

Apport du plasma pour le traitement des déchets par incinération / vitrification. Le procédé Shiva

Le chauffage par plasma permet d'atteindre localement et très rapidement des températures extrêmes. Le plasma est d'un haut intérêt pour le traitement des déchets, car il permet de décomposer la quasi-totalité d'entre eux, qu'ils soient solides, liquides, organiques ou minéraux. D'une manière générale, des procédés de traitement et conditionnement de déchets utilisant le plasma ont été étudiés de par le monde et parfois même industrialisés comme c'est par exemple le cas de l'installation Zwilag sur le centre de Würenlingen, en Suisse.

Le plasma est pour le physicien le prolongement de l'état gazeux ; il existe au-delà de cet état lorsque l'énergie contenue dans la matière est suffisante pour ioniser une grande partie des atomes qui la constituent. Le plasma est donc un mélange de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons avec des propriétés physiques particulières. Généré à la pression atmosphérique, on peut facilement faire atteindre au plasma des températures supérieures à 6 000 K. C'est ce plasma, à la fois très chaud et très réactif chimiquement en raison de la présence d'atomes et d'ions très excités ou de molécules inhabituelles dans la chimie classique, que l'ingénieur peut utiliser pour le traitement de certaines catégories de déchets particulièrement « délicates ». Les déchets visés sont, par exemple, les résines échangeuses d'ions ou, plus généralement, les déchets technologiques comportant une fraction organique qui rendrait impossible leur vitrification directe ou hasardeux leur enrobage dans une matrice cimentaire.

Il existe différentes techniques pour générer un plasma thermique ; cela dépend de la manière dont est apportée l'énergie pour transformer le gaz en plasma. L'énergie peut être apportée par un champ électromagnétique, par des micro ondes ou encore, et c'est la manière la plus utilisée, par éclatement d'un arc électrique dans un flux gazeux, ce dernier pouvant être de nature très varié : argon, oxygène, vapeur d'eau... C'est le procédé chimique envisagé qui va entraîner le choix d'un gaz en particulier. La densité de courant dans une colonne d'arc peut atteindre des valeurs de 10^6 A/m² et plus ; elle est encore plus élevée au niveau des électrodes, où la densité de courant peut même dépasser 10^{10} A/m². Les densités de flux thermique associées sont de l'ordre de 10^{10} à 10^{11} W/m², ce qui exige des conceptions particulières des électrodes si l'on veut garantir une durée de vie compatible avec un usage industriel. On comprend ainsi que l'on peut obtenir à peu près n'importe quelle composition chimique à

très haute température, ce qui peut être utile pour de la synthèse en milieu réducteur, par exemple, ou pour de la destruction rapide de molécules en milieu très oxydant... application principale du plasma dans le domaine du traitement des déchets.

L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local dans la colonne d'arc, est en général, vérifiée. On considère donc le plasma comme un mélange de gaz parfaits en équilibre thermodynamique ; on peut ainsi calculer sa composition chimique en fonction de la température ou de la pression. On utilise pour cela une méthode de minimisation de l'enthalpie libre du système, sous contrainte du bilan massique et de la neutralité électrique. La figure 102 présente, à titre d'exemple, la composition chimique, exprimée en nombre de mole, d'un plasma d'argon et de vapeur d'eau à la pression de 1 bar, situation rencontrée en incinération de déchets organiques. On remarquera la présence d'atomes, de radicaux libres, O, par exemple, ainsi que d'espèces ionisées et d'électrons. Les réactions chimiques mises en jeu et leur cinétique sont considérablement influencées par la présence de ces espèces et les efficacités des procédés sont considérablement accrues. Parce que les mélanges sont très réactifs, les débits de gaz utilisés peuvent être faibles, les réacteurs plasmas sont donc de petite taille, et les dimensions des unités aval de traitement des gaz sont réduites. Cela est un atout majeur pour certaines applications, notamment dans le domaine des déchets radio-

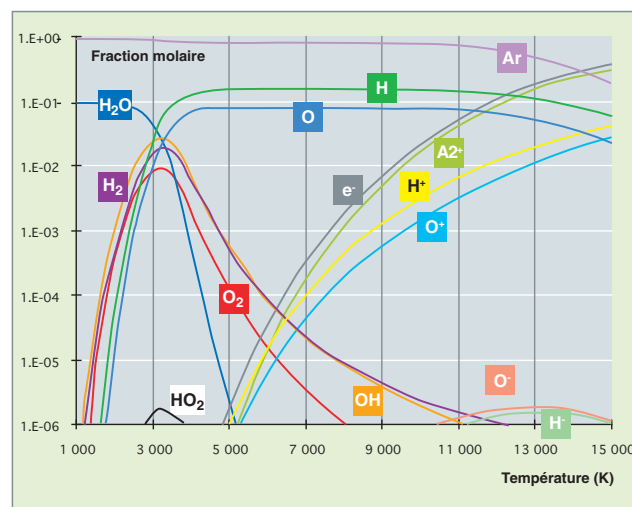


Fig. 102. Évolution de la composition d'un plasma Ar/H₂O en fonction de la température à la pression de 1 bar.

actifs où les tailles des installations doivent être minimales. La petite taille des réacteurs diminue également leur inertie thermique. Pour ces raisons, les débits traités, rapportés à la taille des réacteurs plasma, peuvent être importants.

Ces particularités physiques confèrent aux procédés plasmas une grande souplesse d'utilisation. Le spectre des déchets qui peuvent être concernés par un traitement plasma est très large. De plus, plusieurs étapes du traitement des déchets peuvent être envisagées dans un unique réacteur contrairement aux procédés conventionnels. C'est, par exemple, le cas de l'incinération / vitrification de déchets technologiques organiques dans un réacteur à plasma sur un bain de verre où la combustion complète et l'incorporation des cendres peuvent être réalisés dans un même appareil.

Afin d'assurer le traitement de déchets solides, le CEA a entrepris des recherches visant à proposer un procédé qui permette à la fois d'éliminer les fractions organiques des déchets tout en stabilisant et en confinant leurs fractions minérales. Ce type de traitement nommé « **incinération-vitrification** » doit produire un déchet ultime de type vitrifié ayant les qualités requises pour pouvoir être dirigé vers un site de stockage. Fort de son expérience dans le domaine de l'incinération de la chimie des hautes températures et des technologies associées, mais également de la vitrification mettant en œuvre des techniques de pointe telles que la fusion par induction directe en creuset froid, le CEA a entrepris de coupler l'ensemble de ses

connaissances sur la filière plasma pour proposer des procédés nouveaux tels que SHIVA (Système Hybride d'Incinération Vitrification Avancé). La figure 103 schématise le procédé SHIVA comme étant à la convergence des connaissances issues des voies de l'incinération, de la vitrification et de la recherche sur les matériaux pouvant être à la base de matrices de confinement. Le procédé IRIS (Installation de Recherche en Incinération des Solides) a été développé pour l'incinération de déchets organiques fortement chargés en chlore ayant pour but de produire une cendre sans carbone (voir *supra* « Les procédés de décontamination et de traitement des effluents et déchets technologiques », p. 13-26). Son développement a nécessité d'y associer un traitement des gaz extrêmement performant mettant en œuvre des filtres sans média. Le FID ou Fusion par Induction Directe est, quant à lui, un procédé de vitrification en creuset froid qui a été développé pour assurer une sauvegarde des pots de fusion et limiter ainsi la production de déchets secondaires. La nécessité d'augmenter les capacités de traitement a fait évoluer le procédé vers le Creuset Froid Avancé (voir *supra* « La vitrification en creuset froid », p. 67-70) utilisant des inducteurs plans en lieu et place de spires ceinturantes. Les connaissances acquises sur l'ensemble de ces technologies ont permis d'envisager de lier incinération et vitrification en alimentant des matières organiques sur un bain de verre en fusion. L'utilisation du seul moyen de chauffage inductif s'étant révélé insuffisant pour oxyder efficacement la matière organique, la mise en place de torches à plasma a été étudiée pour aboutir à la proposition d'un procédé hybride.

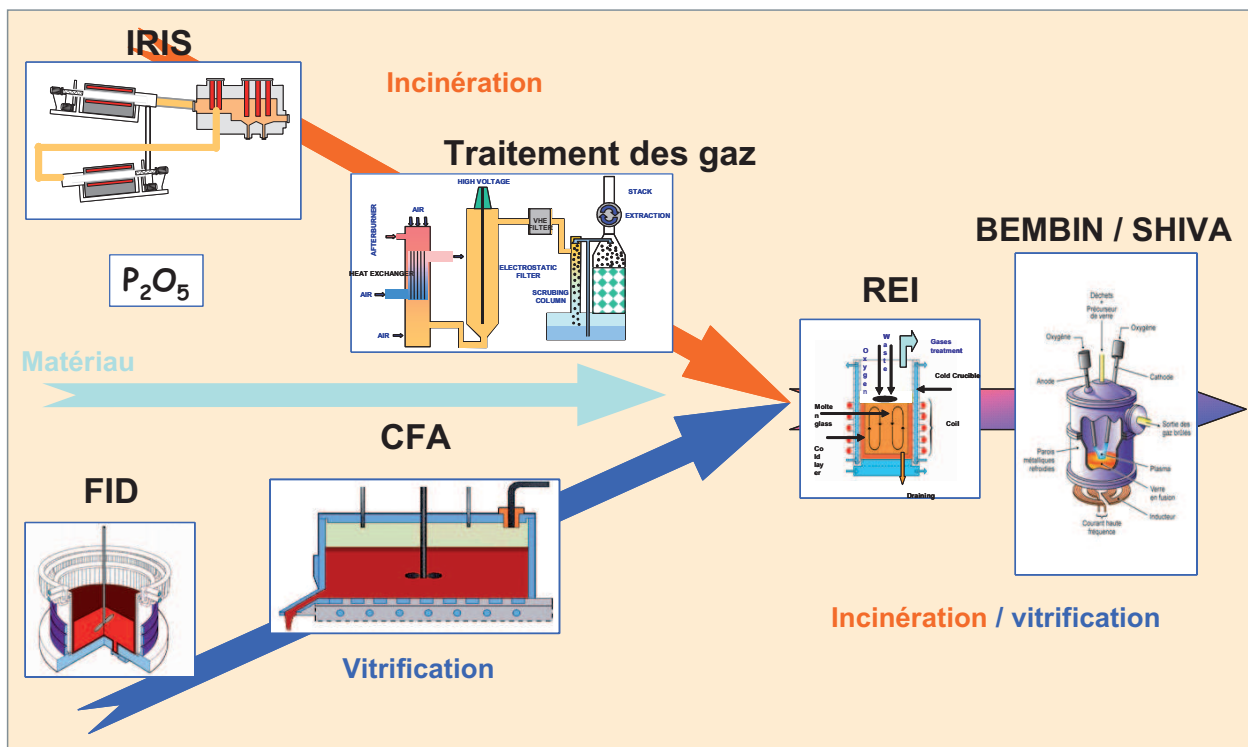


Fig. 103. SHIVA, un procédé de traitement des déchets issu de la convergence de plusieurs voies de recherches menées au CEA.

