

Maîtrise de la réactivité thermique lors de déchets radioactifs



FR0400993

Maîtrise de la réactivité thermique lors de l'élaboration d'un conditionnement de déchets radioactifs par le bitume

SYLVIE CAMARO
DOMINIQUE MOULINIER
(DCC/DESD/SEP
CEA CADARACHE)

INTRODUCTION

La décontamination des effluents liquides génère selon le type de traitement appliqué - par coprécipitation chimique ou par évaporation - des boues ou des concentrats radioactifs. En France, ces déchets de faible et moyenne activités sont ensuite confinés par enrobage dans du bitume.

L'opération d'enrobage consiste à incorporer dans du bitume les sels solubles et peu solubles issus des traitements d'insolubilisation des radionucléides ou de neutralisation des effluents acides. La nature des sels dépend des réactifs utilisés. Ce procédé de conditionnement implique deux opérations : un séchage du déchet humide et l'incorporation de l'extrait sec dans le bitume. Ces deux opérations sont réalisées simultanément dans le même dispositif industriel : extrudeuse (La Hague, Marcoule) ou évaporateur à film mince (Saclay). La température de malaxage autorise la coulée dans des fûts métalliques de l'enrobé produit ; celle-ci s'effectue généralement de façon fractionnée à une température comprise entre 125°C et 160°C suivant la composition du déchet et la nature du bitume.

Ce procédé est très ancien et les installations industrielles se sont développées dès les années 60 et surtout 70. Un certain nombre de ces installations ont connu des incidents significatifs : débuts d'incendie et même explosions d'enrobés après coulée. Dans les années 80, au moment de la conception des installations actuelles de La Hague, le CEA a été amené à étudier en détail les phénomènes physico-chimiques mis en jeu et à préconiser des conditions garantissant le fonctionnement sûr des futures installations. C'est ainsi que des dispositions d'exploitation très sévères ont été prises pour garantir des températures de coulée excluant tout démarrage de réaction exothermique, imposant ainsi les choix de bitume correspondants. Le bon fonctionnement de ces installations a montré que les marges prises étaient suffisantes ; cependant elles étaient liées à des conditions

Le l'élaboration d'un conditionnement ar le bitume

d'exploitation imposant des compositions chimiques fixes et n'étaient pas connues avec suffisamment de précision pour pouvoir être éventuellement assouplies. Il a donc été nécessaire d'élargir la connaissance des phénomènes particulièrement complexes mis en jeu lors de l'opération d'enrobage.

Les études visaient à répondre à deux types de questions :

- comment modifier les consignes de sécurité en fonction de la composition des déchets à enrober ?
- à partir de quelle puissance développée par des réactions exothermiques le processus devient-il divergent dans le fût d'enrobé après coulée et conduit-il à l'incendie et à l'explosion ?

COMPOSITION DES ENROBÉS ET MÉCANISMES POUVANT ENTRAÎNER DES PROCESSUS DIVERGENTS

Les déchets bruts : différents composés susceptibles de réagir entre eux sont présents dans les déchets. Ces composés, oxydants ou réducteurs, sont des produits résultant du traitement de coprécipitation ou des sels provenant de l'effluent traité. Parmi les agents oxydants, les ions nitrates sont les plus abondants ; parmi les agents réducteurs, on peut citer les composés sulfurés, les sels de ferrocyanure et des additifs comme les surfactants, constitués de composés carbonés réactifs. Bien que les constituants du déchet ne soient pas réactifs dans leur majorité, des réactions entre oxydants et réducteurs sont possibles dans certaines plages de température.

La matrice bitume : produit organique, le bitume est susceptible de s'enflammer et de brûler. Exempt de sels, sa température d'auto-inflammation dans l'air se situe aux environs de 400°C.

L'initialisation d'une réaction exothermique lors de l'enrobage est conditionnée par la présence simultanée de composés thermiquement réactifs, la température et le temps de résidence nécessaire à l'évaporation et au malaxage.

La température du corps de l'extrudeuse industrielle varie de 100°C à 180°C pendant la phase d'évaporation. Si des réactions chimiques en phase aqueuse peuvent se développer, elles ne sont pas préoccupantes dans la mesure où l'évaporation de l'eau – phénomène endothermique – consomme la chaleur susceptible d'être générée et où les cinétiques de réaction sont lentes au regard du temps de résidence de l'enrobé dans l'extrudeuse (quelques minutes).

