

C.E.A.

15001623

DEMANDE D'AUTORISATION
EN VUE D'UNE PUBLICATION OU D'UNE COMMUNICATION
à faire parvenir, par la voie hiérarchique pour accord

Direction : DCC

Centre : Marcoule

Réf. : SCD/CONF. 95. 08

NO 6061 N. FR 9601423

Titre du document¹ : Définition et élaboration des matrices vitreuses par des procédés innovants pour confiner les déchets nucléaires ou les toxiques industriels.

9100976

AUTEURS	AFFILIATION ²	DEPT./SERV./SECT. (ex. J.J...)	VISA (d'un des auteurs)	DATE
JP. MONCOUYOUX	CEA/VALRHO	DRDD/SCD/DIR	Hain	21. 2. 95

Nature³:

12246

RAPPORT THESE REVUE CONF/CONGRES MEMOIRE DE STAGE LIVRE POLYCOPIE DE COURS AUTRE

TITRE (Revue, Congrès) :

ORGANISME OU ORGANISATEUR : Cité des Sciences et de l'Industrie
La Villette

PAYS : FRANCE

VILLE : PARIS

Date : 1er Avril 1995

EDITEUR :

COLLECTION :

N° Vol :

Date Parution :

LANGUE : Français

Élément Programme

Les visas portés ci-dessous attestent que la qualité scientifique et technique de la publication proposée a été vérifiée et que la présente publication ne divulgue pas d'information brevetable, commercialement utilisable ou classée.

	SIGLE	NOM	DATE	VISA	OBS.
CHEF DE SERVICE	SCD	JP MONCOUYOUX			
CHEF DE DEPARTEMENT	DRDD	Po. M. CAUCHETIER	6/3/95	<i>[Signature]</i>	

Un exemplaire du résumé est à joindre à chaque destinataire :
D.O, INSTN/MIST/CIRST, Doc-Unité.

1 Titre en français suivi du titre en langue étrangère
2 Entité d'appartenance de l'auteur : Ex. CEA, CNRS, ISERM...
3 Cocher la case correspondante



97001025
CEA-CONF 12276
FR 960 1423

Entretiens de la Villette

"L'innovation"

**Définition et élaboration des matrices vitreuses
par des procédés innovants pour confiner
les déchets nucléaires ou les toxiques industriels**

J.P. MONCOUYOUX

*Commissariat à l'Energie Atomique
Centre d'Etudes de la Vallée du Rhône
Direction du Cycle du Combustible
Site de Marcoule - BP 171
30207 - Bagnols sur Cèze*

CITE DES SCIENCES ET DE L'INDUSTRIE

PARIS 1^{er} AVRIL 1995

1. INTRODUCTION

L'augmentation de volume des déchets générés, qu'ils soient radioactifs ou non radioactifs, au cours de ces dernières décennies, a fait prendre conscience de la nécessité de leur gestion et traitement-conditionnement rigoureux.

Au total, la France produit environ 180 millions de tonnes de déchets d'origine industrielle chaque année !

Deux textes officiels constituent la base de la rénovation de la politique des déchets :

- . la loi n° 91.1381, du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs,
- . la loi n° 92.646 du 13 juillet 1992, modifiant à nouveau la loi n° 75.633 du 15 juillet 1975, relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux.

Le second texte s'applique aux déchets non radioactifs, avec mentions particulières pour les "déchets industriels spéciaux" (18 millions de tonnes par an) dont les déchets qualifiés de toxiques ou dangereux. Ces derniers représentent 100 kg par habitant par an.

Parmi ces déchets industriels certains contiennent des éléments toxiques minéraux tels que le plomb, le cadmium, le zinc, dont il faudra éviter le transfert vers l'environnement par un traitement approprié :

⇒ dans la majorité des cas, les éléments toxiques se trouvent sous une forme physico-chimique qui ne garantit pas leur rétention à long terme dans le déchet de base.

