le taux d'enrichissement du plutonium augmente d'autant, mais l'influence sur les caractéristiques principales du coeur de réacteur reste inférieure à quelques %. En outre, dans le cas où les produits récupérés à partir d'un combustible usé de REP sont chargés en tant que combustible de couverture, le rapport de surrégénération diminue d'environ 2%, mais la fraction du plutonium fissile (Pu 239) dans le combustible de couverture extrait est réduite et celle des actinides mineurs est augmentée.

### **4. Conclusion**

Après avoir évalué la composition d'un combustible destiné à un réacteur rapide à combustible métallique, combustible qui utilise comme matière première les produits récupérés faiblement décontaminés obtenus par retraitement pyrochimique simplifié, nous avons analysé les caractéristiques de combustion. Nous avons vérifié la faisabilité du coeur de réacteur à combustible métallique utilisant un combustible

faiblement décontaminé. Enfin, en ce qui concerne le combustible utilisé provenant des REP, dont la teneur en plutonium est faible, on peut considérer qu'il est efficace de l'utiliser comme combustible de couverture après retraitement pyrochimique simplifié.

Tableau 1. Composition des produits récupérés par retraitement pyrochimique simplifié

	U	Pu	actinides mineurs	produits de fission
REP <sup>1)</sup>	95,9	1,2	0,1	2,8
REP MOX <sup>2)</sup>	89,7	7,3	0,7	2,3

1) burn-up de 48 GWj/t    2) burn-up de 40 GWj/t

Tableau 2. Caractéristiques de combustion d'un réacteur rapide utilisant le combustible obtenu par retraitement pyrochimique simplifié

	combustible obtenu par retraitement pyrochimique simplifié des MOX	combustible Pu extrait des REL <sup>1)</sup>
puissance (MWt)	3900	←
longueur du cycle (j) x nombre de lots	550 x 4	←
taux d'enrichissement du Pu (%) <sup>2)</sup>	14,5 / 19,0	13,5 / 17,8
taux d'addition des actinides mineurs (%) <sup>2)</sup>	0,6 / 0,5	— / —
taux d'addition des produits de fission (%) <sup>2)</sup>	1,9 / 1,7	— / —
burn-up (GWj/t)	152	150
rapport de surrégénération	1,03	1,04
réactivité cavitaire? (\$)	8,2	7,9

1) Pu fortement décontaminé produit par un REL à burn-up bas (jusqu'à 33 GWj/t)

2) coeur côté intérieur / coeur côté extérieur

Tableau 3. Composition des isotopes extraits du combustible de couverture

	combustible de couverture extrait des REP	combustible de couverture uranium
fraction Pu239	71,56%	96,42%
fraction actinides mineurs	0,134%	0,002%

# **Analyse du comportement de l'iode dans une colonne d'adsorption à gel de silice imprégné d'argent pendant la dissolution du combustible usé**

H. MINEO, M. GOTO, M. IIZUKA, S. FUJISAKI, G. UCHIYAMA  
JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute)

## **Résumé**

Utilisant les résultats de la mesure de la distribution à l'intérieur d'une colonne d'adsorption de l'iode radioactive contenue dans les gaz produits au cours de la dissolution du combustible usé, nous avons vérifié la pertinence des résultats de calcul obtenus avec le programme de simulation de l'adsorption de l'iode que nous avons développé.

Mots-clés : retraitement, combustible usé, dissolution, iode 129, adsorption, gel de silice imprégné d'argent, simulation

## **1. Introduction**

Il est important que l'iode radioactive qui se forme dans une installation de retraitement reste confinée à l'intérieur du process. C'est pourquoi on la chasse dans les gaz produits dans l'étape de dissolution du combustible usé, pour l'éliminer à l'aide d'un matériau adsorbant, etc. Dans ce travail, nous avons analysé par simulation le comportement d'adsorption de l'iode sur un adsorbant constitué de gel de silice imprégné de nitrate d'argent. Dans un travail précédent <sup>1)</sup>, nous avons vérifié la pertinence de ce programme de simulation sur la base des résultats des essais d'adsorption réalisés en utilisant l'iode radioactive comme traceur. Dans ce travail, nous avons validé ce programme sur la base des résultats d'essais réels de dissolution de combustible usé.

## **2. Modèle de simulation**

Une partie de l'iode contenue dans les gaz produits amenés sur la colonne d'adsorption se fixe sur la surface extérieure des micro-grains de l'adsorbant, tandis que le reste traverse la partie phase vapeur de la colonne. On peut penser que l'iode fixée sur la surface extérieure des micro-grains diffuse à l'intérieur et réagit avec l'argent. Pour modéliser le comportement d'adsorption de l'iode, nous avons fait la

distinction entre ① la phase vapeur de la colonne et ② l'intérieur des micro-grains de l'adsorbant. Nous avons différencié les équations correspondantes et nous les avons résolues simultanément en fonction du temps. Nous savons d'après les résultats obtenus jusqu'à présent qu'il est possible d'obtenir une bonne approximation lorsque le coefficient de diffusion efficace vaut  $5,60 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ .

[ équation 1 ]

où CG = concentration de l'iode dans la phase vapeur de la colonne ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$\varepsilon_b$  = taux de vide de la colonne

$\rho_b$  = densité de remplissage de l'adsorbant ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$\rho_s$  = densité des micro-grains de l'adsorbant ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

[ équation 2 ]

où QP = quantité d'iode adsorbée par les micro-grains de l'adsorbant ( $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )

u = vitesse d'écoulement de la phase vapeur dans la colonne ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

CP = concentration de l'iode dans les micro-grains de l'adsorbant ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$D_{ea}$  = coefficient de diffusion efficace ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

### 3. Essais sur combustible utilisé réel

Nous avons dissous, dans les conditions présentées au tableau 1, des échantillons préalablement découpés de combustible utilisé de REP présentant des burn-up de 8, 29 et 44  $\text{GWjt}^{-1}$ . Les gaz produits par la dissolution passaient par une tour de lavage et un filtre HEPA avant d'être envoyés sur la colonne à gel de silice imprégné d'argent afin de piéger l'iode. La colonne se composait de deux unités placées en série, chaque unité étant constituée de 7 étages de cartouches ( $\phi$  25 mm x 10 mm, 3,38 g Ag-S). Il était possible de vérifier la distribution de l'iode à l'intérieur de chacune des unités. La température de fonctionnement de la colonne était de 150°C et le débit des gaz produits d'environ  $0,4 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ .

### 4. Commentaires sur les résultats d'essai

La figure 1 compare les résultats expérimentaux et de simulation concernant la masse d'iode<sup>129</sup> adsorbée sur les 7 cartouches amont. Dans la simulation, la distribution de l'iode<sup>129</sup> dans la colonne a été obtenue en calculant la quantité totale d'iode introduite dans la colonne à partir des quantités d'iode<sup>129</sup> retenues dans chacune des unités de

colonnes et du rapport quantité totale d'iode / quantité d'iode<sup>129</sup> fourni par le programme ORIGEN 2, et en entrant cette valeur dans le programme de calcul. On voit sur la figure que les résultats du calcul sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, démontrant ainsi la possibilité que le modèle de simulation, le coefficient de diffusion efficace utilisé, etc. puissent être appliqués également aux résultats des essais sur combustibles usés.

## 5. Bibliographie

- 1) Goto et al : congrès de printemps de l'Atomic Energy Society of Japan, N15 (2001)

Cet article présente une partie des résultats des recherches réalisées pour le compte de la Science and Technology Agency.

Tableau 1. Conditions de dissolution des combustibles usés

no. d'essai	burn-up (GWjt <sup>-1</sup> )	masse d'uranium (g)	concentration de l'acide nitrique (N), volume (l)	température (K)	temps de dissolution (mn)
SFD1-1	8	436	5,00 (1,64)	373	200
SFD2-1	29	373	5,21 (1,57)	373	220
SFD3-1	44	333	5,26 (1,59)	373	220

Figure 1. Comparaison des résultats expérimentaux et de simulation

**Essais de base concernant la réduction électrochimique  
d'un oxyde métallique dans un système LiCl-Li<sub>2</sub>O (II)  
- optimisation de la structure physique  
de l'oxyde et de la concentration de Li<sub>2</sub>O -**

T. USAMI, T. INOUE

CRIEPI (Central Research Institute of Electric Power Industry)

## **Résumé**

Nous avons réalisé des essais de réduction électrochimique sur un oxyde métallique (TiO) dans un système LiCl-Li<sub>2</sub>O. Nous avons optimisé la structure physique du matériau et la concentration du Li<sub>2</sub>O dans le but d'augmenter la vitesse de traitement.

Mots-clés : traitement pyrochimique, réduction du lithium, réduction électrochimique, cycle à combustible métallique

## **1. Contexte et objectif**

Cherchant à améliorer le procédé de réduction au lithium et à accroître sa vitesse <sup>1)</sup>, nous avons travaillé sur une technique de réduction électrochimique des oxydes métalliques dans un système LiCl-Li<sub>2</sub>O <sup>2)</sup>. Cette technique, qui utilise les oxydes comme cathode et transporte l'oxygène à l'anode, permet de réduire directement les oxydes sans précipiter le lithium. Dans une communication précédente, nous avons présenté la faisabilité de cette technique. Dans cet article, nous présentons le résultat des essais d'optimisation de la structure physique du matériau et de la concentration de Li<sub>2</sub>O, que nous avons réalisés dans le but d'augmenter la vitesse de traitement.

## **2. Essais**

Pour simuler les actinides, nous avons utilisé comme oxyde métallique le monoxyde de titane, dont l'énergie libre de formation est voisine de celle d'UO<sub>2</sub>. Nous avons utilisé comme récipient un creuset en acier inox SUS sous atmosphère d'argon, dans lequel nous avons fait fondre un mélange LiCl-Li<sub>2</sub>O. Après avoir introduit le TiO chargé dans le panier de cathode en SUS ainsi que l'anode en platine, nous avons réalisé l'électrolyse en faisant varier la concentration de Li<sub>2</sub>O, la superficie de l'électrode ainsi que la structure physique du matériau.

### 3. Résultats et commentaires

(1) La figure 1 présente les courbes courant-tension obtenues dans le cas où on réalise l'électrolyse sur du TiO en morceaux (quelques mm de diamètre), en grains (250 à 500  $\mu\text{m}$ ) ou en poudre (moins de 100  $\mu\text{m}$ ), dans un sel présentant une concentration de  $\text{Li}_2\text{O}$  d'environ 0,8 wt%. On voit que la vitesse de réduction d'une quantité donnée d'oxyde augmente à mesure que la granulométrie du matériau devient plus fine. Par ailleurs, lorsqu'on applique une tension élevée dans le cas d'un seul morceau d'oxyde, l'intersection de la tangente à la courbe courant-tension (L1 sur la figure) avec l'axe des abscisses est plus élevée que la tension de décomposition de  $\text{Li}_2\text{O}$ , provoquant la précipitation du métal Li. Au contraire, lorsque la surface du matériau est importante et la réaction rapide, la réduction de l'oxyde se déroule prioritairement même si on applique une tension supérieure à la tension de décomposition de  $\text{Li}_2\text{O}$ , et il est possible d'appliquer une tension élevée sans provoquer de précipitation de Li (droite L<sub>2</sub> sur la figure).

(2) La figure 2 présente la relation entre le courant efficace et la concentration de  $\text{Li}_2\text{O}$  obtenue avec une tension appliquée de 2,70 V, lorsqu'on électroréduit le même oxyde qu'au paragraphe précédent. On voit que le courant obtenu avec un oxyde à gros grains augmente avec la quantité d'oxyde chargée, mais qu'une augmentation de la concentration de  $\text{Li}_2\text{O}$  n'entraîne pas d'augmentation nette du courant. Le courant obtenu avec une concentration de  $\text{Li}_2\text{O}$  de 0,2 wt% est de 100 mA et le temps nécessaire à la réduction complète de l'oxyde en métal est d'environ 14 heures. Comme on peut prévoir que la vitesse de réduction électrochimique diminue sur la fin, on peut considérer que, pour satisfaire les conditions actuelles de conception de l'étape de réduction, il est nécessaire d'accroître encore la vitesse. Pour cela, on peut penser à travailler sur la concentration de  $\text{Li}_2\text{O}$ , sur la superficie des électrodes et leur disposition, etc.