Dans la seconde phase, l'évaporation de l'eau des boues étant complète, il n'y a plus de réaction en phase aqueuse. Les réactions ne peuvent alors se poursuivre ou se développer qu'à l'état solide ou en milieu sels fondus. Durant cette phase de l'enrobage, l'évaporation ne pouvant plus consommer l'apport de chaleur, l'énergie thermique produite par les réactions contribue à élever la température de l'enrobé. Si cette chaleur n'est pas dissipée, les réactions peuvent déclencher un processus auto-catalytique dans lequel l'élévation de température va permettre le démarrage de nouvelles réactions exothermiques, ce phénomène pouvant s'accélérer jusqu'à l'explosion.

Compte tenu de la géométrie massive des fûts (diamètre intérieur : 57 centimètres, hauteur de remplissage : 61 centimètres, soit un volume d'enrobé de 225 litres) et de la durée importante de la phase de refroidissement, le risque d'incident est maximum après la coulée. Afin de limiter ce risque, l'enrobé est refroidi dans l'extrudeuse avant coulée.

Maîtrise de la réactivité thermique lors de déchets radioactifs

PREDICTION DE LA MONTÉE EN TEMPÉRATURE POSSIBLE DE L'ENROBÉ

Les réactions exothermiques sels/sels ou sels/bitume génèrent un flux de chaleur que l'enrobé doit évacuer pour garantir la sûreté du procédé. L'évacuation de la chaleur hors du colis est principalement assurée par conduction thermique et par convection naturelle entre le cœur et la périphérie du fût. La mauvaise conductivité thermique et la forte viscosité de l'enrobé sont donc des facteurs pénalisants. Le contrôle des risques nécessite une évaluation de la capacité d'évacuation de la chaleur par rapport au flux produit.

L'approche retenue est basée sur la modélisation des phénomènes responsables de la production et de l'évacuation de la chaleur. Un modèle thermohydraulique nommé TRIO-Bitumes a été développé qui permet de prédire, pour un enrobé donné, le comportement thermique d'un fût pendant et après son remplissage. Outre la cinétique de chargement du fût, les paramètres d'entrée de ce code de calcul sont la puissance thermique développée par les réactions et les caractéristiques rhéologiques de l'enrobé. Ces deux paramètres sont déterminés expérimentalement. Les essais rhéométriques sont menés de manière classique ; la mesure de réactivité a nécessité la mise au point d'une procédure particulière.

MESURE DE LA RÉACTIVITÉ THERMIQUE POTENTIELLE D'UN ENROBÉ - MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Préparation des échantillons

L'élaboration des échantillons fait appel à une procédure permettant d'éviter de consommer tout ou partie de la réactivité potentielle de l'enrobé au cours de sa fabrication. Les déchets sont filtrés, séchés à basse température (environ 60°C), broyés et tamisés avant d'être incorporés au bitume à une température de l'ordre de 75°C dans le ratio sels/bitume appliqué industriellement. Des essais préliminaires ont montré qu'aucune réactivité n'est détectée en dessous de 100°C.

Acquisition du signal calorimétrique

Les mesures de flux thermique sont réalisées à l'aide d'un calorimètre différentiel selon une procédure permettant de s'affranchir d'une part de l'exothermicité due à l'oxydation du bitume par l'oxygène de l'air contenu dans le ciel des cellules de mesure, d'autre part du signal endothermique résultant de l'énergie absorbée par l'échantillon lors de son chauffage.

L'acquisition du signal calorimétrique est réalisée en mode isotherme. Le signal de puissance thermique est mesuré lors d'essais distincts menés dans une gamme de température (typiquement 120°C à 200°C) couvrant la température de coulée. Le chauffage de l'échantillon de la température ambiante jusqu'à la température visée s'effectue à la vitesse de 0,5°C par minute, valeur maximum compte tenu de l'inertie du système. Durant cette étape, l'équilibre thermique entre les deux voies du calorimètre n'est pas parfaitement établi, ce qui justifie le choix d'une acquisition en mode isotherme plutôt que dynamique. Pendant la phase isotherme, le bloc calorimétrique se stabilise thermiquement : en absence de réactivité, le signal calorimétrique est proche de la ligne de base. Toute réaction exothermique (ou endothermique) dans l'échantillon analysé va entraîner une dérive du signal au-dessus (resp. en dessous) de cette ligne. L'épuisement de la réaction se traduira par un retour progressif du signal vers la ligne de base.

le l'élaboration d'un conditionnement par le bitume

APPLICATION DE LA MÉTHODE À DES ENROBÉS BITUMINEUX SYNTHÉTIQUES

Cette procédure de mesure a été appliquée à des enrobés synthétiques afin d'apprécier, par rapport à une composition de référence, la contribution de chaque constituant du déchet dans l'apport de réactivité thermique. Le déchet initial était un effluent acide inactif. Différents traitements de coprécipitation ont été appliqués, mettant en œuvre les réactifs suivants :

- nitrate de baryum en milieu sulfurique,
- ferrocyanure de potassium et sulfate de nickel,
- sulfates de fer et de cuivre à pH basique.

