AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

École doctorale SIMPPÉ
UMR 7274 - LRGP

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : Génie des Molécules, des Procédés et des Produits

par **M. Thomas CHARPIN**

Sous la direction du Pr. Dominique THOMAS

Étude des mécanismes de volatilité dans les procédés de calcination-vitrification

30 Septembre 2021

Membres du jury :

Directeur de thèse :	M. Dominique THOMAS	Professeur, Université de Lorraine, Nancy
Président de jury :	Mme Cécile VALLIÈRES	Professeur, Université de Lorraine, Nancy
Rapporteurs :	Mme Évelyne GONZE	Professeur, Université de Savoie Mont-Blanc, Le Bourget du lac
	Mme Nadia PELLERIN	Docteur HDR, Université d'Orléans, Orléans
Examinateurs :	Mme Caroline MICHEL	Docteur, CEA Marcoule, Bagnols-sur-Cèze
	Mme Carole SAUDEJAUD	Docteur, INP-ENSIACET, Toulouse
Membres invités :	M. Frédéric POINEAU	Professeur, Université du Nevada Las Vegas, USA
	Mme Hélène PABLO	Docteur, Orano Group, Paris
	M. Alain LEDOUX	Ingénieur-expert, CEA Marcoule, Bagnols-sur-Cèze

Étude des mécanismes de volatilité dans les procédés de calcination-vitrification

-

M. Thomas CHARPIN
doctorant de l'Université de Lorraine

Étude financée par :

- Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives
- Orano

Remerciements

Les quelques mots qui vont suivre sont gage de gratitude…

Tout d'abord, je tiens à remercier le Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA), ainsi que l'industriel Orano, d'avoir financé ma thèse. Je suis honoré d'avoir pu œuvrer pour des entreprises de renom du secteur du Nucléaire. Merci également à l'Université de Lorraine, et à l'Ecole Doctorale SIMPPÉ, d'avoir accepté de recevoir et d'encadrer ce sujet de thèse.

Mon encadrement hiérarchique au CEA a été très présent pour m'accompagner et me soutenir tout au long de mon parcours de doctorant, et je lui en suis très reconnaissant. Je remercie tout particulièrement mes encadrants directs que sont Alain Ledoux et Caroline Michel, et plus globalement Milène Delaunay, Sophie Schuller, Florence Bart et Frédéric Charton. Merci également à tous les techniciens et ingénieurs du Laboratoire de Développement des Procédés de Vitrification (LDPV), qui m'ont chaleureusement accueilli au sein de l'équipe. Je n'oublie pas les personnes du Laboratoire de Développement des Matrices de Conditionnement (LDMC) et de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) qui m'ont porté une grande aide dans mon travail analytique et sur les matériaux.

Toute ma gratitude va à mon directeur de thèse Dominique Thomas qui m'a beaucoup aidé dans mon parcours, et à toute l'équipe du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) dans laquelle j'ai pu facilement m'intégrer tout en étant à distance. Je remercie également mon co-directeur de thèse Frédéric Poineau, grâce à qui j'ai pu comprendre le comportement de l'élément technétium dans les processus de volatilité.

Mille remerciements à nos correspondants chez Orano qui ont également contribué à l'encadrement de ma thèse, à savoir Céline Roussel, Victor Piovesan, Anabela Rodrigues et Hélène Pablo. Je suis heureux d'avoir eu une dimension industrielle dans ma thèse.

J'adresse un grand merci à la présidente du jury Cécile Vallières, et aux personnes qui ont accepté de rapporter ma thèse, à savoir Nadia Pellerin et Evelyne Gonze, ainsi qu'aux examinateurs, c'est-à-dire Carole Saudejaud et Caroline Michel. Merci également à Pascal Floquet d'avoir participé à mon comité de suivi individuel.

De manière plus personnelle, j'exprime ma gratitude envers toutes les personnes qui m'ont accompagné, aidé, et soutenu à tous les niveaux tout au long de mon parcours de doctorant. Je remercie également les associations caritatives pour lesquelles j'ai œuvré et qui m'ont tant apporté. Ces quelques années de thèse ont été très instructives du point de vue scientifique, mais elles m'ont surtout enrichi humainement de nouvelles rencontres, professionnellement de nouvelles expériences, et m'ont ouvert l'esprit à de nouveaux horizons.

Merci à tous

Thomas Charpin

Table des matières

Remerciements 4
Liste des Figures 8
Liste des Tableaux 10
Notations 11
Résumé 15
Abstract 16
INTRODUCTION 17
PARTIE I – LA VITRIFICATION DES DÉCHETS DE HAUTE ACTIVITÉ DANS LES PROCÉDÉS À HAUTE TEMPÉRATURE 19
CHAPITRE 1 – PRÉSENTATION DU CONFINEMENT DU DÉCHET NUCLÉAIRE ET DES PROCÉDÉS DE VITRIFICATION 20
I.1.1. La production d'électricité par fission nucléaire 20
I.1.2. Nature des déchets nucléaires et Principe de confinement 22
I.1.3. Le procédé de vitrification 24
I.1.3.1. Quelques chiffres et références clés 24
I.1.3.2. La structure du procédé de vitrification 25
I.1.3.3. La calcination 26
I.1.3.4. La vitrification 27
I.1.3.5. Le traitement des gaz 29
CHAPITRE 2 – LA VOLATILITÉ DU CÉSIUM ET DU TECHNÉTIUM/RHÉNIUM 32
I.2.1. La volatilité du Césium 32
I.2.1.1. Chimie du Césium 32
I.2.1.2. Retour d'expérience sur la volatilité du Cs en l'absence de simulant du Tc 33
I.2.1.3. Transport du Césium vers la surface du verre 35
I.2.1.4. Volatilité du Cs en présence de Tc 38
I.2.1.5. Les éléments compétiteurs à la formation d'espèces volatiles de Cs 39
I.2.2. La volatilité du Technétium et du Rhénium 41
I.2.2.1. Choix du Re comme simulant du Tc 41
I.2.2.2. Propriétés volatiles du Tc et du Re 43
I.2.2.3. Principaux mécanismes de volatilité du Tc et du Re 43
I.2.2.4. Dépendance de la volatilité à la température 47
I.2.2.5. Lien entre volatilité et solubilité 48
CHAPITRE 3 – MÉTHODOLOGIE DE LA THÈSE 51
I.3.1. Questionnements de la thèse 51
I.3.2. Démarche expérimentale 53
I.3.3. Matrices de verre 55
I.3.3.1. Approche qualitative des matrices verrières 55
I.3.3.2. Approche quantitative des matrices verrières 57
PARTIE II – LA CARACTÉRISATION ET LA CAPTURE DES AÉROSOLS AU SEIN DU PROCÉDÉ DE VITRIFICATION 59
CHAPITRE 4 – INTRODUCTION À LA CARACTÉRISATION ET À LA MÉTROLOGIE DES AÉROSOLS 60
II.4.1. Caractéristiques des aérosols 60
II.4.1.1. Description de la phase gazeuse 60

II.4.1.2. Diffusion des aérosols 62
II.4.1.3. Inertie d'un aérosol 63
II.4.1.4. Diamètre équivalent de particule 64
II.4.1.5. Ecoulement d'un aérosol 66
II.4.2. Prélèvement des aérosols 67
II.4.3. Détermination de la distribution granulométrique d'un aérosol 69
II.4.3.1. PROMO-2000 : Principe de la diffusion de la lumière par une particule 69
II.4.3.2. APS : Principe de la mesure du temps de relaxation entre deux points 71
II.4.3.3. ELPI+ : Principe de séparation aérodynamique par impaction 72
CHAPITRE 5 – PRÉLÈVEMENT ET CARACTÉRISATION DE PARTICULES CIRCULANT À TRAVERS LE PROTOTYPE DE VITRIFICATION 79
II.5.1. Dispositif de prélèvement et de caractérisation des aérosols 79
II.5.2. Distribution granulométrique des aérosols prélevés 82
II.5.2.1. Description du mode de présentation des résultats 82
II.5.2.2. Résultats en sortie four en diamètre aérodynamique 83
II.5.2.3. Résultats en sortie calcinateur en diamètre aérodynamique 88
II.5.2.4. Résultats en sortie dépoussiéreur en diamètre aérodynamique 93
II.5.2.5. Récapitulatif de la caractérisation des aérosols sur le prototype 95
CHAPITRE 6 – CARACTÉRISATION D'UN DÉPOUSSIÉREUR À LA CAPTURE DE PARTICULES D'AÉROSOLS 98
II.6.1. Cahier des charges 98
II.6.1.1. Contexte et fonctionnement du dépoussiéreur 98
II.6.1.2. Matériels et Produits 99
II.6.1.3. Adaptation de la configuration du dépoussiéreur au laboratoire 101
II.6.2. Méthodologie 102
II.6.2.1. Plan d'expériences planifié 102
II.6.2.2. Procédure de fonctionnement 103
II.6.2.3. Méthode expérimentale pour la détermination de l'efficacité 103
II.6.3. Résultats et interprétations 105
II.6.3.1. Suivi des expérimentations réalisées 105
II.6.3.2. Exploitation des efficacités spectrales 106
PARTIE III – LA VOLATILITÉ CHIMIQUE OBSERVABLE DANS LES PROCÉDÉS À TOUTES LES ÉCHELLES 115
CHAPITRE 7 – VOLATILITÉS OBSERVABLES DANS LES PROTOTYPES ET MAQUETTES 116
III.7.1. Volatilités à l'élaboration observables dans le prototype 116
III.7.1.1. Définitions relatives à la volatilité 116
III.7.1.2. Rappels bibliographiques 117
III.7.1.3. Méthode de réalisation des bilans élémentaires sur l'installation 118
III.7.1.4. Influence du Re et démonstration d'un lien chimique avec les alcalins 119
III.7.1.5. Covolatilités et identifications pour l'essai nominal en pot chaud 124
III.7.1.6. Covolatilités et identifications pour l'essai en creuset froid 131
III.7.2. Volatilités observables dans les maquettes calcinateur et four 133
III.7.2.1. Principe et protocole de la manipulation 134
III.7.2.2. Résultats de volatilités 136
III.7.3. Covolatilités observables lors d'une expérience de désacidification 140
CHAPITRE 8 – CARACTÉRISATION DES VERRES ET DES PARTICULES D'AÉROSOLS ÉMISES 144
III.8.1. Caractéristiques du verre et volatilisation du césium 144
III.8.1.1. Observation macroscopique de verres simplifiés HT & BT 144
III.8.1.2. Caractérisation des verres HT & BT et des phases démixées 146
III.8.2. Résultats de caractérisations MEBE-EDS des particules d'aérosols 150

III.8.2.1. Contexte....150
III.8.2.2. Caractérisation des particules en sortie de four de vitrification....151
III.8.2.3. Caractérisation des particules en sortie de calcinateur....154
III.8.2.4. Caractérisation des particules en sortie de dépoussiéreur....155
CONCLUSION GÉNÉRALE....158
Références bibliographiques....163

Liste des Figures

Figure 1 : Schéma de la fission d'un noyau fissile 21
Figure 2 : Schéma de principe d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP).....21
Figure 3 : Spectre des déchets ultimes issus de la fission de l'uranium.....22
Figure 4 : Structure du verre seule et avec l'incorporation d'un produit de fission.....24
Figure 5 : Procédé de vitrification du CEA.....25
Figure 6 : Schéma du calcinateur de l'unité de vitrification 26
Figure 7 : Schéma du principe de fonctionnement du creuset froid.....28
Figure 8 : Procédé de vitrification et système de traitement des gaz 29
Figure 9 : Histogramme de composition massique des verres de Short.....35
Figure 10 : Diagramme en secteurs de composition de la Yellow Phase.....35
Figure 11 : Profil des pertes en Cs pour la vitrification d'un verre à quatre éléments 36
Figure 12 : Unité de base du verre à quatre éléments 37
Figure 13 : Volatilité Cs-Tc à la calcination (g.).....38
Figure 14 : Volatilité Cs-Tc à la vitrification (d.).....38
Figure 15 : Diagrammes E-pH du Tc et du Re.....41
Figure 16 : Rétention du Tc pour des verres LAW fabriqués avec différents déchets 44
Figure 17 : Taux de rétention du Tc dans les verres LAW avec ou sans oxalate de fer 46
Figure 18 : Activité des verres formés avec des températures différentes 47
Figure 19 : Arborescence des questionnements de la thèse sur la volatilité du Cs 52
Figure 20 : Interactions dynamiques entre molécules et particules dans différents cas 62
Figure 21 : Illustration de diamètres équivalents de particules dans différents cas 66
Figure 22 : Comportement des particules dans un fluide en mouvement.....66
Figure 23 : Schéma de principe d'un compteur optique de particules 70
Figure 24 : Principe de fonctionnement du granulomètre APS.....72
Figure 25 : Trajectoires de particules dans un impacteur en cascade.....73
Figure 26 : Courbe d'efficacité d'un impacteur.....74
Figure 27 : Schéma de fonctionnement d'un analyseur ELPI+ 76
Figure 28 : Points de branchement du dispositif de prélèvement des aérosols sur le prototype 80
Figure 29 : Dispositif de prélèvement et de caractérisation des aérosols sur prototype 81
Figure 30 : Plaques d'impaction après démontage de l'ELPI+ - sortie four 84
Figure 31 : Distribution en nombre des particules en sortie four 84
Figure 32 : Distribution en masse des particules en sortie four déterminée par conversion ..85
Figure 33 : Image MEBE de l'étage n°3 de seuil de coupure 0,040 µm – sortie four (g.) 86
Figure 34 : Image MEBE de l'étage n°8 de seuil de coupure 0,477 µm – sortie four (d.) 86
Figure 35 : Image MEBE de l'étage n°14 de seuil de coupure 7,249 µm – sortie four.....86
Figure 36 : Distribution en masse des particules en sortie four déterminée par pesées.....87
Figure 37 : Plaques d'impaction après démontage de l'ELPI+ - sortie calcinateur 88
Figure 38 **:** Image MEBE de l'étage n°5 de seuil de coupure 0,120 µm – sortie calcinateur .89
Figure 39 : 1ère image MEBE de l'étage n°14 (seuil coup. 7,249 µm) – sortie calcin. (g.).....89
Figure 40 : 2ème image MEBE de l'étage n°14 (seuil coup. 7,249 µm) – sortie calcin. (d.).....89
Figure 41 : Distribution en nombre des particules en sortie calcinateur 90
Figure 42 : Dépôt de matière dans une canalisation suite à une vitrification dans STREAM.91
Figure 43 : Distribution en masse des particules en sortie calcin. obtenue par conversion ...91
Figure 44 : Distribution en masse des particules en sortie calcin. obtenue par pesées.....92
Figure 45 : Plaques d'impaction après démontage de l'ELPI+ - sortie dépoussiéreur.....93
Figure 46 : Image MEBE de l'étage n°9 de seuil de coupure 0,753 µm – sortie dép.....93
Figure 47 : Distribution en nombre des particules en sortie dépoussiéreur 94
Figure 48 : Distribution en masse en sortie dépoussiéreur déterminée par conversion.....95
Figure 49 : Distribution granulométrique de la poudre d'alumine utilisée pour la simulation100
Figure 50 : Banc d'essai pour la caractérisation du dépoussiéreur petite capacité 100
Figure 51 : Schéma d'instrumentation du dépoussiéreur dans sa configuration au LRGP ..102

Figure 52 : Comparaison de l'efficacité dans les configurations "classique" et "sans PAC" 108
Figure 53 : Comparaison de l'efficacité dans les configurations "classique" et "sChic" 109
Figure 54 : Fixation d'une chicane dans la colonne du dépoussiéreur petite capacité 110
Figure 55 : Illustration de la définition du terme « volatilité » 116
Figure 56 : Schéma du traitement des gaz sur le prototype 118
Figure 57 : Évolution des concentrations dans le dépoussiéreur pour l'essai témoin 120
Figure 58 : Évolution des concentrations dans le dépoussiéreur pour l'essai sensibilité 121
Figure 59 : Évolution des concentrations dans le dépoussiéreur pour l'essai nominal 122
Figure 60 : Écarts de concentrations normalisés par rapport au Re dans le dépoussiéreur 123
Figure 61 : Covolatilités en sortie calcinateur pour l'essai nominal en pot chaud 125
Figure 62 : Covolatilités en sortie dépoussiéreur pour l'essai nominal en pot chaud.....127
Figure 63 : Corrélations molaires interélémentaires dans la solution de dépoussiéreur 129
Figure 64 : Corrélations molaires inter-élémentaires dans la solution de condenseur.....130
Figure 65 : Volatilisations observées lors de l'élaboration de la matrice HT dans STREAM138
Figure 66 : Corrélation des flux molaires volatilisés depuis le four de STREAM 140
Figure 67 : Schéma de banc expérimental de désacidification (crédit Caroline Michel) 141
Figure 68 : Photo en coupe du verre BT élaboré dans la maquette STREAM 145
Figure 69 : Photo en coupe du verre HT élaboré dans la maquette STREAM 146
Figure 70 : Cliché MEBE d'une bulle remontant à la surface 147
Figure 71 : Cartographique MEB-EDS du solide blanc de fond de pot du verre HT 148
Figure 72 : Spectres MEB-EDS des deux phases du solide blanc du verre HT 148
Figure 73 : Spectre DRX du solide blanc récupéré en fond de creuset du verre HT 149
Figure 74 : Filtres de l'ELPI+ après collecte de particules en différents points du prototype 150
Figure 75 : Cliché de particules submicroniques à la sortie four et Spectre du pointé n°2 ..151
Figure 76 : Cliché de particules microniques à la sortie four et Spectre du pointé n°3 152
Figure 77 : Cartographie MEBE-EDS d'une particule micronique en sortie de four.....153
Figure 78 : Cliché MEBE de particules submicroniques à la sortie calcinateur 154
Figure 79 : Spectres EDS des particules submicroniques au calcinateur.....154
Figure 80 : Cliché MEBE de particules microniques en sortie calcinateur et Spectre EDS du pointé n°1.....155
Figure 81 : Cliché MEBE de particules submicroniques en sortie dépoussiéreur et Spectre EDS du pointé n°3.....156
Figure 82 : Cliché MEBE de particules microniques en sortie dépoussiéreur et spectre EDS du pointé 156
Figure 83 : Représentation schématique des connaissances acquises au cours de la thèse 161
Figure 84 : Schéma de principe des mécanismes de volatilité au niveau du four de vitrification 162