- 1) Congrès de printemps de l'Atomic Energy Society of Japan, N27, p.733 (2001)
- 2) Congrès d'automne de l'Atomic Energy Society of Japan, N14, p.813 (2001)

Figure 1. Influence de la structure physique du matériau sur la vitesse d'électroréduction

1. 1 morceau (0,6 g)
2. 4 morceaux (1,7 g)
3. 4 morceaux (0,9 g) + poudre (0,8 g)
4. poudre (1,7 g)

Figure 2. Relation obtenue entre le courant d'électroréduction et la concentration en  $\text{Li}_2\text{O}$

1. 1 morceau
2. 4 morceaux
3. 4 morceaux + poudre
4. poudre

**Développement d'une technologie de retraitement  
pyrochimique de combustibles oxydes  
(10) Essais de vitrification de déchets réels**

O. AMANO, K. YASUI (Tepco)  
M. HODOTSUKA, M. TOYOHARA (Toshiba)

## **Résumé**

Nous avons réalisé des essais sur une technologie de traitement des déchets de sels (phosphates, sels en excès, etc.) produits dans un retraitement pyrochimique avancé (réduction électrochimique d'oxydes). Nous avons obtenu de bons résultats de lessivage.

Mots-clés : retraitement pyrochimique, déchet de sel, déchet de type phosphate, déchet de sel en excès, verre phosphaté

## **1. Introduction**

Les déchets produits dans le retraitement par voie sèche (réduction électrochimique d'oxydes) sont en gros de deux types. Il y a d'une part les « phosphates », provenant des produits de fission et de l'acide phosphorique et qui se déposent lorsqu'on ajoute du phosphate de sodium pour éliminer les produits de fission accumulés dans le sel (principalement des terres rares, etc.) et, d'autre part, les « sels en excès », qui proviennent du Na ajouté avec le phosphate de sodium. Utilisant des déchets réels produits lors du retraitement des combustibles usés, nous avons réalisé des essais destinés à étudier les caractéristiques de vitrification et de lessivage. Nous en présentons les résultats dans cet article.

## **2. Méthode d'essai**

En ce qui concerne les phosphates, nous les avons vitrifiés avec une matrice de verre phosphaté. Ensuite, nous avons réalisé des essais de lessivage selon la méthode prescrite, et nous avons étudié la relation existant entre le taux de lessivage et la quantité de phosphate ajoutée. En ce qui concerne les sels en excès, après conversion à l'acide borique, nous les avons vitrifiés avec une matrice de verre borosilicaté. Puis nous avons réalisé des essais de lessivage et nous avons étudié la relation existant entre le taux de lessivage et la quantité d'oxydes convertis ajoutée.

### 3. Résultats d'essai

#### (1) Essais de traitement des phosphates

En 2000, nous avons réalisé des essais de lessivage sur des blocs vitrifiés de phosphates réels fabriqués en 1997 au centre de recherches RIAR en Russie, et nous avons obtenu des taux de lessivage pratiquement inchangés (l'exposition à la radioactivité pendant trois ans n'a eu aucun effet). En outre, avec le verre phosphaté additionné de fluor, que nous avons utilisé dans les essais réalisés jusqu'à présent, la limite de la teneur en phosphates était d'environ 17% ; mais en ajoutant du plomb à la place du fluor, il a été possible de relever cette limite à environ 28%. Nous supposons que cette amélioration des performances du verre est liée au fait que le réseau a été renforcé par rapport au moment où l'on ajoutait du fluor.

#### (2) Essais de traitement des sels en excès

Dans les essais mono-sel (LiCl) réalisés auparavant, le taux de lessivage avec des blocs vitrifiés de verre borosilicaté additionné de 50% d'oxydes convertis (déchets) était bon, du même ordre qu'avec les blocs vitrifiés pour déchets fortement radioactifs actuels. Mais dans les essais multi-sels (composition eutectique des MOX, composition BOR 60), le taux de lessivage avec addition de 50% d'oxydes convertis n'atteignait pas la valeur objectif. Nous pensons que cela est dû à une concentration excessive des oxydes convertis ou des borates apparaissant lors de la conversion des oxydes. Nous avons réalisé des essais destinés à résoudre ce problème, et nous avons constaté qu'avec une addition d'oxydes convertis dans les blocs vitrifiés de l'ordre de 25%, il est possible d'obtenir un taux de lessivage satisfaisant (la quantité de borates ajoutée lors de la conversion des oxydes était, en moles, de 10 fois la teneur en Cs). En outre, lorsque la quantité de borates ajoutée lors de la conversion des oxydes était limitée à 5 à 7 fois la teneur en Cs, nous avons obtenu un taux de lessivage satisfaisant avec une addition d'oxydes convertis de l'ordre de 40%.

Enfin, nous avons également travaillé sur un procédé dans lequel on mélange les sels en excès et les dépôts de phosphates et on les vitrifie dans du verre phosphaté, sur un procédé de céramisation (type NZP), etc.

Le présent travail a été réalisé dans le cadre des recherches menées en commun par les dix compagnies d'électricité.

**Développement d'une technologie de retraitement  
pyrochimique de combustibles oxydes  
(11) Contrôle comptable et conception de la sécurité mettant  
en valeur les caractéristiques du procédé pyrochimique**

O. AMANO (Tepco)

## **Résumé**

Dans le contrôle comptable (des matières nucléaires) appliqué au retraitement pyrochimique des combustibles oxydes, le calcul des masses entrantes et sortantes se fait en combinant une mesure précise des masses et une analyse de la composition de l'uranium et du plutonium ainsi que de leurs isotopes. Dans ce procédé de retraitement, les sels sont rendus liquides par chauffage à environ 650°C. En cas de coupure de l'alimentation et de refroidissement naturel du sel fondu, le combustible utilisé reste confiné dans le sel sous forme de solide stable. En adoptant une conception de la sécurité basée sur cette caractéristique, on peut espérer réduire de façon importante les coûts liés à la sécurité.

Mots-clés : retraitement pyrochimique, électrolyse d'oxydes, contrôle comptable, conception de la sécurité

## **1. Introduction**

Jusqu'à présent, les recherches consacrées aux procédés de retraitement de nouvelle génération ont porté principalement sur le process et sur la conception des bâtiments, dans un souci de réduction du coût du retraitement. Cependant, pour dégager de nouveaux axes de réduction des coûts, il est nécessaire de s'intéresser à des aspects qui ne sont pas encore considérés actuellement, comme le contrôle comptable et la sécurité. Jusqu'à présent, compte tenu de l'insuffisance des connaissances relatives au retraitement pyrochimique, l'étude a surtout été réalisée au Japon en introduisant les principes valables pour les procédés classiques (par voie aqueuse). Dans le but d'accroître encore l'intérêt économique du procédé et la sécurité, nous avons intégré les connaissances disponibles aux Etats-Unis et réalisé une étude mettant en valeur les caractéristiques du traitement pyrochimique.