La solution la plus séduisante consiste à séparer les éléments toxiques du déchet pour les recycler, mais cette récupération n'est en général pas envisageable car la concentration en éléments toxiques dans les déchets est insuffisante pour que le coût soit économiquement acceptable.

Le déchet devra alors être traité pour confiner les éléments toxiques dans une matrice de bonne qualité, c'est-à-dire avec une bonne résistance à la lixiviation par l'eau, et une surface d'échange avec le milieu extérieur la plus faible possible :

⇒ la lixiviation par l'eau est considérée comme la voie de retour préférentielle des éléments toxiques vers l'environnement.

Le CEA étudie depuis les années 50 le confinement par vitrification des déchets nucléaires de haute activité provenant du retraitement des combustibles irradiés. Ces études ont débouché sur la conception de matrices vitreuses adaptées à la nuisance de ces déchets, et sur la mise au point d'un procédé d'élaboration de ces matériaux, exploité à l'échelle industrielle à Marcoule depuis 1978 et à La Hague depuis 1989.

Le savoir-faire du CEA, acquis dans le domaine nucléaire, peut être appliqué au traitement des déchets toxiques non nucléaires : REFIOM, cendres, catalyseurs usagés... (REFIOM : Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération des Ordures Ménagères).

2. LA MATRICE VITREUSE, SON COMPORTEMENT A LONG TERME

Jusqu'à présent le verre est la matrice qui réalise le meilleur compromis entre les différentes contraintes :

- bonne qualité du confinement, en particulier résistance à la lixiviation par l'eau ;
- bonne homogénéité ;
- souplesse pour accepter la majorité des éléments toxiques ;
- facilité d'élaboration à l'échelle industrielle.

La composition précise de cette matrice devra être étudiée pour chaque déchet au cas par cas afin d'optimiser ce compromis :

⇒ par exemple, un verre de type basalte peut convenir pour confiner les cendres d'incinération d'ordures ménagères. Le tableau ci-dessous en illustre la composition chimique.

Oxydes	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	Autres
Basalte du Salagou	45,0	0	15,0	13,7	3,7	9,9	5,9	6,8
Cendres de REFIOM	42,0	0	22,0	9,5	2,4	15,7	0	7,6

Le matériau vitreux, contenant les toxiques minéraux, est élaboré sur des installations industrielles, par un procédé qui permet d'en garantir les propriétés intrinsèques au moment de sa fabrication.

Pour une bonne analyse de sûreté-sécurité, il faut pouvoir évaluer le confinement à long terme des toxiques, il faut mettre en oeuvre une méthodologie rigoureuse, suivie en France dans le domaine nucléaire et transposable aux déchets toxiques non radioactifs.

Outre le traitement proprement dit des déchets, cette méthodologie comprend :

- la caractérisation des déchets, des matrices appropriées et du produit obtenu (évaluation des propriétés de confinement) ;
- l'étude du comportement à long terme du déchet confiné au travers des mécanismes d'altération des matrices d'accueil et de la quantification du relâchement de la nuisance, en particulier sous l'action de l'eau (lixiviation).

En d'autres termes, la caractérisation a pour but de décrire les propriétés des colis à un instant donné ; les études de comportement à long terme doivent décrire l'évolution de ces propriétés en fonction du temps et pour des conditions représentatives du stockage ultérieur.

Le comportement de matériaux sur des périodes de plusieurs milliers, voire dizaines de milliers d'années ne peut pas être simplement extrapolé à partir de résultats de laboratoires obtenus sur des périodes généralement inférieures à l'année.

Le comportement à long terme sur de telles périodes ne peut être apprécié que par la modélisation, construite à partir d'une bonne connaissance des mécanismes d'altération de la matrice.

Par exemple, il est possible d'évaluer la vitesse maximale d'attaque d'un verre de REFION dans des conditions très sévères (ruissellement continu d'eau déminéralisée à 20°C). Cette vitesse, égale à 5.10^{-6} g/cm²/j conduit à une durée de 700 ans pour extraire la moitié des toxiques confinés dans un bloc de 5 cm de côté.