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Table des acronymes 11
Tableau 2 : Table des grandeurs physico-chimiques – Lettres latines 11
Tableau 3 : Table des grandeurs physico-chimiques – Lettres grecques et symboles 14
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des alcalins présents dans les verres 32
Tableau 5 : Propriétés radiologiques des isotopes du Cs 33
Tableau 6 : Validité de la simulation de Tc par Re en fonction de l'état redox 42
Tableau 7 : Comparaison de grandeurs physiques du Tc et du Re à l'état +VII 43
Tableau 8 : Matrice de croisement « Besoins / Moyens » 54
Tableau 9 : Composition massique des frittes de verre ($\%_{mass}$) 55
Tableau 10 : Composition massique des matrices simplifiées (%mass) 56
Tableau 11 : Calcul du coefficient de frottement en fonction de l'écoulement particulaire 63
Tableau 12 : Principaux diamètres équivalents de particules 65
Tableau 13 : Facteurs de conversion entre les différents diamètres équivalents 65
Tableau 14 : Comparaison des caractéristiques des granulomètres utilisés 78
Tableau 15 : Température et débit d'aérosol aux points de prélèvement 80
Tableau 16 : Récapitulatif des caractérisations granulométriques d'aérosols sur le prototype 96
Tableau 17 : Distribution de Student selon l'ISO 2854:1976 104
Tableau 18 : Table de suivi des paramètres opératoires de la colonne de dépoussiérage .105
Tableau 19 : Suivi de la stabilité de la génération en amont du dépoussiéreur 107
Tableau 20 : Données relatives aux régressions linéaires effectuées sur le creuset froid par rapport au Rhénium 132
Tableau 21 : Volatilité des éléments à la calcination dans ELVIS 137
Tableau 22 : Volatilité des éléments d'intérêt induite par l'expérience de désacidification ..142

Notations

Tableau 1 : Table des acronymes

Acronyme	Correspondance
APS	Aerodynamic Particle Sizer
AVH	Atelier de Vitrification de La Hague (prototype)
AVM	Atelier de Vitrification de Marcoule
Verre BT	Verre à Basse Teneur en Cs et en Re
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives
CF	Creuset froid
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
ELVIS	Équipement de Laboratoire de Vitrification de Solutions
Système FC	Système « four + calcinateur »
Système FCD	Système « four + calcinateur + dépoussiéreur »
FD	Facteur de Décontamination (cas actif) ou de Dépollution (cas inactif)
F/V	Rapport massique de la fritte sur la masse de verre totale élaborée
HLW	High Level Waste – Déchet à haute activité
Verre HT	Verre à Haute Teneur en Cs et en Re
LAW	Low Activity Waste – Déchet à faible activité (type américain)
LDPV	Laboratoire de Développement des Procédés de Vitrification (CEA Marcoule)
LRGP	Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (Université de Lorraine, CNRS)
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MEBE	Microscope Électronique à Balayage Environnemental
PC	Pot chaud
PF	Produit(s) de Fission
REP	Réacteur à Eau Pressurisée
sChic	Essai de dépoussiérage sans arrosage des chicanes
sPAC	Essai de dépoussiérage en l'absence de plateau à calottes
STREAM	Solidification TREAment Mock-up
tMLi	Tonne de Métal Lourd irradié
UOx	Uranium Oxyde (type de combustible nucléaire)

Tableau 2 : Table des grandeurs physico-chimiques – Lettres latines

Notation	Unité S.I.	Description
A	-	Facteur de la formule de Rankine
A.	$part.m^{-3}$	Concentration en particules prélevées à l'amont du dépoussiéreur
$A_{\cdot i}^{2j-1}$ $A_{\cdot i}^{2j+1}$	$part.m^{-3}$	Concentration en particules de classe « i » à l'amont du dépoussiéreur, de numéro de prélèvement « 2j-1 » ou « 2j+1 »
A_p	m^2	Aire projetée d'une particule
Av.	$part.m^{-3}$	Concentration en particules prélevées à l'aval du dépoussiéreur
$Av._i^{2j}$	$part.m^{-3}$	Concentration en particules de classe « i » à l'aval du dépoussiéreur portant le numéro de prélèvement « 2j »
B	-	Facteur de la formule de Rankine
C_i^0	$kg.m^{-3}$	Concentration chimique de l'espèce « i » à l'état initial
Ct	-	Coefficient de trainée (ou de frottement)
Cu	-	Coefficient de Cunningham
$Cu(d_{ae})$	-	Coefficient de Cunningham pour le diamètre aérodynamique
$Cu(d_{me})$	-	Coefficient de Cunningham pour le diamètre en mobilité électrique
$Cu(d_{Stk})$ $Cu(d_{St})$	-	Coefficient de Cunnigham pour le diamètre de Stokes
$Cu(d_V)$	-	Coefficient de Cunnigham pour le diamètre volumique
D	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion mutuel de l'ensemble gaz-aérosol

D_i	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce « i »
D_i^D	$m^2.s^{-1}$	Facteur de fréquence diffusif de l'espèce « i »
d_{AB}	m	Moyenne arithmétique des diamètres des molécules (ou particules) « A » et « B »
da	m	Distance d'arrêt d'une particule
d_{ae}	m	Diamètre équivalent aérodynamique
d_{aspi}	m	Diamètre d'une buse de prélèvement
d_c	m	Diamètre de coupure d'un étage d'impaction
d_{cana}	m	Diamètre d'une canalisation
d_{me}	m	Diamètre équivalent en mobilité électrique
d_{mol}	m	Diamètre d'une molécule (ou particule)
d_{molA}	m	Diamètre de la molécule (ou particule) « A »
d_{molB}	m	Diamètre de la molécule (ou particule) « B »
d_{opt}	m	Diamètre équivalent optique
d_p	m	Diamètre particulaire
dM_{ae}	m	Distribution granulométrique en masse en diamètre aérodynamique
dM_{opt}	m	Distribution granulométrique en masse en diamètre optique
d_M	m	Diamètre équivalent en masse
dN_{ae}	m	Distribution granulométrique en nombre en diamètre aérodynamique
dN_{opt}	m	Distribution granulométrique en nombre en diamètre optique
dP1	Pa	Perte de charge sur le plateau à calottes
dP2	Pa	Perte de charge totale sur la longueur du dépoussiéreur
d_{Stk}	m	Diamètre équivalent de Stokes
d_v	m	Diamètre équivalent en volume
Ea	$J.mol^{-1}$	Énergie d'activation
E_i^j	-	Efficacité individuelle de rétention « j » pour une classe de particules « i »
$\overline{E}_i$	-	Efficacité de rétention moyenne pour une classe de particules « i »
e	C	Charge élémentaire ($1,6.10^{-19}$ C)
F_{Gi}^{CAL}	$kg.h^{-1}$	Débit massique gazeux d'élément « i » en sortie calcinateur
F_{Gi}^{CON}	$kg.h^{-1}$	Débit massique gazeux d'élément « i » en sortie de condenseur
F_{Li}^{CON}	$kg.h^{-1}$	Débit massique liquide d'élément « i » en sortie de condenseur
F_{Li}^{DEC}	$kg.h^{-1}$	Débit massique liquide d'élément « i » dans le flux de déchet
F_{Gi}^{DEP}	$kg.h^{-1}$	Débit massique gazeux d'élément « i » en sortie dépoussiéreur
F_i^{FRI} F_{Si}^{FRI}	$kg.h^{-1}$	Débit massique solide en élément « i » le flux de fritte
F_{Gi}^{LAV}	$kg.h^{-1}$	Débit massique gazeux d'élément « i » en sortie de colonne de lavage
F_{Li}^{LAV}	$kg.h^{-1}$	Débit massique liquide d'élément « i » en sortie de colonne de lavage
F_{Gi}^{NOx}	$kg.h^{-1}$	Débit massique gazeux d'élément « i » en sortie de colonne NOx
F_{Li}^{NOx}	$kg.h^{-1}$	Débit massique liquide d'élément « i » en sortie de colonne NOx
F_P	N	Force de pesanteur (poids)
F_{Li}^{REC}	$kg.h^{-1}$	Débit massique liquide d'élément « i » dans le flux de recyclage
Fv	N	Force de frottement
FD_i^{C-V}	-	Facteur de Décontamination (ou de Dépollution) en élément « i » sur le système « calcination + vitrification »
F/V	-	Rapport massique de la quantité de fritte utilisée par rapport à la quantité totale de verre élaboré
$f(O_2)$	Pa	Fugacité en dioxygène
g	$m^2.s^{-1}$	Accélération de pesanteur
I_{diff}	cd	Intensité de lumière totale diffusée par une particule
I_0	cd	Intensité de lumière incidente issue d'une radiation lumineuse

$[i]_L^{CON}$	$kg.m^{-3}$	Concentration massique en élément « i » dans le flux liquide en sortie de condenseur
$[i]_L^{DEC}$	$kg.m^{-3}$	Concentration massique en élément « i » dans le flux liquide d'alimentation en déchet
$[i]_L^{LAV}$	$kg.m^{-3}$	Concentration massique en élément « i » dans le flux liquide en sortie de colonne de lavage
$[i]_L^{NOx}$	$kg.m^{-3}$	Concentration massique en élément « i » dans le flux liquide en sortie de colonne NOx
$[i]_L^{REC}$	$kg.m^{-3}$	Concentration massique en élément « i » dans le flux liquide de recyclage
K	-	Coefficient de proportionnalité
Kn	-	Nombre de Knudsen
k_B	$J.K^{-1}$	Constante de Boltzmann ($1{,}381.10^{-23}$ $J.K^{-1}$)
L	m	Dimension caractéristique d'un obstacle
m_A	kg	Masse de la molécule (ou particule) « A »
m_B	kg	Masse de la molécule (ou particule) « B »
m_p	kg	Masse d'une particule
NI1	m CE	Mesure de niveau d'eau sur le plateau à calottes
NI2	m CE	Mesure de niveau d'eau dans la danaïde arrosant les chicanes
N_s	$part.L^{-1}$	Concentration en particules aspirées par l'échantillonneur
N_0	$part.L^{-1}$	Concentration en particules d'aérosol circulant dans le procédé
$N_{dp>dc}^{e}$	-	Nombre de particules retenues sur l'étage « e » dont la taille d_p est supérieure au seuil de coupure d_c de l'étage considéré
$N_{dp>dc}^{tot}$	-	Nombre de particules total dans l'aérosol dont la taille d_p est supérieure au seuil de coupure d_c de l'étage « e »
n	-	Nombre de valeurs ponctuelles d'efficacités « E_i^j » moyennées
n_A	-	Nombre de molécules (ou particules) « A »
n_B	-	Nombre de molécules (ou particules) « B »
n_{mol}	m^{-3}	Nombre de molécules (ou particules) par unité de volume
n_{molA}	m^{-3}	Nombre de molécules (ou particules) « A » par unité de volume
n_{molB}	m^{-3}	Nombre de molécules (ou particules) « B » par unité de volume
$P_{airlift}$	Pa	Pression d'air délivrée à l'airlift pour l'arrosage des chicanes
P^o	Pa	Pression standard (100 000 Pa)
P^{sat}	Pa	Pression de vapeur saturante
PI	Pa	Pression absolue dans le dépoussiéreur
Q_{arros}	$m^3.h^{-1}$	Débit d'arrosage des chicanes
Q_{aspi}	$m^3.h^{-1}$	Débit d'aérosol dans une ligne d'aspiration d'échantillonneur
Q_{cana}	$m^3.h^{-1}$	Débit d'aérosol dans une canalisation
Q_{diff}	m^{-2}	Coefficient de diffusion de la lumière d'une particule
Q_{ent}	$m^3.h^{-1}$	Débit gazeux d'entrée dans le dépoussiéreur
Q_i	$kg.m^{-2}$	Flux de matière d'une espèce « i » en milieu liquide
Q_L^{CON}	$m^3.h^{-1}$	Débit volumique liquide du flux de sortie condenseur
Q_L^{DEC}	$m^3.h^{-1}$	Débit volumique liquide d'alimentation en déchet
Q_L^{LAV}	$m^3.h^{-1}$	Débit volumique liquide du flux de sortie de colonne de lavage
Q_L^{NOx}	$m^3.h^{-1}$	Débit volumique liquide du flux de sortie de colonne NOx
Q_L^{REC}	$m^3.h^{-1}$	Débit volumique liquide du flux de recyclage du dépoussiéreur
Q_{sort}	$m^3.h^{-1}$	Débit de sortie gazeux du dépoussiéreur
R	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	Constante des gaz parfaits (~8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
Re_f	-	Nombre de Reynolds pour un fluide
Re_p	-	Nombre de Reynolds particulaire
r_p	m	Rayon d'une particule

Stk	-	Nombre de Stokes
T	K	Température
t	s	Temps
$t_{(1-\alpha/2)}$	-	Critère de la distribution de Student
U	$m.s^{-1}$	Vitesse d'une molécule (ou particule)
U_A	$m.s^{-1}$	Vitesse de la molécule (ou particule) « A »
U_B	$m.s^{-1}$	Vitesse de la molécule (ou particule) « B »
U_{ts}	$m.s^{-1}$	Vitesse terminale de chute d'une particule
$\dot{U}_i$	-	Valeur absolue de l'incertitude sur l'efficacité de capture des particules dans la classe « i »
V_p	m^3	Volume de particule
v_{aspi}	$m.s^{-1}$	Vitesse d'un aérosol dans une ligne d'aspiration
v_{cana}	$m.s^{-1}$	Vitesse d'un aérosol circulant dans une canalisation
$v_{f,b}$	$m.s^{-1}$	Vitesse du fluide au niveau de la buse
vol_i^{FC}	-	Volatilité de l'élément « i » sur le système « four + calcinateur »
vol_i^{FCD}	-	Volatilité de l'élément « i » sur le système « four + calcinateur + dépoussiéreur »
W	m	Diamètre de la buse
w_i^{FRI}	-	Fraction massique en élément « i » dans le flux de fritte
X(t)	dépend de X	Variable instantanée « X » en fonction du temps
$X'(t)$	dépend de X	Composante de fluctuation temporelle de la variable « X »
$\overline{X}$	dépend de X	Moyenne de la variable « X »
Z_1, Z_2, Z_3	-	Facteurs de l'expression de Cunningham
Z_{me}	$m^2.s^{-1}.V^{-1}$	Mobilité électrique

Tableau 3 : Table des grandeurs physico-chimiques – Lettres grecques et symboles

Notation	Unité S.I.	Description
α	-	Paramètre de taille d'une particule
β	$s.kg^{-1}$	Mobilité mécanique des particules
δ_i	-	Écart type pour une classe « i » de particules
$\varepsilon_{éch}$	-	Efficacité d'échantillonnage de l'échantillonneur
ε_{coll}^{e}	-	Efficacité de collection de l'étage d'impacteur « e »
Θ	-	Fraction de particules perdues entre l'orifice d'aspiration et le filtre
Λ	m	Longueur d'onde d'une radiation lumineuse
λ_A	m	Libre parcours moyen de la molécule (ou particule) « A »
λ_B	m	Libre parcours moyen de la molécule (ou particule) « B »
λ_g	m	Libre parcours moyen d'un gaz
μ	Pa.s	Viscosité dynamique d'un gaz
μ_f	Pa.s	Viscosité dynamique d'un fluide (liquide ou gaz)
ρ_f	$kg.m^{-3}$	Masse volumique du fluide
ρ_g	$kg.m^{-3}$	Masse volumique du gaz
ρ_0	$kg.m^{-3}$	Masse volumique de référence (1000 $kg.m^{-3}$)
ρ_p	$kg.m^{-3}$	Masse volumique de particule
χ	-	Facteur de forme de particule
Φ	cd	Intensité de la lumière recueillie par le détecteur

Résumé

Le procédé français de traitement des déchets nucléaires en deux étapes, calcination et vitrification, permet d'immobiliser les radio-isotopes dans une matrice vitreuse. Les hautes températures mises en œuvre, supérieures à 1000°C, génèrent la volatilisation du produit de fission Cs radioactif, sous la forme d'un aérosol solide. Cette volatilité est accrue en présence du produit de fission Tc (simulé par le Re). L'objectif de ces travaux a été de caractériser les mécanismes de volatilité et la rétention des éléments volatils dans le procédé, dans le but de maitriser la volatilité directement à sa source. Une première approche a visé à comprendre le comportement des éléments chimiques dans les fontes verrières, leur mode de transport jusqu'à la phase vapeur, puis la condensation des aérosols. Cette approche est passée par le dopage de verres simplifiés, élaborés dans une maquette, avec du Cs et du Re dans le but d'en évaluer l'effet sur les volatilités. Elle a été couplée au traitement de données d'un panel d'essais de vitrification sur prototype, mettant en jeu des conditions de concentrations élémentaires variées, dans le but d'évaluer l'extrapolation des phénomènes. Cela a permis de déterminer que l'essentiel de la volatilité Cs-Re provient du four de vitrification, et d'émettre une hypothèse sur le mécanisme de volatilité du $CsReO_4$. Une deuxième approche a été de caractériser l'évolution de la granulométrie des aérosols tout au long du procédé, et d'évaluer la capture des particules par un dépoussiéreur « type » de prototype. Une campagne de mesures a été conduite à l'aide d'un impacteur cascade ELPI+ sur le prototype pendant une élaboration verrière, et a indiqué que la granulométrie dans le four est centrée à 1 µm. En outre, des analyses MEB-EDS des particules prélevées ont révélé qu'il s'agissait de perrhénates d'alcalins solides couplés avec du Mo, ce qui renforce la proposition de mécanisme de volatilité présentée. En parallèle, la caractérisation du dépoussiéreur, à partir d'un aérosol simulé d'alumine centré à 1 µm, a révélé que la rétention est maximale pour des particules microniques au-dessus de 2,5 µm.