## 2. Contrôle comptable

Adoptant une conception des installations de retraitement basée sur la technologie d'électrolyse d'oxydes développée jusqu'à présent, nous avons étudié la précision nécessaire pour la mesure des différentes matières sur le plan du contrôle comptable, ainsi que les points de mesure nécessaires, le type d'échantillonnage, la méthode et la fréquence de mesure, etc. Adoptant comme zones de bilan massique (MBA) le prétraitement, l'électrolyse, la fabrication du combustible, le stockage du nouveau combustible, etc., nous avons étudié les paramètres devant être réellement mesurés ainsi que ceux devant être déterminés à partir des valeurs d'analyse, du calcul, etc. Nous avons également évalué les points principaux de mesure (KMP) adaptés aux différentes zones de bilan massique.

## 3. Conception de la sécurité

(1) Fonctionnement stationnaire : adoption des standards ALARA

	procédé de réduction électrochimique d'oxydes	procédé par voie aqueuse (Purex)
masquage	△ (à distance)	○
boîtes à gants	△ (à distance)	○
système de filtrage de l'air	△ (double)	○
système de surveillance de l'air	○	○
système de mesure des doses d'irradiation	○	○

(2) En cas d'accident

	procédé de réduction électrochimique d'oxydes	procédé par voie aqueuse (Purex)
minimiser les effets	○ (coupure alim.)	△
mettre les équipements en sécurité	○ (coupure alim.)	△
informer et protéger le public	—	—

Principaux équipements de sécurité

	procédé de réduction électrochimique d'oxydes	procédé par voie aqueuse (Purex)
--	---	----------------------------------

systemes de prevention des accidents	○	△
systemes de blocage?	○	△
systemes de protection contre les dommages	○	△
systemes d'alarme	—	—
systeme d'analyse des accidents	—	—

(3) Catastrophes naturelles (typhons, tremblements de terre, raz de marée)

	procédé de réduction électrochimique d'oxydes	procédé par voie aqueuse (Purex)
incorporation de mesures de sécurité de niveau adéquat dès l'étape de conception	○ (compact)	△
le coût des mesures de prévention des catastrophes naturelles est supérieur de 10 à 20% par rapport aux usines chimiques classiques	○ (compact)	△
les équipements de sécurité représentent 30 à 50% du coût total de construction	○ (compact)	△

○ relativement efficace    △ relativement peu efficace    — équivalent

Le présent travail a été réalisé dans le cadre de recherches menées en commun par les dix compagnies d'électricité.

**Développement d'une technologie de retraitement  
pyrochimique de combustibles oxydes  
(8) Essais de retraitement de combustibles usés  
par coprécipitation des MOX**

K. SUDO, O. AMANO (Tepco)

## **Résumé**

Utilisant la technologie de l'électrolyse d'oxydes, qui est une des voies prometteuses du retraitement avancé, nous avons réalisé des essais de coprécipitation des MOX sur des combustibles irradiés russes BOR 60. Nous avons ainsi obtenu des informations précieuses sur la méthode et les conditions de contrôle de l'électrolyse, le bilan massique, l'influence des impuretés, etc.

Mots-clés : retraitement pyrochimique, électrolyse d'oxydes, coprécipitation des MOX, électrolyse des MOX

## **1. Introduction**

Nous avons utilisé des combustibles usés pour réaliser des essais de « coprécipitation des MOX ». Cette technique consiste à faire précipiter en même temps  $UO_2$  et  $PuO_2$  après avoir réalisé une pré-électrolyse destinée à récupérer  $UO_2$  et les métaux nobles. Lors du congrès d'automne 2001 de l'Atomic Energy Society of Japan, nous avons présenté brièvement les résultats des essais réalisés sur cette coprécipitation des MOX. Dans cet article, nous présentons les résultats obtenus depuis sur les conditions de contrôle de l'électrolyse, le bilan massique, l'influence des impuretés, etc.

## **2. Méthode d'essai**

Après avoir placé environ 5 kg de poudre de combustible MOX irradié (taux d'enrichissement en Pu : 18%, burn-up : environ 12%) dans un sel fondu de NaCl-2CsCl (environ 15 kg, environ 650°C), nous avons réalisé une dissolution du combustible pendant 20 à 30 heures (dissolution chlorée) en réglant l'apport de chlore à environ 50 l/h. La coprécipitation des MOX a été réalisée après une pré-électrolyse destinée à précipiter  $UO_2$ , etc.

### 3. Résultats d'essai

Dans le but d'étudier l'influence de l'accumulation des impuretés, nous avons réalisé trois essais avec le même sel fondu (dissolution du combustible + pré-électrolyse + coprécipitation des MOX). En ce qui concerne la dissolution des oxydes, l'adoption d'un procédé tournant a permis de réduire le temps de dissolution de moitié par rapport au procédé classique à pulsation. Alors que la précipitation d' $\text{UO}_2$ , etc. a permis d'obtenir 500 à 900 g de composé par électrolyse, la coprécipitation des MOX a fourni environ 3 kg de précipités dans chacune des trois étapes. La précipitation des MOX a duré entre 60 et 70 heures, le taux d'enrichissement des précipités variant entre 7 et 33%. Le contrôle de l'électrolyse a été réalisé en ajustant en permanence l'intensité du courant à l'aide de la pression partielle de gaz, tout en traçant la courbe de polarisation au cours de l'électrolyse.

Par contre, les impuretés provenant des gaines et des produits de fission ayant entraîné l'apparition d'un courant de recirculation, nous avons considéré que le rendement en courant avait diminué. Nous travaillons actuellement à la résolution de ce problème en liaison avec le JAERI, les universités, le RIAR, etc.

En ce qui concerne le rendement de récupération, l'étude du bilan massique du Pu a montré que la quasi-totalité du Pu contenu dans le combustible usé dissous était récupérée.

Le présent travail a été réalisé dans le cadre de recherches menées en commun par les dix compagnies d'électricité.

