LA VITRIFICATION DES DÉCHETS AJOUTE DES CORDES À SON ARC

Avec la vitrification, l'industrie nucléaire dispose depuis longtemps d'une technologie sûre de conditionnement à long terme des déchets de haute activité. Les progrès scientifiques et technologiques, en particulier la technique du creuset froid, lui ouvrent maintenant de nouvelles possibilités en termes de réduction des volumes, d'élargissement de la gamme des déchets incorporables, d'accroissement de la durabilité et de couplage avec des technologies de combustion. L'exclusion de certains radionucléides traités par d'autres voies autoriserait par ailleurs la production de "verres allégés" dont l'inventaire radiotoxique reviendrait en quelques centaines d'années à un niveau équivalent à celui du minerai de départ.

Thierry Foulon/CEA

Installation CFA2001 (Creuset froid avancé) au CEA/Valrhô-Marcoule développée par le CEA et Cogema pour démontrer la faisabilité de la technologie de l'induction directe en creuset froid, dans la perspective de la mise au point d'un procédé simplifié de vitrification en une seule étape. À l'étage du haut sont introduites la solution de déchets à vitrifier et la fritte de verre, au milieu se trouve le creuset froid, le conteneur qui reçoit la coulée étant au sol.

Une longue expérience de la vitrification

Dès la fin des années cinquante, les responsables du CEA ont pris conscience du problème posé par les déchets de la **fission** de l'atome (encadré B, ***Les déchets du cycle électronucléaire***) et ont engagé des programmes pour le résoudre, programmes qui se sont ensuite pleinement intégrés dans les études sur le cycle du **combustible**. Depuis, de nombreuses centrales nucléaires ont été construites et le **traitement** du combustible usé a été mis en œuvre industriellement.

Le développement de procédés industriels de traitement et de **confinement** des déchets générés a été entrepris ainsi que le choix de matériaux de confinement pour immobiliser les **radionucléides** (encadré G, ***Le conditionnement, une étape essentielle***) et réduire le volume des déchets.

Des programmes de recherche et développement ont été menés pour répondre aux besoins des partenaires, par étapes et sans jamais séparer les études du matériau de confinement de celles du procédé pour le fabriquer, avec une forte composante technologique. Ainsi, les études de laboratoire dédiées à l'élaboration et aux caractérisations de verres **radioactifs**, initiées dans la première chaîne de cellules blindées à Saclay, se poursuivent maintenant au sein de la récente installation DHA (Déchets de haute activité) d'**Atalante** à Marcoule. Le premier procédé de vitrification – discontinu – a été implanté dans le pilote de vitrification de **produits de fission** Piver à Marcoule en 1969 ; c'est aujourd'hui le procédé de vitrification continu à deux étapes qui est mis en œuvre par Cogema à La Hague (Manche). Demain, des procédés simplifiés utilisant le creuset froid alimenté en liquide prendront le relais.

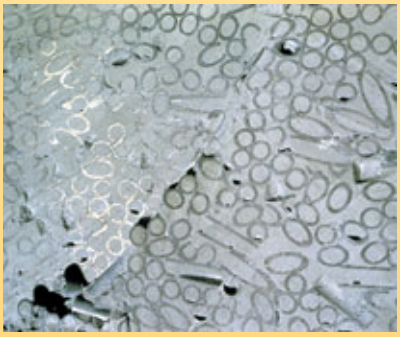
Le verre, seul minéral qui permettait d'inclure dans sa structure désordonnée tous les éléments présents dans les solutions de produits de fission, y compris les **actinides mineurs**, a été sélectionné pour les déchets de haute **activité** (figure 1). En effet, les matériaux cristallins tels que les micas ou le feldspath s'étaient avérés trop sélectifs vis-à-vis d'un élément donné. Le verre est, de plus, de par sa structure désordonnée, peu sensible aux rayonnements.