3. PROCÉDES DE VITRIFICATION

A l'échelle industrielle, la matrice vitreuse est élaborée par fusion d'un mélange constitué du déchet si possible sous forme oxyde et des additifs nécessaires pour obtenir la composition finale désirée. Le cœur d'une installation de traitement de déchets par vitrification est donc constitué par un four de fusion, mais il ne faut pas sous-estimer le problème posé par le traitement des gaz, et par des pré-traitements éventuels du déchet pour l'amener sous forme chimique vitrifiable.

Une unité de fusion doit répondre aux critères suivants :

- Bonne résistance du four (creuset et système de chauffage) à la corrosion par le verre fondu pour éviter des remplacements fréquents qui génèrent des déchets secondaires chargés en éléments toxiques.

- Limitation du débit de gaz à traiter pour minimiser la taille du système de traitement des gaz.
- Limitation du départ dans les gaz des éléments toxiques pour réduire au maximum la quantité de déchets secondaires générés par le traitement des gaz.

Les procédés industriels classiques d'élaboration de verre sont peu adaptés au respect de ces critères, ils fonctionnent sur un flux de matière première de qualité et de composition stables et connues.

Le CEA a développé des procédés nouveaux de fusion en creuset métallique refroidi, qui respectent bien ces critères. Les modes de chauffage sont :

- soit l'induction directe dans le verre,
- soit le plasma d'arc transféré.

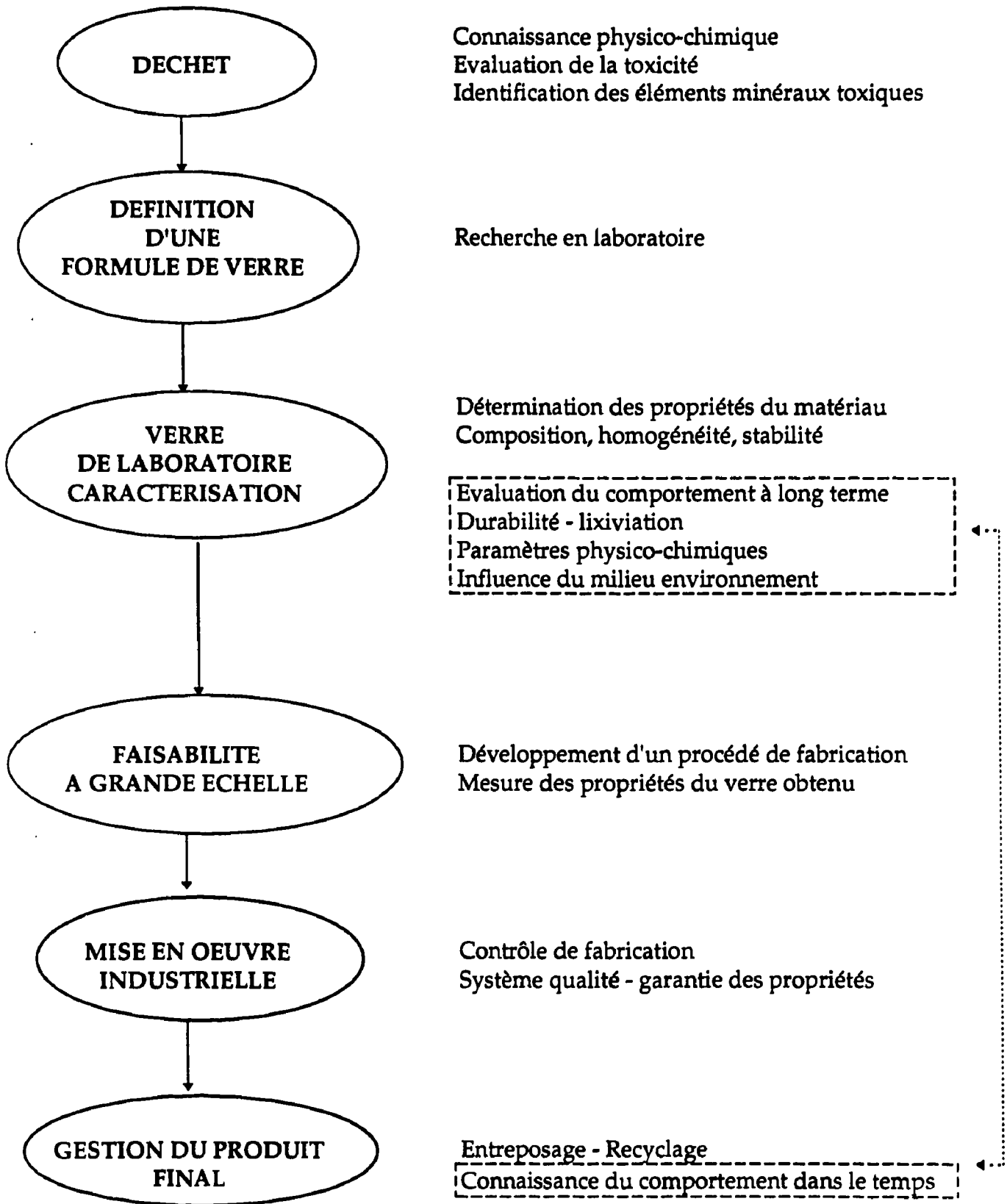
3.1. Procédé de vitrification par induction directe en creuset froid