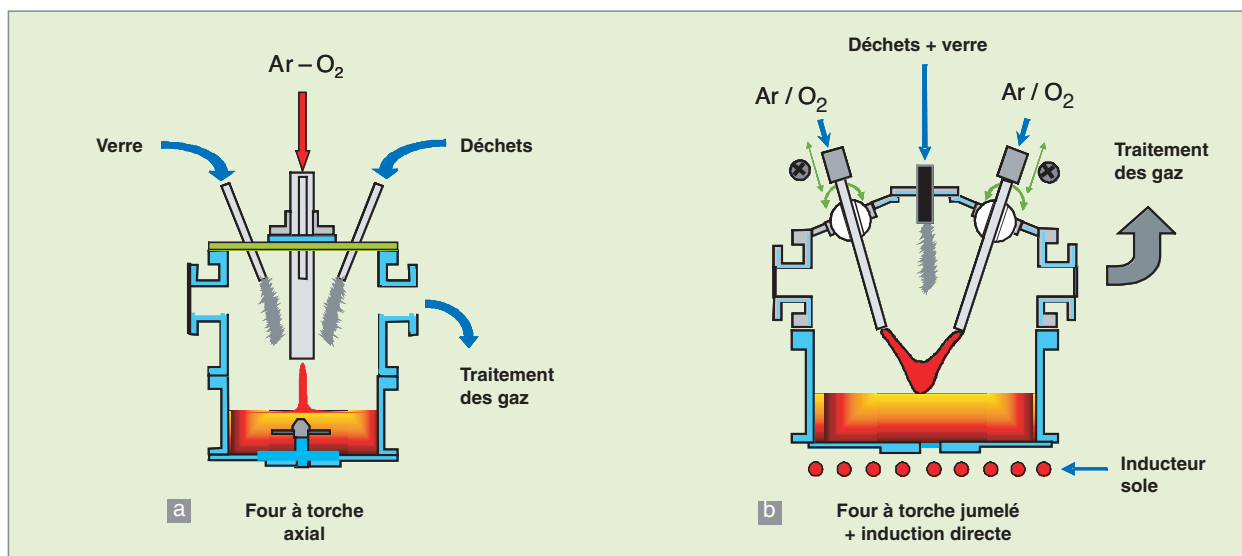


Fig. 104. Procédé d'incinération/vitrification dans : a. Sa forme initiale. b. Sa forme actuelle SHIVA.

La convergence des différentes voies de recherches mentionnées ci-dessus a permis de proposer un procédé très compact, puisqu'il permet dans un même réacteur de combiner la combustion des déchets, la postcombustion des gaz (élément de procédé souvent très volumineux) et la vitrification de la charge minérales qui contient la majeure partie de l'activité radiologique [1].

Le réacteur actuellement mis en place est lui-même issu de plusieurs étapes évolutives ayant eu pour but d'associer progressivement les deux moyens de chauffage que sont les torches à plasma et les techniques inductives. Initialement équipé d'une torche à arc transféré à anode immergée dans le verre en fusion, le réacteur a muté vers un creuset froid équipé d'une sole inductive surmontée de deux torches à plasma jumelées bipolaires. La figure 104 donne très schématiquement une représentation de cette évolution.

Actuellement et tel que représenté sur la figure 99, le procédé SHIVA dispose d'un creuset entièrement refroidi par circulation d'eau, ce qui évite une corrosion importante des parois internes et d'un dôme lui-même refroidi sur lequel sont implantées les deux torches à plasma. Un inducteur de géométrie plane est mis en place sous la sole réalisée en carbure de silicium. Le principe du procédé consiste à alimenter les déchets directement sur le bain de verre et sous le panache de plasma qui assure la combustion de la fraction organique des déchets, mais également la postcombustion des gaz dans la zone située au-dessus du bain de verre. La charge minérale, quant à elle, est progressivement intégrée dans le verre, après avoir été stabilisée à haute température. Si le plasma est utile à l'apport de l'énergie nécessaire aux différentes réactions chimiques impliquées, il est également utilisé pour l'initiation de la fusion du verre, évitant ainsi l'ajout d'éléments métalliques suszepteurs nécessaire au démarrage de la fusion du verre.

Le principe du procédé repose sur l'alimentation continue de déchets fragmentés sur un bain de verre en fusion. Arrivées à la surface, les matières constitutives des déchets sont soumises à une très haute température ayant pour effet de produire, d'une part, un phénomène de combustion directe entre l'oxygène présent et la surface de matière organique, et, d'autre part, une pyrolyse pour les matières non exposées aux oxydants. Cette pyrolyse est responsable de la production de gaz combustibles (CO, hydrocarbures divers) ayant un fort pouvoir calorifique. Les composés volatils émis dans ou directement à proximité du panache de plasma sont oxydés très rapidement en étant soumis à des températures extrêmes ainsi qu'à des espèces fortement réactives telles que celles décrites dans la figure 102. En ce qui concerne la charge minérale des déchets, une partie est vaporisée sous l'effet des hautes températures et une autre est intégrée dans la matrice vitreuse par un processus de digestion au niveau de l'interface. Les trois grandes fonctions de l'incinération-vitrification sont ainsi rassemblées au sein d'un seul et même réacteur connecté à un système de traitement des gaz ayant pour mission de refroidir, de filtrer et de neutraliser les espèces réactives à froid. Tel que cela apparaît sur la figure 105, les déchets finaux issus du procédé sont de diverses natures. Il ressort des gaz inertes totalement décontaminés et essentiellement composés de H₂O, N₂ et CO. Le déchet ultime est un vitrifiat comportant la quasi-totalité des radioéléments présents dans les déchets. C'est ce dernier qui sera dirigé vers un stockage ultime. Enfin, l'épuration des gaz produit également un effluent de lavage qui peut être liquide ou solide selon la technique utilisée mais qui est dépourvue de contamination puisque produit en aval d'un filtre de très haute efficacité.

Une partie des études réalisées sur le sujet ont démontré l'importance des conditions de traitement vis-à-vis de l'intégration des composés minéraux au sein de la matrice vitreuse. Par

exemple, si les conditions d'oxydation sont optimales, ils pourront être introduits sous forme d'oxydes solubles dans le bain de verre. Dans le cas inverse, certains insolubles peuvent se former à l'interface et produire des inclusions dans le bain de verre. C'est par exemple le cas du soufre qui peut selon le cas être vaporisé sous forme de SOx ou alors être à la base de sulfures pénétrant sous forme de billes à l'intérieur du verre. L'utilisation des torches à plasma est dans ce cas fondamentale puisqu'elle conditionne les niveaux de température de l'interface. La figure 106 montre que dans le cas du traitement de résines échangeuses d'ions dont certaines présentent des groupements sulfonés, le chauffage par torche à plasma limite très sensiblement la formation des billes de sulfure qui se trouvent en quantité lors d'un traitement sans plasma.

La technologie SHIVA a été développée afin de traiter des types très différents de déchets. Il est possible de citer, à ce jour, les résines échangeuses d'ions, des enrobés bitumineux des déchets technologiques chlorés, des boues de traitement des combustibles usés, ces deux derniers cas pouvant être pris à titre d'exemple [2].

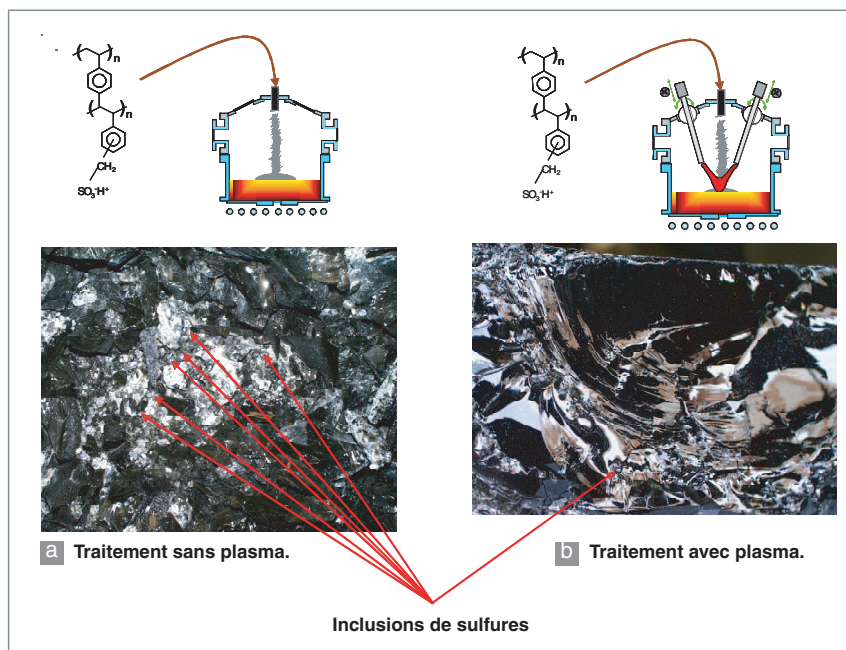


Fig. 106. Visualisation des destins différents des minéraux suivant les conditions de traitement. À gauche, sans plasma, le traitement de résines échangeuses d'ions cationiques sulfurées est à l'origine de la formation de billes de sulfures. À droite, leur traitement sous plasma diminue sensiblement leur apparition.

L'incinération de déchets chlorés

Les déchets technologiques sont constitués de cellulose, de plastiques et de polymères variés. Leur densité moyenne est faible : 0,16. Le chlore qu'il contiennent provient de la large utilisation de divers types de PVC. Ces déchets, comme tout autre, présentent une charge minérale relativement importante.

L'étude du traitement des déchets organiques chlorés a été initiée par l'incinération décrite dans un paragraphe précédent (voir *supra* « Les procédés de décontamination et de traitement des effluents et déchets technologiques », p. 13-26). Elle a démontré que l'existence dans la charge minérale d'éléments tels que le chlore induit la formation de composés volatils pouvant avoir des effets dévastateurs sur les installations, si certaines précautions ne sont pas prises. Les résultats acquis ont démontré qu'il pouvait être très avantageux d'opérer sur certains chlorures volatils une substitution du chlore par du phosphore, afin de produire des poussières stables et compatibles avec un confinement dans une matrice vitreuse. Étant donné que le composé le plus pénalisant est le chlorure de zinc ZnCl₂, la quantité de phosphore introduite est adaptée à la quantité de zinc présent dans les déchets. Actuellement, il semble qu'un ratio Zn/P = 1 ± 0,1 garantisse une stabilité suffisante des poussières vis-à-vis d'une réhydratation pouvant conduire à la production de composés corrosifs (chlorures hydratés ou composés polyphosphatiques). L'adjonction du phosphore peut être réalisée de différentes façons. Soit sous forme solide à travers du PVC rose (polymère ignifugé

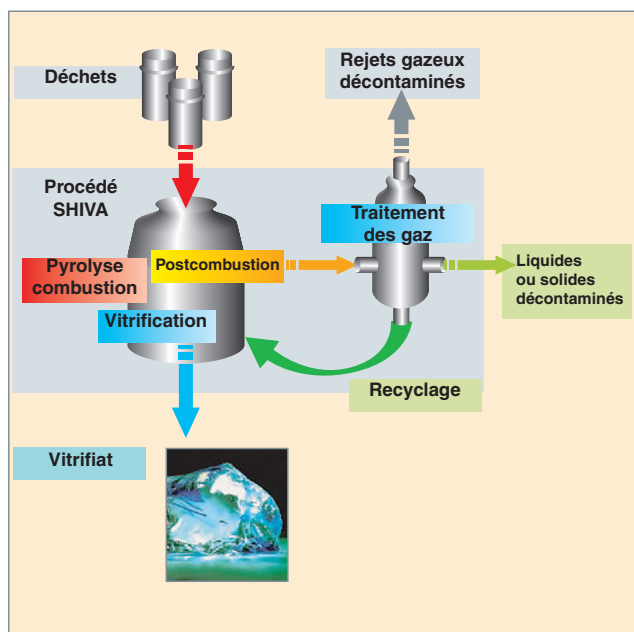


Fig. 105. SHIVA : un procédé intégré pour le traitement des déchets.