Le procédé de *vitrification continu à deux étapes* a été choisi dans les années soixante-dix pour vitrifier les solutions de produits de fission de Marcoule, donnant ainsi naissance à l'Atelier de vitrification de Marcoule (AVM), pour répondre à des besoins accrus en capacité de production. Ce procédé répond

Le conditionnement, une étape essentielle

G

L'objectif du conditionnement des déchets est de leur faire perdre toute nocivité effective en garantissant un **confinement** performant et durable des **radionucléides** qu'ils contiennent. Pour cela, deux opérations complémentaires sont mises en œuvre. Un matériau immobilise par enrobage ou blocage les déchets au sein d'une **matrice** (ciment, bitume, verre…) dont la nature et les performances dépendent du type de déchets. C'est cette matrice qui va assurer la fonction de confinement. Les déchets enrobés ou bloqués sont ensuite placés dans un **conteneur** étanche formé d'une ou plusieurs **enveloppes**. L'ensemble est appelé **colis**. Le conteneur permet la manutention du colis et peut aussi jouer le rôle de barrière de confinement. La répartition des fonctions entre la matrice et le conteneur dépend de la nature des déchets.



CEA

Déchets bloqués dans une matrice en ciment.

Dans des conditions de stockage ou d'entreposage, les colis de déchets seront soumis à diverses agressions internes et externes. Tout d'abord, la décroissance radioactive des radionucléides tend à désorganiser la matrice qui les contient (phénomène d'**auto-irradiation**). L'émission des rayonnements s'accompagne d'une production de **chaleur**. Par exemple, dans les verres de confinement des déchets de haute **activité**, les principales sources d'irradiation résultent des désintégrations **alpha** (α) issues des **actinides mineurs**, des désintégrations **bêta** (β) provenant des **produits de fission** et des transitions gamma (γ) découlant des désintégrations β et α. La majorité des déplacements atomiques proviennent des désintégrations α caractérisées par le recul d'un noyau résiduel après l'émission d'une particule α qui en fin de parcours se transforme en un atome d'hélium. En particulier, les **noyaux de recul** qui déposent une énergie importante sur une distance courte conduisent à des déplacements atomiques en cascade, rompant ainsi un grand nombre de liaisons chimiques. C'est donc la principale cause de dommage potentiel à long terme. Les matrices de confinement doivent alors être résistantes à l'échauffement et aux dégâts d'irradiation.

Sidney Jezequel/Cogema

Conteneur de déchets vitrifiés en cours de contrôle dans l'atelier de vitrification R7 de l'Usine de traitement des déchets UP2-800 de Cogema à La Hague (Manche).

Les colis de déchets seront également soumis à l'action de l'eau (**lixiviation**). Aussi les enveloppes des conteneurs sont-elles résistantes aux phénomènes de corrosion et les matrices de confinement sont choisies pour leur bonne tenue en présence d'eau, et donc leur grande **durabilité chimique**.

bien aux principaux critères importants pour le travail en milieu hostile : la modularité et la simplicité, garantes de la possibilité de démontage par télémanipulation, la fiabilité assurée par l'utilisation de l'induction comme mode de chauffage. À l'issue de développements complémentaires, ce procédé a été implanté dans les six chaînes de vitrification des ateliers R7 et T7 de La Hague en 1989 et 1992 pour confiner les solutions de haute activité issues du traitement des combustibles usés dans le **verre** dit "**R7T7**".