Mots clés : césium, rhénium, technétium, vitrification, volatilité, volatilisation, aérosols

Abstract

The 2-step French process of nuclear waste treatment, which consists in calcining and vitrifying, enable integrating the radio-isotopes into a glassy matrix. The high temperatures involved (above 1000°C) provoke the volatilization of the fission product Cs, in the form of a solid aerosol. Its volatility is increased by the presence of the fission product Tc (simulated by Re). The goal of the work was to characterize the volatilization mechanisms and the retention of the main volatile chemicals in the vitrification process, in order to monitor the volatility from its origin. The first approach was to understand the behavior of the volatile elements in the glass melt, then the transport phenomena to the gas phase, and finally the formation of aerosols. This approach consisted in spiking simplified glass matrices elaborated in a mock-up, with Cs and Re in order to evaluate the effect on volatility. Data treatment was also performed on a series of glass elaborations in a pilot-scale process with diverse elemental concentrations, in order to evaluate the scale-up effects. That led to the conclusion that the Cs-Re volatility comes from the furnace, and to hypothesize about a $CsReO_4$ volatilization mechanism. A second approach was to characterize the evolution of aerosol size distribution throughout the process, and to evaluate the particle capture by a typical dust scrubber. A measurement campaign was performed using an ELPI+ cascade impactor during a glass elaboration on the pilot-scale process. It showed that the aerosol size distribution in the furnace is 1-µm centered. Moreover, MEB-EDS analyses on the particles sampled showed that they are made of solid alkali perrhenates coupled with Mo, that confirm the volatilization mechanism hypothesis. Meanwhile, the characterization of the dust scrubber, with a 1-µm centered simulated alumina aerosol, revealed that the retention is maximized for micronic particles above 2.5 µm.

Keywords: cesium, rhenium, technetium, vitrification, volatility, volatilization, aerosols

INTRODUCTION

La France a choisi la voie du Nucléaire pour produire la majorité de son électricité, soit plus de 70 % de sa production. La fission nucléaire de l'uranium produit une large variété de déchets dont la majeure partie est valorisable, soit environ 96%$_{mass}$. Le reste est destiné à être vitrifié pour être stocké.

La vitrification est un moyen d'immobiliser le déchet de haute-activité sur de longues périodes de temps en attendant que sa décroissance radioactive ait atteint un niveau suffisamment bas. L'intégration des isotopes radioactifs à une matrice vitreuse borosilicatée leur assure stabilité. Pour mettre en œuvre la vitrification à grande échelle, le CEA a développé dès les années 1960 des procédés industriels spécifiques dont la technologie a évolué à travers le temps. Les procédés initialement développés étaient des procédés en deux étapes permettant successivement la calcination de solutions de produits de fission, puis la vitrification des poudres de calcinat obtenues. Ces procédés sont encore opérationnels aujourd'hui à travers les chaînes R7/T7 de l'usine d'Orano La Hague ou à Sellafield en Angleterre, et ils font l'objet des études R&D présentées dans ce manuscrit. Ils se déclinent en deux technologies dites du « pot chaud » par induction indirecte, et du « creuset froid » par induction directe. Le déchet vitrifié est coulé dans des conteneurs métalliques, qui sont destinés à être stockés en couches géologiques profondes pendant plusieurs centaines d'années ou de façon définitive.

Le procédé de vitrification français fonctionne à des températures d'environ 400°C au calcinateur, et 1100°C à 1200 °C au four de fusion. Ces températures élevées conduisent à la volatilisation de certains isotopes radioactifs, qui se condensent sous la forme d'un aérosol de particules solides canalisées dans un courant gazeux. Cet aérosol est acheminé vers un dépoussiéreur dont le rôle est de retenir un maximum de particules. Ces dernières sont ensuite recyclées par ré-introduction dans le processus de calcination-vitrification.

Le césium (Cs), particulièrement abondant dans les déchets d'uranium (U) et dont l'isotope 137 présente une radioactivité très élevée (4150 TBq par tonne de métal lourd irradié), est un composé modérément volatil dont la vaporisation est accrue en présence de technétium (Tc). L'objectif de cette thèse est de comprendre les mécanismes qui régissent la volatilité du Cs au cours de la calcination/vitrification, et plus particulièrement d'investiguer le rôle du Tc sur ce phénomène.

Cette thèse s'articule en trois parties et huit chapitres.

La première partie concerne la contextualisation des recherches. D'abord, un historique du procédé de vitrification est présenté, avec un descriptif du fonctionnement des technologies actuelles. Ensuite, des éléments bibliographiques sont exposés pour apporter des informations sur le comportement du Cs seul, puis du Cs en présence de Tc dans les procédés de vitrification de déchets nucléaires. Ils permettent une première approche des phénomènes physico-chimiques se déroulant dans la fonte verrière, et lors de la volatilisation Cs-Tc. En outre, les recherches bibliographiques ont également porté sur la qualité de la simulation du Tc par l'élément rhénium (Re) usuellement utilisé pour les synthèses en inactif. Puis, la méthodologie

adoptée pour la thèse est présentée par l'exposition des principales problématiques de volatilités, et également par l'association des besoins aux équipements. Enfin, une méthodologie de simplification de matrice de verre nucléaire est détaillée, puisque le travail expérimental conduit dans la thèse a été exclusivement réalisé en inactif.

La deuxième partie de la thèse concerne la génération, le prélèvement et la caractérisation des aérosols circulant dans le procédé de vitrification. Puisqu'il s'agit d'un procédé thermique fonctionnant à haute température, les phénomènes de volatilités passent principalement par la génération d'aérosols. D'abord, des éléments fondamentaux de science des aérosols sont présentés afin d'en comprendre leur comportement dans différentes situations. Des renseignements techniques sur le fonctionnement des granulomètres utilisés dans la thèse sont apportés. Ensuite, une campagne de mesures sur les aérosols circulant dans un prototype de vitrification en fonctionnement continu lors d'une élaboration verrière est présentée. Les résultats permettent une caractérisation morphologique et granulométrique des aérosols prélevés en sortie de four, de calcinateur et de dépoussiéreur. Enfin, la caractérisation d'un dépoussiéreur de prototype de petite capacité est présentée. Il s'agit de déterminer l'efficacité de capture de différentes tailles de particules simulées. Cette expérience réalisée au LRGP a mis en œuvre des conditions opératoires variées pour couvrir un large spectre de fonctionnement de l'équipement. La caractérisation des aérosols dans le prototype et du dépoussiéreur sont complémentaires.

Pour finir, la troisième partie de la thèse présente des bilans de volatilités et des caractérisations chimiques, afin de comprendre les phénomènes responsables de la volatilité. D'abord, des données d'expériences de vitrification réalisées à différentes échelles (laboratoire, maquette, prototype) sont exploitées dans le but de localiser l'origine de la volatilité (soit dans le four, calcinateur, ou dépoussiéreur), et d'établir des corrélations de covolatilités entre les éléments chimiques. L'objectif est aussi d'identifier les combinaisons chimiques pouvant se produire et influençant la volatilisation Cs-Re. Les alcalins sont au centre de l'étude. Ensuite, une série de mesures conduites au Microscope Électronique à Balayage (MEB) vise à produire une caractérisation élémentaire des phases démixées observées dans les verres après refroidissement, et des particules d'aérosols prélevées dans un prototype de vitrification. Ces identifications pourront ensuite être recoupées afin d'établir un lien entre les phases observées dans la fonte et les aérosols formés. Une comparaison des bilans matière sur prototype et des caractérisations MEB sera effectuée pour valider la nature des espèces qui se volatilisent.

PARTIE I

–

LA VITRIFICATION DES DÉCHETS DE HAUTE ACTIVITÉ DANS LES PROCÉDÉS À HAUTE TEMPÉRATURE

CHAPITRE 1 – PRÉSENTATION DU CONFINEMENT DU DÉCHET NUCLÉAIRE ET DES PROCÉDÉS DE VITRIFICATION

Ce chapitre vise à présenter le contexte et le cadre des études de R&D relatées dans cette thèse, il se divise en trois parties :

- La première partie porte globalement sur l'Histoire du nucléaire civil en France, et sur le principe de la production d'électricité par cette voie (cf. §**I.1.1**).
- La deuxième partie apporte des explications sur la composition des déchets nucléaires issus de la fission de l'uranium, et sur leur confinement dans du verre (cf. §**I.1.2**).
- La troisième partie présente les technologies des équipements du procédé de vitrification en deux étapes concernées par la thèse (cf. §**I.1.3**).

I.1.1. La production d'électricité par fission nucléaire

Environ 480 TWh d'énergie électrique sont consommés chaque année par la population française pour répondre à ses besoins premiers **[1]**. La France est dotée d'un parc national de génération d'électricité qui demeure parmi les moins polluants au monde, avec très peu de dégagement de gaz à effet de serre. Pour cause, le pays a principalement misé sur des énergies « bas carbone » dont le Nucléaire qui représentait 72,3% (398 TWh) de la production électrique en 2016 **[2]**. Le choix de la nucléarisation de la France est ancien puisqu'il remonte à l'époque gaullienne, de telle sorte que notre pays a travaillé sur une amélioration constante de cette technologie qui s'est régulièrement intensifiée à travers les décennies. En 2020, le pays ne comptait pas moins de 58 Réacteurs à Eau Pressurisée (notés REP par la suite) pour une puissance totale de 63 TW **[2]**. En outre, ce mode de génération d'électricité présente le coût le plus faible avec 59,8 €/MWh, ce qui explique le faible coût de l'électricité française **[2]**.

Depuis les découvertes d'Henri Becquerel et les travaux de Marie Curie, les connaissances sur la radioactivité n'ont cessé d'évoluer. Ces scientifiques visionnaires ont été les pionniers d'une énergie nouvelle, très rentable, et jusqu'alors inégalée. Aujourd'hui en France, la majorité de l'industrie nucléaire s'appuie sur le principe de la fission de noyaux radioactifs, principalement de l'uranium. Cet élément est présent sous sa forme naturelle dans des minerais d'uranite en certains endroits de la planète **[3]**. Trouvé sous la forme de ^{238}U, l'uranium récolté doit être enrichi pour devenir du ^{235}U fissile. La fission d'un noyau de ^{235}U produit 200 MeV, ce qui revient à dire que 1 gramme de ^{235}U produit autant de chaleur que la combustion de 1,6 tonne de fuel, ou de 2,8 tonnes de charbon **[3]**. Ainsi, 1 tonne d'uranium permet de fournir suffisamment d'énergie électrique pour alimenter une ville française de 50 000 habitants pendant 3 ans, soit 792 TWh. Le principe du phénomène de fission se base sur le bombardement de noyaux fissiles (instables) par des neutrons, ce qui provoque leur éclatement **[3]**.

La **Figure 1** **[3]** présente une vision schématique de la fission d'un noyau d'uranium-235 ou de plutonium-239 suite à la capture d'un neutron.

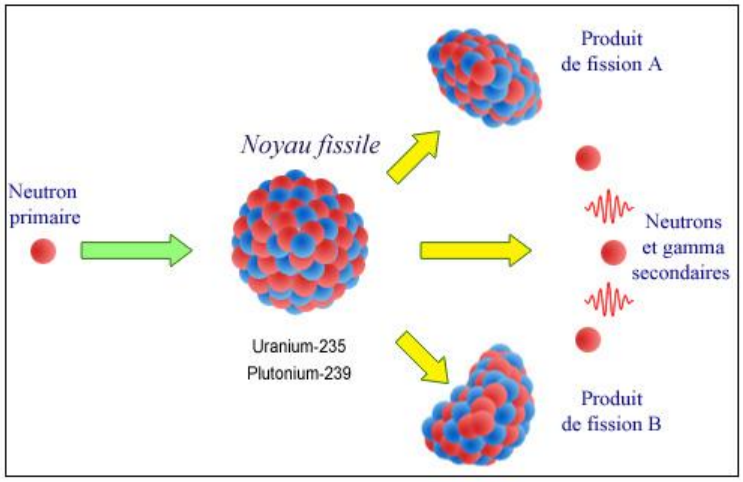


Figure 1 : Schéma de la fission d'un noyau fissile

L'éclatement du noyau fissile conduit à l'obtention de deux nouveaux noyaux radioactifs de masses inférieures accompagnés du dégagement de neutrons secondaires. Ces nouveaux noyaux tendent vers la stabilité par une succession de désintégrations de type β^-, plus ou moins espacées dans le temps **[3]**. Les neutrons secondaires sont à l'origine de réactions en chaîne provoquant l'éclatement d'autres noyaux fissiles. La chaîne de fissions doit absolument être contrôlée. L'énergie dégagée par la fission permet de chauffer de l'eau qui se vaporise. La vapeur produite fait tourner une turbine, ce qui produit de l'électricité. Il y a donc une transformation d'énergie nucléaire en énergie thermique, puis en énergie électrique. Actuellement, la plus grande partie des réacteurs nucléaires exploités sur le territoire français est de seconde génération. Ce sont des REP de conception américaine, dont la **Figure 2** **[3]** présente un schéma de principe.

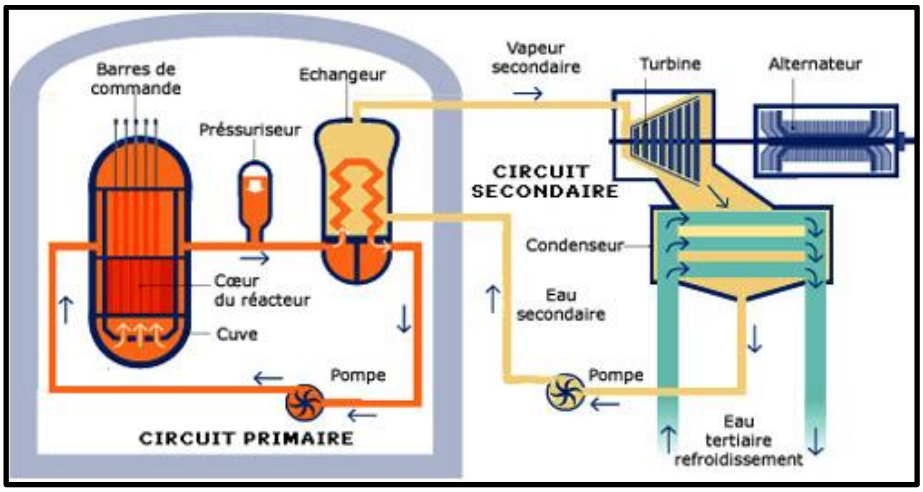


Figure 2 : Schéma de principe d'un Réacteur à Eau Pressurisée (REP)

Les REP utilisent de l'uranium enrichi à hauteur de 3,5%$_{mass}$ en ^{235}U fissile **[3]**. Ces générateurs sont situés en bordure de cours d'eau ou en bord de mer, afin de disposer de l'eau nécessaire à leur fonctionnement. L'eau qui est directement chauffée par la fission nucléaire est fournie à une pression de 150 atm, ce qui implique qu'elle n'arrive pas à ébullition malgré la

forte chaleur emmagasinée. C'est une boucle d'eau secondaire à faible pression qui se volatilise et permet la rotation de la turbine. Une boucle tertiaire permet de condenser l'eau secondaire qui tourne en boucle fermée. Seule l'eau tertiaire est prélevée puis rejetée dans l'environnement, il n'y a donc pas de risque de contamination radioactive en marche normale **[3]**.

Les REP fonctionnent par tranches, qui fournissent individuellement 1,3 kW d'électricité. Ainsi, 4 tranches de REP couvrent les besoins électriques de 5 millions de français. Le temps de séjour du combustible d'uranium dans les réacteurs français est d'environ 3 années. Lorsque le temps imparti est écoulé, il n'y a plus assez de matière fissile, et le combustible usé est alors évacué des réacteurs. Toutefois, le mélange d'atomes récupéré est encore très radio-émetteur α et β^-. Il est généralement stocké dans des piscines à proximité des réacteurs pendant plusieurs années, pour que sa radioactivité diminue suffisamment avant son retraitement **[3]**.

I.1.2. Nature des déchets nucléaires et Principe de confinement

Les REP fonctionnent avec du combustible de type « Uranium Oxyde » (UOx). Après son passage en réacteur nucléaire, le combustible usé contient plus de 40 éléments chimiques. Il fait alors l'objet d'un recyclage (procédé PUREX) permettant l'extraction et la séparation de deux éléments d'un fort intérêt industriel : l'uranium et le plutonium qui n'ont pas subi de fission nucléaire **[4]**. Le reste constitue les déchets non-valorisables, dont la part s'élève à environ $4\%_{mass}$. Ils viennent s'ajouter aux déchets contaminés secondaires produits par l'industrie nucléaire. Mais à la différence de ces derniers, ils contiennent à la fois des Produits de Fission (notés PF par la suite) de haute activité et des actinides mineurs possédant un temps de demi-vie long **[5]**. De plus, il faut considérer la présence des produits de corrosion, des additifs de procédé, des additifs de combustible, des impuretés, et des morceaux de gaine résiduels **[6]**. La France a fait le choix de la vitrification pour immobiliser tous ces déchets sur le long terme. La **Figure 3** présente le spectre d'étalement des déchets de haute activité.

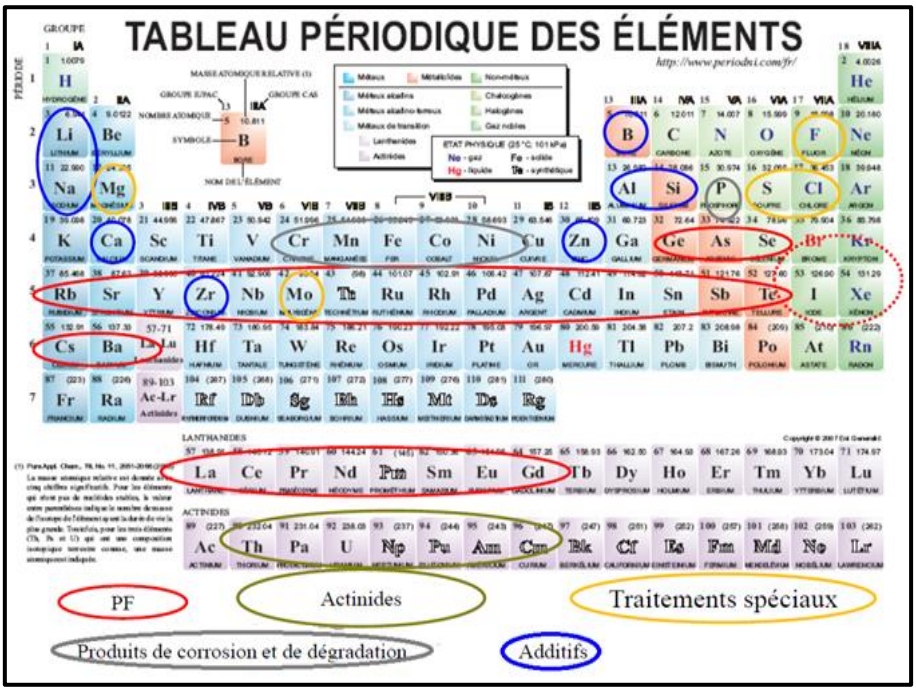


Figure 3 : Spectre des déchets ultimes issus de la fission de l'uranium

L'inventaire des radionucléides du combustible usé dépend fortement de l'enrichissement initial du combustible frais, et du taux de combustion des assemblages de combustible **[7]**. Le mélange à immobiliser est complexe. Les déchets ultimes ont une radioactivité initiale très élevée, de l'ordre de 2.10^8 Sv/tMLi[i], et dont l'activité initiale est principalement due à l'activité des PF. Les PF et actinides représentent une proportion de 4-5%$_{mass}$ du combustible usé récupéré dans les REP, mais contiennent 98% de la radioactivité totale **[8]**. Il faut compter une durée de 5 années au minimum entre le moment du déchargement du combustible usé et sa vitrification, afin que la radioactivité ait suffisamment diminué **[7]**.