Des boues contenant respectivement un, deux, ou l'ensemble de ces réactifs dans des proportions pouvant s'écarter largement par excès de celles d'un enrobé nominal, ont été élaborées et enrobées dans du bitume. La réactivité thermique des enrobés a été mesurée par microcalorimétrie. Le signal de puissance thermique obtenu n'est analysable qu'au-delà du milliwatt par gramme d'enrobé bitumineux.

La Figure 1 illustre les signaux obtenus pour chaque isotherme dans le cas de l'enrobé contenant l'ensemble des réactifs : on observe qu'après atteinte de l'état stationnaire isotherme du calorimètre, la valeur du signal décroît régulièrement avec le temps, traduisant la fin de la réaction.

La variation en fonction de la température de la puissance thermique spécifique maximale mesurée pour chaque type d'enrobé est représentée sur la Figure 2. Aucune réactivité thermique significative n'est mesurée à 120°C pour l'ensemble des enrobés ; à partir de 140°C, on remarque deux types de comportement :

- une puissance thermique spécifique maximale supérieure à celle de l'enrobé de référence pour les nuances contenant de fortes teneurs en sels de fer et de cuivre. Cette réactivité augmente avec la température ;
- une puissance thermique spécifique non significative des enrobés de boues ne contenant pas ces sels.

Ces mesures mettent en évidence l'effet significatif des sulfates de fer (II) et de cuivre (II) introduits lors du procédé de coprécipitation sur la réactivité de l'enrobé et l'importance du contrôle de la température de coulée sur la sûreté du procédé.

Un lissage des valeurs expérimentales selon une loi polynomiale permet d'exprimer mathématiquement l'augmentation de la réactivité thermique avec la température (Figure 3). Ces lois de puissance servent de données d'entrée dans le code de calcul pour le fût d'enrobé.

Figure 1

Signaux de flux thermique de l'enrobé nominal pour différentes isothermes

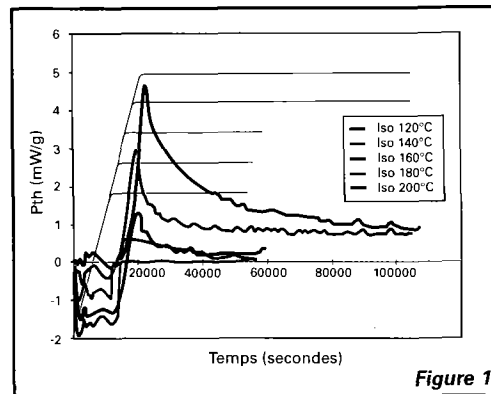


Figure 1

Figure 2

Puissance thermique maximum libérée par différents enrobés en fonction de la température

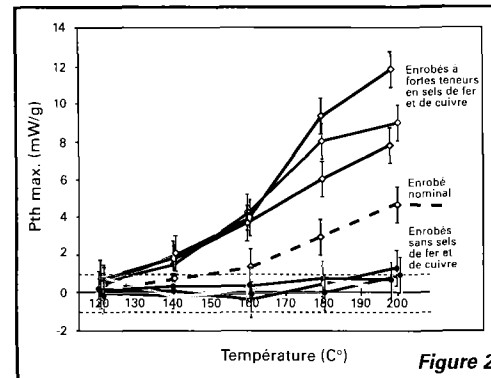


Figure 2

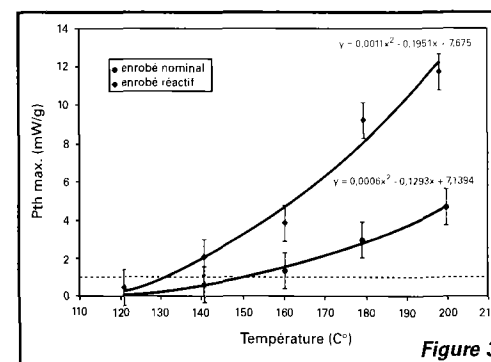


Figure 3

Figure 3

Évolution en fonction de la température de la puissance thermique maximum de l'enrobé nominal et de l'enrobé le plus réactif

Maîtrise de la réactivité thermique lors de l'élaboration d'un conditionnement de déchets radioactifs par le bitume

Le comportement thermique d'un fût d'enrobé nominal et d'un fût d'enrobé le plus réactif est simulé sur la Figure 4 : on note que la température des points les plus chauds dans les fûts à la fin de la coulée est très proche de la température de coulée elle-même. Le refroidissement de l'enrobé nominal est quasi-immédiat alors que l'enrobé "réactif" présente une phase transitoire pendant laquelle sa température maximale s'élève avant de décroître régulièrement.