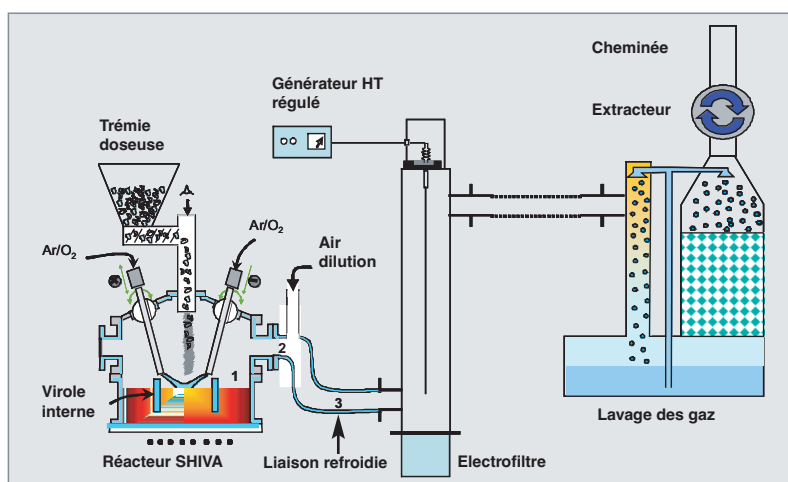


Fig. 107. Procédé SHIVA complet. Il comporte une trémie doseuse de déchets, le réacteur SHIVA, une trempe à l'air, un électrofiltre et une colonne de lavage.

par une molécule de type tri aryle phosphate), ce qui induit une augmentation de la charge thermique du déchet, soit par du TBP (phosphate de tri-n-butyle), molécule couramment utilisée pour le traitement du combustible usé. Cette dernière possibilité est attrayante, car elle fournit un nouvel exutoire pour le traitement de solvants.

Dans le cadre des études de faisabilité et de mise au point, les essais de traitement se réalisent dans le réacteur SHIVA tel que décrit sur la figure 107. Il est couplé à son système de

Tableau 16.

Répartition de la charge minérale entre le verre du réacteur SHIVA et le filtre				
Élément	Réacteur	Filtre	Composé	Verre (% massique)
C	1,55	1	SiO ₂	51,69
Cl	18,4	26	Na ₂ O	9,60
S	1,4	0,62	B ₂ O ₃	15,45
P	4,6	11,5	Al ₂ O ₃	6,60
Na	6	9,5	P ₂ O ₅	2,40
K	2	3,25	K ₂ O	0,39
Mg	1,25	0,25	CaO	4,80
Ca	6,2	1,25	Fe ₂ O ₃	0,34
Zn	18,5	20	ZrO ₂	2,11
Al	16,5	1,9	BaO	0,16
Si	4,3	1,9	Sb ₂ O ₃	0,67
Sb	0,9	1,5	ZnO	2,80
Ni	1,3	0,1	TiO ₂	0,15
Fe	6,4	1,1	MgO	0,66
Cr	1,6	0,15	Li ₂ O	2,18
Ba	1,6	0,25	Cr ₂ O ₃	0,02
B	1,45	3,1	—	—
O	4,8	15,7	—	—

traitement des gaz comportant une trempe à l'air, un électrofiltre et une colonne de lavage.

Alimenté par un débit de déchets moyen d'environ 3kg/h dans un premier temps, le couplage plasma (50kW) – induction (283kz – 100kW) permet un traitement très satisfaisant. Dans une première approche, les résultats montrent que les éléments présents dans les déchets se répartissent entre le verre du réacteur et les filtres comme indiqué dans le tableau 16.

Si le chlore se répartit entre le réacteur et le verre, il est visible que le phosphore, initialement gazeux car sous forme d'anhydride P₂O₅, est essentiellement présent dans les poussières,

ce qui souligne l'efficacité de la phosphatation des chlorures dans une structure de type SHIVA.

L'incinération de déchets soufrés

Les boues issues du traitement des combustibles usés contiennent beaucoup de sulfates, ce qui rend délicat leur conditionnement par les voies classiques (cimentation, bitumes), d'où l'intérêt de les vitrifier dans un procédé de type SHIVA qui, par ses deux moyens de chauffage, apporte suffisamment d'énergie pour les sécher et les inclure dans un verre liquide. Sans compter l'eau présente, ces boues qui proviennent des stations de traitement des effluents liquides radioactifs sont essentiellement composées de sulfate de baryum, comme le montre le tableau 17.

L'essentiel du problème posé par le traitement de ces boues est d'assurer la décomposition des sulfates, tout en permettant l'incorporation du baryum dans le verre. Les essais réalisés jusqu'à ce jour ont permis de démontrer la faisabilité d'un tel processus, à la condition que la boue soit entièrement soumise aux hautes températures imposées par le plasma. Dans le cas où une partie de la boue se trouve déportée hors de la zone plasma, il apparaît que le sulfate n'est que partiellement

Tableau 17.

Composition moyenne des boues de type STE2	
Composé	% massique
BaSO ₄	62,00
Ni ₂ Fe(CN) ₆	6,74
K ₄ Fe(CN) ₆	5,26
CoS	8,00
NaNO ₃	9,00
Na ₂ SO ₄	9,00

décomposé. Cette observation est directement liée à la stabilité des espèces comme le montre la figure 108 qui représente l'évolution de la composition d'un système $H_2O/BaSO_4$ équimolaire entre 1200 °C et 2000 °C. Le positionnement des torches à plasma étant central, le point le plus chaud est celui correspondant au centre du creuset, la température décroissant ensuite progressivement du centre vers le bord de la virole. Ainsi, l'évolution technologique naturelle du procédé est la mise en place d'un système de virole interne imposant aux matières à traiter de rester sous les torches, dans le panache plasma. Ce type de virole est représenté sur la figure 108.

En ce qui concerne le comportement des espèces minérales, des analyses réalisées sur des prélèvements de verre dans la partie centrale du creuset montrent un accord très satisfaisant, avec une composition calculée sur la base de l'intégration de la composition du tableau 18 dans un verre de type R7T7 de composition connue. Le tableau 18 confronte ces résultats et montre qu'à l'heure actuelle le taux d'incorporation du baryum est supérieur à 70 %. Ce résultat sera amélioré par la détermination d'une formulation verrière adéquate.

D'une manière générale, la mise en association du plasma et de l'induction dans une technologie de creuset froid permet, à l'échelle semi industrielle, le traitement d'une très grande variété de déchets. La question du tri à la base se pose cependant toujours dans le cas où les matières à traiter comportent une fraction importante de métaux. Afin d'éviter cette étape préliminaire parfois difficile à mener selon l'âge des déchets et leur niveau d'activité, une étude est actuellement en cours pour proposer de nouvelles pistes permettant d'envisager un procédé sûr et efficace pour traiter ces déchets qualifiés de mixtes.

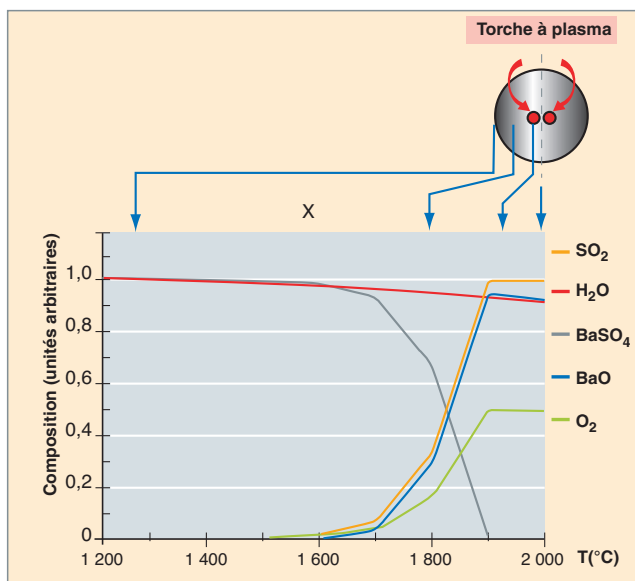


Fig. 108. Évolution de la composition d'un mélange $BaSO_4 + H_2O$ en fonction de la température. Cette dernière peut être reliée à un positionnement par rapport au centre du creuset.

Tableau 18.

Résultat d'analyse de la composition du verre issu du traitement des boues STE2 sous le plasma de SHIVA		
Composé	Composition calculée	Analyse
SiO_2	48,5	49,3
Na_2O	12,0	13,8
B_2O_3	16,8	15,5
Al_2O_3	7,3	6,7
ZnO	1,6	1,3
ZrO_2	0,3	0,4
CaO	2,5	2,3
Li_2O	1,2	1,1
CoO	0,9	1,0
Fe_2O_3	2,7	2,3
NiO	0,4	0,4
K_2O	0,4	0,6
BaO	5,6	3,9

► Références

- [1] F. LEMORT, C. GIROLD, O. PINET, « *The SHIVA Process: A Tool for the Incineration Vitrification of Hazardous Organic Wastes* » IT'3'03 Conference, May 9-14, 2005, Galveston, Texas.
- [2] C. GIROLD, O. PINET, F. LEMORT, « *Mixed Organic and Mineral Waste Processing by Incineration-Vitrification: Case of Bituminous Media* » MRS 2005, September 12-16th 2005, Gand, Belgique.

Florent LEMONT et Christophe GIROLD,
 Département d'études du traitement
 et du conditionnement des déchets

Matrices de confinement alternatives

Des céramiques sur mesure pour confiner des radionucléides spécifiques

La vitrification constitue aujourd'hui la solution de référence pour le conditionnement des déchets de haute activité.