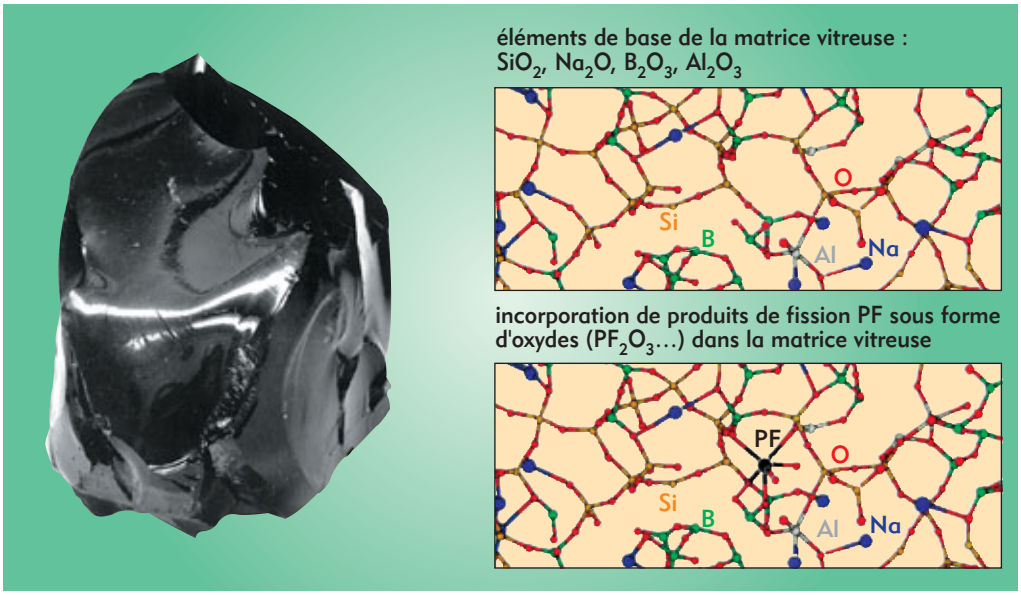


Figure 1. À gauche, bloc de verre de confinement. À droite, principe du confinement d'éléments dans une structure vitreuse. Par son caractère amorphe, le verre accepte bien la diversité des éléments présents dans le combustible usé. Les atomes des produits de fission sont incorporés dans le verre en formant des liaisons avec ses principaux constituants.

Les performances exigées pour les matériaux

Les matériaux de confinement doivent être à même d'immobiliser les radionucléides, être stables thermiquement et avoir une bonne tenue vis-à-vis de l'altération (**auto-irradiation**, **durabilité chimique**, **lixiviation** ; encadré G, ***Le conditionnement, une étape essentielle***). Dans le cas des verres, les radionucléides participent à leur structure désordonnée : il s'agit bien de confinement et non d'enrobage. La méthodologie de **formulation** d'un verre a pour but de définir un domaine de compositions autour d'une formule de référence de façon à accepter les légères fluctuations de composition du déchet à vitrifier (figure 1). Les propriétés de ce verre doivent être garanties pour assurer la sûreté du devenir à long terme du **colis** de déchet. Le comportement du verre à l'égard de l'altération doit aussi être évalué et confronté aux critères de performances exigés par le **stockage** ou l'**entreposage**. En sus de déterminations expérimentales et d'analogies avec des matériaux naturels, des modèles prédictifs de comportement à long terme sont développés (voir *Prédire le comportement à long terme des colis de déchets* et *Des verres garantis pour des millions d'années*).

Une démarche similaire est adoptée pour la mise au point de matériaux vitrocristallins ou de céramiques, spécialisés pour le confinement d'un certain nombre d'éléments chimiquement purs dans le cadre de l'option qui verrait la **transmutation** de certains radionucléides à vie longue et le conditionnement séparé de certains autres. Dans ces conditions, la performance visée en termes de durabilité est de l'ordre de grandeur du temps d'extinction de la **radioactivité**.

Le procédé actuel de vitrification en France

Le procédé actuel de vitrification (figure 2) se déroule en deux étapes : une évaporation-calcination des solutions de produits de fission suivie de la vitrification du calcinat formé. L'étape d'évaporation-calcination est réalisée dans un tube tournant chauffé par un four à résistances. Le calcinat composé par les éléments de la solution sous forme de nitrates ou d'oxydes s'écoule dans un pot métallique chauffé par induction. Un verre formateur ou fritte de verre est ajouté au calcinat pour élaborer le verre de confinement. Dans le cas de La Hague, ce dernier est un verre borosilicaté, principalement constitué, à environ 80 %, de SiO_2 (silice), B_2O_3 (anhydride borique), Al_2O_3 (alumine) et Na_2O (oxyde de sodium). Le taux d'incorporation d'oxydes de produits de fission varie de 12 à 18 % sur le verre R7T7. Pour l'ensemble des verres nucléaires considérés, il évolue, suivant la composition du déchet et le type de verre, entre 6 et plus de 20 %. Pour les installations de vitrification de La Hague, le pot métallique est chauffé à une température de 1 150 °C par l'intermédiaire d'un générateur de 200 kW de puissance fonctionnant à une fréquence de 4 kHz. Le verre à l'intérieur du pot métallique est fondu par conduction au contact de la paroi métallique. Le verre est un matériau qui peut réagir avec les métaux à sa température d'élaboration, ce qui conduit à une corrosion des pots de fusion et à leur remplacement périodique. La durée de vie moyenne des pots métalliques est actuellement de 5 000 heures pour du verre R7T7. Elle a été fortement améliorée depuis leur mise en service en modifiant la composition de l'alliage métallique à base de nickel qui les constitue et en gérant au mieux la puissance thermique dissipée dans le verre en cours de fabrication. À ce dispositif est adjoint un appareillage de traitement des gaz de procédé comprenant un dépoussiéreur, un condenseur et des colonnes de lavage.

