

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea

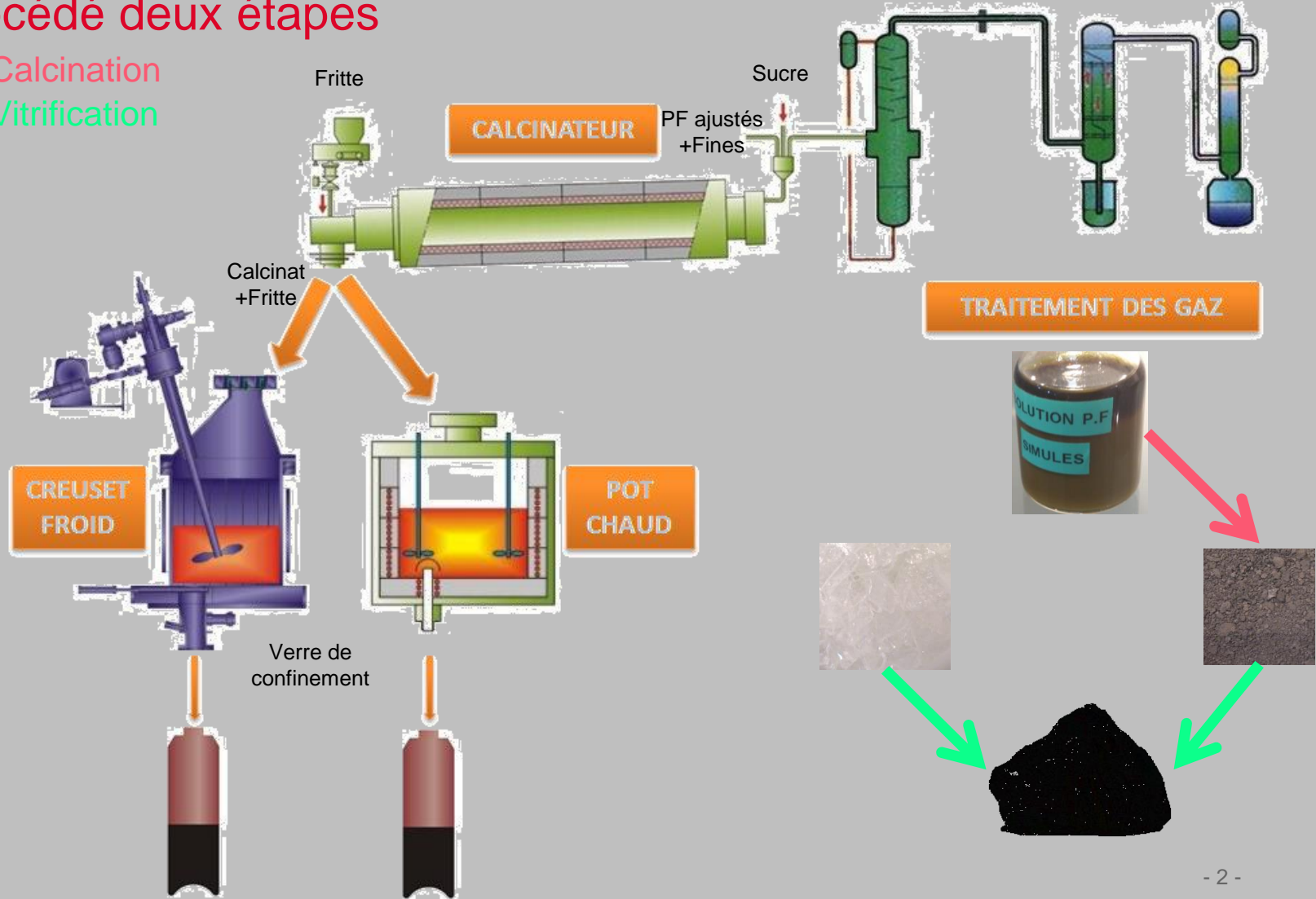


# Calcination des déchets nucléaires. La thermique et la thermodynamique

# PROCÉDÉ DE CALCINATION-VITRIFICATION

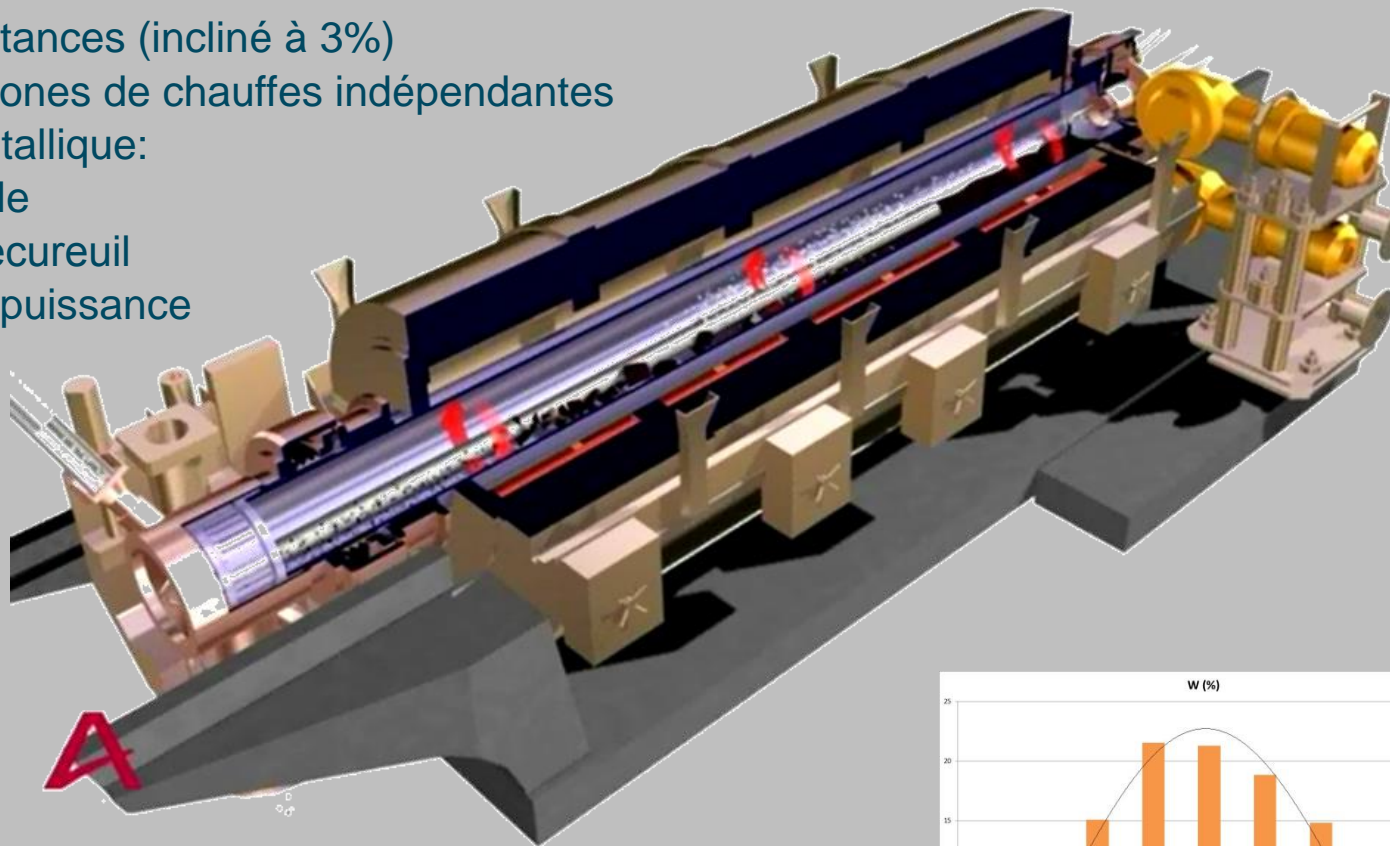
## Procédé deux étapes

- Calcination
- Vitrification

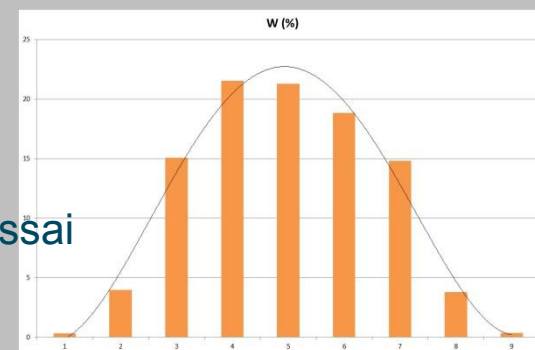


# LE CALCINATEUR

- Four à résistances (incliné à 3%)
  - Quatre zones de chauffes indépendantes
  - Tube métallique:
  - Barre folle
  - Cage d'écureuil
- Pilotage en puissance



- Définition des paramètres de pilotage lors d'une semaine d'essai
  - Mesure teneur en COT
  - Densité apparente
  - Pertes de masses à 400 et 1000°C
  - Granulométrie (répartition gaussienne)