Figure. Processus de coprécipitation des MOX

1. chlore gazeux
2. dissolution du combustible  
 $\text{UO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{UO}_2\text{Cl}_2$   
 $\text{PuO}_2 + \text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{PuCl}_4 + \text{CO}_2$
3. pré-électrolyse  
cathode :  $\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2$   
anode :  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
4. précipitation des MOX  
cathode :  $\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{UO}_2$   
 $\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PuO}_2$   
anode :  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

**Développement d'une technologie de retraitement  
pyrochimique de combustibles oxydes  
(9) Essais de résistance à la corrosion de matériaux de creuset**

O. AMANO, K. SUDO, K. YASUI (Tepco)  
K. MIZUGUCHI, Y. SHOJI, R. FUJITA, K. ARIE (Toshiba)

## **Résumé**

Nous avons réalisé des essais de résistance à la corrosion dans un sel fondu contenant du plutonium. Ces essais ont montré que le zircon se corrode moins que le matériau actuel (pyrographite) et qu'il est prometteur en tant que matériau de creuset d'électrolyse (objectif de durée de vie : 10.000 heures).

Mots-clés : retraitement pyrochimique des oxydes, zircon, essai de résistance à la corrosion, pyrographite

## **1. Introduction**

Les creusets d'électrolyse utilisés pour le retraitement pyrochimique des oxydes étant utilisés dans un environnement corrosif à haute température, le matériau utilisé jusqu'à présent était essentiellement le pyrographite (ou graphite pyrolytique). Cherchant à allonger la durée de vie du creuset (objectif : 10.000 heures), nous avons sélectionné les matériaux candidats par calcul des équilibres thermodynamiques, puis nous avons réalisé des essais de résistance à la corrosion. Ces essais ont montré que, dans un sel fondu contenant de l'uranium, le zircon ((Zr,Si)O<sub>4</sub>) présente une vitesse de corrosion inférieure à celle du pyrographite et que la durée de vie du creuset est allongée d'un facteur 5 à 10<sup>1)2)</sup>. Par ailleurs, comme on peut penser que, dans un process réel, le système dans lequel le plutonium est également présent dans le sel fondu constitue l'environnement le plus corrosif, nous avons comparé les résistances à la corrosion du zircon et du pyrographite en présence de plutonium.

## **2. Méthode d'essai**

Les essais ont été réalisés en Russie, au Research Institute on Atomic Reactors (RIAR). Après avoir placé les échantillons de zircon et de pyrographite dans un sel fondu de NaCl-2CsCl dans lequel avaient été dissous de l'uranium et du plutonium,

nous avons réalisé des essais d'immersion pendant 80 et 250 heures aux températures de 650, 750 et 800°C. Nous avons évalué la résistance à la corrosion en calculant la quantité corrodée et la vitesse de corrosion à partir de la variation de la masse avant et après essai (dans le cas du pyrographite, nous avons mesuré en même temps la concentration du gaz carbonique). Le pyrographite utilisé était de fabrication russe, tandis que le zircon était de fabrication Toshiba.

### 3. Résultats d'essai

Les essais ont montré que la vitesse de corrosion est nettement plus élevée avec une addition simultanée de plutonium qu'avec de l'uranium seul, et que le zircon présente une vitesse de corrosion nettement plus faible que le pyrographite, même à une température de 800°C (figure 1). En outre, la température réelle d'utilisation étant de l'ordre de 650°C, on peut considérer que la corrosion est nettement atténuée par rapport au pyrographite et que l'objectif de durée de vie a de bonnes chances d'être atteint. Nous procédons actuellement à la mesure de la corrosion à 650 et 750°C et nous présenterons les résultats dans une prochaine communication.

Le présent travail a été réalisé dans le cadre des recherches menées en commun par les dix compagnies d'électricité.

- 1) Aso et al : preprint du congrès de printemps de l'Atomic Energy Society of Japan, L61 (1999)
- 2) Aso et al : Proc. Global '99

Figure 1. Comparaison des résistances à la corrosion du zircon et du pyrographite

1. vitesse de corrosion (mm/h)
2. température (°C)
3. pyrographite
4. zircon
5. ▲ plutonium + uranium  
◆ uranium

**Développement d'une technique d'extraction directe  
de l'uranium et du plutonium à partir des combustibles usés  
basée sur le procédé de retraitement Super-DIREX  
(1) Etude de l'aspect sécurité**

T. SHIMADA, S. OGUMO, N. ISHIHARA, Y. HASEGAWA, Y. MORI (Mitsubishi HI)  
K. AOKI (Artech), Y. KOSAKA (NDC)  
Y. ENOKIDA, I. YAMAMOTO (Université de Nagoya)

Mots-clés : retraitement, uranium, plutonium, fluide supercritique, dioxyde de carbone, complexe acide nitrique / TBP, sécurité

## **1. Introduction**

Le procédé Super-DIREX (Supercritical Fluid Direct Extraction Method), qui utilise les remarquables propriétés de perméabilité et de solubilité du fluide supercritique constitué de dioxyde de carbone supercritique et d'une solution d'extraction (complexe d'acide nitrique et de tributylphosphate), permet une extraction directe de l'uranium et du plutonium à partir du combustible usé solide. En plus de réaliser en une seule étape ce que le procédé PUREX réalise en plusieurs étapes (de la dissolution du combustible à l'extraction d'U et Pu), ce procédé devrait permettre de réduire environ 20 fois la quantité de déchets fortement radioactifs produits. En outre, comme il utilise lui aussi les technologies auxiliaires du procédé PUREX, on peut penser qu'un développement efficace axé sur les technologies-clés permettra d'aboutir à son industrialisation.

Les essais d'extraction directe réalisés jusqu'à présent, qui utilisaient des oxydes d'uranium solides non irradiés, ont permis d'obtenir de bonnes perspectives concernant les capacités d'extraction de l'uranium et de séparation des produits de fission. Dans cet article, nous présentons les résultats de l'étude que nous avons réalisée en 2001 sur les aspects sécurité, dans le cadre des recherches sur le « développement de techniques nucléaires révolutionnaires » (figure 2), recherches destinées à établir les bases de réalisation des technologies des étapes principales de traitement et à vérifier la sûreté et l'intérêt économique des procédés.