Le débit nominal d'alimentation en solution de produits de fission est de 60 L/h pour un débit de production de verre égal à 25 kg/h. Des coulées de 200 kg de verre sont effectuées toutes les huit heures dans un **conteneur** qui renferme deux coulées. Le conteneur est ensuite fermé par soudage d'un couvercle et entreposé à sec jusqu'à ce que sa température, due à la chaleur dégagée par les déchets, soit assez basse pour le diriger vers une installation d'entreposage de longue durée et envisager ultérieurement son stockage géologique.

Dans le futur, les matériaux et procédés de vitrification devront continuer à s'adapter pour répondre à l'évolution prévisible des besoins. En effet, l'augmentation du **taux de combustion** des combustibles ou encore l'utilisation de nouveaux assemblages permet d'augmenter les performances des réacteurs ; une gestion encore améliorée des déchets se traduit par une réduction accrue du volume de déchets, le confinement de solutions issues du traitement de combustibles anciens ou encore l'application de la vitrification à certains déchets de faible et moyenne activité (**FA** et **MA**). Ces tendances se traduisent pour la vitrification par de plus grandes quantités de métaux dans les déchets, par la présence d'éléments chimiques particuliers (par exemple le cérium Ce) ou corrosifs (tels le soufre S ou le phosphore P) lors de l'élaboration du verre, ou par la recherche de taux d'incorporation de déchets plus élevés. L'expertise acquise et les études les plus récentes montrent que d'ores et déjà des réponses adaptées à ces contraintes existent, par exemple la fabrication de verres réfractaires. Ainsi, un verre élaboré à 1 300 °C vient d'être mis au point pour le confinement de solutions provenant du traitement de combustibles de recherche. Ces verres ne pourront plus être élaborés dans les pots métalliques actuels, dont la température est limitée à environ 1 150 °C. La mise en œuvre de technologies compatibles avec de plus hautes températures et présentant une bonne résistance à la corrosion vis-à-vis des phases liquides lors de l'élaboration, comme le procédé de vitrification par induction directe en creuset froid (encadré), sera indispensable.

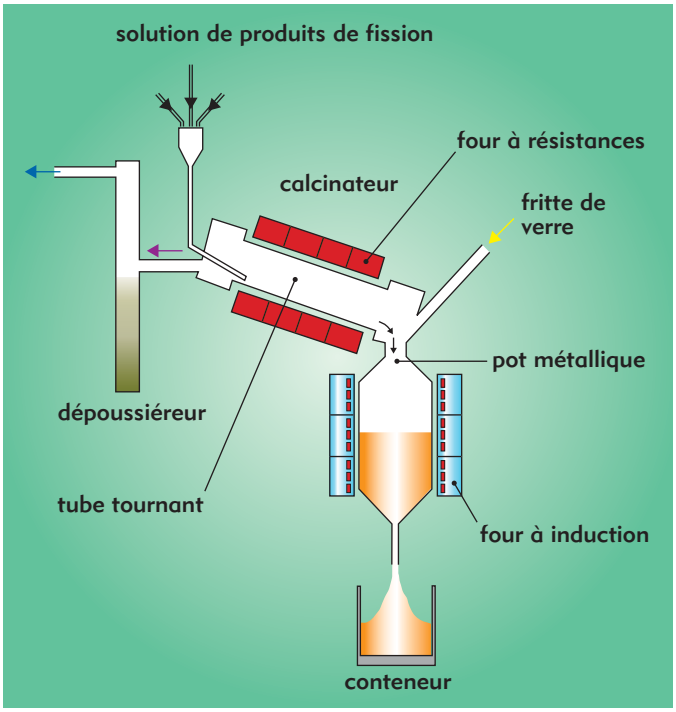


Figure 2. Procédé de vitrification continu à deux étapes.