# THERMIQUE ET ÉCOULEMENT DE LA MATIÈRE

- Trois zones de chauffe distinctes
  - La zone d'évaporation
  - La zone de transition
  - La zone de calcination



## SOLUTION DE RÉFÉRENCE : PF AJUSTÉS + FINES

Élément	Concentration (g/L)	Concentration (mol/L)
Te	0,751	0,0059
Cs	3,945	0,0297
Al	3,236	0,1199
Sr	1,193	0,0136
Ba	2,695	0,0196
Na	11,518	0,5010
Sn	0,083	0,0007
Cr	0,126	0,0024
Ni	0,233	0,0040
Fe	0,776	0,0139
Zr	5,813	0,0637
Mo	5,197	0,0542
P	0,334	0,0108
Ru	3,477	0,0344
Pd	2,236	0,0210
Rh	0,708	0,0069
Tc	1,25	0,0128
Ag	0,29	0,0027
Se	0,082	0,0010
Rb	0,537	0,0063
Y	0,695	0,0078
Cd	0,151	0,0013
Sb	0,013	0,0001
La	1,868	0,0134
Nd	6,254	0,0434
Ce	3,628	0,0259
Pr	1,717	0,0122
Pm	0,038	0,0003
Sm	1,231	0,0082
Eu	0,233	0,0015
Gd	0,455	0,0029
Tb	0,006	0,0000
U	1,665	0,0070
Np	1,565	0,0066
Pu	0,048	0,0002
Am	1,117	0,0046
Cm	0,082	0,0003
<b>Total</b>	<b>65,25</b>	<b>1,06</b>

# DIMENSIONNEMENT D'UN CALCINATEUR

- Le dimensionnement d'un calcinateur requiert:
  - L'étude des transferts thermiques entre les différents équipements du calcinateur et entre le tube et la matière
  - L'étude du transport de la matière
  - L'étude de la transformation de la matière : thermodynamique
  
- Thermodynamique pour le dimensionnement du calcinateur Hague : [1,2]
  - Décomposition selon les différentes phases de transformation
    - Chauffage des effluents
    - Évaporation eau et acide
    - Cristallisation des sels (faible, négligée)
    - Décomposition du sucre
    - Fusion des nitrates (faible, négligée)
    - Chauffage des sels
    - Décomposition des sels

# DIMENSIONNEMENT : CHAUFFAGE ET ÉVAPORATION

- Chauffage des effluents de 20 à 100°C
  - Données issues des notes de dimensionnement de T7 (mesures?)

	Capacité calorifique (kJ/°K/kg)	Masse volumique (kg/L)	Débit (L/h)
Fines +PF	3,55	1,18	70
Recyclage (HNO <sub>3</sub> 5N à 60°C)	3,3	1,16	15
Sucre	3,3	1,13	4,1

$P_{ce} \approx 7,5 \text{ kW}$

- Évaporation eau et acide :

	Lv (KJ/Kg)	Q (L/h)	Titre
Eau	2250	73	
Acide (HNO <sub>3</sub> )	480	89	2

$P_{éva} \approx 47 \text{ kW}$

# DIMENSIONNEMENT : DÉCOMPOSITION DU SUCRE

## ■ Hypothèses :

- Le sucre inverti mélange, de saccharose, glucose et fructose a une concentration équivalente d'une mole par litre de saccharose
- On néglige l'enthalpie de réaction de l'hydrolyse du saccharose en glucose et fructose car le sucre inverti est principalement sous forme glucose et fructose
- Les réactions de décomposition du glucose et du fructose et leurs enthalpies de réaction sont similaires :



- $\Delta H_{\text{réact}} = -2800 \text{ kJ/mol à } 25^\circ\text{C}$

- La décomposition se produit à  $220^\circ\text{C}$ 
  - L'énergie de la réaction est calculée par :

$$-\Delta H_{\text{réact}}(220^\circ\text{C}) = \Delta H_{\text{réact}}(25^\circ\text{C}) + \int_{25}^{220} (C_p \text{ produits} - C_p \text{ réactifs})$$

$P_{\text{sucré}} \approx -5,8 \text{ kW}$



## Calcul nécessite:

- Connaissance de toutes les réactions de décomposition des sels avec les enthalpies de réaction
- Connaissance de toutes les réactions entre les composés
- Connaissance de toutes les capacités calorifiques

## Connaissance sur les capacités calorifiques des sels

Composés	Capacité calorifique (J/mol/°K)
NaNO <sub>3</sub>	84
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	160
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	166