## 2. Présentation sommaire de l'étude

Le retraitement utilisé dans le procédé Super-DIREX éliminant le risque d'incendie et d'explosion du fait de l'absence de n-dodécane et garantissant une non-diffusivité atomique? grâce au faible niveau de décontamination, il offre un niveau de sécurité supérieur au procédé PUREX. Par contre, l'utilisation d'un système sous haute pression nécessite de prendre des mesures de sécurité spécifiques. Dans cet article, nous présentons le résultat des essais préliminaires et de l'étude par simulation que nous avons réalisés concernant la garantie de la sûreté en cas de problème, et nous montrons qu'il est possible d'atteindre un niveau de sécurité au moins équivalent à celui du procédé PUREX.

- 1) Research Center for Nuclear Materials Recycle, Université de Nagoya
- 2) Shimada et al : congrès d'automne de l'Atomic Energy Society of Japan, N23, p.822 (2001)

Tableau 1. Déroulement des recherches relatives au  
« développement de techniques nucléaires révolutionnaires »

	2001	2002	2003	2004
1. Etude des performances du procédé d'extraction directe				
▪ mesure de la solubilité du complexe d'uranium dans le fluide supercritique		université de Nagoya		
▪ étude de la réactivité chimique de l'extraction directe de l'uranium		université de Nagoya		
▪ essais d'extraction directe sur du combustible MOX non irradié		JNC		
▪ essais de dissolution à pression ambiante de combustible MOX irradié		JNC		
2. Etude des performances du procédé d'extraction inverse				
▪ étude du coefficient de répartition et de la vitesse de transfert		MHI		
▪ essais d'extraction inverse sur de l'uranium non irradié		MHI		
3. Etude des aspects sécurité		MHI		
4. Etude de l'effet de rationalisation			MHI	

**Procédé de retraitement pyrochimique simplifié  
basé sur la technologie de réduction électrochimique  
(1) Essais de réduction de combustibles oxydes factices**

M. KURATA, H. OHTA, K. KINOSHITA, T. INOUE  
CRIEPI (Central Research Institute of Electric Power Industry)

Nous avons développé un nouveau procédé de retraitement pyrochimique simplifié basé sur la technologie de réduction électrochimique. Ce procédé, dans lequel on charge électriquement les ions oxygène et on fait passer le courant directement dans le combustible usé placé dans un bain de chlorure de calcium, permet de récupérer les constituants du combustible sous forme métal et d'éliminer les produits de fission contenus par dissolution dans le sel. Les produits récupérés peuvent être utilisés en l'état comme matière première de combustible métallique.

Mots-clés : retraitement simplifié, retraitement pyrochimique, actinides, combustible oxyde, réduction électrochimique

## **1. Introduction**

Dans les procédés de retraitement par voie sèche utilisés jusqu'à présent (électrolyse métallique, réduction électrochimique, etc.), la décontamination et la récupération des radionucléides des combustibles (uranium, plutonium, actinides mineurs, etc.) sont réalisées par élution des nucléides dans le sel fondu et précipitation à la cathode. Une partie des nucléides du combustible restant dans le sel fondu, on a recours à des procédés auxiliaires pour les récupérer (extraction par réduction, électrolyse freinée, etc.). Le CRIEPI a mis au point un nouveau procédé de réduction électrochimique consistant à charger électriquement non seulement les radionucléides mais aussi les ions oxygène, et à séparer l'oxygène du combustible à la cathode. Dans ce procédé, les constituants du combustible ne passent pas dans le sel fondu et sont récupérés sous forme métal. En ce qui concerne les produits de fission, les métaux nobles, métaux de transition, terres rares, etc., qui restent dispersés dans le combustible pendant la réduction, sont récupérés en même temps que le combustible. Les alcalins, alcalinoterreux, halogènes, chalcogènes, etc. sont dissous dans le bain de sel par le biais des fissures? apparaissant avec l'électrolyse. Ce procédé, qui ne nécessite pas de post-traitement (raffinage électrolytique, extraction par réduction, etc.) ni de

traitement auxiliaire (recyclage de la solution réductrice, etc.), permet de retraiter les combustibles MOX des REL et les combustibles oxydes à burn-up élevé et de les utiliser comme matière première de réacteurs rapides à combustible métallique. Enfin, ce procédé permet également de réduire la quantité de déchets produits dans les étapes auxiliaires, etc.

## **2. Conditions d'essai**

Nous avons chargé dans un sel de  $\text{CaCl}_2$  (800°C, 50 g) fondu dans un creuset en titane, des pastilles de combustible usé factice ( $\phi$  8 mm x h 2 mm, poids 0,8 g, teneur totale en produits de fission simulés : 10 wt%) obtenues en additionnant différents éléments (Cs, Sr, Ba, Ce, Nd, Sm, Eu, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Te, I, Re) à de la poudre d' $\text{UO}_2$ , à raison de 0,2 à 1 wt%. Un fil de tantale était utilisé comme câble de cathode. Pour l'anode, nous avons utilisé une barre de carbone vitreux ( $\phi$  6 mm).

Après avoir dissous dans le sel du CaO (70 mg) en tant que source de porteurs de charges (ions oxygène), nous avons réalisé une électrolyse à courant constant entre les pastilles et le carbone (100 mA, 2,5 heures). Une fois l'électrolyse terminée, nous avons analysé l'uranium et les produits de fission factices passés en solution et nous avons étudié leur composition par microanalyse à sonde électronique (EPMA). Parmi les éléments ajoutés, le césium, le tellure et l'iode, évaporés lors du frittage des pastilles, n'ont pas été détectés.

## **3. Résultats d'essai**

La figure présente la structure d'un échantillon après l'électrolyse. On voit que les parties blanches sont plus denses qu'avant l'essai. La spectrométrie X à sélection de longueur d'onde (WDX) a montré que les éléments Ce, Mo, Ru, Rh, Pd et Re sont dispersés dans la matrice métallique d'uranium. L'oxygène n'a pas été détecté au-dessus du niveau du bruit de fond. La partie centrale présente une structure plus poreuse et plus fragile que les pastilles avant l'essai. Elle est de couleur plus foncée que la partie métal et la densité des atomes d'uranium y est faible. La spectrométrie WDX a permis de détecter les éléments O, Ca et Cl, en plus de l'uranium. On peut donc penser qu'il subsiste dans la partie centrale des oxydes non réduits. Le taux de réduction calculé à partir du courant électrique en supposant un rendement en courant de 100% était d'environ 80%, ce qui correspond en gros au rapport des superficies des parties métal et oxyde sur le cliché. L'analyse chimique du sel fondu n'a pas permis de

détecter d'uranium, les principaux éléments détectés étant Sr et Ba, ainsi que Nd, Sm et Eu dans une moindre mesure.