Le verre est fondu dans une structure métallique refroidie par eau. 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 auto-creuset. L'absence de contact entre la matière en fusion et le métal froid du creuset garantit l'absence d'usure du creuset quelles que soient l'agressivité et la température de la charge fondue.

Le verre est chauffé par induction directe car sa résistivité électrique, à l'état fondu comprise entre 0,001 et 1 Ωm , permet d'y faire circuler des courants induits qui dissipent de la puissance par effet Joule. Il est donc possible de transmettre au verre une densité de puissance élevée quelle que soit sa température. Le creuset froid est sectorisé, c'est-à-dire formé de tubes juxtaposés isolés électriquement les uns des autres, pour assurer sa transparence au champ électromagnétique créé par l'inducteur qui l'entoure.

3.2. Procédé de vitrification par plasma d'arc transféré

Comme précédemment, le verre est fondu dans une structure métallique refroidie par eau, l'apport d'énergie est effectué par un arc transféré entre une torche et le bain fondu.



Connaissance physico-chimique
 Evaluation de la toxicité
 Identification des éléments minéraux toxiques

DEFINITION
 D'UNE
 FORMULE DE VERRE

Recherche en laboratoire

VERRE
 DE LABORATOIRE
 CARACTERISATION

Détermination des propriétés du matériau
 Composition, homogénéité, stabilité

Evaluation du comportement à long terme
 Durabilité - lixiviation
 Paramètres physico-chimiques
 Influence du milieu environnement

FAISABILITE
 A GRANDE ECHELLE

Développement d'un procédé de fabrication
 Mesure des propriétés du verre obtenu

MISE EN OEUVRE
 INDUSTRIELLE

Contrôle de fabrication
 Système qualité - garantie des propriétés

GESTION DU PRODUIT
 FINAL

Entreposage - Recyclage
 Connaissance du comportement dans le temps

4. CONCLUSION

La vitrification apporte une bonne solution au problème de confinement des éléments toxiques présents dans de nombreux déchets minéraux, en conduisant à une matrice de qualité reconnue, et dont le comportement à long terme peut être évalué.

Les procédés de vitrification ont montré dans le secteur nucléaire qu'ils permettent d'élaborer des matrices vitreuses à l'échelle industrielle. Ce résultat a été obtenu en générant très peu de déchets secondaires.

L'avenir aujourd'hui appartient aux fours de vitrification en creuset froid qui possèdent une grande fiabilité et qui apportent une large liberté de conception de matrices vitreuses adaptées à la variété de composition et de nuisance des déchets industriels.