Toutefois le conditionnement de certains radionucléides dans une matrice vitreuse peut s'avérer délicat pour des raisons de faible solubilité dans le réseau vitreux ou de forte volatilité lors de l'élaboration à haute température. Dans ce cas, les matrices céramiques peuvent présenter une solution alternative intéressante à la vitrification.

Bien que ne présentant pas la flexibilité chimique d'une matrice vitreuse (capacité à intégrer dans la structure un grand nombre d'éléments), les céramiques peuvent être optimisées pour le radionucléide concerné, offrant ainsi des propriétés de confinement maximisées.

Un premier exercice de formulation de matrices céramiques et de qualification de leurs propriétés intrinsèques a été réalisé dans le cadre de la loi sur les déchets de 1991. Il s'agissait d'étudier une voie alternative à la séparation poussée-transmutation des actinides mineurs (Np, Am, Cm) et du césium, et une solution pour le conditionnement de radionucléides non transmutables tel que l'iode.

Développées en collaboration avec le milieu académique dans le cadre d'un groupement de recherche (GDR Nomade), l'étude de ces matrices s'appuie sur une méthodologie couplant une approche expérimentale et de la modélisation atomistique, afin de déterminer les formulations à la fois capables d'un bon comportement à long terme (résistance à l'auto-irradiation et à la lixiviation) et adaptées à chaque radionucléide à confiner.

Le choix de la matrice a été guidé par une analyse bibliographique et l'étude des analogues naturels en visant un taux d'incorporation du radionucléide élevé et compatible avec la stabilité de la matrice :

- pour les actinides mineurs : zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$), britholite ($\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$), monazite / brabantite ($\text{LaPO}_4/\text{La}_{0,825}\text{Ca}_{0,088}\text{Th}_{0,088}\text{PO}_4$), le phosphate diphosphate de thorium ($\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$). Taux d'incorporation visé 10 % massiques.

- pour le césium : hollandite ($\text{BaCs}_{0,28}(\text{Fe}_{0,82}\text{Al}_{1,46})\text{Ti}_{5,72}\text{O}_{16}$). Taux d'incorporation visé 5 % massiques.

- pour l'iode : l'apatite vanadophosphoplombeuse ($\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4,8}(\text{PO}_4)_{1,2}\text{I}_2$). Taux d'incorporation visé 7 % massiques.

Pour toutes ces phases minérales (à l'exception de l'iode), la synthèse est effectuée par un procédé en quatre étapes :

1. synthèse des précurseurs par voie sèche, voie humide ou procédé sol-gel ;
2. calcination ;
3. broyage des poudres puis pastillage ;
4. **frittage*** naturel sous air.

Le confinement de l'iode dans les apatites

Le caractère volatil de l'iode a nécessité le développement de procédés mettant en œuvre un frittage réactif qui permet de minimiser le nombre d'opérations à haute température (synthèse et frittage en une seule étape).

Le frittage sous charge uniaxiale HUP (630 °C-90 min-25MPa) initialement développé [1] aboutit à des céramiques composites constituées d'un cœur d'iodoapatite entouré d'une gangue de phosphovanadate de plomb (PbVP) par réaction entre de l'iodure de plomb et un excès de PbVP (fig. 109). L'étanchéité du système (évitant la perte en iode) est assurée par la densification du PbVP à une température suffisamment basse et avec une cinétique plus rapide que la libération d'iode.



Fig. 109. Photo de pastilles tronçonnées ($\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_{4,8}(\text{PO}_4)_{1,2}\text{I}_2$, en jaune, et $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_{1,6}(\text{PO}_4)_{0,4}$, en gris) pour le confinement de l'iode.

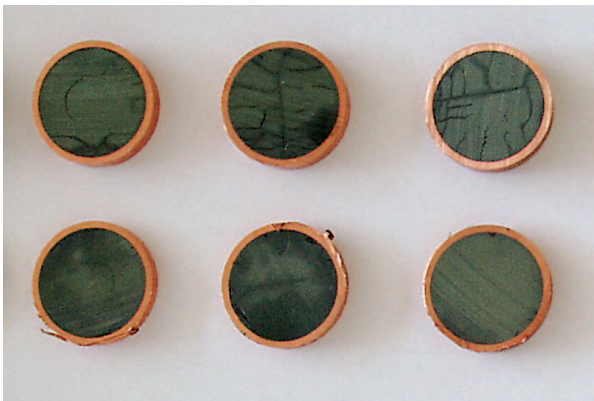


Fig. 110. Pastilles d'iodoapatite obtenues par compression isostatique à chaud, avec leur enveloppe de cuivre.

Cependant, ce procédé conduit au mieux à une densification de 88.5 % du cœur en iodoapatite et un taux d'incorporation en iode dans le composite de 3 %.

Deux autres procédés permettant de s'affranchir de la gangue de PbVP sont en cours d'évaluation :

- La compression isostatique à chaud (CIC) permet la conversion directe de l'iodure de plomb en iodoapatite dense à plus de 90 % (fig. 110). Après la mise en forme des réactifs par compression isostatique à froid, les pastilles sont insérées dans un double conteneur : cuivre (enveloppe interne) et acier 304L (enveloppe externe destinée à assurer l'étanchéité après soudure) avant de subir le cycle de CIC.
- le frittage flash par *Spark Plasma Sintering* permet de densifier des objets centimétriques en faisant passer un courant continu pulsé au travers du matériau [2]. Le courant (400A environ) en créneaux (pulse de 12 ms suivi d'un arrêt de 2 ms) est appliqué entre deux électrodes qui appuient sur l'échantillon au sein d'une matrice cylindrique en graphite. La densification de l'iodoapatite est obtenue pour des températures de 400 ° à 500 °C, avec un palier en température de 5 à 20 minutes (vitesse de chauffe 50 °C/min, pression externe 40MPa) avec un taux de densification supérieur à 97 %.

L'évaluation du comportement sous eau des céramiques passe par une description fine des mécanismes et cinétiques d'altération. Les données acquises pour toutes ces matrices en eau pure permettent de décrire le comportement intrinsèque de la céramique (voir, à ce sujet, le § de J.-E. Lartigue dans la monographie « Corrosion », à paraître).

Toutefois, dans les conditions de stockage, ces matrices vont subir des irradiations internes dues à l'émission de particules lors de la désintégration des radionucléides incorporés pouvant conduire à une **amorphisation*** de la structure cristalline (cas des α) et entraîner une modification potentielle de sa durabilité chimique dans l'eau.

De même, l'eau interstitielle pourrait être irradiée par les particules *alpha* émises lors de la désintégration des radionucléides stockés : elle serait alors **radiolysée***, ce qui induirait la formation d'espèces radicalaires instables et réactives ($\text{HO}\cdot$, $\text{H}\cdot$, e^-_{aq} ...), ainsi que la formation d'espèces moléculaires stables (H_2O_2 , H_2).

Influence de l'auto-irradiation sur la lixiviation de la zirconolite [3]

Des zirconolites synthétiques amorphisées par bombardement aux ions lourds (Pb^{3+} , 360keV) ainsi que de zirconolites naturelles **métamictes*** (Phalabowra carbonatite complexe, Afrique du Sud) riches en U et Th âgées de $2,10^9$ ans ont été lixiviées de façon à évaluer leur durabilité chimique.

Malgré l'amorphisation de la structure, la durabilité chimique n'est pas notablement modifiée : la vitesse initiale d'altération varie de moins d'un facteur 1,5 par rapport aux résultats obtenus sur la céramique non irradiée. Après quelques jours, la vitesse diminue de plus de quatre ordres de grandeur, de la même façon que pour la céramique saine (fig 111).

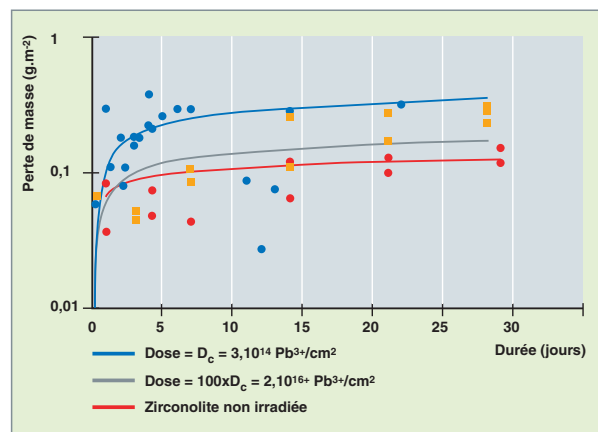


Fig. 111. Altération par l'eau de zirconolites dopées au Nd, lixiviées en mode Soxhlet, à 100 °C, dans l'eau initialement pure, avant et après leur irradiation par des ions lourds. Les pertes de masse normalisées en Ca (notées PMN(Ca)) sont en rouge pour la zirconolite non irradiée, en bleu après irradiation aux ions Pb (dose = 3×10^{14} ions.cm⁻²) et en gris après irradiation aux ions Pb (dose = 2×10^{16} ions.cm⁻²).

Influence de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite [4]

La radiolyse de l'eau a été générée de façon externe, par des faisceaux de particules alpha ou de protons, avec un flux supérieur de 5 ordres de grandeurs environ à ce qui est prévu en condition de stockage, de façon à exacerber les effets de la radiolyse de l'eau.

Les relâchements en titane, néodyme et zirconium augmentent d'un à deux ordres de grandeur en condition radiolytique par rapport aux relâchements mesurés hors radiolyse, quels que soient la température (20 ° et 50 °C), l'état de surface de la zirconolite (saine ou amorphe) et les conditions expérimentales (avec ou sans irradiation du solide) (fig.112). Cet effet ne peut pas être attribué seulement à des réactions redox entre les espèces radiolytiques oxydantes et les éléments constitutifs de la zirconolite car ceux-ci se trouvent dans leur degré d'oxydation le plus élevé. On pense cependant que H_2O_2 joue un rôle via des réactions de **complexation***. Par ailleurs, les relâchements en aluminium et calcium ne sont pas significativement modifiés en condition radiolytique : ils sont donc supérieurs de 1 à 3 ordres de grandeurs à ceux du titane, zirconium et néodyme, la dissolution demeurant ainsi incongruente.

