

L'élaboration de verres nucléaires en creuset froid

Avec la vitrification, l'industrie nucléaire dispose depuis longtemps d'une technologie sûre de conditionnement à long terme des déchets de haute activité. D'importants progrès n'en sont pas moins réalisés, avec le développement de la technologie en creuset froid qui offre des possibilités en termes de réduction des volumes et d'élargissement de la gamme des déchets incorporables. En effet, en permettant d'atteindre des températures de fusion plus élevées, ce procédé ouvre la voie à un accroissement notable de la capacité de production de verre et à l'élaboration de nouvelles matrices de confinement dotées d'un taux d'incorporation supérieur à celui des verres actuels.



P.-F. Grosjean/CEA

Une coulée de verre sur le Prototype évolutif de vitrification (PEV) équipé d'un four à creuset froid, installé au CEA/Valrhô-Marcoule.

Dès la fin des années 50, les responsables du CEA ont pris conscience du problème posé par le devenir des solutions de produits de fission (PF) et ont engagé des programmes de recherche pour le résoudre. Ces solutions de produits de fission, pré-concentrées pour en réduire le volume, sont temporairement stockées dans des cuves en acier inoxydable constamment agitées et refroidies. Leur activité, liée au taux de combustion du combustible traité, peut atteindre $3,75 \cdot 10^{13}$ Bq/L et les puissances dégagées sont importantes (jusqu'à 7 W/L). Ces solutions nitriques⁽¹⁾

(1 à 2 N) sont caractérisées par une forte complexité physicochimique. Leur composition chimique comprend généralement des éléments inactifs tels que des produits de corrosion [fer (Fe), nickel (Ni), chrome (Cr)], d'addition [aluminium (Al), sodium (Na)...],

(1) Solution nitrique : l'acide nitrique est un composé chimique liquide très corrosif de formule HNO_3 . Il est généralement utilisé en solution aqueuse : $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$, la concentration en ions hydronium H_3O^+ libérés dans la solution est notée N. Par exemple, pour 1 mole d'acide nitrique, la concentration de la solution sera 1 N.

de dégradation du **solvant** [phosphore (P)] et des éléments provenant des matériaux de **gainage** [aluminium, magnésium (Mg), **zirconium** (Zr)...]. Le spectre des éléments **radioactifs**, produits de fission et **actinides**, est très large puisqu'il regroupe plus de 40 éléments différents, depuis le **germanium** (Ge) de **numéro atomique** 32 jusqu'au californium (Cf) de numéro atomique 98.

Le verre, un matériau de confinement de choix

Le **conditionnement** des solutions de produits de fission a pour objectif de faire passer le **déchet** de la forme liquide à la forme solide, de réduire le volume en **entreposage** puis en **stockage**, et enfin d'obtenir un matériau répondant aux exigences de sûreté requises par l'entreposage et le stockage. Le matériau destiné au conditionnement de ces solutions doit posséder des propriétés très particulières, du fait de la complexité du problème posé. Les premières voies de recherche, qui se sont dirigées tout d'abord vers les matériaux **cristallins** de type mica ou feldspath, ont été réorientées en 1960 vers l'élaboration de matériaux vitreux. Au cours des années 60, le **verre** a été retenu par la France et par la communauté internationale comme le matériau de **confinement** des solutions de produits de fission, en raison de la souplesse de sa structure désordonnée qui lui permet de confiner de nombreux éléments chimiques. Les **radionucléides** participent à la structure du verre : il ne s'agit donc pas d'un simple enrobage, mais d'un confinement à l'échelle **atomique** (figure 1). De plus, le verre est doté de bonnes propriétés de stabilité thermique, de durabilité chimique et de tenue à l'auto-irradiation⁽²⁾.