#### **4. Conclusion**

Les essais ont montré que cette technique de réduction électrochimique peut être appliquée au retraitement pyrochimique simplifié des combustibles oxydes. Dans ces essais, le passage du courant était interrompu au milieu de la réduction pour étudier le comportement des éléments. Dans nos prochains travaux, nous optimiserons les conditions d'électrolyse afin de permettre l'élimination complète de l'oxygène contenu dans le combustible.

#### **Remerciements**

Les essais ont été réalisés en partie au Centre de recherches sur les réacteurs nucléaires de l'Université de Kyoto.

Figure. Structure du combustible après réduction électrochimique  
(épaisseur de l'échantillon : 2 mm)

# **Influence des produits de corrosion sur les combustibles fabriqués et les déchets vitrifiés dans un procédé de retraitement avancé par voie aqueuse**

T. TAKATA, M. KAMIYA (JNC, centre d'Oharai)

## **Résumé**

Nous plaçant dans le cas d'un procédé de retraitement avancé par voie aqueuse <sup>1)</sup>, nous avons étudié l'influence des produits de corrosion produits dans les principaux équipements sur les combustibles fabriqués et les déchets vitrifiés.

Mots-clés : retraitement par voie aqueuse avancé, produits de corrosion

## **1. Introduction**

Dans un système de retraitement par voie aqueuse, les équipements sont corrodés par l'acide nitrique utilisé comme phase aqueuse, provoquant la formation de produits de corrosion. En particulier, dans une usine de retraitement avancé, dans laquelle on réalise un traitement bipolarisé afin de concentrer au maximum les effluents liquides, il est nécessaire d'étudier l'influence des produits de corrosion sur la qualité des combustibles fabriqués ainsi que sur la composition et le nombre des déchets vitrifiés. Nous avons donc étudié l'influence des produits de corrosion sur la fabrication des combustibles et la vitrification des déchets en estimant le degré de corrosion des équipements ainsi que les quantités de produits de corrosion passées dans les combustibles et les déchets vitrifiés.

## **2. Résumé de l'étude**

A partir des vitesses de corrosion de l'acier inox et de l'alliage de titane obtenues dans les essais de corrosion (concentration de l'acide nitrique : 0,1 à 0,8 N ; température de la solution : de 20°C à la température d'ébullition) ainsi que du schéma de l'usine de retraitement avancé et de la liste des équipements, nous avons calculé la quantité de produits de corrosion formés dans les différents équipements, ce qui nous a permis d'évaluer les quantités de produits de corrosion passés dans les combustibles fabriqués et les déchets vitrifiés. Nous avons évalué les vitesses de corrosion en adoptant des valeurs conservatoires pour les conditions d'utilisation des équipements et nous avons supposé, pour le calcul du bilan massique, que le comportement des

produits de corrosion était identique à celui des produits de fission. Concernant les quantités de produits de corrosion et de déchets vitrifiés produites annuellement, nous avons supposé que la capacité annuelle de traitement de l'usine était de 200 tHM et le nombre de jours d'exploitation de 200. Pour faciliter l'étude de l'influence des produits de corrosion, nous nous sommes intéressés au cas où aucune récupération des actinides mineurs n'est réalisée.

Le tableau 1 présente le résultat du calcul des quantités de produits de corrosion passés dans les combustibles destinés aux surgénérateurs ainsi que les spécifications de ces combustibles (teneurs en impuretés). Le combustible de coeur et le combustible de couverture satisfont aux conditions même en ce qui concerne les spécifications des combustibles fortement décontaminés. Le tableau 2 présente les compositions et les quantités produites de déchets vitrifiés ainsi que les spécifications relatives aux déchets vitrifiés de l'installation d'essai de Tokai (TVF). On peut considérer que les concentrations de produits de fission et de produits de corrosion dans les déchets satisfont toutes deux à ces spécifications. On voit également que l'augmentation de la quantité de déchets vitrifiés due à la prise en compte des produits de corrosion est d'au maximum 0,5%.

Ces résultats montrent que la formation des produits de corrosion n'a pas d'effet négatif sur les performances d'une usine de retraitement avancé par voie aqueuse.

## **Bibliographie**

- 1) Tanaka et al : rapport d'étude technique sur les systèmes de retraitement - résultats des recherches sur la stratégie d'industrialisation (phase I), JNC TY9400 2001-014 (avril 2001)

Tableau 1. Résultat du calcul des quantités de produits de corrosion et de fission passés dans les combustibles destinés aux surgénérateurs

éléments		combustible de coeur	combustible de couverture	spécifications relatives aux combustibles fortement décontaminés
produits de corrosion	Fe	400	36	$\leq 1600$
	Cr	100	9,1	$\leq 500$
	Ni	50	4,6	$\leq 500$
	autres (Mo, etc.)	17	1,5	
	Ti	78	—	
total produits de corrosion		645	51	
total produits de fission		85	540	
total		730	590	$\leq 4000$

(unité : ppm ; sans récupération des actinides mineurs)

Tableau 2. Compositions et quantités produites de déchets vitrifiés (sans récupération des actinides mineurs)

	sans prise en compte des produits de corrosion	avec prise en compte des produits de corrosion	spécifications TVF
constituants du verre	84,2%	83,8%	75%
Na <sub>2</sub> O	10%	10%	10%
produits de fission	5,4%	5,4%	9,9%
autres (y compris produits de corrosion)	0,4%	0,8%	5,1%
quantité produite (équivalent canisters de 400 kg)	440 par an	442 par an	

# Traitement par plasma thermique de résines échangeuses d'ions dopées par des métaux

T. MORISHIMA, A. NEZU, T. WATANABE  
(Research Laboratory for Nuclear Reactors,  
Tokyo Institute of Technology)

## Résumé

Nous avons réalisé un traitement par plasma thermique de résines échangeuses d'anions fortement acides dopées par les métaux Co et Cs (simulant les radionucléides) et nous avons étudié le comportement des résines ainsi que celui des métaux de dopage.