Au niveau de l'évolution des relâchements, on observe d'abord une phase cinétiquement contrôlée. Durant cette phase, la vitesse de dissolution, basée sur les relâchements en néodyme, est supérieure de cinq ordres de grandeurs à la vitesse déterminée hors radiolyse. Cette étape est cependant très courte en condition radiolytique, de l'ordre de quelques heures. Lorsque le lixiviat arrive à saturation par rapport aux phases hydroxydes de zirconium et de titane, les relâchements deviennent constants : on passe alors à une dissolution thermodynamiquement contrôlée. Au cours de cette étape thermodynamique, les concentrations en Ti, Zr et Nd sont contrôlées par la solubilité des hydroxydes de titane et de zirconium, très faible dans l'eau (de l'ordre de 10^{-8} mol.L⁻¹). Sur la base d'une dissolution homogène, ces concentrations cor-

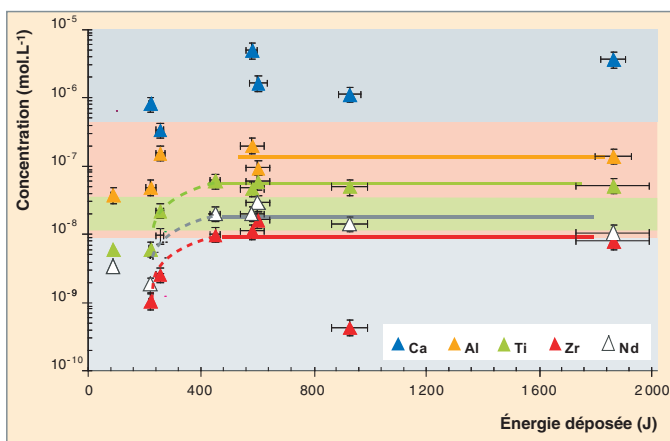


Fig. 112. Teneurs élémentaires totales relâchées pour de la zirconolite en équilibre dans l'eau en conditions radiolytiques en fonction de l'énergie déposée. L'énergie déposée est une grandeur fonction de la durée d'irradiation : 1 heure correspond à 115 J. Les zones en couleurs vert et rouge représentent les limites de solubilité des hydroxydes de titane et de zirconium issues de la littérature [5, 6].

respondent à une épaisseur altérée de l'ordre de quelques nanomètres. Cette couche d'altération, très fine, n'a cependant pas pu être observée sur le solide.

Par ailleurs, en conditions radiolytiques, la présence d'un complexant des ions titane et zirconium (ions fluorure) entraîne une augmentation des relâchements de ces éléments en solution. La dissolution devient alors congruente pour tous les éléments sauf le néodyme, pour lequel les relâchements ne sont pas affectés par la présence de l'espèce complexante. Les analyses du solide ont montré que l'altération se produisait de façon préférentielle aux joints de grains. Tous ces résultats sont en accord avec les expériences réalisées hors radiolyse.

Ainsi, même dans des conditions très agressives (radiolyse de l'eau, présence de complexants), la zirconolite présente d'excellentes propriétés de durabilité chimique.

La lixiviation des apatites

Les minéraux apatitiques naturels sont reconnus pour leur stabilité et leur faible solubilité sur de très longues périodes.

Une étude comparative de l'évolution des vitesses d'altération en fonction du pH (à 90 °C), réalisée entre une britholite $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$, une fluoroapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ et une iodoapatite de composition $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$, montre que les trois matrices apatitiques présentent un comportement très semblable dans la gamme de pH étudiée. Les vitesses d'altération sont faibles, comprises entre 10^{-3} g.m⁻².j⁻¹ pour un pH de 5,5 – 6,5 et 1 g.m⁻².j⁻¹ pour le pH les plus acides. Dans les trois cas, la vitesse augmente de façon linéaire avec la diminution du pH, avec des pentes très proches. L'anion (I ou F) semble donc avoir une influence limitée sur le mécanisme d'altération de la matrice. Il est ainsi possible d'envisager un comportement assez similaire pour la chloroapatite.

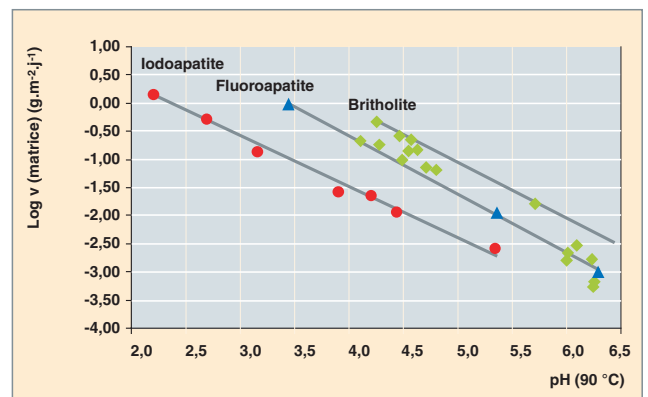


Fig. 113. Évolution de la vitesse d'altération (log) en fonction du pH à 90 °C pour la fluoroapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (Fap), l'iodoapatite $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$ (Iap) et la britholite $Ca_9Nd_1(PO_4)_5(SiO_4)F_2$. Le traceur de l'altération est Ca, dans le cas de la Fap et de la britholite, et I dans le cas de l'iodoapatite.

Effets d'irradiation sur les céramiques de confinement

Les actinides mineurs Np, Am, Cm se désactivent principalement selon un mode de désintégration α . La désintégration *alpha* provoque un noyau de recul ayant une énergie comprise entre 70 et 100 KeV, et une particule *alpha* d'énergie comprise entre 4 et 5,5 MeV, qui, par capture de deux électrons, produit un atome d'hélium dans la structure. Ces deux particules perdent leur énergie cinétique par interactions élastiques, (ou nucléaires) et inélastiques (ou électroniques) avec les atomes de la matrice hôte. Plus précisément, le noyau de recul transfère environ les deux tiers de son énergie par interaction élastique ce qui a pour conséquence la production de déplacements d'atomes (environ 1 500 par événement) sur une très courte distance (10 à 40 nanomètres), alors que plus de 99 % de l'énergie de la particule *alpha* est transférée sous forme d'interaction inélastique, sur quelques dizaines de micromètres. La part restante de l'énergie de cette particule produit en fin de parcours environ 100 déplacements atomiques dans la matrice hôte [7].

Afin d'étudier les conséquences de ces événements sur la structure des céramiques envisagées pour le conditionnement des actinides mineurs (zirconolite, monazite-brabantite, britholite et phosphate disphosphate de thorium), deux techniques ont été utilisées. La première consiste à réaliser des matériaux dopés avec des radionucléides à vie courte (Pu 238, de **période*** 87 ans) qui permettent d'accumuler rapidement une dose intégrée significative, comme cela est représenté sur la figure 114. La seconde consiste à irradier par des ions les céramiques. Les ions hélium ont été utilisés pour simuler, d'une part, le dépôt d'énergie électronique, et, d'autre part, la production d'hélium dans les structures étudiées, alors que les irradiations en mode multi-énergie d'ions lourds (Au, Si)

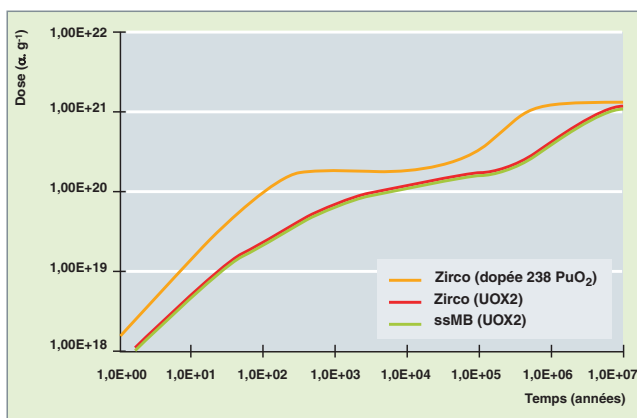


Fig. 114. Évolution de la dose *alpha* intégrée obtenue en fonction de la durée de stockage pour des pastilles de zirconolite dopées avec 10 % mass. $^{238}\text{PuO}_2$ (dopée $^{238}\text{PuO}_2$) et pour des pastilles de zirconolite et de solution solide monazite brabantite (ss MB) contenant 10 % massiques d'oxydes d'actinides mineurs incorporés dans les proportions correspondant aux quantités annuelles de radionucléides produites à l'issue du traitement d'un combustible UOX₂.

ont permis de simuler les dommages produits par le noyau de recul. Précisons que le degré d'avancement des études sur les matériaux dopés n'est pas identique, ce qui a rendu difficile la comparaison entre les matériaux envisagés, alors que les études par irradiation externe ont permis d'obtenir des premiers éléments dans ce domaine.

Évolution sous irradiation des propriétés des matériaux

La dose critique d'**amorphisation*** mesurée sur la zirconolite dopée au Pu 238 est voisine de $4 \cdot 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$, ce qui est en bon accord avec les résultats publiés [7]. La recristallisation de la structure monoclinique-2M de la zirconolite s'effectue en plusieurs étapes : réarrangement des atomes à partir de 500 °C, transition vers une structure rhomboédrique et enfin recristallisation de la phase monoclinique-2M à partir de 850 °C. Bien que le processus d'amorphisation n'ait jamais été observé sur des monazites naturelles [7], il l'a été pour des monazites irradiées de façon externe, ainsi que sur les échantillons dopés à l'américium. La dose critique d'amorphisation mesurée pour ce matériau est de $2,2 \cdot 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$ [8].

Le gonflement macroscopique mesuré sur les zirconolites dopées au Pu 238 atteint à saturation environ 6 % (fig. 115). Ce phénomène de saturation intervient pour une dose intégrée correspondant à la dose critique d'amorphisation de la structure, ce qui indique comme l'a fait remarquer CLINARD [9], que les deux phénomènes sont liés. Il en déduit que les dommages d'irradiation causés à la structure par le noyau de recul sont à l'origine de ces évolutions. Les résultats obtenus par irradiation externe de cette céramique par des ions or en mode multi-énergie montrent également une saturation du

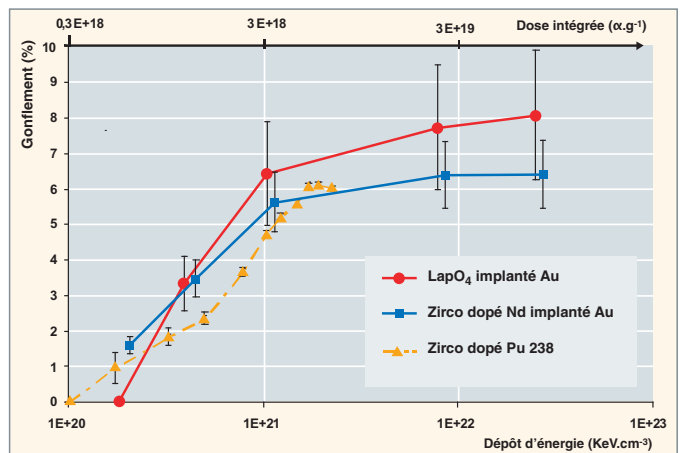


Fig. 115. Gonflement macroscopique exprimé en fonction du dépôt d'énergie nucléaire des particules incidentes : noyau de recul pour la zirconolite dopée au Pu 238 et ion Au dans les autres cas. Le dépôt d'énergie nucléaire par unité de volume a été calculé avec le programme SRIM; la correspondance avec la dose *alpha* intégrée est indiquée. Le gonflement est mesuré par pesée hydrostatique sur les échantillons dopés en Pu 238, par interférométrie optique sur les échantillons irradiés par faisceau d'ions.