Il est nécessaire de réaliser un conditionnement sûr des déchets nucléaires et résistant sur de longues durées. Dès le milieu du XX^{ème} siècle, le confinement à long terme est évoqué comme étant une solution intéressante pour la gestion du caractère irradiant et potentiellement contaminant de ces déchets **[5]**. Le choix porte très vite sur un conditionnement sous forme solide, à l'intérieur d'une matrice stabilisante, plutôt que sous forme liquide **[5]**. Le matériau qui a été choisi pour emprisonner le déchet nucléaire est le verre car il a une bonne stabilité sous irradiation, il résiste bien à la corrosion, et il permet l'incorporation d'un large spectre de radionucléides **[9]**. L'opération de vitrification correspond à un emprisonnement à l'échelle atomique du déchet dans le verre et diffère donc d'une opération d'enrobage. Les radionucléides sont liés chimiquement à la structure du verre, il n'est pas facile de les dévitrifier, cela assure une bonne stabilité et une bonne durabilité. L'absence d'ordre à moyenne distance permet l'incorporation de toute une diversité d'éléments radioactifs **[5]**. Le type de verre qui a été choisi pour le confinement des déchets de haute activité est un verre borosilicaté. Ses avantages principaux sont un faible coefficient de dilatation thermique et une bonne résistance aux chocs thermiques. Les oxydes majeurs : SiO_2, Al_2O_3 et B_2O_3, constituent les formateurs de réseau de la matrice (son squelette) en lui procurant de bonnes propriétés chimiques. L'oxyde de silicium apporte une bonne durabilité chimique, donc une bonne résistance face à la lixiviation. L'oxyde de bore permet de diminuer la température de fusion du verre, donc facilite sa mise en œuvre **[10]**.

Le verre d'étude de référence pour l'immobilisation de déchet radioactif est le verre SON68 (cf. **Annexe 1**) qui est un verre inactif **[10]**, dont dérive le verre Hague R7/T7[ii]. Le verre R7/T7 a été choisi du fait de sa structure amorphe. Il est peu sensible à la cristallisation susceptible d'avoir lieu lors du refroidissement de la coulée dans le conteneur, ou sous l'effet d'un réchauffement dû à la désintégration radioactive de noyaux thermiques **[10]**. Des études ont montré que le taux d'incorporation des PF et actinides de ce verre pouvait atteindre jusqu'à 18,5%$_{mass}$ sans détérioration des propriétés du matériau **[10]**.

[i] Sv/tMLi = Sieverts / tonne de Métal Lourd irradié
[ii] Composition de la matrice R7/T7 non-présentée car confidentielle.

La **Figure 4** **[10]** montre un schéma d'immobilisation d'un produit de fission dans la structure d'un verre borosilicate à l'échelle atomique.

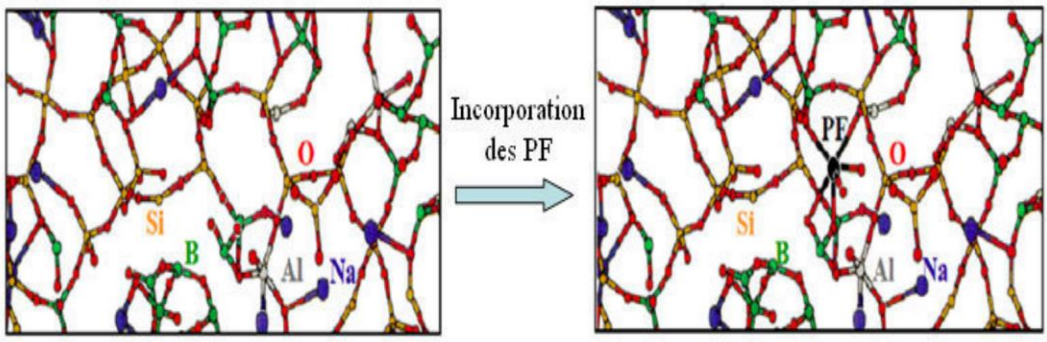


Figure 4 : Structure du verre seule et avec l'incorporation d'un produit de fission

Le processus d'immobilisation d'un atome de déchet se fait via la formation de liaisons-oxygènes avec les éléments formateurs du réseau du verre. Ainsi, le PF est intégré au réseau et les oxygènes pontants assurent son immobilité.

I.1.3. Le procédé de vitrification

I.1.3.1. Quelques chiffres et références clés

Depuis la première vitrification effectuée par Roger Bonniaud dans les années 1950 **[9]**, le CEA a œuvré continuellement sur le développement et l'amélioration des procédés de vitrification de technologie française. Le centre de Marcoule est devenu une référence mondiale en termes d'études dans ce domaine. La première vitrification effectuée à Marcoule dans les années 1960, était issue d'un procédé de type sol-gel, appelé Gulliver **[9]**. Dans l'historique des procédés développés sur le site se démarque l'Atelier de Vitrification de Marcoule (AVM), mis en place en 1976, et qui permettait le conditionnement des déchets issus de centrales nucléaires françaises **[6]**. L'AVM se démarquait de son concurrent américain de Savannah en alimentation liquide directe du four, par le fait qu'il comprenait 2 étapes (calcination puis vitrification) **[8]**. Il a été le pilier du développement du prototype AVH (Atelier de Vitrification de La Hague) qui a vu le jour en 1982, et qui a permis de préparer la construction des futurs ateliers de vitrification de La Hague **[6]**. L'AVM (four cylindrique) pouvait produire jusqu'à 15 kg/h de verre, alors que le prototype AVH (four elliptique) avait une capacité de production de 25 kg/h **[6]**. L'usine de La Hague a, par la suite, mis en place les ateliers de vitrification R7 (1989) et T7 (1992), qui comprennent 3 lignes de vitrification chacun et sont des copies conformes du prototype AVH **[8]** **[9]**. La technologie française de vitrification s'est exportée dans l'usine de Sellafield en Angleterre **[8]**, dont les chiffres de production annuelle en 2012 étaient de 2200 tonnes de verre, soit 5600 conteneurs **[6]**. Concernant l'AVM, sa durée de vie a été de 30 années **[8]**. Il est maintenant en cours de démantèlement. Aujourd'hui, la seule usine qui vitrifie à des fins industrielles en France est l'usine de La Hague. Le CEA continue tout de même à produire des études de R&D et du support usine à destination d'Orano. Quant à Orano, l'entreprise utilise les chaînes R7/T7 pour vitrifier des déchets français, et européens qu'elle retourne dans leur pays d'origine après vitrification.

I.1.3.2. La structure du procédé de vitrification

Le conditionnement à long terme des déchets nucléaires a donc été choisi comme étant le plus sûr suite à une étape de vitrification. Il a fallu travailler sur le développement de procédés performants permettant d'immobiliser de grandes quantités de déchets, tout en respectant des exigences strictes de prétraitement et de propriétés verrières **[5]**. Le procédé de vitrification français fonctionne en deux étapes **[8]** avec la calcination de solutions nitriques contenant les radio-isotopes, puis la vitrification de la poudre de calcinat obtenue mélangée avec de la fritte[i] de verre (82%$_{mass}$ de verre pour 18%$_{mass}$ de PF). Cette vitrification est réalisée à haute température - de 1100°C à 1200°C - dans un four agité et brassé avec un gaz **[5]**. Les PF s'intègrent alors dans le réseau vitreux qui se forme. Suite à l'élaboration, le verre est coulé dans les conteneurs métalliques de 400 kg avant d'être entreposé, puis stocké sur le long terme. Le procédé de vitrification français est à « coulée discontinue » car il est soumis à des cycles d'alimentation-élaboration qui s'alternent avec le coulage dans les conteneurs **[8]**. Les gaz émis sont aspirés vers une unité de traitement des gaz aval comprenant : un dépoussiéreur, un condenseur, une colonne de recombinaison des oxydes d'azote, et une colonne de lavage.

La **Figure 5** illustre le fonctionnement du procédé de vitrification développé par le CEA Marcoule et mis en œuvre industriellement par Orano. Les étapes importantes du procédé de vitrification sont détaillées par la suite.

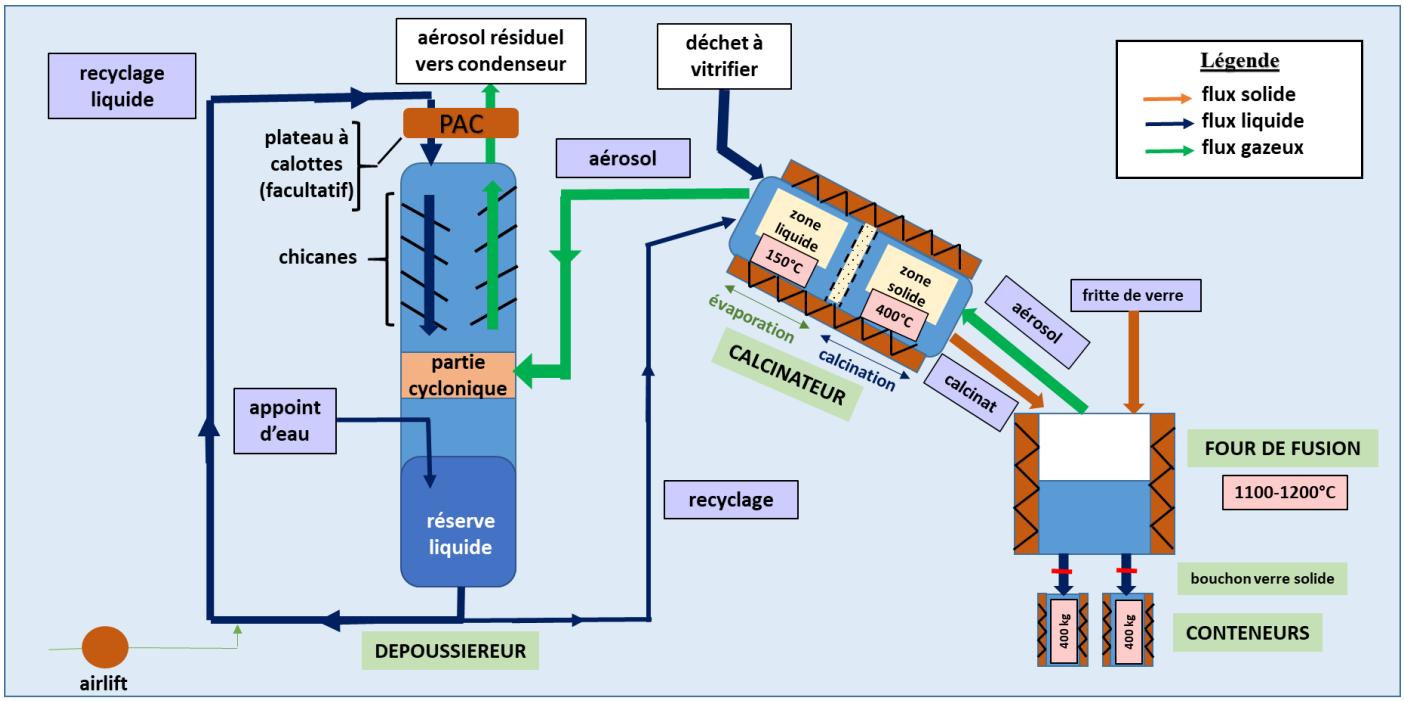


Figure 5 : Procédé de vitrification du CEA

[i] Fritte de verre = verre en poudre

I.1.3.3. La calcination

L'objectif de la calcination est d'élaborer un calcinat de granulométrie régulière et d'assurer une alimentation continue du four de fusion. Cette opération unitaire est réalisée dans un calcinateur, qui est composé d'un tube tournant chauffé par des résistances à 800 °C environ, à l'intérieur duquel des solutions liquides s'écoulent par gravité et s'assèchent pour former une poudre sèche **[11]**. La matière contenue dans le tube de calcination est agitée par une barre folle (barre libre) qui tourne en même temps que le tube. L'opération de calcination se décompose en deux phases : une phase d'évaporation (100-150°C) et une phase de calcination (150°C-400°C) **[11]**. Au cours de cette opération, l'eau est évaporée, puis les sels restants sont dénitrés[i]. Les gaz produits sont donc essentiellement de la vapeur d'eau, de l'acide nitrique (HNO_3) et des oxydes d'azote (NOx). Au bout du tube, un résidu sec est récupéré : il s'agit du calcinat. Le calcinat est une poudre d'oxydes métalliques et de sels de nitrates résiduels.

En fait, la calcination des solutions nitriques de PF produites après l'étape de concentration[ii] des déchets ultimes n'est pas réalisable en l'état. Il faut ajouter des adjuvants de calcination et des adjuvants de dilution. L'adjuvant de calcination utilisé est le sucre (95%$_{mass}$ de glucose et 5%$_{mass}$ de saccharose). Son emploi permet de faciliter la fragmentation du calcinat par sa violente réaction de décomposition (exothermique), et son rôle de réducteur permet de diminuer la volatilité de certains éléments **[6]**. Il permet également de favoriser la dénitration et de maintenir une granulométrie optimale du calcinat. Les adjuvants de dilution tels que le nitrate d'aluminium et le fer permettent de diminuer le collage du calcinat à la paroi. Le nitrate de sodium ($NaNO_3$), qui présente une température de fusion de 308°C, est liquide dans le calcinateur, et il a tendance à adhérer à la paroi. La présence d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), qui présente une structure poreuse dans laquelle le $NaNO_3$ liquide vient se loger, empêche ce dernier d'adhérer à la paroi. Le fer quant à lui, permet de favoriser la réaction de dénitration du nitrate de sodium par le sucre. La **Figure 6** **[11]** illustre le fonctionnement du calcinateur.

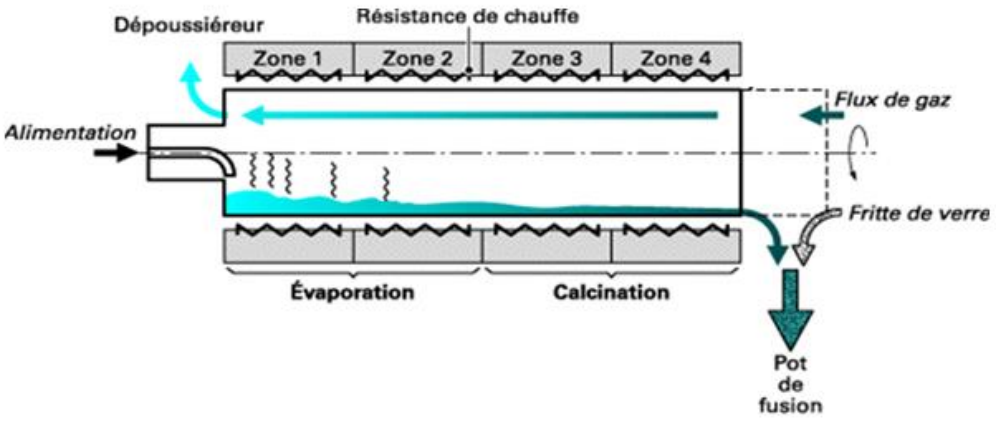


Figure 6 : Schéma du calcinateur de l'unité de vitrification

[i] La décomposition thermique partielle des sels métalliques de nitrates débute vers 130°C.
[ii] L'étape de concentration est réalisée en amont du procédé de vitrification.

I.1.3.4. La vitrification

Lors de l'étape de vitrification, le calcinat et la fritte de verre inactive sont mélangés dans un four de fusion **[8]**. Cette étape de fusion a lieu dans un pot métallique chauffé par induction. Après un certain temps d'homogénéisation, le verre est coulé dans un conteneur. Suite à cela, le conteneur est entreposé dans des installations adaptées **[6]**. Dans le futur, les conteneurs pleins ont pour vocation à être stockés en sous-sol.

La composition chimique et les propriétés du verre doivent être compatibles avec les PF **[11]**. Il faut donc maîtriser l'élaboration, et le verre doit posséder des propriétés de stabilité chimique à long terme. Les contraintes liées au matériau portent sur la conductivité électrique, l'homogénéité de la phase liquide, la température d'élaboration, ou encore la viscosité.

Deux technologies de fours de vitrification sont présentées ici : le « pot chaud » et le « creuset froid ». Le creuset froid est plus récent, et possède ainsi des avantages par rapport au pot chaud.

a) Pot chaud

La première conception d'une chaîne de vitrification française en deux étapes mise au point au CEA Marcoule s'est déclinée sous la forme d'un procédé continu dit en « pot chaud ». Dans ce design, le mélange « fritte + calcinat » est porté à environ 1100°C dans un pot de fusion métallique chauffé par induction **[8]**. L'inducteur produit des courants dans la carcasse métallique du pot, ce qui provoque la montée en température du métal **[11]**. La chaleur est transmise à la fonte verrière par conduction à la paroi, par convection grâce au brassage dans le pot, mais surtout par rayonnement thermique au-dessus de la surface du verre. Il s'agit donc d'un procédé par induction indirecte. L'avantage de ce procédé par rapport aux fours en céramique à résistances (utilisés pour de grandes productions de verre) est qu'il n'y a pas d'usure du four, seul le pot est changé de façon périodique, mais jamais le four. Toutefois, il faut noter que la taille du pot chaud est conditionnée par sa capacité à transférer la chaleur au verre fondu **[8]**. La capacité du pot est de 200 kg + 70 kg de hold-up[i]. Puisque les conteneurs font 400 kg, il faut donc effectuer 2 cycles d'alimentation-élaboration, puis de coulée pour remplir un conteneur. Le procédé en pot chaud est en fonctionnement en France depuis sa conception. La production a démarré en 1978 à Marcoule (AVM-UP1) et s'est arrêtée en 2012. 3271 conteneurs ont été produits au total. Cet atelier est actuellement en cours de démantèlement. L'usine de La Hague a démarré en 1989 et la production de conteneurs de déchets vitrifiés est toujours en cours.