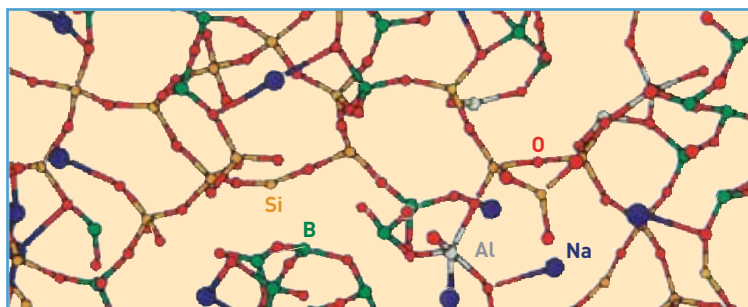


P.-F. Grosjean / CEA

Bloc de verre de confinement (verre R7T7).

La recherche d'une composition de verre est un compromis entre les propriétés du matériau et la faisabilité technologique de son élaboration à l'échelle industrielle. La France a retenu les verres aluminoborosilicatés comme matériaux de confinement des solutions de produits de fission issues du traitement des combustibles des **réacteurs Uranium naturel-graphite-gaz (UNGG)** et des **réacteurs à eau légère (REL)**. Dans le cas des solutions provenant des REL, le verre produit par **Areva NC** à La Hague (Manche), référencé **R7T7**, est constitué, à environ 80 %, d'oxydes de **silicium** [SiO_2 (silice)], de **bore** [B_2O_3 (anhydride borique)], d'aluminium [Al_2O_3 (alumine)] et de sodium [Na_2O]. Le silicium, l'aluminium et le bore jouent un rôle de formateurs, c'est-à-dire qu'ils **polymérisent** le réseau vitreux grâce à leurs liaisons fortes. Les **alcalins**, quant à eux, sont des éléments modificateurs qui dépolymérisent le réseau vitreux. Ils permettent d'abaisser le point de fusion et agissent favorablement sur la **viscosité** et la réactivité du verre fondu pour faciliter son élaboration. Le taux d'incorporation d'oxydes de produits de fission est aujourd'hui borné à 18,5 % (tableau). À l'exception des platinoïdes⁽³⁾ et d'une partie du tellure (Te) présents dans le verre sous forme de cristaux d'oxyde de **ruthénium** RuO_2 et de phases métalliques [**palladium** (Pd), rhodium (Rh), tellure], le verre R7T7, après élaboration et refroidissement naturel, est homogène à l'échelle microscopique. Ses propriétés physico-chimiques ont été déterminées sur les compositions de verre **simulant** inactif puis validées sur des échantillons de verres radioactifs élaborés en laboratoire ou prélevés dans les ateliers industriels de La Hague.

éléments de base de la matrice vitreuse : SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 , Al_2O_3



incorporation de produits de fission PF sous forme d'oxydes (PF_2O_3 ...) dans la matrice vitreuse

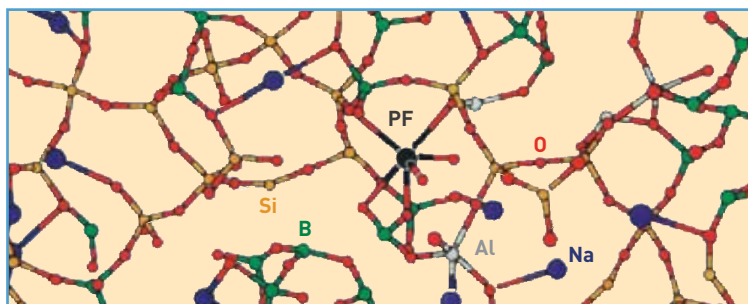


Figure 1.
Principe du confinement d'éléments dans une structure vitreuse.

(2) Phénomène d'auto-irradiation : la **décroissance radioactive** des radionucléides tend à désorganiser la matrice qui les contient, l'émission des rayonnements s'accompagnant d'une production de chaleur.