Le calcul pour trois températures de coulée différentes (140°C, 150°C et 155°C) de l'enrobé le plus réactif (Figure 5) met en évidence l'importance du respect des spécifications d'enrobage : si l'enrobé finit par se refroidir lorsqu'il est coulé à 140°C ou 150°C, il présente un comportement divergent pour une température de coulée de 155°C. On notera la lenteur avec laquelle l'incident va se produire : la température n'atteint 200°C qu'au bout de 12 heures (calcul stoppé) ; elle peut augmenter jusqu'à une valeur où les réactions entre le déchet et le bitume peuvent conduire à un dégagement de gaz puis à l'explosion. C'est ce type de mécanisme qui est à l'origine de l'incident dans l'atelier de bitumage de Tokai-Mura au Japon en mars 1997.

Figure 4
Variation calculée de température au point le plus chaud du fût en fonction de la composition de l'enrobé

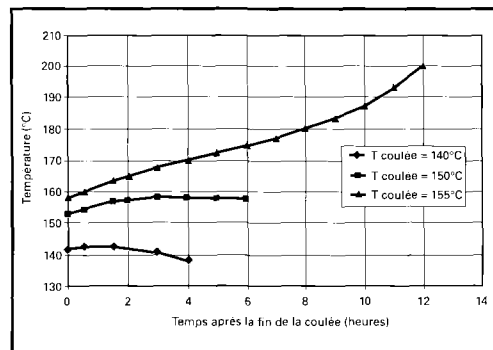
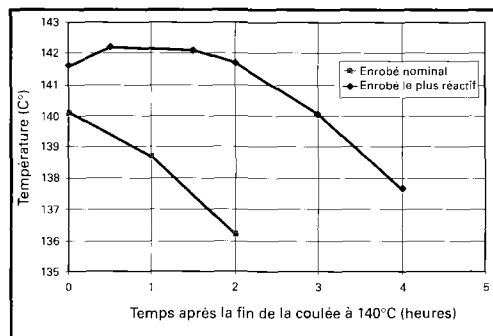


Figure 5
Variation calculée de température au point le plus chaud d'un fût d'enrobé le plus réactif en fonction de la température de coulée

recours par l'exploitant à une caractérisation microcalorimétrique constitue une garantie supplémentaire lorsque l'opérateur met en œuvre des conditions opératoires s'écartant des conditions nominales tout en restant dans le domaine de spécifications.

A terme, la maîtrise du couplage microcalorimétrie-modélisation peut permettre d'élargir certaines spécifications du procédé tout en conservant l'assurance d'un domaine de fonctionnement sûr.

CONCLUSION

Les mesures suivantes permettent d'assigner au procédé un domaine de fonctionnement sûr avec :

- mise en place d'une procédure d'assurance-qualité garantissant la composition des déchets à enrober, les caractéristiques du bitume utilisé et l'absence d'écart par rapport aux spécifications,
- limitation des températures d'évaporation et de coulée,
- suivi du colis au cours de son refroidissement.

L'apport de la recherche appliquée récente est de mieux préciser la frontière entre domaine incidentel et domaine sûr. Le

recours par l'exploitant à une caractérisation microcalorimétrique constitue une garantie supplémentaire lorsque l'opérateur met en œuvre des conditions opératoires s'écartant des conditions nominales tout en restant dans le domaine de spécifications.

A terme, la maîtrise du couplage microcalorimétrie-modélisation peut permettre d'élargir certaines spécifications du procédé tout en conservant l'assurance d'un domaine de fonctionnement sûr.

Evaluation of bituminized waste reactivity

SYLVIE CAMARO
DOMINIQUE MOULINIER

Summary : The bituminization process has been used for conditioning low and medium level (LML) radioactive waste, particularly to immobilize coprecipitation slurries and evaporation concentrates generated by effluent treatment. The process consists in mixing bitumen matrix with inactive soluble and slightly soluble salts added to insolubilize the radionuclides or resulting from the neutralization of acid effluents. This operation is performed at a sufficient temperature - depending on waste composition and bitumen grade - to ensure the flow of the resulting mixture into metal containers.

Exothermicity due to salts/salts or salts/bitumen reactions depending on the type of waste can be induced ? during or after the mixing step. This could produce an additional heat emission that the drum must be able to release to avoid a potentially incidental pattern with ignition risk, explaining why the CEA has been involved in evaluating the thermal reactivity of bituminized waste and its repercussions on the bituminization process.

Given the difficulty of discriminating each exothermal reaction, the characterization of a global reactivity appears as a further precautionary measure, in addition to the definition of a working safety margin. The CEA has accordingly developed studies on this aspect.

The article discusses the experimental methodology developed for the determination of the global reactivity.