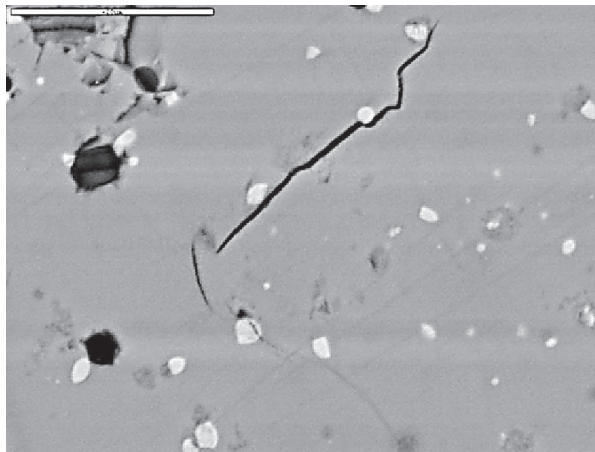


Fig. 116. Microstructure montrant la présence d'une microfissure dans une pastille de zirconolite dopée au Pu 238 ayant reçu une dose de $2,1 \times 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$.

gonflement pour une valeur d'environ 6 % (fig. 110), ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle le dépôt d'énergie nucléaire (ie les dommages d'irradiation) est à l'origine du gonflement observé. Sur cette même figure on observe que le gonflement mesuré sur la solution solide monazite est légèrement supérieur à celui de la zirconolite, puisqu'il atteint 8 % environ à saturation. Précisons, enfin, que le gonflement macroscopique est plus important que le gonflement microscopique (environ 2 % pour la zirconolite [10]) mesuré par diffraction X avant amorphisation des structures. Cette différence s'explique selon WEBER [7] par le fait que le gonflement macroscopique est la somme de trois contributions : expansion de la maille cristalline, gonflement des zones amorphes et gonflement provoqué par la formation de défauts étendus (bulles, microfissures, dislocations...). La microfissuration a été observée dans le cas de la zirconolite dopée au Pu 238 (fig. 116), alors que l'observation par microscopie électronique en transmission sur des échantillons de zirconolite dans lesquels de l'hélium a été implanté n'a pas permis de mettre en évidence de bulles.

Les profils d'hélium 3 implantés dans différentes pastilles ont été mesurés par la réaction nucléaire ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$ et ont permis d'obtenir des coefficients de diffusion de cet élément dans les céramiques étudiées (britholite, zirconolite et monazite). Sur la base de ces résultats, à la température du stockage géologique (50 °C), la migration de l'hélium sur une distance de 10 micromètres ; distance qui correspond approximativement à la taille d'un grain, durerait 100 000 ans pour la britholite et 10 millions d'années pour la zirconolite, ce qui indique qu'une quantité importante d'hélium serait retenue dans ces structures. Toutefois, les données relatives à la diffusion thermique doivent être complétées pour un matériau réel car sous irradiation le processus de diffusion peut être fortement accéléré, notamment aux basses températures. Des travaux sont en cours pour évaluer l'impact de l'irradiation sur ce paramètre

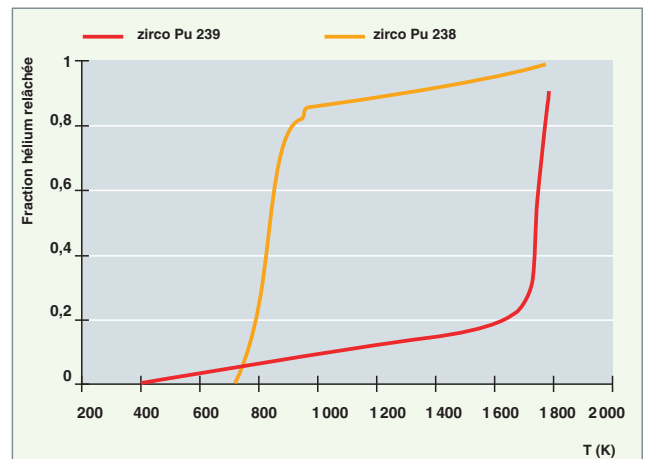


Fig. 117. Fraction d'hélium relâchée au cours du recuit de la zirconolite jusqu'à sa température de fusion. La courbe en rouge a été obtenue sur une zirconolite présentant une structure cristallisée (dose intégrée : $4 \cdot 10^{16} \alpha \cdot g^{-1}$), la courbe en orange sur une zirconolite présentant une structure métamictique (dose intégrée : $4 \cdot 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$).

dans la zirconolite. Des mesures préliminaires de relâchement d'hélium ont été réalisées à ITU Karlsruhe sur des zirconolite dopées au plutonium (fig. 117). Les résultats obtenus confirment la rétention importante de l'hélium dans cette structure, et montrent le rôle important de l'état structural du matériau sur le relâchement :

- pour des matériaux cristallisés (dopage au Pu 239) le relâchement est observé à une température proche de la température de fusion de la zirconolite ($T > 1600 \text{ K}$) ;
- pour des matériaux métamictes (dopage au Pu 238) une fraction importante d'hélium ($\approx 85 \%$) est relâchée au cours de la recristallisation ($500 < T < 700 \text{ °C}$) de la structure.

En conclusion, dans une phase initiale (dose intégrée inférieure $5 \cdot 10^{18} \alpha \cdot g^{-1}$), le gonflement et l'amorphisation des céramiques étudiées (zirconolite, monazite-brabantite) sont principalement dus aux dommages d'irradiation et, en particulier, aux effets balistiques occasionnés par le noyau de recul. Dans cette phase, l'hélium produit par la désintégration α est en trop faible concentration ($< 500 \text{ ppm}$) pour avoir un rôle important sur le gonflement. Cependant, pour des doses intégrées plus élevées qui pourraient être atteintes dans un scénario de stockage (10^{20} à $10^{21} \alpha \cdot g^{-1}$), le comportement de cet élément devra être précisé.

Les apports de la modélisation atomistique

Il est d'usage de regrouper sous le terme de modélisation atomistique deux types de méthodes : une modélisation de chimie quantique dite *ab initio* et une simulation de dynamique moléculaire. Les études de modélisation atomistique apportent des informations de deux types. D'une part, la modélisation permet de calculer des grandeurs accessibles à l'expé-

rience comme des grandeurs thermodynamiques, sans avoir besoin de synthétiser le solide potentiellement intéressant pour une application donnée. D'autre part, elle permet une meilleure compréhension des mécanismes fondamentaux gouvernant les relations structure/ réactivité (il faut entendre par réactivité aussi bien la stabilité chimique que la plus ou moins grande aptitude au gonflement, ainsi que la tenue aux irradiations et à la lixiviation).

La modélisation atomistique *ab initio* donne un accès direct aux géométries des structures cristallines et permet donc de savoir si une composition donnée peut être stable ou non. Ainsi, le conditionnement du césium dans une matrice apatitique s'est révélé impossible car la taille de l'ion césium ne permet pas de construire un empilement cristallographique stable [12]. En revanche, par des calculs similaires, il a été possible de considérer la totalité des composés de la solution solide de l'apatite vanadoplombeuse et de montrer l'existence d'une solution solide continue du pôle phosphaté au pôle vanadate. La figure 119 donne un aperçu de la maille de l'apatite vanadoplombeuse de composition $Pb_{10}(VO_4)_6I_2$.

Une fois connue la structure cristalline d'une matrice potentielle, il est possible par la modélisation atomistique de calculer certaines grandeurs thermodynamiques telles que l'enthalpie de formation, l'énergie de cohésion ou bien encore des capacités calorifiques [13]. L'accord avec l'expérience est tel que la modélisation peut désormais être utilisée à des fins prédictives. La figure 120 donne un aperçu des valeurs de capacités calorifiques en fonction de la température obtenues pour la fluorapatite, ainsi que la prédiction faite pour la vanadoplombeuse ci-dessus.

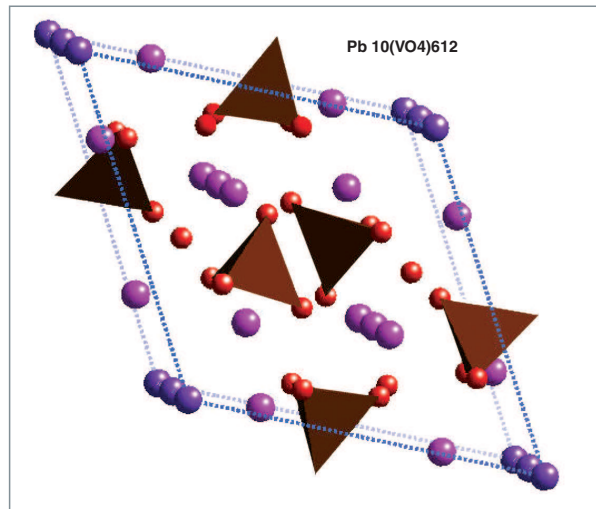


Fig. 119. Maille de l'apatite $Pb_{10}(VO_4)_6I_2$ (les triangles marrons représentent les ions phosphates, les sphères roses sont les ions plomb et les sphères violettes les ions iodure).

L'incorporation d'actinides (RN) dans les apatites a aussi été étudiée, tant du point de vue macroscopique (géométrie et énergie de formation) que du point de vue mécanistique pour savoir quels paramètres favorisent la stabilité d'un RN dans la matrice hôte [14,15]. En remplaçant les ions divalents par des ions tri- ou tétravalents, par compensation de charge on a $Ca^{2+} + PO_4^{3-} \rightarrow RN^{3+} + SiO_4^{4-}$ ou bien $Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow RN^{4+} + 2SiO_4^{4-}$ qui conduisent respectivement aux apatites de formule $Ca_9RN(PO_4)_5SiO_4F_2$ et $Ca_9RN(PO_4)_4(SiO_2)_2F_2$. Au niveau énergétique, on observe une stabilisation de la structure par rapport à la fluorapatite quelque soit l'ion incorporé. Cette stabilisation est cependant plus importante pour les ions tétravalents que pour les ions trivalents, les radionucléides sont donc incorporés préférentiellement dans l'apatite comme tétravalents. L'analyse de la densité électronique montre que les liaisons formées ne sont pas purement ioniques (fig. 121). La diminution des charges des RN et de leurs voisins, en particulier F, montre que les liaisons formées par les RN sont partiellement covalentes, et que le transfert de charge est plus important d'une part pour les actinides (U par exemple) que pour les lanthanides (par exemple Ce), d'autre part pour les ions 4+ que pour les ions 3+, ce qui est directement corrélé aux stabilités relatives observées. La relation entre la covalence des liaisons et la stabilité de la structure semble être établie.

Des méthodes *ab initio* pour le calcul de la structure des céramiques

Les méthodes dites *ab initio* sont des méthodes de calcul ne faisant appel à aucune donnée expérimentale, elles ne nécessitent que la connaissance de la nature des atomes composant la structure. Pour décrire l'interaction de ces atomes entre eux, on écrit un opérateur composé de toutes les interactions physiques de base agissant entre particules de matière (forces électrostatiques) [11].

Ainsi, pour l'apatite la plus simple, la fluorapatite de formule $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, la connaissance de départ est indiquée dans la figure 118.