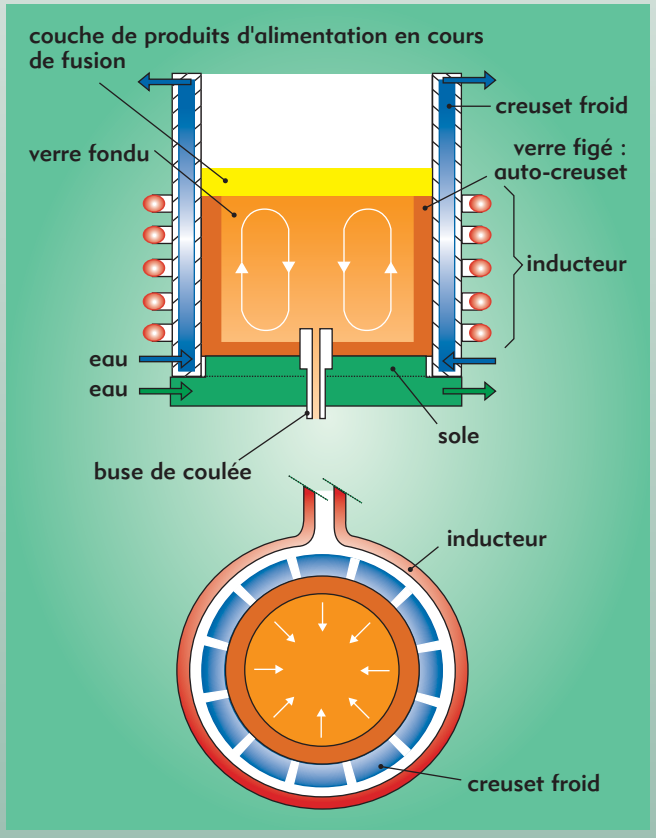
La production industrielle dans le monde

À l'heure actuelle, deux types de procédé de vitrification fonctionnent industriellement dans le monde. Le LFCM (*Liquid-Fed Ceramic Melter*), qui a recours à des fours céramiques de grande taille, est appliqué aux États-Unis, au Japon et en Russie. Le procédé en

La vitrification par induction directe en creuset froid

Ce procédé consiste à induire des courants électriques directement dans le matériau à fondre, le creuset devant être le plus transparent possible au champ électromagnétique. Les courants induits dissipent de l'énergie par effet Joule dans le matériau, ce qui engendre sa fusion. Pour que l'induction ait lieu, il est nécessaire que la charge soit conductrice. Le verre à température ambiante est un matériau isolant mais, lorsqu'il est fondu, il atteint des valeurs de résistivité électrique d'environ 10 Ω·cm, suffisantes pour autoriser l'induction. Pour franchir la barrière isolant-conducteur, c'est-à-dire amorcer l'induction dans le verre, deux modes de préchauffage ont été étudiés : par micro-ondes puis, et c'est celui qui a été retenu, par métallothermie en utilisant l'énergie d'**oxydation** d'un métal pour fondre localement le verre.

Le four comprend principalement le creuset posé sur une sole munie d'une buse de coulée. Le creuset et la sole sont constitués de secteurs métalliques refroidis par une circulation d'eau. Un dispositif d'agitation mécanique permet une homogénéisation du bain de verre fondu. L'inducteur entourant le creuset est relié à un générateur de courant haute fréquence qui, dans le cas d'un creuset froid de 650 mm de diamètre, délivre une puissance de 280 kW à une fréquence de l'ordre de 300 kHz pour une capacité de près de 50 kg/h de verre produit. Pour un creuset de 1,10 m de diamètre, cette capacité est portée au-delà de 200 kg/h (schéma).