[i] Hold-up = masse de verre conservée dans le four entre les différentes élaborations de verre.

b) Creuset froid

La **Figure 7** illustre le fonctionnement de la technologie du creuset froid.

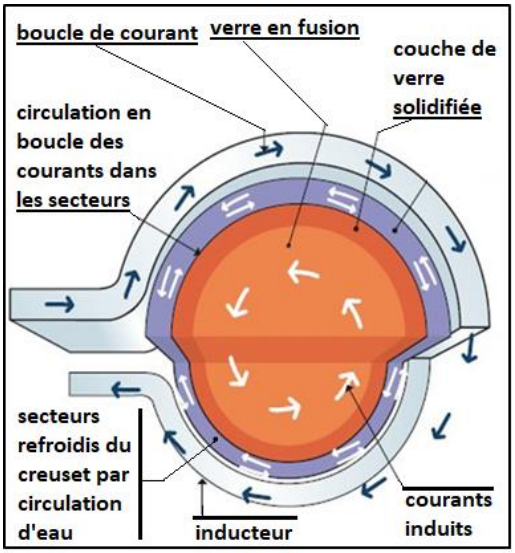


Figure 7 : Schéma du principe de fonctionnement du creuset froid

Le creuset froid est un procédé multi-matériaux permettant de vitrifier des flux de déchets différents, avec lesquels le pot chaud rencontre des limites de fonctionnement du fait du caractère corrosif des déchets **[5]**. En plus de cela, le creuset froid offre la possibilité d'une capacité de production supérieure pour les flux classiques UOx, jusqu'à présent traités uniquement en pot chaud. Dans ce nouveau design, les matériaux du creuset sont moins soumis à la corrosion qu'en pot chaud, permettant ainsi d'atteindre des températures de chauffe plus importantes, nécessaires à la bonne élaboration du verre final et à l'augmentation du taux d'incorporation **[5] [11]**.

Alors que la chauffe du verre en pot chaud est limitée à 1100°C du fait de la contrainte de résistance à la température du métal du pot, le creuset froid est refroidi par une circulation interne d'eau sous pression **[11]**. Le chauffage du verre étant assuré par l'induction électromagnétique directe dans la charge verrière. Les courants induits se dissipent par effet Joule dans le verre, ce qui engendre sa fusion. Il s'agit donc d'une induction directe. Un dispositif d'agitation mécanique permet l'homogénéisation du verre fondu. Une couche de verre (appelée « auto-creuset ») relativement froide sépare le mélange en fusion du creuset, éliminant quasi-totalement tout phénomène de corrosion, et permettant d'atteindre des températures de chauffe de l'ordre de 1200°C à 1300°C **[5] [11]**. Ce n'est donc plus un pot métallique qui contient le verre liquide chaud, mais le verre refroidi lui-même qui joue le rôle de creuset. La durée de vie de ce four d'élaboration est donc plus grande que celle du procédé en pot chaud. Le pot étant un déchet consommable (déchet secondaire), le recours au creuset froid permet alors de réduire la quantité de déchets secondaires. En outre, le gain de capacité de traitement des déchets à haute activité par rapport au pot chaud est supérieur à 1,5 ; ce qui traduit une efficacité de production bien meilleure **[11]**. Enfin, des études sont actuellement en cours pour l'utilisation de la technologie du creuset froid pour la fabrication de verres à fort taux d'incorporation, ce qui pourrait permettre de diminuer les volumes de confinement des déchets.

I.1.3.5. Le traitement des gaz

La **Figure 8** **[13]** illustre la chaine de traitement des gaz du procédé de vitrification.

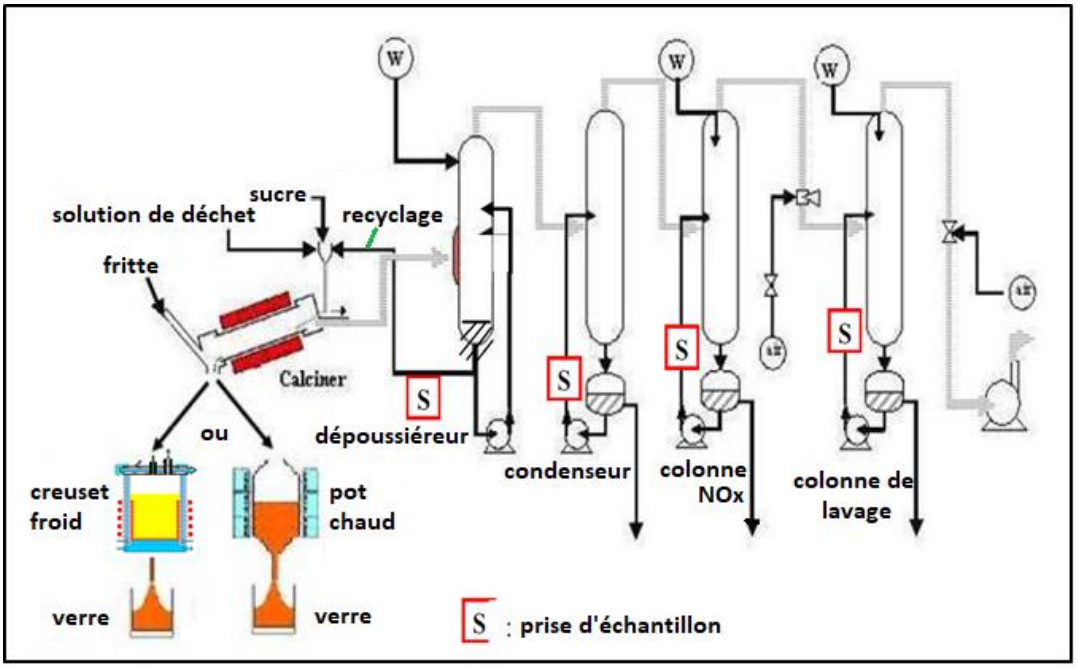


Figure 8 : Procédé de vitrification et système de traitement des gaz

Un courant gazeux sous forme d'aérosol s'échappe du procédé de vitrification, cet aérosol sera caractérisé au **CHAPITRE 5**. La phase vapeur de l'aérosol est principalement composée d'oxydes d'azote (NOx), et contient également des traces d'oxydes de soufre (SOx), de chlorures et de fluorures. La phase solide a une composition contenant principalement les éléments Cs, Tc (Re), Na, Mo, et Ru, comme cela sera démontré au **CHAPITRE 8**. Cet aérosol est évacué vers l'unité de traitement des gaz. Cette unité a pour but de capter les radioéléments contenus dans les gaz et les poussières émanant du calcinateur et du four de fusion. Le traitement est composé de plusieurs équipements en série : le dépoussiéreur et la chaîne de traitement des gaz aval constituée du condenseur, de la colonne de recombinaison des NOx, et de la colonne de lavage **[13]**.

a) Dépoussiéreur

Le dépoussiéreur est la première barrière du traitement des gaz. Il s'agit d'un contacteur gaz-liquide fonctionnant à contre-courant : le liquide circule de haut en bas et l'aérosol circule de bas en haut. Il y a plusieurs mécanismes de rétention des particules dans le dépoussiéreur, étudiés plus en détail au **CHAPITRE 6**. Parmi eux :

- Echange liquide-aérosol sur les éléments de contact : la rétention des particules solides contenues dans l'aérosol se fait par contact entre les deux courants dans le dépoussiéreur. Le contact est facilité par la présence d'une succession de plateaux.
- Impaction des poussières et des vésicules sur les parois de la colonne qui accroît la rétention des particules solides dans le dépoussiéreur.

- Chauffe du liquide en pied de colonne par un rebouilleur. Cela provoque la formation d'un film de vapeur ascendant qui augmente les turbulences gazeuses dans la colonne. L'objectif est également d'augmenter le mouillage des particules pour faire croître leur taille, et ainsi les capturer plus facilement.

Une fraction de la solution du dépoussiéreur chargée en particules est recyclée vers l'entrée du calcinateur, permettant ainsi un accroissement de l'efficacité de décontamination (ou de dépollution dans le cas inactif) du procédé. Le flux gazeux qui parvient à s'échapper du dépoussiéreur est acheminé vers le condenseur aval **[13]**.

b) Chaîne de traitement des gaz aval

La chaîne de traitement des gaz aval se situe en dehors du cadre d'étude de la thèse, mais il est important de considérer son rôle de rétention de l'aérosol résiduel conduisant à un flux de sortie proche de zéro, respectant les limites de rejet autorisées. Le condenseur permet de condenser la vapeur d'eau, constituant majeur des gaz. La colonne de recombinaison des NOx permet de transformer ces composés en acide nitrique liquide. Quant à la colonne de lavage, elle sert à récupérer les pollutions résiduelles en bout de ligne. Les incondensables restants sont évacués par une cheminée.

Conclusion du CHAPITRE 1

La France utilise la voie de la fission nucléaire pour produire 72,3% de son électricité, à travers la mise en œuvre de 58 Réacteurs à Eau Pressurisée. L'énergie nucléaire est issue du bombardement de noyaux instables d'uranium et de plutonium par des neutrons, ce qui provoque une série de désintégrations β- en chaîne, et de manière contrôlée. La chaleur dégagée transforme de l'eau en vapeur, qui provoque la rotation de turbines liées à des alternateurs produisant de l'électricité. Le combustible Uranium Oxyde (UOx) dans les réacteurs est changé tous les trois ans. Tandis que 96%$_{mass}$ du déchet peut être recyclé par un procédé de type PUREX, le reste constitue la part non-valorisable destinée à être vitrifiée et entreposée. Cette faible fraction contient une quarantaine de produits de fission et actinides qui sont intégrés à une matrice vitreuse borosilicatée par des liaisons-oxygènes. Le verre borosilicate a été choisi car il a un taux d'incorporation du déchet atteignant 18,5%$_{mass}$. En outre, il possède une bonne stabilité sous irradiation, résiste bien à la corrosion, a un faible coefficient de dilatation thermique et une bonne résistance aux chocs thermiques.

Le CEA développe la vitrification de déchet nucléaire depuis les années 1950, ce qui a conduit à la mise en place d'un procédé en deux étapes à Marcoule en 1976, puis à La Hague à partir de 1989. La première étape est la calcination de solutions nitriques de déchet alimentées dans un tube tournant chauffé par des résistances et agité par une barre folle. Le liquide s'y écoule par gravité, et subit progressivement un séchage à 150°C, puis une calcination à 400°C, ce qui conduit à l'obtention d'un calcinat. Il s'agit d'une poudre d'oxydes métalliques et de nitrates résiduels. Le calcinateur doit produire un calcinat de granulométrie régulière, ce qui est permis par l'ajout d'adjuvants chimiques. À la sortie du tube, le calcinat est mélangé à de la fritte de verre, puis tombe dans un four de fusion chauffé par induction. La deuxième étape du procédé est la vitrification. Il existe deux types de fours, de technologies « pot chaud » et

« creuset froid ». La plus ancienne est le pot chaud à 1100°C. Il fonctionne par induction indirecte puisque les courants électromagnétiques circulent dans le pot métallique jouant le rôle de résistance. La puissance électrique est ainsi convertie en chaleur, qui est transmise à la fonte verrière par conduction, convection, et rayonnement. Le creuset froid est de développement récent et fonctionne à 1200°C. Il est basé sur de l'induction directe puisque les courants électromagnétiques sont générés directement dans le verre, ce qui provoque une montée en température par effet joule. Il possède un refroidissement par double-enveloppe. En finalité, le verre élaboré par les deux technologies est coulé dans des conteneurs métalliques de 400 kg pour être stocké sur le long terme.

Les hautes températures mises en œuvre dans le procédé de vitrification provoquent la volatilité des éléments du déchet sous la forme d'un aérosol, qui est acheminé vers un dépoussiéreur pour récupérer les particules solides, puis vers une unité de traitement des gaz aval pour récupérer les éléments condensables, les oxydes d'azote, et les pollutions résiduelles. Le dépoussiéreur joue un rôle primordial dans le contrôle de la volatilité césium/technétium dans le procédé de vitrification, et fera l'objet d'études spécifiques dans ce manuscrit.

CHAPITRE 2 – LA VOLATILITÉ DU CÉSIUM ET DU TECHNÉTIUM/RHÉNIUM

Le césium (Cs) est l'élément radioactif volatil d'intérêt car il est le principal responsable de la radioactivité du flux gazeux en sortie du dépoussiéreur. La volatilité du Cs dans le procédé de vitrification ne peut pas être attribuée au Cs en tant qu'élément isolé. Les autres éléments et espèces chimiques présents dans la fonte verrière jouent un rôle important. Par retour d'expérience, il a été observé que le technétium (Tc) provoque une augmentation notable de la volatilité du Cs. Dans le cadre de la thèse, le Tc a été substitué par le rhénium (Re) pour les essais en milieu non-radioactif car il n'existe pas d'isotope stable du ^{99}Tc. L'impact du Re sur la volatilité du Cs sera évalué au **CHAPITRE 7**. Ainsi, il faut considérer le système chimique comme un tout où chaque élément a une volatilité intrinsèque, mais dont le comportement en mélange dépend de ses interactions avec les éléments de son environnement chimique immédiat.

Ce chapitre a pour vocation d'établir une structure de connaissances tangible à propos des processus chimiques de volatilisation du Cs seul, du Cs en présence de Tc/Re, et du Cs en présence d'autres alcalins. Il constitue un retour bibliographique sur les observations effectuées lors de l'élaboration de différents verres à travers le monde. Il se divise en deux parties principales :

- La première partie concerne la chimie du Cs et son comportement dans les fontes verrières. Elle relate notamment des retours d'expériences à petite échelle, et elle évoque l'influence que peut avoir l'environnement chimique immédiat du Cs sur sa volatilité (cf. §**I.2.1**).
- La seconde partie concerne la chimie du Tc et du Re, et elle apporte des informations clés par rapport à l'impact des paramètres procédés sur le comportement de ces éléments dans les fontes verrières. Elle vise aussi à justifier de la simulation du Tc par le Re, et surtout à évaluer leur incidence sur la volatilisation du Cs (cf. §**I.2.2**).

I.2.1. La volatilité du Césium

I.2.1.1. Chimie du Césium

Dans cette section, il est proposé de s'intéresser aux caractéristiques chimiques intrinsèques qualifiant l'élément Cs, et à celles permettant de le distinguer des autres alcalins présents dans un verre de déchet. Le **Tableau 4** **[14]** permet de comparer les caractéristiques atomiques, physiques, et thermodynamiques des alcalins présents dans les fontes verrières.

	Rayon ionique M^+ (Å)	*Masse volumique (g/cm^3)*	*Fusion (°C)*	*Ebullition (°C)*
Li	0,6	0,54	180,5	1317
Na	0,95	0,97	97,8	882,9
K	1,33	0,86	63,5	774
Rb	1,48	1,53	39	688
Cs	**1,69**	**1,87**	**28,4**	**678**

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques des alcalins présents dans les verres

Parmi les alcalins présents dans le verre[i], l'élément Cs est celui qui possède les températures de fusion (28,4 °C) et d'ébullition (678 °C) les plus faibles. Il aurait donc plutôt tendance à passer en phase vapeur à plus faible température que ses congénères. Puisque le procédé de vitrification fonctionne à plus de 1000°C, la température d'ébullition du Cs indique qu'il peut passer en phase vapeur dans le four de vitrification. Il s'agit de l'alcalin qui possède le plus grand rayon ionique (1,69 Å), c'est donc le plus volumineux **[14]**.

L'élément Cs peut posséder un nombre de neutrons variable, conduisant à l'observation de plusieurs isotopes. Le **Tableau 5** **[15]** présente les propriétés radiologiques des principaux isotopes.

	^{133}Cs	^{134}Cs	^{135}Cs	^{137}Cs
Masse (kg/tMLi)	1,5	0,007	0,5	1,3
Activité (TBq/tMLi)	-	314	0,02	4150
Période radioactive (ans)	Stable	2,06	$2,3.10^{6}$	30
Energie γ (keV)	-	605 et 796	Béta pur non mesurable par spectrométrie γ	662

Tableau 5 : Propriétés radiologiques des isotopes du Cs

Le Cs possède 31 isotopes, dont seulement quatre sont présents après dix ans de refroidissement de combustible irradié : ^{133}Cs, ^{134}Cs, ^{135}Cs, et ^{137}Cs. Les isotopes les plus radioactifs sont le ^{134}Cs et le ^{137}Cs avec des activités respectives de 314 TBq/tMLi et de 4150 TBq/tMLi. Cela explique les enjeux d'emprisonnement du Cs dans la matrice vitreuse **[15]**.

Le Cs est principalement présent sous la forme de nitrate de césium ($CsNO_3$) dans les solutions de produits de fission. Le $CsNO_3$ fond à 414°C et sa décomposition en nitrite de césium ($CsNO_2$) débute à 520°C **[16]**. Aux températures les plus élevées, la décomposition se poursuit jusqu'à la formation de l'oxyde de césium Cs_2O, qui se vaporise ensuite à partir de 900°C **[16]**. Les espèces oxydées de Cs présentes dans le calcinat peuvent toutefois être plus nombreuses dans la mesure où le Cs peut s'associer à l'oxygène pour former de nombreux sous-oxydes (Cs_7O, Cs_4O…), ou superoxydes (Cs_2O_2, Cs_2O_3…) à ces températures. En sortie de calcinateur, le Cs peut rester sous la forme de $CsNO_3$, ou être associé à d'autres éléments divers (tels que B, Zr, Mo, Tc, ou Te…), ou associé aux halogènes présents dans le milieu **[17]**.

I.2.1.2. Retour d'expérience sur la volatilité du Cs en l'absence de simulant du Tc

Des tests comparatifs de volatilités entre le pot chaud (1100°C) et le creuset froid (1200°C) ont été réalisés sur un prototype de vitrification durant les décennies 1990-2000, en l'absence de simulant du Tc. Gruber a rassemblé les données du procédé sur plusieurs années pour évaluer les volatilités des différents éléments de la matrice de verre, dont le Cs **[13]**.