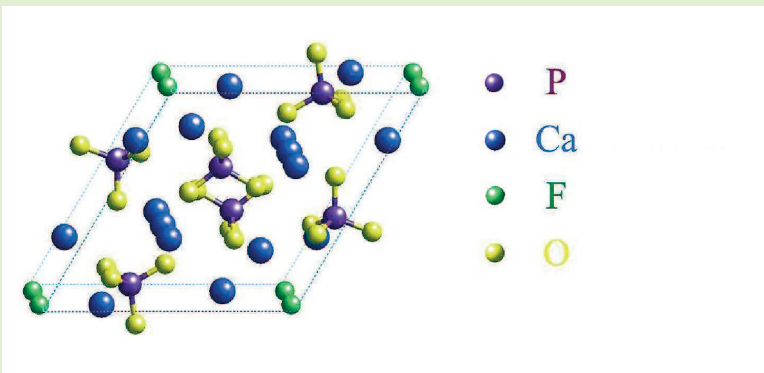


Fig. 118. Structure de la fluorapatite.

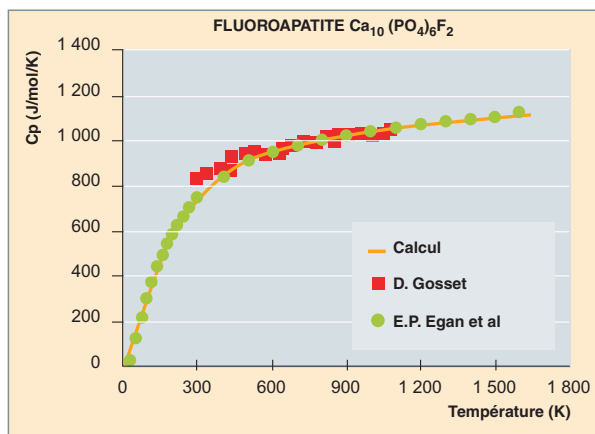


Fig. 120. Capacité calorifique Cp de la fluoroapatite en fonction de la température [3].

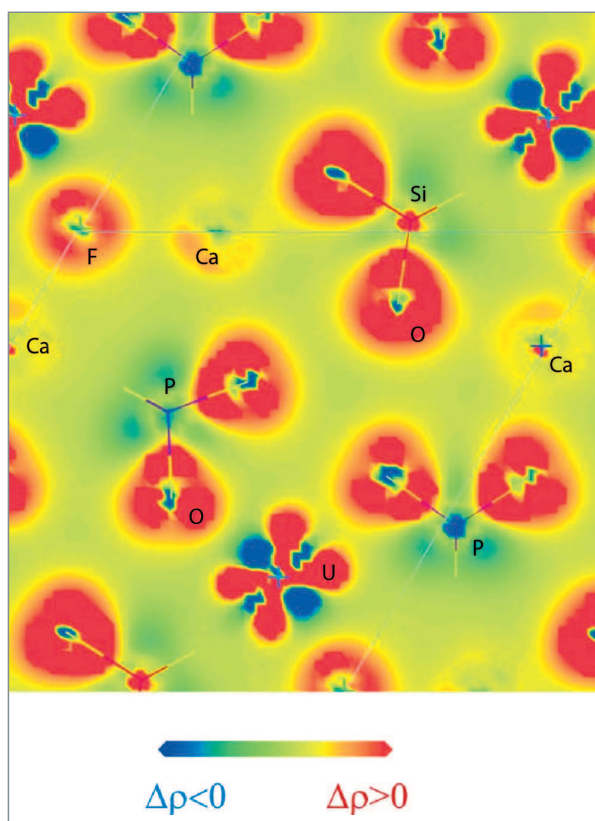


Fig. 121. Carte de déformation de densité de charges dans un plan (001) de la configuration la plus stable de l'apatite contenant U^{4+} .

Diverses études de dynamique moléculaire (voir « Les verres, un conditionnement des déchets pour la longue durée », p. 27-70) permettent de simuler les effets des irradiations aux ions lourds sur les matrices cristallines. Un calcul sur une structure de pyrochlore ($A_2B_2O_7$) après relaxation à pression constante montre que la structure cristalline du pyrochlore se conserve, ce qui est en accord avec les observations expérimentales [16] (fig. 122).

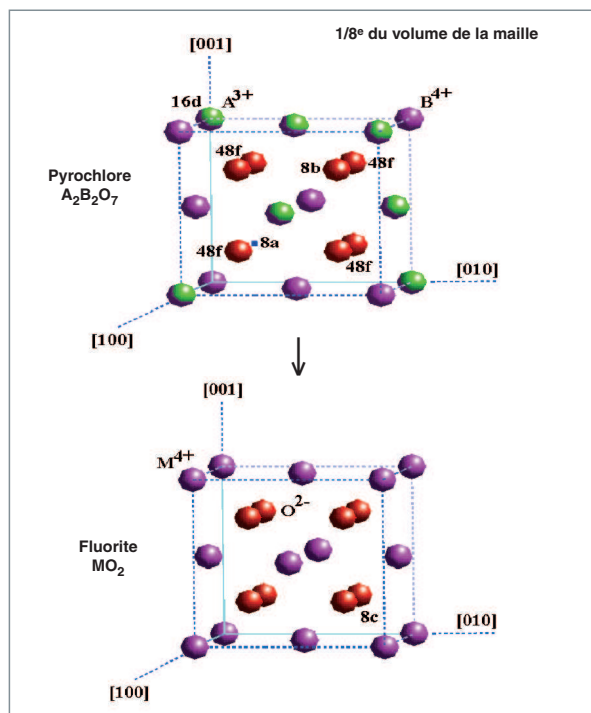


Fig. 122. Dégâts d'irradiation dans une structure de type fluorite.

La modélisation et la simulation couplées aux méthodes d'étude expérimentales permettent ainsi d'avoir une connaissance fine des mécanismes et des propriétés utiles pour un usage donné.

Une recherche prospective ouverte pour les conditionnements de demain

Les matrices de conditionnement alternatives sont encore très loin d'une mise en œuvre industrielle. Il n'est pas évident que les bénéfices qu'elles apportent en terme de sûreté compensent le surcoût lié à leur fabrication et à l'ensemble des déchets secondaires induits. Cependant, elles pourraient s'avérer intéressantes pour la gestion des déchets associés à certains combustibles du futur.

► Références

- [1] F. AUDUBERT, « Mise au point d'une matrice apatitique pour le confinement de l'iode 129 », 1995, thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse.
- [2] Z.A. MUNIR, U. ANSELMINI-TAMBURINI, M. OHYANAGI, « The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials : a review of the spark plasma sintering method », 2006, *J. Mat. Sci.*, 41, 763-777.
- [3] C. FILLET, T. ADVOCAT, F. BART *et al.*, « Titanate-based ceramics for separated long-lived radionuclides », *C. R. Chimie* 7, (2004), p.1165-1172.

- [4] M. TRIBET, « Étude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite », thèse Université Claude-Bernard, Lyon 1 (2007).
- [5] K. G. KNAUSS, M. J. DIBLEY, W. L. BOURCIER *et al.*, « *Ti(IV) hydrolysis constants derived from rutile solubility measurements made from 100 to 300 °C* », *Applied Geochemistry* **16**, (2001), p.1115.
- [6] P. L. BROWN, E. CURTI, B. GRAMBOW, « *Chemical thermodynamics of zirconium* », Elsevier, *Chemical thermodynamics* **8** (2005).
- [7] WEBER W.J., EWING *and al.* *J. Mat. Res.*, **13**(6), 1998, p1434-1484.
- [8] BREGIROUX, BELIN *et al.*, *J.N.M.* **366**, 2007, p. 52-57.
- [9] F.W. CLINARD, *Am. Cer. Soc. Bull.*, **65**(8), 1986, p1181-1187.
- [10] X. DESCHANELS *et coll*, *rapport DTCD/2005/02*, 2005;
- [11] M.C. PAYNE, M.P. TETER, P. ALLAN, J.D. JOANNOPOULOS, « *Iterative Minimization Techniques for Ab Initio Total Energy Calculations : Molecular Dynamics and Conjugate Gradients* », *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045-1097 (1992).
- [12] A. CHARTIER, C. MEIS, J. D. GALE, « *A computational study of Cs immobilization in the apatites: in $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, $Ca_4La_6(SiO_4)_6F_2$ and $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$* », *Phys. Rev. B* **64** (2001) 85110.
- [13] J.L. FLECHE, « *Thermodynamical functions for crystals with large unit cells such as zircon, coffinite, fluorapatite and iodoapatite from ab initio calculations* », *Phys. Rev. B*, **65**, (2002) 245116.
- [14] M. BERTOLUS, M. DEFRANCESCHI, « *Towards the comparison of Rare Earth Elements and actinide behavior in materials: a computational study of Ce and U-bearing britholites* », *J. Phys. Chem. B* **110**, 19226 (2006).
- [15] Id., « *Optimizing the formula of Rare Earth-bearing materials: a computational chemistry investigation of Nd-bearing apatite* », *Int. J. Quant. Chem.* **107**, 712 (2007).
- [16] J.-P. CROCOMBETTE, A. CHARTIER, « *Molecular dynamics studies of radiation induced phase transitions in LZ pyrochlore* », *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **255** (2007) 158.

Catherine FILLET, Magaly TRIBET et Sylvain PEUGET,
*Département d'études du traitement
 et du conditionnement des déchets*

Xavier DESCHANELS,
Institut de chimie séparative de Marcoule

Mireille DEFRANCESCHI,
Direction de la simulation et des outils expérimentaux

Recherches sur le confinement des déchets issus des procédés pyrochimiques

Le traitement par voie pyrométallurgique consiste à traiter le combustible usé après l'avoir dissous dans un sel fondu adapté, en général constitué d'un mélange eutectique de chlorures ou de fluorures.

La plupart des techniques **pyrochimiques*** n'ont été développées qu'à l'échelle du laboratoire. Seuls deux procédés ont vu le jour à l'échelle pilote, pour le traitement de combustibles métalliques à ANL (*Argonne National Laboratory USA*) et pour le traitement de combustibles oxydes (UOX puis MOX) au RIAR (*Research Institute of Atomic Reactors, Russie*). Dans les deux cas, on fait appel à une étape électrolytique dans un milieu de chlorures fondus à une température comprise entre 500 et 700 °C.

Le procédé vise à séparer le combustible usé en deux composants :

1. la matière valorisable : il s'agit de l'uranium, du plutonium et des actinides mineurs récupérés sous forme métallique. Ces éléments sont destinés à être recyclés dans un nouveau combustible ;

2. les déchets : il s'agit, d'une part, du sel contaminé, hautement réactif, contenant les produits de fission de type alcalin, alcalino-terreux et lanthanide, et, d'autre part, d'un déchet métallique contenant les produits de fission dits « réductibles ».

Ces procédés suscitent un regain d'intérêt dans le cadre du développement des systèmes nucléaires du futur, notamment en Russie et aux USA. Cependant, du fait de leur composition chimique et de la faible solubilité du chlore dans les verres, les déchets salins de haute activité ne pourront être vitrifiés selon le procédé actuel de vitrification en creuset métallique. En outre, leur conditionnement direct, par vitrification ou par tout autre procédé comparable, accroîtrait très nettement le volume de déchets de haute activité du fait de la présence du solvant.