(3) Platinoïdes : ce groupe se compose du platine (Pt) ainsi que du palladium (Pd), du rhodium (Rh), du ruthénium (Ru), de l'**iridium** (Ir) et de l'osmium (Os), dont les caractéristiques sont proches de celles du platine. Les platinoïdes sont également appelés métaux nobles du fait de leur forte résistance à la corrosion et à l'oxydation.

| oxydes | intervalle spécifié pour l'industriel (% massique) | | composition moyenne des verres industriels (% massique) |
|---|--|-------|---|
| | Mini | Maxi | |
| SiO ₂ | 42,4 | 51,7 | 45,6 |
| B ₂ O ₃ | 12,4 | 16,5 | 14,1 |
| Al ₂ O ₃ | 3,6 | 6,6 | 4,7 |
| Na ₂ O | 8,1 | 11,0 | 9,9 |
| CaO | 3,5 | 4,8 | 4,0 |
| Fe ₂ O ₃ | | < 4,5 | 1,1 |
| NiO | | < 0,5 | 0,1 |
| Cr ₂ O ₃ | | < 0,6 | 0,1 |
| P ₂ O ₅ | | < 1,0 | 0,2 |
| Li ₂ O | 1,6 | 2,4 | 2,0 |
| ZnO | 2,2 | 2,8 | 2,5 |
| oxydes de (PF + Zr + actinides) + suspension de fines | 7,5 | 18,5 | 17,0 |
| oxydes d'actinides | | | 0,6 |
| SiO ₂ + B ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ | > 60 | | 64,4 |

Tableau.
Domaine de composition chimique des verres R7T7 produits dans les ateliers industriels par Areva NC à La Hague.

Le procédé continu de vitrification à deux étapes

Les principales opérations permettant de passer de la solution au verre sont l'évaporation de l'eau, la calcination et la vitrification. L'étape de calcination transforme la plupart des éléments en oxydes par décomposition des nitrates⁽⁴⁾, sauf les alcalins et une partie des alcalinoterreux. Elle se déroule dans une plage de températures s'étendant entre 100 °C et 400 °C. La vitrification est menée par réaction du calcinat, obtenu lors de l'opération précédente, avec des matières premières qui apportent essentiellement des éléments formateurs du réseau vitreux tels que la silice. Les matières premières sont généralement un verre déjà formé, appelé fritte de verre. Ces réactions nécessitent des températures comprises entre 1 050 °C et 1 300 °C, selon la composition du verre à élaborer. Ces opérations doivent être mises en œuvre par un procédé associé à une technologie suffisamment simple pour être compatible avec une exploitation en haute activité. Pour atteindre une productivité compatible avec le besoin des usines de traitement du combustible, le CEA a développé un procédé continu avec la technologie qui lui est associée. Celui-ci comprend une étape d'évaporation-calcination des solutions de produits de fission suivie d'une étape de vitrification du calcinat formé. Toutes deux sont conduites en continu dans deux appareils séparés (figure 2).

L'unité de calcination, constituée d'un tube tournant chauffé par un four à résistances, recueille également des réactifs et une solution recyclée issue du traitement des gaz. Elle permet les opérations d'évaporation et de transformation partielle des nitrates, présents dans les

solutions, en oxydes. Le four de vitrification, dans lequel se déroulent les réactions d'élaboration du verre, reçoit le calcinat provenant du tube tournant ainsi que la fritte de verre. Ce four est actuellement construit autour d'un pot de fusion métallique chauffé par induction. Le verre est coulé en discontinu par charge dans des conteneurs en acier inoxydable réfractaire (2 charges de 200 kg par conteneur dans les ateliers de vitrification d'Areva NC à La Hague).

Après validation à l'échelle 1 sur des simulants inactifs, ce procédé continu de vitrification à deux étapes a été mis en service en 1978 à Marcoule (Gard), dans l'Atelier de vitrification de Marcoule (AVM) associé à l'usine de traitement UP1 ; en 1989 et 1992 à La Hague, dans les ateliers R7 et T7 associés aux usines UP3 et UP2-800⁽⁵⁾ ; en 1990 à Sellafield en Grande-Bretagne, dans l'atelier WVP (Windscale Vitrification Plant). Chacun des ateliers R7 et T7 est équipé de trois chaînes de vitrification de capacité initiale de traitement de solutions de 60 L/h, et de capacité d'élaboration de verre de 25 kg/h.