[i] L'alcalin Francium (Fr) n'est pas présent dans le verre.

Le Facteur de Décontamination[i] ou de Dépollution[ii] (FD) d'un élément chimique appliqué à un équipement est le ratio de la quantité d'élément qui rentre par rapport à la quantité d'élément qui sort de cet équipement. Le FD qui est présenté ici est le $FD_{C\text{-}V}$ qui correspond au FD calculé aux bornes du système « calcinateur + four ». Pour comprendre cette notion, il est conseillé de se reporter aux schémas procédés présentés en **Figure 8**, ou en **Figure 56**. L'**Équation 1** fournit l'expression du $FD_{C\text{-}V}$ **[13]**, où **Q** désigne un débit volumique, **F** un débit massique, **[i]** une concentration élémentaire, et $\mathbf{w_i}$ une fraction massique élémentaire. Les indices utilisés sont **DEC** pour le flux d'alimentation en déchet, **FRI** pour la fritte, **REC** pour le recyclage, **CON** pour le condenseur, **NOx** pour la colonne NOx, et **LAV** pour la colonne de lavage.

$$\mathbf{FD_i^{C-V}} = \frac{\mathbf{Q_L^{DEC}} * [\mathbf{i}]_\mathbf{L}^{\mathbf{DEC}} + \mathbf{F_i^{FRI}} * \mathbf{w_i^{FRI}} + \mathbf{Q_L^{REC}} * [\mathbf{i}]_\mathbf{L}^{\mathbf{REC}}}{\mathbf{Q_L^{REC}} * [\mathbf{i}]_\mathbf{L}^{\mathbf{REC}} + \mathbf{Q_L^{CON}} * [\mathbf{i}]_\mathbf{L}^{\mathbf{CON}} + \mathbf{Q_L^{NOx}} * [\mathbf{i}]_\mathbf{L}^{\mathbf{NOx}} + \mathbf{Q_L^{LAV}} * [\mathbf{i}]_\mathbf{L}^{\mathbf{LAV}}} \qquad \text{Équation 1}$$

Les valeurs numériques des FD calculés ne sont pas montrées ici pour cause de confidentialité.

La synthèse de Gruber montre que les éléments les plus retenus dans le procédé de calcination-vitrification sont les éléments qui sont contenus uniquement dans la fritte, tels que le silicium (Si) et le bore (B). Comme ces éléments sont déjà inclus dans un réseau vitreux, leur structure est donc plus stable que pour les éléments du déchet. Dans le creuset froid, le bore a un FD_{C-V} plus faible que dans le pot chaud. Il est important de considérer que les frittes ont des compositions différentes en pot chaud et en creuset froid (cf. **Tableau 9**), ce qui pourrait justifier des volatilités différentes des éléments issus de la fritte entre les deux technologies. En outre, il y a l'incidence des différences de températures et du débit de bullage.

Les éléments peu retenus par le verre sont qualifiés de volatils. C'est notamment le cas pour le tellure (Te) et pour le césium (Cs). Le Cs est l'élément le plus volatil dans le pot chaud. Le changement de technologie du pot chaud vers le creuset froid n'a pas eu d'impact significatif sur les valeurs de FD_{C-V} pour les éléments volatils de la solution UOx. Le Cs est le seul élément dont la volatilité est plus faible en creuset froid qu'en pot chaud. L'hypothèse est que le Cs se condense contre les parois du creuset froid, qui joue alors le rôle de premier appareil de dépollution du procédé de vitrification. Ce phénomène ne peut pas avoir lieu en pot chaud puisque les parois du pot sont chaudes. La condensation sur les parois du creuset froid a certainement lieu jusqu'à ce qu'un équilibre thermodynamique soit atteint. Cette hypothèse est étayée par la récupération effective de Cs et de Re sur les parois des creusets dans les élaborations les plus récentes.

Entre les éléments fortement retenus et les éléments volatils, il y a un groupe d'éléments intermédiaires qui correspond au reste de produits de fission et de produits de corrosion. Ce groupe inclut le baryum (Ba), le sodium (Na), le phosphore (P), le néodyme (Nd) qui simule les actinides, et le molybdène (Mo).

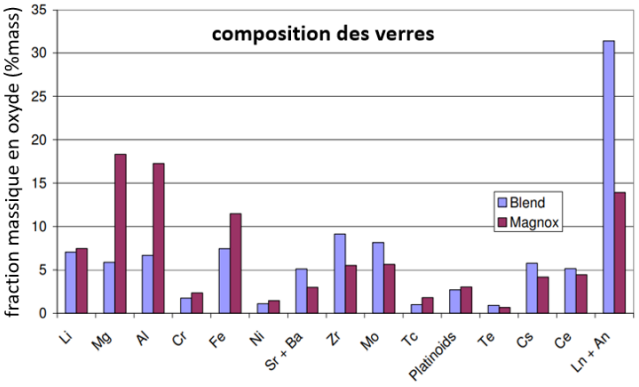
[i] La terminologie « Facteur de Décontamination » s'applique à des procédés fonctionnant en actif.
[ii] La terminologie « Facteur de Dépollution » s'applique à des procédés fonctionnant en inactif.

I.2.1.3. Transport du Césium vers la surface du verre

Un des enjeux de la fabrication du verre nucléaire est l'homogénéisation de la fonte verrière pendant l'élaboration. L'intégration des radionucléides au sein de la matrice vitreuse est optimale pour un verre homogène, et les démixtions de phases doivent être évitées. Les procédés industriels sont équipés de systèmes d'homogénéisation : il s'agit généralement d'un système de bullage de la fonte verrière avec un gaz inerte, couplé à un système d'agitation mécanique. Il devient alors intéressant d'étudier l'ensemble des phénomènes associés au transport du césium vers la surface de la fonte afin de caractériser complètement les processus qui conduisent à sa volatilisation.

a) Transport par le biais d'une phase démixée : Yellow phase

L'une des principales problématiques des opérations de vitrification de déchet nucléaire est l'existence de phases démixées du verre qui tendent à cristalliser lors du refroidissement, et qui portent atteinte à l'homogénéité du verre. Il est proposé ici de relater les résultats d'études sur la formation de phases molybdiques démixées lors de la vitrification de verre haute activité (verre HLW[i]) lorsque la concentration en Mo dépasse la limite de solubilité. Les travaux de Short mettent en évidence l'existence de telles phases dans des verres de type Magnox ou Blend dont la composition est relatée sur la **Figure 9** **[18]** (à gauche). Short synthétise des résultats de vitrification effectués sur l'installation Vitrification Test Rig, qui est un prototype d'échelle « 1 ». Cela révèle une solubilité du Mo s'élevant à environ 5%$_{mass}$ dans le verre, au-delà de laquelle se forme une phase molybdique démixée **[18]**. Cette phase attire notamment à elle les alcalins, les alcalino-terreux, et les terres rares pour former une Yellow Phase (phase jaune). La **Figure 10** **[18]** (à droite) relate la composition de cette phase telle que déterminée par DRX.



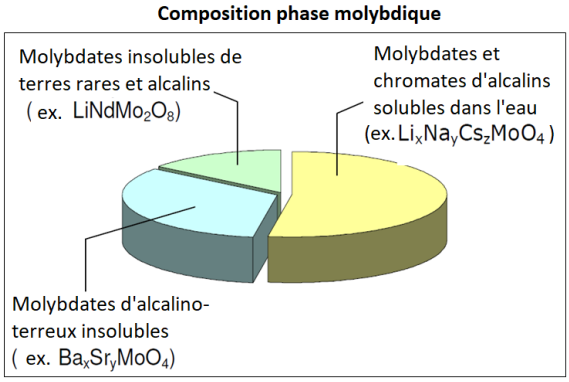


Figure 9 : Histogramme de composition massique des verres de Short
Figure 10 : Diagramme en secteurs de composition de la Yellow Phase

Il est dit que cette Yellow Phase est moins dense que le verre HLW et qu'elle a tendance à flotter à la surface. Dans la pratique, la densité de la phase molybdique dépend de la nature des espèces solubilisées. Il est aussi dit qu'elle est corrosive pour les creusets en métal. Il est alors important de maitriser la concentration en Mo lors de la vitrification de déchet HLW pour éviter la formation de la Yellow Phase **[18]**.

[i] HLW = High Level Waste

Les observations de Short peuvent être complétées par les travaux de Pegg sur l'usine japonaise de Rokkasho **[19]**. Ces travaux portent sur la vitrification de déchet de type HLW dans deux fours à résistances en céramique de 2,6 m^2 jusqu'à la température de 1150°C. La composition du déchet n'est pas clairement indiquée, mais il est néanmoins connu que le flux HLW est riche en alcalins et alcalino-terreux (Na, Cs, Ba), en molybdène, en terres rares, et en autres métaux de transition (Fe, Mn, Ni, Zr) **[19]**. Pegg affirme que la présence de Mo en concentration supérieure à la limite de solubilité peut conduire à la formation d'une phase molybdique démixée de type Yellow Phase. La gamme de température à laquelle les molybdates d'alcalins se forment et se séparent du verre est de 800°C à 900°C, avec le molybdate de sodium comme sel dominant **[19]**. La formation de la Yellow Phase peut être contenue par une reformulation adéquate du déchet introduit, notamment en jouant sur le ratio Al_2O_3/B_2O_3. Pegg indique que des expérimentations sont toujours en cours pour trouver une formulation optimale qui permette de faire disparaitre la Yellow Phase **[19]**.

Puisque la Yellow Phase attire à elle les alcalins (dont le Cs), et qu'elle a tendance à remonter en surface, elle joue certainement un rôle important dans les processus de volatilisation des alcalins. La formation d'une phase démixée flottante peut mettre les éléments dissous au contact de l'atmosphère du pot de vitrification, conduisant à une volatilisation accrue.

b) Transport du Césium à travers la fonte verrière par diffusion

Banerjee a observé les pertes en Cs lors de la vitrification d'un verre borosilicate à quatre éléments dans un four à moufles **[20]**. La composition molaire du verre est la suivante : {SiO_2 (45%$_{mol}$), B_2O_3 (35%$_{mol}$), Na_2O (17,5%$_{mol}$), Cs_2O (2,5%$_{mol}$)}. Trois vitrifications ont été effectuées à des températures de 900°C, 950°C, et 1000°C **[20]**. La **Figure 11 [20]** montre le profil des pertes en Cs observées pendant les vitrifications de ce verre à quatre éléments, pour différentes températures, en fonction du temps de maintien en température.

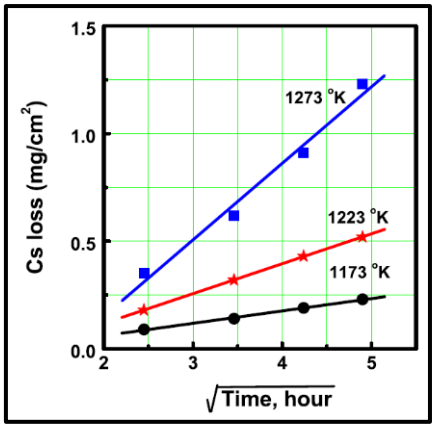


Figure 11 : Profil des pertes en Cs pour la vitrification d'un verre à quatre éléments

Il y a une relation linéaire entre la perte en Cs et la racine du temps, donc le phénomène qui pilote le transfert de matière du Cs dans la phase liquide jusqu'à la surface est la diffusion comme l'atteste l'**Équation 2** (voir page suivante). Il est important de prendre en compte l'absence d'agitation, car la convection prendrait le pas et serait prédominante sur la diffusion.

L'**Équation 2** traduit la relation entre les pertes en Cs et le temps de maintien en température **[20]**, où $\mathbf{Q_i}$ est le flux de matière, $\mathbf{C_i^0}$ est la concentration chimique initiale, $\mathbf{D_i}$ est le coefficient de diffusion, et **t** est le temps. L'indice **i** désigne une espèce chimique.

$$\mathbf{Q_i = C_i^0 * \sqrt{\frac{D_i}{\pi}} * \sqrt{t}} \qquad \text{Équation 2}$$

Le coefficient de diffusion peut être exprimé par une loi de type Arrhenius comme montré sur l'**Équation 3** **[20]**, où $\mathbf{D_i^D}$ est le facteur de fréquence diffusif, **Ea** est l'énergie d'activation, **R** est la constante des gaz parfaits, et **T** est la température.

$$\mathbf{D_i = D_i^D e^{-\frac{Ea}{RT}}} \qquad \text{Équation 3}$$

Ainsi, la diffusion moléculaire du Cs à travers la fonte verrière dépend de trois paramètres : la température, l'énergie d'activation (énergie minimale à fournir pour entraîner la migration), et le facteur de fréquence (relate les effets d'arrangement moléculaire) **[20]**. L'énergie d'activation est une grandeur enthalpique, alors que le facteur de fréquence est une grandeur entropique. Dans l'expérience de Banerjee, la régression linéaire $\ln(D_i)=f(1/T)$ fournit les valeurs suivantes : $\mathbf{D_i^D = 7{,}0.10^9\ cm^2.s^{-1}}$ **et Ea = 452 kJ.mol^{-1}**. Mais que se passe-t-il concrètement au niveau moléculaire ?

La **Figure 12** **[20]** fournit une représentation à l'échelle moléculaire du verre à quatre éléments.

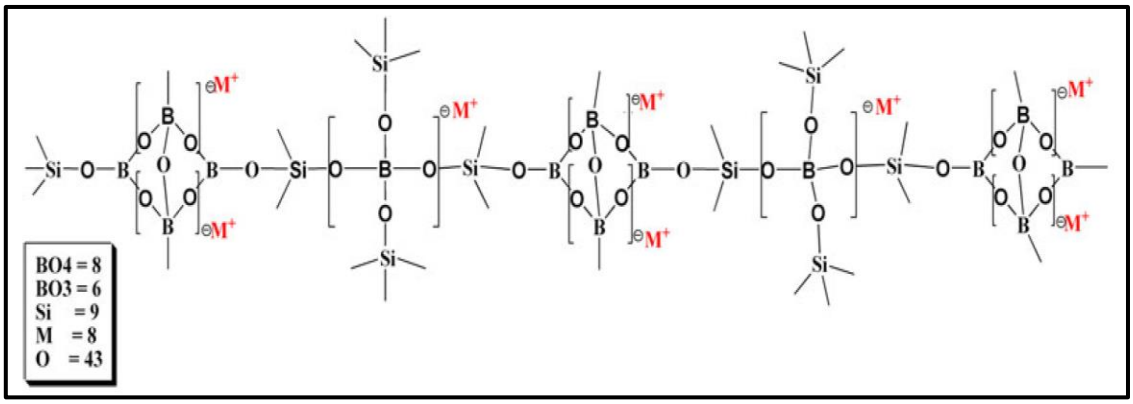


Figure 12 : Unité de base du verre à quatre éléments
$(SiO_2)_{0,45}$ $(B_2O_3)_{0,35}$ $(Na_2O)_{0,175}$ $(Cs_2O)_{0,025}$

La structure de base du verre borosilicate apparaît en couleur noire. Il s'agit d'un enchaînement d'unités de BO_4^- et de Si. Les cations M^+ qui apparaissent en couleur rouge correspondent aux ions Na^+ et aux ions Cs^+. Les cations alcalins sont asservis à la compensation des charges négatives des oxygènes non-pontants de la structure du verre borosilicate. Ces liaisons sont de nature ionique. Les M^+ ont donc la possibilité de migrer d'une charge négative à une autre charge négative sous la condition que l'apport d'énergie soit suffisant (relatif à l'énergie d'activation) **[20]**.

Le phénomène de diffusion du Cs évoqué ici sous-entend que la fonte verrière n'est pas parfaitement homogène, et qu'il existe un gradient de concentration en Cs. En effet, le Cs qui

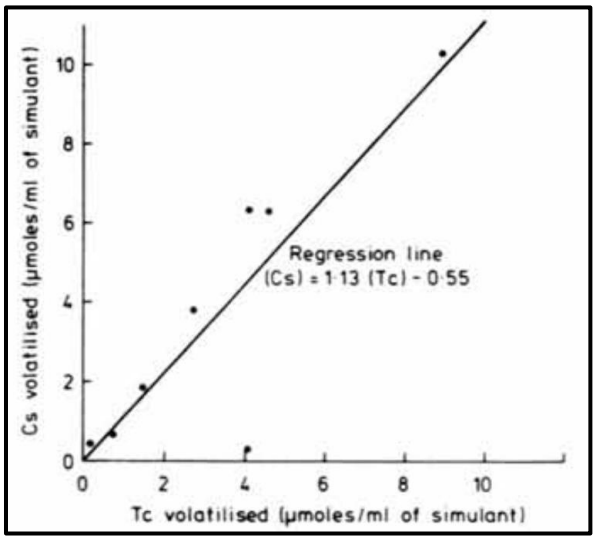
se trouve à la surface du verre a tendance à se volatiliser, ce qui crée une différence de potentiel de concentration en Cs entre la surface du verre et le cœur du verre. Ce gradient, à l'origine de la force motrice appelée « diffusion », crée l'entrainement du Cs vers la zone la moins concentrée, c'est-à-dire vers la surface du verre. Il y a migration des ions Cs^+ qui « transitent » de charge négative en charge négative jusqu'à la surface du creuset **[20]**.

De ses observations, Banerjee déduit que le phénomène de volatilisation du Cs pendant la vitrification se déroule en trois étapes : d'abord diffusion du Cs en phase liquide vers la surface du verre, puis changement de phase liquide→vapeur, et enfin transport du Cs au sein de la phase gaz. Banerjee affirme, qu'en l'absence d'homogénéisation totale de la phase liquide, c'est le phénomène de diffusion du Cs en phase liquide qui est le plus lent et qui pilote la volatilisation du Cs **[20]**.

I.2.1.4. Volatilité du Cs en présence de Tc

Cains a observé la volatilisation du Cs et du Tc dans un procédé de chauffe de déchet à haute activité en solution nitrique. Le procédé se déroule en deux étapes : chauffe à 600°C (température de calcination) pendant 3h, puis chauffe à 1050°C (température de vitrification) pendant 8h **[21]**. Cette expérience ne porte que sur du déchet en l'absence de fritte de verre, il ne s'agit donc pas d'une vitrification. Ainsi, les résultats qui vont être exposés ne sont qu'indicatifs et ne sont pas directement extrapolables au procédé de vitrification du CEA. La composition molaire de la solution de déchet de Cains figure en **Annexe 1**. L'absence de Na dans la matrice de Cains peut avoir une influence notable sur la volatilité Cs-Tc du fait de potentielles compétitions entre alcalins à la formation des espèces volatiles de Tc.