Les avantages de l'induction directe en creuset froid découlent essentiellement de la formation d'une couche de verre figé au contact des parois froides du four appelée "auto-creuset". Cet auto-creuset évite le contact direct du produit fondu sur la paroi refroidie et crée une barrière d'isolation thermique. Ainsi, le creuset ne subit pas de corrosion par le verre en fusion et des élaborations à des températures supérieures à 2 000 °C sont réalisables sans dégradation du creuset froid. Il ne peut, non plus, contaminer les matériaux en fusion. Un autre avantage du procédé réside en l'apparition d'une couche plus froide à la surface du bain de verre, engendrée par les produits d'alimentation, et qui limite la volatilité des éléments en provenance du bain liquide. Dans le domaine du traitement des déchets nucléaires, l'avantage principal est donc de disposer d'un four à grande durée de vie, ce qui réduit la maintenance et la quantité de déchets technologiques secondaires à gérer.

deux étapes, décrit précédemment et développé par le CEA, est mis en œuvre en France à La Hague et en Grande-Bretagne dans l'atelier WVP (*Windscale Vitrification Plant*) sur le site de Sellafield. En France, environ 10 000 conteneurs ont été élaborés à ce jour, soit 4 000 tonnes (t) de verre, représentant $11 \cdot 10^{20}$ Bq ou $30 \cdot 10^{9}$ Ci, depuis la mise en service de l'AVM en 1978. En Grande-Bretagne, la production cumulée est de l'ordre de 2 000 t depuis 1990. Par ailleurs, les États-Unis ont fabriqué près de 1 500 t depuis 1995, la Russie 2 500 t depuis 1986, à partir de solutions très diluées, et le Japon moins de 100 t depuis 1995.

Le creuset froid : des perspectives séduisantes

Des perspectives s'offrent aujourd'hui pour les technologies de vitrification, en particulier aux États-Unis, en Grande-Bretagne, en Italie, en Corée, au Japon, en France, mais s'offriront aussi demain en Chine et peut-être en Inde. Elles devraient bénéficier des plus récentes avancées technologiques. En ce qui concerne le procédé français, le creuset froid est à l'heure actuelle proposé pour remplacer les pots métalliques classiques ou même l'ensemble calcinateur-pot métallique, dans l'optique d'un procédé simplifié à une seule étape. En effet, il est possible de mettre en œuvre dans un creuset une alimentation liquide directe en solution de déchets à vitrifier à la surface du bain en parallèle à la fritte de verre, ce qui conduit à une réduction considérable de la taille des installations industrielles et de leur maintenance. Par ailleurs, le procédé LFCM reste encore intéressant pour les très grandes capacités, mais il posera de plus en plus de problèmes techniques en fin de vie pour le traitement des déchets technologiques induits.

Le creuset froid permet aussi de fabriquer des matrices céramiques (zirconolite, hollandite) destinées à confiner certains radionucléides à vie longue extraits par séparation poussée du flux des déchets de haute

Erebus, pilote de vitrification par induction magnétique en creuset froid, installé au CEA/Valrhô-Marcoule, est développé pour les déchets de moyenne et de haute activité à vie longue (déchets de types B et C). À l'arrière se trouve le dispositif de traitement des gaz (colonne avec hublot).