Cette technologie de vitrification comporte toutefois des limitations. D'une part, la durée de vie des pots métalliques, de l'ordre de 5 000 heures, constitue une source de déchets secondaires. D'autre part, leur capacité d'élaboration de verre nécessite la présence de plusieurs chaînes fonctionnant en parallèle. Enfin, le choix de compositions de matrices de confinement se restreint aux verres dont la température d'élaboration est inférieure à 1 150 °C.

(4) Nitrates : sels (composés ioniques constitués de cations et d'anions formant un produit neutre et sans charge nette) de l'acide nitrique HNO₃. La formule chimique de l'ion nitrate est NO₃.

(5) UP2-800 : usine exploitée depuis 1994 à La Hague (Manche) par Areva NC où sont traités la plus grande partie des combustibles usés du parc national de production électronucléaire. Elle est née de la refonte de l'unité UP2-400 qui, à la suite de l'usine UP1 de Marcoule (Gard), était destinée au traitement des combustibles usés de la filière UNGG. Les combustibles étrangers sont traités dans l'usine UP3 qui a été mise en service en 1990-92.

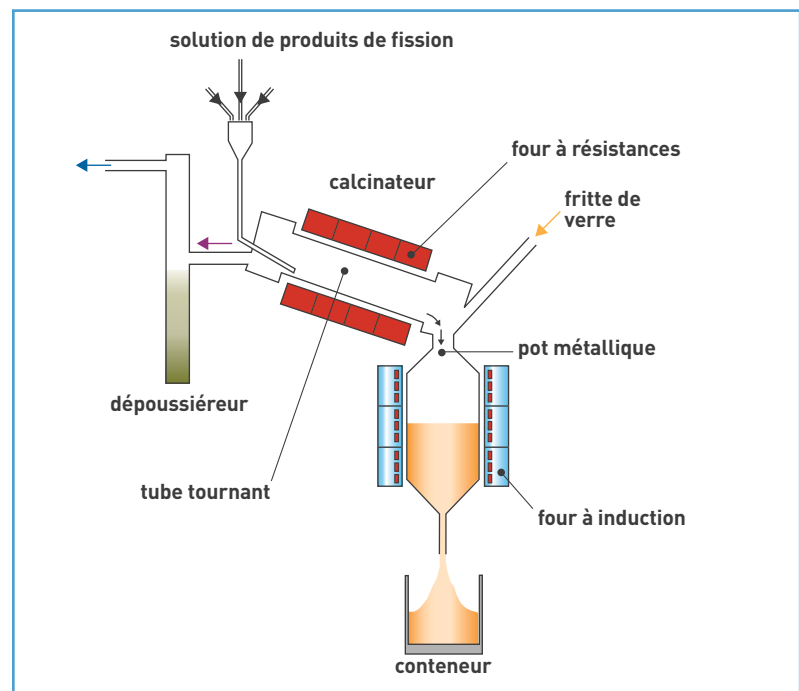


Figure 2.
Procédé continu de vitrification à deux étapes.

La vitrification en creuset froid, une technologie d'avenir

Pour lever ces verrous, une nouvelle technologie d'élaboration de verre par induction directe en creuset froid a été mise au point.

Des caractéristiques intéressantes

La fusion par induction directe consiste à placer le verre à chauffer dans un **champ électromagnétique** alternatif créé par un inducteur. La fréquence de ce champ alternatif est de l'ordre de quelques centaines de **kilohertz**. Le verre liquide étant **conducteur électrique** (**résistivité** comprise entre 1 et 10 **ohms-centimètre**), le champ électromagnétique alternatif y génère des courants induits qui dissipent de la puissance par **effet Joule**. Dans ce type d'induction, il s'agit de chauffer directement le matériau à fondre et pas le creuset. Ce dernier est métallique, en acier inoxydable par exemple. Il est refroidi par une circulation d'eau et divisé en secteurs pour assurer une relative « transparence » au champ électromagnétique (figure 3).