Les **Figure 13** **[21]** (à gauche) et **Figure 14** **[21]** (à droite) montrent la corrélation entre les pertes en Cs et les pertes en Tc à la température de calcination (600°C / 3h), puis à la température de vitrification (1050°C / 8h). Les points sont obtenus par dosage des condensats de gaz évaporés.



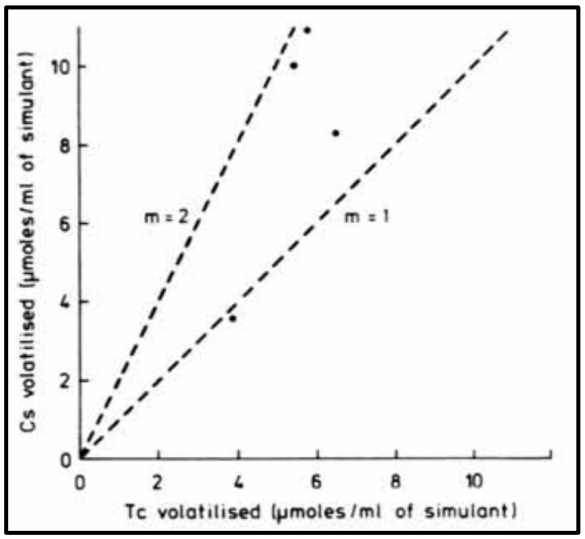


Figure 13 : Volatilité Cs-Tc à la calcination (g.)

Figure 14 : Volatilité Cs-Tc à la vitrification (d.)

À 600°C et 1050°C, la présence de Tc a un effet marqué sur la volatilisation de Cs. Par l'observation des graphiques, il semble que la volatilisation du Tc soit synchrone avec la volatilisation du Cs. La question qui subsiste est : Y a-t-il un lien entre ces deux volatilités ?

À la température de calcination (600°C), la régression linéaire de la fonction « pertes Cs = f(pertes Tc) » donne une droite de pente proche de 1, ce qui laisse supposer que la volatilité Cs-Tc est équimolaire **[21]**. Cains suggère que cela correspondrait à la volatilisation du composé $CsTcO_4$ **[21]**. Cette hypothèse est appuyée par Donald qui évoque la formation d'une phase de $CsTcO_4$ gazeuse lors de la vitrification de déchet nucléaire **[22]**.

À la température de vitrification (1050°C), Cains montre que la présence de Tc fait croître fortement la volatilité du Cs, mais qu'il n'est pas possible d'établir de régression linéaire **[21]**. Les points obtenus se situent entre une droite de pente « p=1 » et une droite de pente « p=2 ». Cela signifie que le Cs et le Tc se volatilisent également sous d'autres formes que $CsTcO_4$ **[21]**.

I.2.1.5. Les éléments compétiteurs à la formation d'espèces volatiles de Cs

L'identification d'éléments chimiques pouvant être en concurrence avec le Cs pour la formation d'espèces volatiles est un enjeu réel du développement du procédé de vitrification. Le mécanisme principal d'interférence chimique identifié est l'échange ionique du Cs avec les autres alcalins. Dans la fonte verrière (en milieu oxydant), les alcalins ont tendance à adopter leur forme ionique telle que Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, et Cs^+ ; tandis que le Tc et le Re ont tendance à adopter leur forme d'oxydation Tc^{VII} (TcO_4^-) et Re^{VII} (ReO_4^-). Ainsi, ces cations et ces anions se couplent pour former des pertechnétates d'alcalins et des perrhénates d'alcalins. Il est donc possible qu'il y ait des phénomènes de compétitions entre les ions alcalins **[23] [24]**.

Gassman a mis en évidence un phénomène d'échange ionique $K^+ \leftrightarrow Na^+$ pendant la vitrification de verres borosilicates dopés en $KTcO_4$ ou en $KReO_4$ **[23]**. Le verre de Gassman est un verre américain (composition en **Annexe 1**) qui a la particularité d'avoir une teneur en Na (22,64 %mol) élevée par rapport aux verres simplifiés utilisés dans cette thèse (cf. **Tableau 10**) **[23]**. Cette différence pourrait amplifier le phénomène d'échange ionique entre les alcalins, ce qui pourrait rendre le phénomène plus facilement détectable dans le cas de Gassman. Dans le verre en fusion, les cations alcalins en excès compensent les anions formateurs de réseau en se coordonnant avec les oxygènes non-pontants. Si le dopage du verre en $KTcO_4$ ou en $KReO_4$ entraîne un dépassement du seuil de percolation, alors des zones de micro-ségrégation apparaissent et coalescent pour former des canaux liquides qui sont des chemins ouverts avantageux énergétiquement pour le transport ionique. Le phénomène d'échange ionique se produit dans ces canaux. Alors, ces canaux pourraient être considérés comme des lignes continues de phase de sels fondus traversant la fonte verrière **[23]**.

Dans les canaux, les ions Na^+ ont moins tendance à être liés à la structure du verre, et ils sont donc plus disponibles pour se substituer aux ions K^+ **[23]**. Les échanges ioniques observés par Gassman correspondent au remplacement des ions K^+ associés avec des pertechnétates TcO_4^- ou des perrhénates ReO_4^-, par des ions Na^+. Donc les ions Na^+ viennent

« prendre la place » des ions K^+. Cela conduit à la formation de $NaTcO_4$ et $NaReO_4$ **[23]**. Gassman a observé des continuums de concentration en complexes anioniques associés avec différents cations alcalins dans le verre. En d'autres termes, les populations de $KTcO_4$ et de $NaTcO_4$ (ou de $KReO_4$ et de $NaReO_4$) se séparent dans l'espace, et ne sont donc pas totalement mélangées **[23] [24]**.

Le phénomène d'échange ionique $K^+ \leftrightarrow Na^+$ pourrait être extrapolé aux autres ions alcalins (Li^+, Cs^+, Rb^+). Si certains ions alcalins viennent se substituer à d'autres ions alcalins par échange ionique, alors cela signifie que tous les cations alcalins ne sont pas égaux. Ils n'ont pas la même affinité à interagir avec les anions. Quelles différences entre les ions alcalins sont à l'origine des substitutions ?

En considérant les composés $KTcO_4$ et $NaTcO_4$ (ou $KReO_4$ et $NaReO_4$) dans la fonte verrière, il y a moins d'ions K^+ coordonnés avec TcO_4^- (ou ReO_4^-) qu'il n'y a d'ions Na^+ coordonnés avec TcO_4^- (ou ReO_4^-) **[23]**. Plusieurs facteurs en sont à l'origine :

- Différence de rayon atomique : K^+ est plus gros que Na^+. Ainsi, la structure tétraédrique du complexe de TcO_4^- (ou ReO_4^-) est plus « ouverte » dans K^+ ^-O_4Tc qu'elle ne l'est dans Na^+ ^-O_4Tc. Pour les sels de métaux alcalins, il est admis que le nombre d'ions complexés devient plus faible avec l'accroissement du rayon atomique du cation **[23]**.

- Différence d'électronégativité : Dans le verre de Gassman, Na est l'alcalin qui possède la plus forte électronégativité[i], il interagit fortement avec TcO_4^-. Na crée une importante déformation de la structure tétraédrique de TcO_4^-. Na est l'alcalin qui entraîne la plus forte polarisation. De ce fait, Na est l'alcalin qui est le plus prompt à l'échange ionique **[23]**.

Ainsi, la faculté d'un cation alcalin à venir se substituer à un autre cation alcalin repose sur des propriétés d'ordre nanoscopique qui sont : la taille de l'ion, la polarisation induite par l'alcalin sur l'anion, et la disponibilité de l'ion alcalin à venir s'échanger (excès d'ion alcalin). Tous les phénomènes cités ci-avant régissent l'équilibre ionique $K^+ \leftrightarrow Na^+$ **[23] [24]**. La question qui s'ensuit est de savoir si ces phénomènes sont extrapolables aux autres ions alcalins, notamment au Cs.

Le Li^+ a un comportement différent de celui des autres alcalins, il s'agit d'une exception. Les géométries de $LiTcO_4$ et $LiReO_4$ sont différentes de celles des autres pertechnétates et perrhénates d'alcalins **[23]**. Bien qu'il s'agisse de l'alcalin possédant la plus forte électronégativité (0,98 selon Pauling), la différence de géométrie implique que le Li^+ est moins prompt à la substitution ionique que ne le sont les autres alcalins. Donc le Li aurait une tendance moindre à se coupler avec TcO_4^- et ReO_4^- que ne le font les autres alcalins **[23]**.

Pour Cs^+ et Rb^+, les considérations nanoscopiques établies précédemment pourraient être appliquées. Contrairement au Na^+ qui est assez électronégatif (0,93), le Cs^+ (0,79) et le Rb^+ (0,82) interagissent faiblement avec TcO_4^- **[23]**. Alors que Na^+ crée une déformation de la

[i] Il n'y a pas de lithium (Li) dans le verre de Gassman.

structure de l'anion TcO_4^-, Cs^+ et Rb^+ ont tendance à perfectionner la symétrie tétraédrique de TcO_4^-. Ainsi, les ions Cs^+ et Rb^+ réalisent moins de substitutions de K^+ que ne le fait l'ion Na^+ **[23]**. Weaver appuie cette hypothèse par une expérience de vitrification où la concentration en Tc est faible. Les résultats montrent l'obtention de $KTcO_4$ et $NaTcO_4$, mais pas de $CsTcO_4$ et $RbTcO_4$ **[24]**. Cela indique que la présence de Na^+ et K^+ dans le milieu pourraient contrebalancer la formation de l'espèce volatile $CsTcO_4$. Ainsi, la présence d'autres cations dans le verre contrebalance les équilibres ioniques qui peuvent avoir un effet indirect sur la volatilité du Cs.

I.2.2. La volatilité du Technétium et du Rhénium

Le ^{99}Tc est un produit de fission de l'uranium naturellement présent dans les solutions de déchet à vitrifier. L'étude du comportement du Tc présente un intérêt car cet élément a tendance à accroître la volatilité du Cs. Par ailleurs, le ^{99}Tc ne peut pas être simulé par un isotope inactif car il n'en possède pas. De ce fait, il est entièrement substitué par le ^{186}Re dans les essais en inactif, ce qui implique que le Tc et le Re ne sont jamais présents en même temps dans le milieu. Un ensemble de questions se pose alors quant à la représentativité de la simulation Re-Tc, et à la quantification de l'influence du Tc et du Re sur la volatilité du Cs.

I.2.2.1. Choix du Re comme simulant du Tc

Le Tc possède une trentaine d'isotopes, tous radioactifs. Après 10 ans de refroidissement du combustible usé, l'isotope majoritairement présent dans le verre est le ^{99}Tc. Le Re a été choisi comme simulant du Tc car le Tc ($[Kr]\ 5s^2\ 4d^5$) et le Re ($[Xe]\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^5$) ont la même structure de valence, donc leur comportement électronique est supposé similaire. Actuellement, le Re est le meilleur simulant connu du Tc. Il est meilleur que le manganèse (Mn), le tungstène (W), le chrome (Cr), le molybdène (Mo), et le ruthénium (Ru) en termes de similarité chimique, de spéciation dans le verre, de rayon ionique, et de volatilité **[26]**. Compte tenu de leur structure électronique, le Tc et le Re pourraient a priori être présents sous des degrés d'oxydation compris entre 0 et +VII. La **Figure 15** **[27]** présente des données électrochimiques sur le Tc et sur le Re.

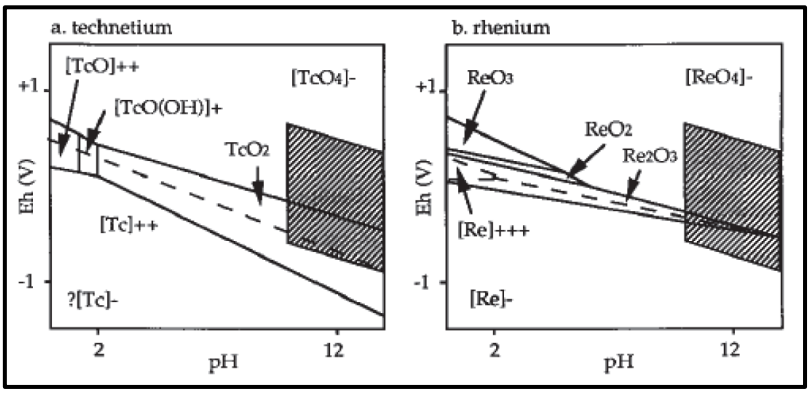


Figure 15 : Diagrammes E-pH du Tc et du Re

En pratique, les degrés d'oxydation les plus fréquemment rencontrés sont Tc^0, Tc^{IV}, Tc^{VII}, et Re^0, Re^{IV}, Re^{VII}. Le Tc et le Re sont supposés avoir des comportements similaires, mais

les conditions redox du milieu peuvent déterminer la qualité de la simulation Re-Tc. L'état redox peut être exprimé par la fugacité en oxygène $f(O_2)$, ou encore par le ratio $[Fe^{II}]/[Fe^{tot}]$. La fabrication des verres nucléaires français est réalisée en milieu oxydant en pot chaud comme en creuset froid, c'est-à-dire avec : $-0,1 > \log(f(O_2)) > -1$. Le **Tableau 6** **[26] [28] [29]** présente la validité de la simulation du Tc par le Re dans des milieux aux redox différents.

Milieu	Caractéristiques
Milieu oxydant $[Fe^{II}]/[Fe^{tot}] < 0,1$ $\log(f(O_2)) > -1$	Re simule bien Tc. L'état d'oxydation +VII est prédominant (> 90 $\%_{mol}$). Les états +V et +VI sont instables. Une partie du Tc est à l'état +IV. Les états < +IV sont rapidement oxydés. Dans l'exemple Hanford de Kim (2018), Re et Tc se répartissent de façon similaire entre les phases, et ils ont la même rétention dans le verre.
Milieu intermédiaire $0,1 < [Fe^{II}]/[Fe^{tot}] < 0,95$ $-1 > \log(f(O_2)) > -12$	La simulation Re-Tc est de moins en moins bonne au fur et à mesure que le milieu devient réducteur.
Milieu réducteur $[Fe^{II}]/[Fe^{tot}] > 0,95$ $\log(f(O_2)) < -12$	Re et Tc sont sous forme métallique. Ce milieu n'est pas représentatif du milieu de vitrification.

Tableau 6 : Validité de la simulation de Tc par Re en fonction de l'état redox

Les données rassemblées dans le **Tableau 6** montrent que le Re simule bien le Tc dans les conditions oxydantes. Les états redox adoptés par le Tc et par le Re sont similaires. Cela peut indiquer que les volatilités du Tc et du Re sont assez proches.

Le potentiel de réduction est une propriété intrinsèque, c'est-à-dire que sa valeur n'est pas affectée par les éléments chimiques environnants. Le Re^{VII} et le Tc^{VII} ont des potentiels de réduction dans l'eau différents : **$Tc^{VII} \rightarrow Tc^{IV}$: 0,74V** et **$Re^{VII} \rightarrow Re^{IV}$: 0,51V**. Le potentiel de réduction de Re^{VII} est plus faible que celui de Tc^{VII}. Donc il faut des conditions plus réductrices pour réduire Re^{VII} que pour réduire Tc^{VII}. Ainsi, il existe une zone intermédiaire de redox dans laquelle Tc^{IV} peut exister alors que Re^{IV} n'existe pas **[23] [24] [29] [30]**.

Dans le cas d'un milieu oxydant, les espèces supposées présentes d'après le **Tableau 6** sont Tc^{VII}, Re^{VII}, et Tc^{IV}. Ainsi Tc^{IV} serait observé, contrairement à Re^{IV}. Il faut s'attendre à ce que les incorporations de Tc et de Re dans le verre soient légèrement différentes de ce fait. Toutefois, comme la proportion de Tc^{IV} serait de 10 $\%_{mol}$ au maximum, il peut être affirmé que la différence d'incorporation est faible.

I.2.2.2. Propriétés volatiles du Tc et du Re

Les formes majoritaires de Tc et de Re dans la fonte verrière sont les formes à l'état d'oxydation +VII. Le **Tableau 7** **[31]** compare différentes propriétés physiques du Tc et du Re dans cet état.

	Etat	*T fusion (°C)*	*T ébullition (°C)*	*A*	*B*
Tc_2O_7	solide	119,5	-	7205	18,28
	liquide	-	310,6	3571	8,999
Re_2O_7	solide	297	-	7218	14,84
	liquide	-	363	3920	9,047

Tableau 7 : Comparaison de grandeurs physiques du Tc et du Re à l'état +VII

Bien que légèrement différentes, les températures de fusion et d'ébullition sont basses dans les deux cas, et indiquent que Tc_2O_7 et Re_2O_7 pourraient avoir tendance à se vaporiser à des températures faibles dans le procédé de vitrification.

Les coefficients A et B sont utilisés pour le calcul de la pression de vapeur saturante dans la formule de Rankine telle que décrite par l'**Équation 4**, où **T** est la température, $\mathbf{P^{sat}}$ est la pression de vapeur saturante, et $\mathbf{P^o}$ est la pression standard.

$$\log_{10}\left(\frac{P^{sat}}{P^o}\right) = A - \frac{B}{T} \qquad \text{Équation 4}$$

Le **Tableau 7** montre que les coefficients A et B ont des valeurs similaires pour Tc_2O_7 et Re_2O_7. Ainsi, le Tc et le Re dans leur état prépondérant d'oxydation +VII, ont des propriétés de volatilisation assez proches.

Concernant le degré d'oxydation, de nombreux auteurs, tels que Kim, Pegg, ou encore Lukens, s'accordent sur le fait que les formes d'oxydation Re^{VII} (ReO_4^-) et Tc^{VII} (TcO_4^-) sont très volatiles, alors que les formes Re^{IV} (ReO_2) et Tc^{IV} (TcO_2) sont moins volatiles **[26]** **[28]** **[29]**.