Thierry Foulon/CEA

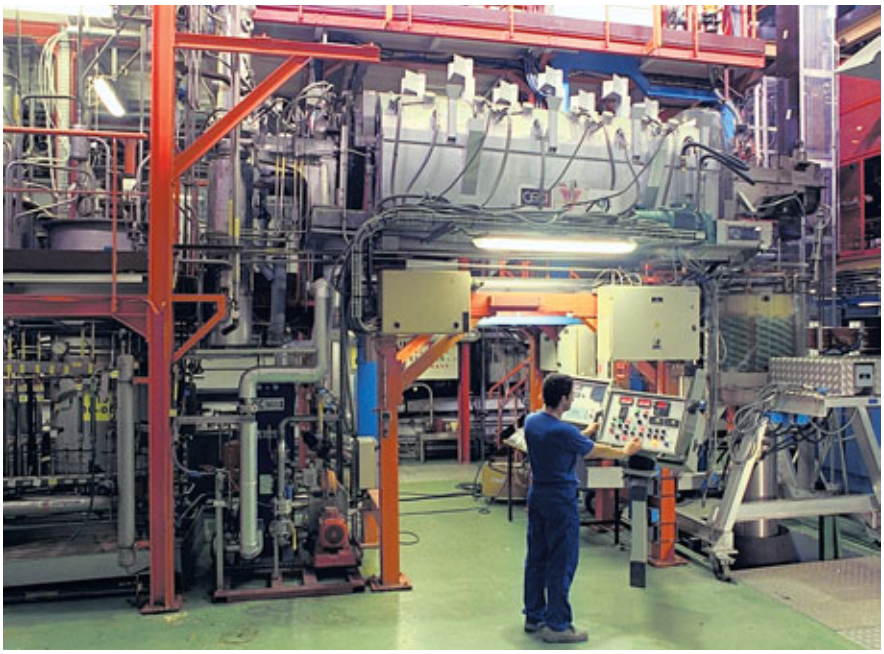
activité issus des opérations de traitement des combustibles usés (voir *Des matrices sur mesure pour les radionucléides à vie longue*). Bien sûr, il serait également adapté à la production de verres dits *allégés*, ne confinant qu'une partie des éléments des solutions de produits de fission. Les autres radionucléides (les actinides mineurs par exemple) seraient traités par d'autres procédés ou confinés dans d'autres matériaux. Les verres, ainsi produits sans les éléments les plus **radiotoxiques**, représenteraient un **inventaire radiotoxique** qui redescendrait plus rapidement que celui des verres actuels au niveau du minerai d'uranium initial. Par ailleurs, les spécifications sur leur durabilité chimique en seraient assouplies.

Enfin, le creuset froid ouvre résolument la vitrification et ses performances avérées aux déchets FA et MA (voir *Vers un conteneur universel pour les déchets B*), soit pour les vitrifier directement, soit, lorsqu'il s'agit de produits oxydables, souvent organiques, en associant cette technologie à des dispositifs de combustion tels que des torches à plasma. Plus simplement, la chaleur dégagée dans le creuset, combinée à un flux d'oxygène, est suffisante pour assurer la combustion de déchets divers tels que des résines échangeuses d'ions, des plastiques, du graphite. Le creuset froid est un vecteur de choix du développement de ces procédés d'incinération-vitrification, en donnant les moyens de réaliser les deux opérations dans une même enceinte. Afin d'augmenter le rendement de l'incinération, une ou plusieurs torches à plasma peuvent être adjointes. L'intérêt de ces éléments a été démontré séparément. Leur couplage est en cours pour la mise au point d'un procédé de traitement adapté à un large spectre de déchets FA et MA, autorisant leur inertage ainsi qu'une forte réduction de volume. C'est un des futurs défis industriels que cet ensemble de technologies permettra de relever.

Vers des procédés de deuxième génération

La viabilité industrielle des procédés de vitrification a été largement démontrée. La connaissance technique des matériaux et des procédés est aujourd'hui suffisamment développée pour envisager à court terme l'implantation de procédés de 2e génération basés sur la technologie du creuset froid et capables de s'adapter à de nouvelles contraintes. Ils permettront d'atteindre des températures plus élevées autorisant généralement une augmentation du taux d'incorporation et donc de la réduction de volume, de traiter une gamme de déchets élargie avec un instrument simplifié et compact, gage d'une maintenance restreinte, de produire des matériaux de longue durabilité plus diversifiés, dans l'optique d'une réponse encore plus flexible aux besoins industriels. Le couplage avec des technologies de combustion ouvre de très larges perspectives.

Vue du Prototype évolutif de vitrification (PEV) installé au CEA/Valrhô-Marcoule montrant le calcinateur (horizontal) et le four de fusion en creuset froid. Un opérateur au poste de commande règle les paramètres de la coulée.



Thierry Foulon/CEA

Jean-Pierre Moncouyoux
et **Jean-Philippe Nabot**
Direction de l'énergie nucléaire
CEA/Valrhô-Marcoule