Au contact de la paroi froide, il se forme une mince couche de verre figé, d'épaisseur comprise entre 5 et 10 mm, qui sépare le verre fondu du métal froid de la paroi. Le métal du creuset n'est donc pas en contact avec le verre fondu, qui est entièrement contenu dans cette « peau » de verre figé, d'où le terme d'« autocreuset ». Le verre étant un matériau isolant électrique à température ambiante, il est nécessaire de préchauffer une charge de verre pour initier l'induction. Ce préchauffage est réalisé, pour les applications nucléaires, en plaçant un anneau en **titane (Ti)** ou en zirconium sur la charge initiale de verre. Cet anneau s'échauffe sous l'action du champ électromagnétique, puis son **oxydation** fournit de l'énergie au verre et rend possible la fusion de ce dernier. Au terme de cette phase d'amorçage de l'induction, le métal totalement oxydé est un constituant du verre. Le four fonctionne ensuite en semi-continu. L'alimentation en produit à fondre est continue et la coulée en conteneur du verre élaboré est séquentielle. La coulée est effectuée à l'aide d'une vanne en métal refroidi. À la fin de chaque coulée, un volume suffisant de verre fondu

est conservé dans le four pour maintenir l'induction et poursuivre la fusion. Un agitateur mécanique et un système de bullage de gaz assurent un brassage énergique du bain de verre fondu et permettent d'obtenir une bonne homogénéité thermique et chimique du verre.

Dans le cadre des applications nucléaires, les fours d'élaboration de verre par induction en creuset froid ont été mis au point pour bénéficier de leurs deux principales caractéristiques. Premièrement, le refroidissement du creuset conduit à la formation d'une fine couche de verre figé qui le sépare du verre fondu et évite ainsi la corrosion. Sa durée de vie est considérablement augmentée, même lors de l'élaboration de matériaux très corrosifs à l'état fondu. Deuxièmement, le chauffage par induction directe dans le bain de verre fondu permet d'accroître la capacité d'élaboration de verre et d'atteindre des températures d'élaboration élevées. Cette caractéristique ouvre des perspectives de développement de nouveaux matériaux de confinement à taux d'incorporation supérieur, non réalisables dans le procédé actuel.

Un creuset optimisé mis au point

Le développement de cette technologie a été engagé au CEA/Valrhô-Marcoule depuis plus de 20 ans. Une étape importante a été la connexion d'un four à l'échelle 1 – dont le diamètre intérieur du creuset est égal à 650 mm – au calcinateur et au traitement des gaz du prototype inactif de l'une des unités de vitrification de La Hague (Prototype évolutif de vitrification PEV).

Lorsque la maturité de cette technologie a été jugée suffisante, un groupe de travail tripartite, comprenant **Areva**, **SGN** et le CEA, a fixé les principales options de conceptions technologiques associées au développement du procédé de vitrification en creuset froid dans un environnement de type atelier de vitrification de La Hague. Les essais et développements effectués ont conduit à définir un creuset optimisé, réplique exacte de celui implanté à La Hague en 2009, et dont le démarrage en actif a eu lieu en avril 2010. Un pilote du creuset froid à l'échelle 1 a été réalisé et connecté au calcinateur du PEV existant, en lieu et place de l'ancien four, ce qui permet de disposer, en