- Pour maximiser ce terme dans le dimensionnement, on effectue les hypothèses suivantes
  - Tous les sels ont la même capacité calorifique
  - La capacité calorifique des sels est maximisée et prise égale à 200 J/mol/°K
  - Les sels sont élevés jusqu'à 400°C

$P_{csels} \approx 1,2 \text{ kW}$

# DONNÉES SUR LA DÉCOMPOSITIONS DES SELS

## Données sur les décompositions

Composés	Réaction de formation oxyde	Enthalpie de réaction (kJ/mol)
Zr	$Zr + O_2 = ZrO_2$	-1080
MoO <sub>4</sub>	$MoO_4 = MoO_3 + \frac{1}{2} O_2$	0
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$2 La(NO_3)_3 = La_2O_3 + 6 NO + 9 O_2$	500
CsNO <sub>3</sub>	$2 CsNO_3 = Cs_2O + 2 NO + \frac{3}{2} O_2$	380
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$Ba(NO_3)_2 = BaO + 2 NO + 3 O_2$	610
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$Sr(NO_3)_2 = SrO + 2 NO + \frac{3}{2} O_2$	550
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$2 Y(NO_3)_3 = Y_2O_3 + 6 NO + 9 O_2$	720
RbNO <sub>3</sub>	$2 RbNO_3 = Rb_2O + 2 NO + \frac{3}{2} O_2$	380
Actinides : AcO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$AcO_2(NO_3)_2 = AcO_2 + 2 NO + 2 O_2$	510
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$2 Fe(NO_3)_3 = Fe_2O_3 + 6 NO + 9 O_2$	510
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$Ni(NO_3)_2 = NiO + 2 NO + \frac{3}{2} O_2$	410
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$2 Cr(NO_3)_3 = Cr_2O_3 + 6 NO + 9 O_2$	580
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$2 Al(NO_3)_3 = Al_2O_3 + 6 NO + 9 O_2$	580
NaNO <sub>3</sub>	$2 NaNO_3 = Na_2O + 2 NO + \frac{3}{2} O_2$	330

## Mesures sur les décompositions

Composés	Réaction	Enthalpie de réaction (kJ/mol)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 24 MoO <sub>3</sub> , 51H <sub>2</sub> O	$P_2O_5, 24 MoO_3, 51 H_2O = P_2O_5 + 24 MoO_3 + 51 H_2Og$	2280
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 9 H <sub>2</sub> O	$2 \{Fe(NO_3)_3, 9 H_2O\} = Fe_2O_3 + 6 NO_2 + \frac{3}{2} O_2 + 18 H_2Og$	990

# CALCUL DE LA DÉCOMPOSITION DES SELS

## Hypothèses :

- Prise en compte de la décomposition de tous les sels
- Calcul à partir de la solution de référence
- Si la donnée n'existe pas , on prend en compte la décomposition connue de l'élément qui se rapproche le plus chimiquement

Enthalpie de décomposition des sels  $\approx 425$  kJ/L

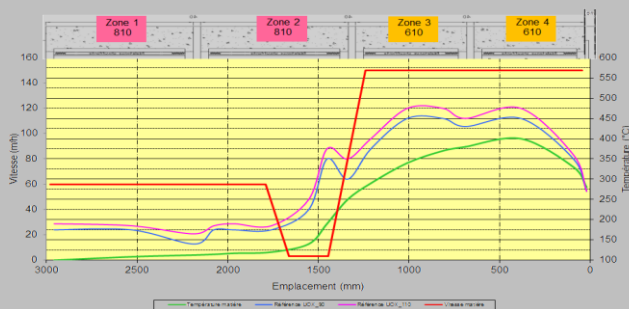
$P_{\text{dsels}} \approx 8,3$  kW

## Essai sur PEV à 89 L/h

- Évaporation :  $0,625 \cdot 89 \approx 55,7$  kW
- Calcination :  $0,15 \cdot 89 \approx 13,4$  kW
- Total : 69,1 kW

## Puissance en eau :

- $0,9 \cdot 89$  (débit total) = 80 L/h
- Évaporation : 57 kW



Phase	Type	Puissance (kW)
Évaporation	Chauffage des effluents	7,5
	Évaporation eau et acide	47,0
	50% sucre	-2,9
	Total	51,6
Calcination	50% Sucre	-2,9
	Chauffage des sels	1,2
	Décomposition des sels	8,3
	Total	6,6
Total		58,2

Données suffisantes pour dimensionner un calcinateur malgré les approximations notamment sur le chauffage et la décomposition des sels

## Objectif : prédire les consignes de chauffe à La Hague

- Obtenir le profil de température référence
- Éviter les surchauffes du tube conduisant à des sollicitations thermiques de la barre trop importantes