Mots-clés : plasma thermique, résine échangeuse d'anions fortement acides, Co, Cs

## 1. Objectif

Les résines échangeuses d'ions utilisées pour l'élimination des isotopes radioactifs produits dans les coeurs de réacteurs, etc. sont dopées avec des métaux radioactifs tels que Co, etc. Ces résines étant difficilement combustibles, elles doivent être stockées dans l'enceinte des installations. Mais compte tenu de la difficulté à trouver des sites de stockage, il est indispensable de réaliser un traitement de compactage et de stabilisation. Dans ce travail, nous avons développé un procédé de traitement rapide par plasma thermique, qui utilise l'activité importante de l'oxygène dissocié à l'intérieur du plasma, dont la température est de l'ordre de 10.000 K. Nous avons étudié les caractéristiques de la réduction de masse réalisée par le plasma, qui utilise l'oxygène comme gaz réactif, ainsi que le comportement des résines et des métaux de dopage, dans le but d'oxyder et de stabiliser les radionucléides.

## 2. Essais

Nous avons utilisé comme échantillons des résines échangeuses d'anions fortement acides DAIAION SKN-1 (Mitsubishi Chemical), sur lesquelles nous avons fait adsorber Co et Cs. La figure 1 présente le dispositif expérimental. Le gaz de plasma utilisé était l'argon et l'oxygène était apporté dans la partie haute température du plasma en tant que gaz réactif. Les essais ont été réalisés en faisant varier le temps de traitement, la

composition du gaz ainsi que le type de gaz réactif. Après traitement, nous avons analysé les échantillons par spectrométrie d'absorption infrarouge (FT-IR), par spectrométrie d'émission atomique ICP (plasma à couplage inductif) ainsi que par diffraction X.

### 3. Résultats

La figure 2 présente la diminution en fonction du temps de la masse des résines échangeuses d'ions au cours du traitement par plasma. Les débits d'argon et d'oxygène étaient tous les deux de 18 l/mn. On voit que la masse des résines diminue de façon importante avec le temps de traitement et que la réduction atteint 90 à 95% au bout de 40 mn. La figure 3 présente les résultats de spectrométrie FT-IR obtenus sur un échantillon non traité et sur des échantillons au bout de 5 et 20 mn de traitement. On voit que le pic du radical sulfonique, caractéristique des résines échangeuses d'ions fortement acides, diminue avec le temps, disparaissant complètement au bout de 20 mn. Par ailleurs, les mesures par diffraction X réalisées sur les résines dopées au Co et au Cs ont également montré qu'après traitement au plasma, Co est transformé en CoO ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tandis que Cs est transformé en CsO<sub>2</sub>. Ces résultats confirment donc la possibilité de réduire les résines à l'aide d'un plasma thermique utilisant l'oxygène comme gaz réactif, ainsi que d'oxyder les métaux de dopage.

Dans nos prochains travaux, nous étudierons le taux de passage des métaux dans la phase gazeuse en mesurant par spectrométrie d'émission atomique ICP la quantité de métaux contenus dans les résidus.

Figure 1. Dispositif expérimental à plasma thermique

Figure 2. Diminution de la masse des résines en fonction du temps de traitement

Figure 3. Evolution du spectre d'absorption infrarouge en fonction du temps de traitement

## **Influence du pH sur le lessivage (la corrosion) des scories vitrifiées**

T. MAEDA, T. BANBA, S. NAKAYAMA, H. OGAWA  
JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute)

### **Résumé**

Nous avons réalisé des essais de lessivage sur des échantillons de scories de basicités différentes dans des solutions de pH donné, et nous avons étudié la relation existant entre le comportement de lessivage des scories et le pH. Nous avons constaté que, dans un environnement de pH neutre, les scories présentent toutes une bonne résistance au lessivage, mais que dans le domaine des pH acides ou basiques, la résistance chimique des scories est dégradée.

Mots-clés : vitrification, scorie, lessivage, basicité, performances de barrière

### **1. Introduction**

En ce qui concerne l'évaluation des performances de barrière des scories obtenues lors de la vitrification de cendres de combustion, de béton, etc., nous avons déjà présenté l'influence exercée par la basicité ( $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ ), l'un des principaux paramètres de la composition des scories, sur le lessivage des scories dans un environnement d'eau déionisée [1]. Dans ce travail, nous avons réalisé des essais de lessivage sur des scories de basicités diverses dans des solutions de pH différents (acides, neutres et basiques) et nous avons étudié le comportement de lessivage des scories en fonction des conditions de pH.

### **2. Méthode expérimentale**

Utilisant comme matière première les constituants principaux des scories que sont  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nous avons fabriqué des scories de basicités différentes, en ambiance d'air et à une température de fusion de  $1600^\circ\text{C}$ . Après avoir obtenu les échantillons d'essai en réduisant ces scories en poudre (granulométrie de 0,5 à 1,0 mm), nous avons réalisé sur ces échantillons des essais de lessivage statique dans des solutions de pH donné à une température de  $40^\circ\text{C}$ , avec un rapport S/V (surface extérieure des échantillons / volume de solution) de  $60 \text{ m}^{-1}$ . A la fin des essais, nous

avons étudié le comportement de lessivage des scories en mesurant le pH de la solution ainsi que la concentration des différents éléments dans la solution.

### 3. Résultats d'essai

La figure 1 présente, pour les trois types différents de scories, la relation obtenue entre le taux de lessivage normalisé de l'élément Si au début du lessivage et le pH. Tenant compte de la température d'essai et du rapport S/V, nous avons calculé le taux de lessivage à partir du résultat d'un lessivage d'une durée d'une journée, pour lequel l'élément ne sature pas dans la solution. On voit sur la figure que le taux de lessivage est faible pour toutes les scories lorsque le pH est neutre, mais qu'il est élevé dans les domaines de pH acides et basiques. On peut penser que ce résultat est lié au fait que la solubilité des éléments constitutifs des scories (Si, Ca et Al) dépend du pH. En outre, si on n'observe pas d'influence de la basicité sur le taux de lessivage de Si dans les domaines basique et neutre, par contre dans le domaine acide, le taux de lessivage de Si à partir des scories fortement basiques, dont la teneur en Ca est élevée, est plus élevé que celui obtenu à partir des scories faiblement basiques. On peut penser que c'est lié au fait que, dans le domaine acide, le lessivage des scories est déterminé par celui de Ca, qui est un alcalinoterreux.

[1] Congrès de printemps de l'Atomic Energy Society of Japan, L4 (2001)

Figure 1. Relation entre le taux de lessivage normalisé de Si au début du lessivage (1 journée) et le pH

1. basicité des scories