En France, le CEA développe un procédé d'extraction réductrice en milieu fluorures fondus. La vitrification par un procédé de vitrification avancé en « creuset froid » du déchet salin fluoré de haute activité pourrait produire un matériau vitrocéramique compatible avec des taux d'incorporation de l'ordre de 15 % du déchet initial. (voir *infra* encadré « La vitrification des fluorures »).

Comme nous avons vu précédemment, les USA ont, quant à eux, mis au point un procédé de traitement d'un combustible métallique en milieu chlorures fondus (mélange LiCl/KCl). Ce procédé est actuellement développé à l'échelle du pilote industriel aux USA, car il est retenu par ANL pour retraiter les combustibles usés du réacteur EBR-II (réacteur à neutrons rapides et à caloporteur sodium). Comme pour le confinement des sels fluorés, un nouveau procédé de vitrification pourrait être envisagé. Toutefois, il apparaît que la solubilité du chlore dans les verres est fortement limitée, et c'est pourquoi d'autres matrices, de type céramique, doivent être développées.

Le procédé étudié par ANL pour conditionner ces déchets salins consiste à réaliser le frittage réactif de zéolites auxquelles ont été additionnés le sel contenant les produits de fission, ainsi qu'un liant vitreux. Le matériau obtenu est un composite verre/sodalite (cf encadré sur le composite verre-sodalite) qui contient quelques pourcents massiques de produits de fission. Ces éléments radioactifs sont distribués selon leur nature chimique : alcalins et alcalino-terreux s'intègrent dans la phase vitreuse borosilicatée tandis que les lanthanides se trouvent sous la forme de cristaux distribués en périphérie des grains de sodalite. Le chlore est quant à lui intégré dans la sodalite.

D'autres voies sont envisagées pour conditionner les chlorures, qui sont à des stades moins avancés. Il s'agit d'une part de développer des céramiques apatitiques chlorées, par analogie avec les études menées sur les phases apatitiques pour le conditionnement d'un autre halogène, l'iode. Le point fort de ces matrices est leur grande résistance à la lixiviation (p. 111-118).

Parallèlement à ces études, des travaux plus innovants sont également en cours dans une optique de recyclage du sel, corrélé au conditionnement sélectif des produits de fission. Des réactions de précipitation sélective des produits de fission sont ainsi étudiées, dans un objectif de décontamination du sel permettant sa réutilisation. Les familles chimiques à considérer sont, dans un ordre de difficulté croissante les lanthanides, les alcalino-terreux et les alcalins. L'objectif visé est de former, avec des rendements de réaction proches de 100%, des phases minérales intrinsèquement durables, par addition de réactifs judicieusement choisis (voir *infra* encadré « La précipitation sélective de produits de fission dans les sels fondus »).

Les produits de fission réductibles constituent un groupe dont la composition dépend de la nature du combustible, de son taux de combustion, de la gaine et du procédé pyrométallurgique lui-même. Les principaux éléments à considérer sont Ru, Rh, Pd, Mo, Tc, Ag, Sb et Nb. La vitrification d'un tel mélange est envisageable, mais, outre qu'elle requiert l'oxydation de la plupart de ces éléments, le taux d'incorporation d'un tel flux est sévèrement limité par le fait que la plupart des éléments qui le constituent se trouve sous la forme de cristaux au sein de la fonte de verre. La présence de ces cristaux (aiguilles de RuO_2 , billes de Pd en particulier) est à l'origine de

La vitrification des fluorures

Les verres borosilicatés ont la capacité d'incorporer du fluor et les produits de fission dans leur réseau, par la formation de liaisons Si — F engendrant une dépolymérisation progressive du verre (fig. 123). Cette dépolymérisation induit potentiellement une dégradation de durabilité chimique. Pour limiter cet effet, les compositions de verre ont été choisies de manière à provoquer la cristallisation du fluor sous la forme de fluorure de calcium, ce qui « piège » le fluor dans une phase cristalline de bonne durabilité intrinsèque (fig. 124), et permet au réseau vitreux de conserver ses propriétés de confinement.

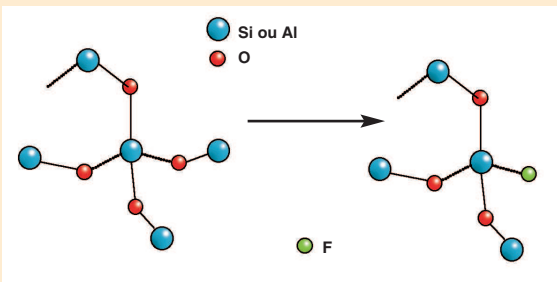


Fig. 123. Représentation schématique de la structure d'un réseau vitreux silicaté.

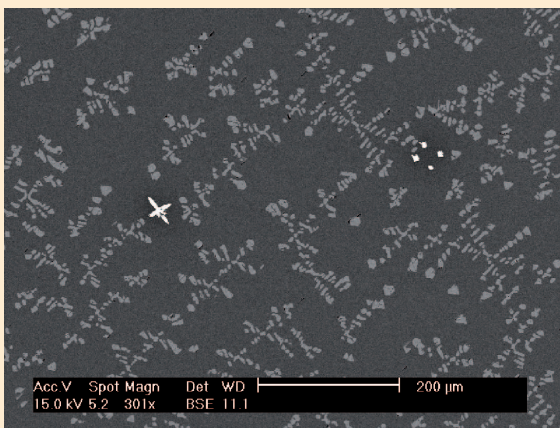


Fig. 124. Vue en microscopie électronique à balayage d'une vitrocéramique contenant 15 % massiques de sel fluoré. Les cristaux apparaissant en gris clair sont de la fluorine CaF_2 .

Le composite verre-sodalite

Le développement du composite sodalite/verre par A. N. L. pour un sel chloré contaminé repose sur les propriétés d'échange ionique des composés de la famille des zéolites, minéraux naturels de la famille des silicates.

Leur structure résulte de l'enchaînement des polyèdres de coordination $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et $[\text{AlO}_4]^{5-}$ reliés uniquement par leurs sommets, formant ainsi un réseau ouvert, chargé négativement, présentant des tunnels et des cavités (cf figure 125). La charge négative de ce réseau est compensée par la présence de cations, généralement Ca, Na et K pour ce qui est des minéraux naturels.

De ce fait, certains cations ou petites molécules peuvent être mobiles dans le réseau cristallin, sans conduire à sa destruction, ce qui confère à ces minéraux des propriétés d'échangeurs ioniques et d'absorbants moléculaires.

Il était initialement prévu d'utiliser les zéolites comme tamis moléculaire, dans le but de séparer les chlorures de produits de fission (à conditionner) des chlorures du sel (à recycler). Ce procédé a ensuite été abandonné au profit du conditionnement direct de l'intégralité du sel.

Chargées en sel, ces zéolites sont mélangées à un liant vitreux, puis frittées par compression isostatique à chaud à 850°C environ, pour produire, par transformation de la zéolite en sodalite une céramique dense de type « glass-bonded sodalite ».



Fig. 125. a. Octaèdre tronqué, figure de base des zéolites, analogue à la cage β de la sodalite (chaque trait représente une liaison Si-O-Si ou Si-O-Al).

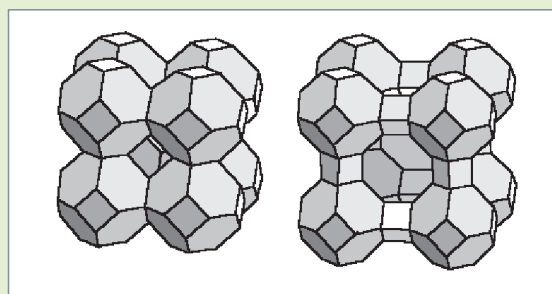


Fig. 125. b. À gauche : structure de la sodalite, formée par l'association des octaèdres tronqués par leur faces carrées. À droite : structure de la zéolite A ; on note que la cage centrale est agrandie du fait de la présence de prismes entre les octaèdres tronqués.

La précipitation sélective de produits de fission dans les sels fondus

La précipitation sélective des lanthanides contenus dans un mélange eutectique LiCl/KCl sous forme de minéraux de type monazite LnPO_4 a été étudiée par des expériences de laboratoire, à l'échelle de la dizaine de grammes. Le principe consiste à ajouter un précurseur phosphaté dans le sel fondu à 500 °C, en l'occurrence $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ce qui provoque la précipitation de monazite (fig. 126 et 127).

Les études relatives aux alcalino-terreux et aux alcalins se poursuivent, dans l'objectif final de recycler le solvant.

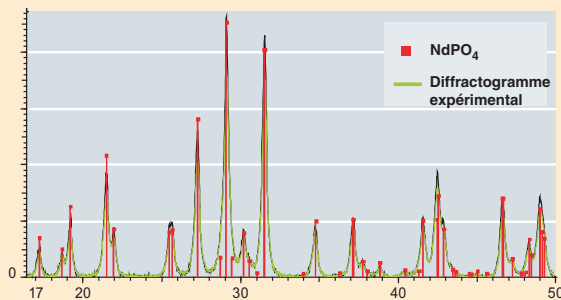


Fig. 126 a. Aspect d'un bloc de sel après refroidissement (a) : on observe en fond de creuset la présence de NdPO_4 , de structure monazite comme le confirme le diffractogramme de rayons X (b).

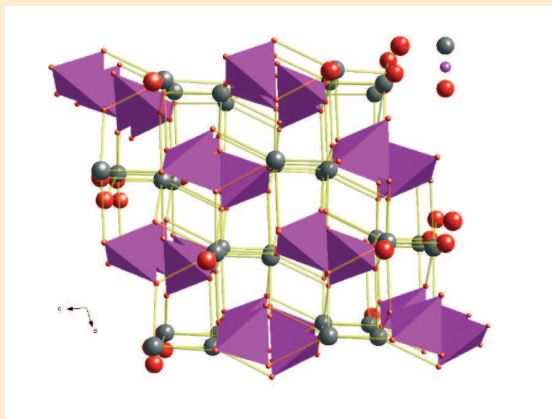


Fig. 127. Structure cristallographique de la phase monazite, projection sur le plan (010).

problèmes potentiels comme des chutes de résistivité électrique ou des décantations massives de phases métalliques en fond de creuset. Le développement d'une matrice métallique se justifie pour ces raisons, et plusieurs alliages de type cupro-nickel, adaptés à ce flux, sont actuellement à l'étude au CEA. L'évaluation de la corrosion électrochimique de ces phases en milieu aqueux sous irradiation en fonction du métal (nature, état de surface, microstructure, ...) et du milieu (composition chimique des eaux variable) devra également être entreprise.

Florence BART, Isabelle BARDEZ, Agnès GRANDJEAN et Damien HUDRY,

Département d'études du traitement et du conditionnement des déchets