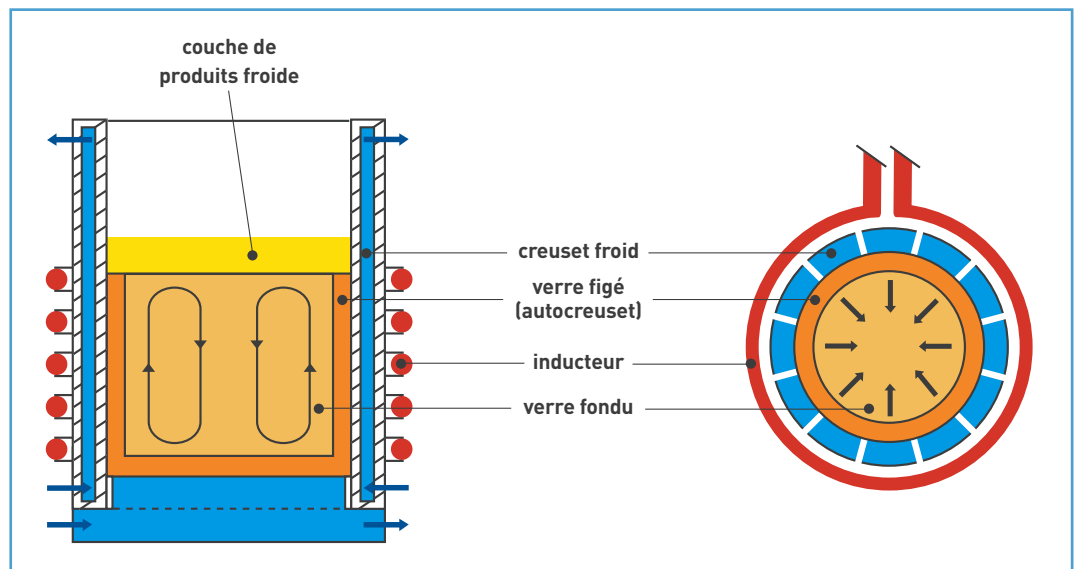


Figure 3. Principe d'un four de fusion de verre par induction directe en creuset froid.



P.-F. Grosjean / CEA

Vue d'ensemble du Prototype évolutif de vitrification (PEV) équipé d'un four à creuset froid, installé au CEA/Valrhô-Marcoule.

inactif, d'une totale représentativité du procédé qui sera exploité à La Hague.

Cette technologie donne les moyens d'atteindre des températures de fusion plus élevées (1 200 °C à 1 400 °C), ouvrant la voie à une augmentation significative de la capacité de production de verre R7T7 ainsi qu'à l'élaboration de nouvelles matrices de confinement. Il faut citer par exemple : un vitrocristallin à 13 % massiques d'oxyde de molybdène (MoO₃) qui a été développé pour le confinement des anciennes solutions de traitement des combustibles UMo⁽⁶⁾ des réacteurs UNGG ; un verre de confinement de solutions sodiques de faible et moyenne activité et, à plus long terme, de nouveaux verres qui

(6) Combustible UMo : il est composé d'uranium (U) métallique allié à du molybdène (Mo).

permettront d'envisager des taux d'incorporation des produits de fission plus élevés.

D'autres applications pour le creuset froid

Dans le cadre des actions de diffusion technologique du CEA, deux fours de diamètres respectifs 60 cm et 1,20 m ont été construits sous licence en 1995 et 1998 par la société EFD et mis en exploitation par la société FERRO à Saint-Dizier (Haute-Marne). Le four de 1,20 m de diamètre assure une production de 40 tonnes/mois d'émaux ou fritte de verre. Les avantages de cette technologie pour la production d'émail, destiné à la fabrication de tôle émaillée, sont l'absence de pollution par le réfractaire, la possibilité de fusion sans limitation de température, la facilité d'arrêt et de redémarrage pour changer de composition de verre, et la fiabilité du four.

Des qualités indéniables

La technologie de vitrification en creuset froid ouvre non seulement la voie à l'élaboration de nouvelles matrices de confinement, mais permet aussi d'anticiper les futures évolutions des usines de traitement des combustibles usés. Elle répond aux objectifs de simplification, de réduction de coûts de fonctionnement et de prise en compte d'une plus grande variété de déchets. Les creusets froids sont également potentiellement intéressants pour de nombreuses applications non nucléaires, en raison de leur fiabilité et de leur souplesse d'utilisation.

> Roger Boën

Département d'études du traitement et du conditionnement des déchets
Direction de l'énergie nucléaire
CEA Centre de Valrhô-Marcoule



P.-F. Grosjean / CEA

Bloc de vitrocristallin de confinement des anciennes solutions de traitement des combustibles UMo des réacteurs UNGG.