## Thermodynamique utilisée dans ce modèle identique à celle utilisée pour le dimensionnement

- Mauvaise représentativité dans la zone de calcination
- Absence de données de base (conductivité thermique,...) sur le transfert thermique dans la zone de calcination

Espèce présente en solution	Oxyde produit	Chaleur de réaction
		(kJ/mol d'éléments)
$\text{NaNO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	351
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	568
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	598
$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	$\text{ZrO}_2$	600
$\text{Ru}(\text{NO}_3)_4$	$\text{RuO}_2$	600
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	628
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Ce}_2\text{O}_3$	599
$\text{CsNO}_3$	$\text{Cs}_2\text{O}$	423
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{BaO}$	619
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	572
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	595
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{SrO}$	567
$(\text{MnO}_4)^-$	$\text{MnO}_2$	321
$(\text{PO}_4)^{3-}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	154
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	570
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{ZnO}$	427
$(\text{MoO}_4)^{2-}$	$\text{MoO}_3$	16
$\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$	$\text{SnO}_2$	600

Enthalpie de décomposition des sels  $\approx 405$  kJ/L

- Pilotage de l'acidité du dépollueur est très important pour éviter les précipitations dans la solution de recyclage conduisant à des bouchages, Il faut se situer dans un domaine d'acidité pour les éviter
- Développement d'un modèle prenant en compte :
  - Les réactions de dénitrification et d'oxydation du sucre [3]
    - ATD/ATG des solutions sans sucre et avec sucre
      - Observation de réaction de dénitrification avec production de  $\text{NO}_2$  (glucose) entre 80 et 100°C
      - Observation de réactions d'oxydation/dénitrification avec production de  $\text{CO}_2$  (glucose et fructose) et  $\text{NO}_2$  entre 160 et 290°C
    - Les réactions de décompositions de nitrates formant de l'acide nitrique
      - Al :
        - $2 [\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{H}_2\text{O}] = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{HNO}_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$  [4]
        - $2 [\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 8 \text{H}_2\text{O}] = \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_3 + 16 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  [5]
      - Fe :
        - $2 [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9 \text{H}_2\text{O}] = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{HNO}_3 + 14 \text{H}_2\text{O}$  [4, 6]
- **Perspective** : Amélioration du fonctionnement du dépollueur qui pourrait nécessiter un ajustement de la quantité de sucre pour réduire l'acidité du dépollueur

## Développement d'un modèle global de calcination :

- Pilotage du calcinateur
- Connaissances des composés chimiques sortant du calcinateur
- Connaissances de la composition des gaz (modélisation de l'acidité des dépoussiéreurs, de la recombinaison des vapeurs nitreuses dans le traitement des gaz)

## Méthode envisagée :

- Travail sur solution simplifiée : limitation à 12 éléments (démarche déjà adopté pour des études de calcination (granulométrie, densité apparente, teneur COT)
- Démarche de mesures ATD/ATG couplé à des mesures gaz (spectromètre IR...)
  - De chaque composé mélangé à l'acide nitrique
  - De chaque composé mélangé à l'acide nitrique et au sucre (ou autre adjuvant)
  - De 2 ou trois composés mélangés à l'acide nitrique
  - De 2 ou trois composés mélangés à l'acide nitrique et au sucre
  - De tous les composés dans l'acide nitrique
  - De tous les composés mélangés à l'acide nitrique et au sucre

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : Dimensionnement calcinateur UP3 T7 DIR/SEIP 83-443-92-C (1983)
- [2] : Rapport de stage : étude de la capacité en solution de PF du calcinateur de brai (C, Duhurt)
- [3] : Amélioration de la compréhension du rôle du sucre et des réactions de calcination au sein du calcinateur NT 012831 – A, J. Lauzel
- [4] : Thermal decomposition of some nitrates  
Chemistry and chemical technology , vol 2, 1959, p 231-237  
M, Karavayev, I. P. Kiriliov
- [5] : Thermal decomposition mechanism of aluminum nitrate octahydrate and characterization of intermediate products by the technique of computerized modeling  
P. Melnikov • V. A. Nascimento • I. V. Arkhangelsky • L. Z. Zanoni Consolo  
Received: 9 May 2012 / Accepted: 21 June 2012 / Published online: 25 July 2012, Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2012
- [6] : THE THERMAL DECOMPOSITION OF  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$   
K. Wieczorek-Ciurowa and A. J. Kozak  
Institute of Inorganic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology  
31-155 Cracow, Poland  
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 58 (1999) 647-651