I.2.2.3. Principaux mécanismes de volatilité du Tc et du Re

a) Volatilisation sous la forme de pertechnétates et de perrhénates

Dans des conditions de vitrification oxydantes, plus de 90 $\%_{mol}$ du Tc et 100% du Re se trouvent sous la forme d'oxydation +VII **[26]**. Donc, les espèces les plus abondantes sont TcO_4^- et ReO_4^-. De plus, il s'avère que ces formes sont les plus volatiles. Donc, l'essentiel de la volatilisation du Tc et du Re peut être associée à la volatilisation des pertechnétates et des perrhénates. Kim propose que la volatilité du Tc^{VII} et du Re^{VII} se fasse par volatilisation directe, comme indiqué dans l'**Équation 5** **[26]**.

$$\mathbf{MTcO_4(liq) \rightarrow MTcO_4(gaz)}$$
$$\mathbf{MReO_4(liq) \rightarrow MReO_4(gaz)} \qquad \text{Équation 5}$$

Dans cette équation, "M" correspond au sodium (Na), au potassium (K), ou au césium (Cs), mais cela peut être extrapolé aux cas de l'hydrogène (H), du lithium (Li), et du rubidium (Rb) **[26]**. L'existence de ce phénomène de volatilisation directe a été démontrée par Rouschias qui a soumis des sels de $MTcO_4$ et de $MReO_4$ purs à des tests de montée en température. Il a observé que ces sels se volatilisent sans se décomposer **[32]**.

Les pertechnétates/perrhénates se combineraient préférentiellement avec les alcalins pour se volatiliser. Pour expliquer la volatilisation des pertechnétates ou des perrhénates d'alcalins, deux points doivent être étudiés : l'influence de la nature du cation, et l'influence de la nature de l'anion.

- **Influence de la nature du cation alcalin**

Des échanges ioniques se déroulent entre les alcalins liés aux ReO_4^- et aux TcO_4^-. Selon la nature du cation alcalin M^+ qui se lie à un ion pertechnétate TcO_4^-, la rétention du Tc dans le verre en est affectée. Pour exemple, Kim a réalisé des expériences de mélanges de fritte avec des pertechnétates/perrhénates d'alcalins, et il a montré que $NaTcO_4$ et $KTcO_4$ ont une meilleure rétention que $CsTcO_4$. Kim **[26]** conclut que $CsTcO_4$ a une pression de vapeur saturante supérieure aux autres pertechnétates étudiés (valeur non-renseignée). Donc les différents pertechnétates d'alcalins n'ont pas la même volatilité. Par extension, cela s'applique aussi aux perrhénates d'alcalins **[26]**, ce qui sera confirmé au **CHAPITRE 7**.

L'expérience de Pegg permet d'illustrer ces affirmations. Il s'agit de la vitrification de déchet simulé LAW[i] dans un four chauffé à 1150°C par effet joule. Plusieurs tests ont été réalisés avec des déchets de composition différente. La rétention du Tc a été observée pour les différents verres. Cette rétention varie très fortement (de $18\%_{mass}$ à $66\%_{mass}$) selon la composition du déchet utilisé **[28]**. La **Figure 16 [28]** illustre les variations de la rétention du Tc entre différents verres fabriqués.

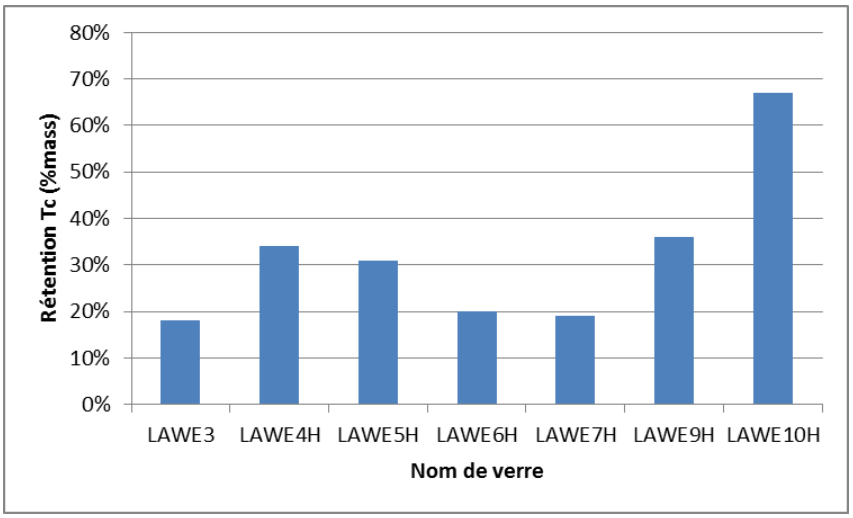


Figure 16 : Rétention du Tc pour des verres LAW fabriqués avec différents déchets

[i] LAW = Low Activity Waste (déchet de faible activité – type américain)

La composition du verre avec la plus forte rétention de Tc (LAWE10H), et celle du verre avec la plus faible rétention de Tc (LAWE3) figurent en **Annexe 1**. La principale différence de composition entre ces deux verres correspond à l'écart de concentrations en alcalins. En effet, le LAWE3 a une forte teneur en sodium ([Na_2O] = 19,95%$_{mol}$) et ne contient pas de lithium, alors que le LAWE10H a une forte teneur en lithium ([Li_2O] = 9,04%$_{mol}$) et une faible teneur en sodium ([Na_2O] = 5,84%$_{mol}$). Cette différence crée une variation de 18%$_{mass}$ à 66%$_{mass}$ sur la rétention du Tc dans le verre, à composition de fritte identique. Cela prouve donc que la nature des alcalins présents dans la fonte verrière a un impact important sur la volatilisation du Tc. Il peut être supposé qu'il en est de même pour le Cs **[28]**.

- **Influence de la nature de l'anion : pertechnétate ou perrhénate**

Les ions alcalins n'ont ni le même rayon ionique, ni la même électronégativité. Un même ion alcalin M^+ ne se coordonne pas avec la même force selon qu'il se lie à TcO_4^- ou à ReO_4^-. Pour exemple, K^+ et Na^+ ont un meilleur degré de covalence avec TcO_4^- (longueur Tc-O = 1,724Å) qu'avec ReO_4^- (longueur Re-O = 1,733Å). Ainsi, la différence de degré de covalence entre la liaison M^+ ^-O_4Tc et la liaison M^+ ^-O_4Re implique que les échanges ioniques sont différents en présence de Tc ou en présence de Re. Donc, les proportions de pertechnétates d'alcalins formées sont différentes des proportions de perrhénates d'alcalins dans des milieux identiques **[23]**.

b) Volatilisation du Tc et Re via entraînement par les nitrates

Des expériences complémentaires de Pegg permettent de mettre en évidence l'influence des nitrates dans le processus de volatilisation du Tc **[28]**. Elles ont été effectuées dans un four de vitrification de type « DM-10 » doublé de céramique réfractaire, et de charge égale à 8 kg. Ce four est chauffé par deux électrodes en Inconel produisant de la chaleur par effet Joule. Un système de bullage permet l'homogénéisation du verre en fusion dans le four. Les tests de vitrification ont été réalisés à 1150 °C, pendant une durée de 12h à 15h. Le déchet à vitrifier est un déchet simulé de type Hanford LAW. Ce déchet contient des proportions significatives de nitrates, nitrites, hydroxydes, aluminium, phosphates, potassium, et chlorures. Le déchet est vitrifié dans un verre borosilicate. Un dopage est effectué soit avec du ^{99m}Tc à hauteur de 1 mCi par kg de verre, soit avec du Re à hauteur de 400-900ppm **[28]**.

La vitrification de différents déchets LAW a donc été réalisée. Bien qu'il ait été conclu qu'il y a des différences de volatilités du Tc observées entre les verres élaborés à cause de différences de teneurs en alcalins dans les alimentations, les nitrates jouent aussi un rôle important. Pegg a démontré que les nitrates contribuent à la volatilisation du Tc, en détruisant ces nitrates et en observant la variation de volatilité de Tc. De l'oxalate de fer (II) a été utilisé. L'oxalate de fer (II) présente l'avantage de détruire les nitrates, sans réduire excessivement le milieu **[28]**.

La **Figure 17** **[28]** montre l'impact de l'addition d'oxalate de fer (II) sur la rétention du Tc dans les verres LAW élaborés par Pegg.

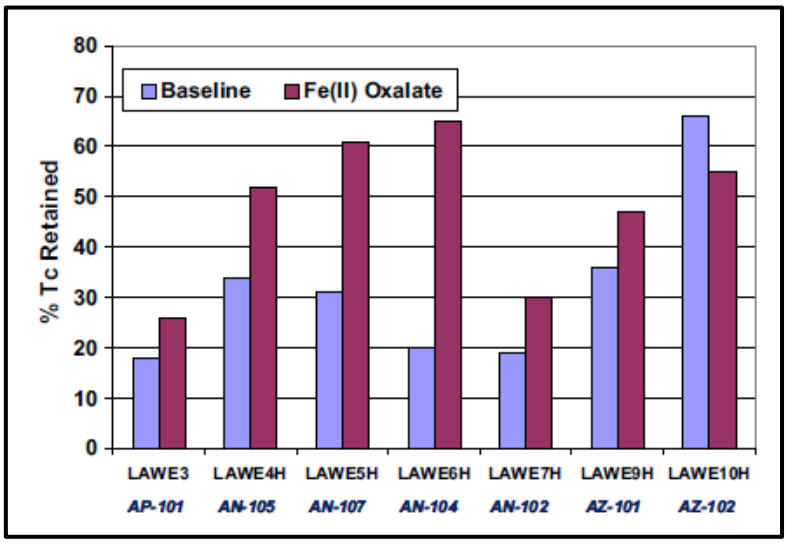


Figure 17 : Taux de rétention du Tc dans les verres LAW avec ou sans oxalate de fer

Ce graphique montre que la destruction des nitrates a conduit à une augmentation de la rétention en Tc pour la majorité des verres étudiés. L'exemple le plus flagrant est celui du verre LAWE6H où la rétention en Tc est passée de 20%$_{mass}$ à 65%$_{mass}$. Une exception existe pour le verre LAWE10H où la rétention en Tc a diminué, mais il peut être supposé que cela est dû à des réactions chimiques non-désirées et provoquées par l'oxalate de fer. Par la destruction des nitrates, Pegg a démontré que les nitrates créent un entraînement du Tc pour passer en phase vapeur. Pour être plus précis, il a été montré que la rétention du Tc décroît linéairement lorsque la concentration en NO_3^- croît **[28]**. Il est important de prendre en considération les conditions particulières des expériences de Pegg qui ont été effectuées sur des verres américains qui contiennent du soufre, mais pas de césium, contrairement au verre français.

Ces résultats de l'influence des nitrates sur la rétention du technétium peuvent être complétés par des résultats similaires sur le rhénium. Xu **[33]** a réalisé des expériences de vitrification de déchets simulés de type LAW avec des concentrations en nitrates très différentes. Les deux déchets qui ont été confrontés sont les déchets AZ-102 et AN-102 avec des teneurs en nitrates respectives de 0,68%$_{mass}$ et 8,26%$_{mass}$. Ces déchets contiennent l'équivalent de 8,1 ppm de Re. Le protocole expérimental consiste en un séchage de la solution de déchet simulé, suivi de la vitrification. La vitrification est effectuée dans des creusets en platine de charge ~ 20 g, selon un protocole de chauffe bien précis : montée en température de 5 °C.min^{-1} jusqu'à 600°C, puis réalisation d'échelons de température de 100°C jusqu'à atteindre 1100°C. Les verres sont ensuite analysés en ICP-AES. Il a été remarqué que la rétention du Re est meilleure dans le verre AZ-102 (rétention 65%$_{mass}$) dont le déchet a une faible teneur en nitrates, que dans le verre AN-102 (rétention 40%$_{mass}$) dont le déchet a une forte teneur en nitrates. Cela met en évidence l'influence des nitrates sur l'accroissement de la volatilité du Re dans le verre **[33]**.

Ainsi, la teneur en nitrates dans les solutions de déchets simulés peut avoir un impact négatif sur les rétentions du Tc comme du Re dans les verres. Cela révèle toute l'importance de l'étape de calcination du procédé français avec destruction des nitrates, qui joue alors un rôle majeur à contenir les volatilités.

I.2.2.4. Dépendance de la volatilité à la température

Pegg **[28]** a enrichi son protocole expérimental d'une expérience visant à étudier l'effet de la température d'élaboration de verre sur la rétention du Tc. Il a effectué une élaboration de verre LAW à 1150°C, puis la même élaboration à 1100°C, et a observé la radioactivité du verre dans les deux cas. Il a utilisé un radio-isotope ^{99m}Tc à courte période radioactive. Donc la radioactivité du verre était directement proportionnelle à la quantité de Tc retenue dans le verre. La **Figure 18 [28]** traduit l'évolution de l'activité du verre en fonction de temps de maintien en température, pour chaque température étudiée.

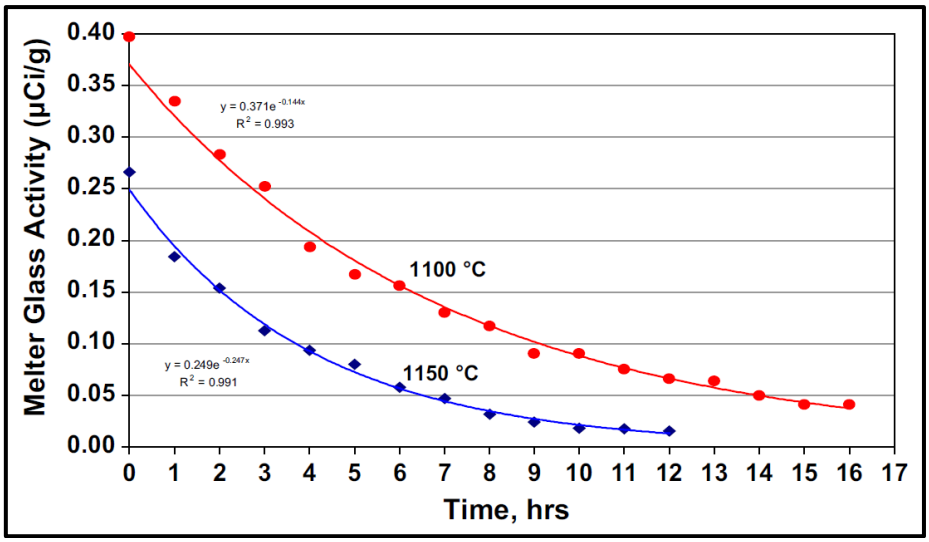


Figure 18 : Activité des verres formés avec des températures différentes

Equations des régressions exponentielles
Courbe à 1100°C : $y = 0{,}371e^{-0{,}144x}$ et $R^2 = 0{,}993$
Courbe à 1150°C : $y = 0{,}249e^{-0{,}247x}$ et $R^2 = 0{,}991$

Il peut être remarqué que la diminution de la température d'élaboration de 1150°C à 1100°C a un impact positif sur la rétention en Tc dans le verre qui est assez important. Au début de l'élaboration (à t = 0), l'activité du verre élaboré à 1100°C (0,40 µCi.g^{-1}), est presque deux fois supérieure à l'activité du verre élaboré à 1150°C (0,25 µCi.g^{-1}). L'activité des verres décroit tout au long de l'affinage car le Tc se volatilise. La décroissance de l'activité suit une loi cinétique de premier ordre dont la constante de vitesse est de 0,25 h^{-1}. L'écart d'activité entre les deux courbes diminue au cours de l'affinage, ce qui rend la baisse de température moins rentable pour des temps d'affinage longs. En effet, la diminution de la température a un effet négatif, qui est la diminution du taux de production horaire de verre (le verre a dû être élaboré plus longtemps à plus faible température). Il y a donc un compromis entre intégration du Tc

dans le verre, et taux de production. La diminution de la température peut ne pas être rentable du fait de ce compromis **[28]**.

I.2.2.5. Lien entre volatilité et solubilité

McCloy émet la théorie de l'existence d'une limite de solubilité du Re dans le verre au-delà de laquelle est observée une démixtion d'une phase au Re **[30]**. Cette théorie est issue d'une série de dopages de verre Hanford LAW (cf. composition du verre de base en **Annexe 1**) avec du $KReO_4$ à des concentrations entre 100 et 10 000 ppm sous 1000°C. Pour le verre LAW, la limite de solubilité du Re est de 3000 ppm ($0{,}3\%_{mass}$) **[30]**. Il est dit qu'au-delà de la limite de solubilité du Re, la distribution du Re dans le verre devient hétérogène. Il y a des inclusions de perrhénates d'alcalins, plus nombreuses vers la surface du verre. Le Re en excès est transporté vers la surface par les bulles. Il est observé une phase liquide de perrhénates d'alcalins en surface du verre, devenant une poudre blanche lors du refroidissement **[30]**.

Ce concept de limite de solubilité peut être étendu au Tc. Gassman a montré qu'au-dessus de la limite de solubilité du Tc (2000 à 3000 ppm selon les conditions redox), la surface du verre se recouvre d'un sel de pertechnétate cristallin **[23]**. Les fractures créées dans le verre lors du refroidissement sont remplies de sel de pertechnétate. En outre, les analyses Raman de Gassman sur des verres dopés en $KReO_4$ et $KTcO_4$, montrent que des phases de perrhénates et de pertechnétates cristallisées peuvent se former. Ces phases sont coordonnées avec K^+ et Na^+ **[23]**.

Les expériences relatées par McCloy et Gassman sont valables en système fermé. La couche de perrhénates/pertechnétates qui se dépose en surface du verre après refroidissement n'est pas observé dans les tests effectués en système ouvert au CEA. Par contre, la formation de perrhénates/pertechnétates d'alcalins observée sur les verres américains est assez significative des phénomènes qui peuvent être observés sur les verres français, ainsi que le transport du Re à la surface par des bulles, comme cela sera présenté au **CHAPITRE 8**.

Conclusion du CHAPITRE 2

Ce chapitre a présenté une synthèse bibliographique visant à exposer des critères entrant en jeu dans la volatilisation du Cs, qui est accrue par la présence de Tc (simulé par le Re). L'élément Cs possède les plus faibles températures de fusion (28,4°C) et d'ébullition (678°C) de tous les alcalins présents dans un verre de déchet, tandis que son rayon ionique (1,69Å) est le plus élevé. La radioactivité dépend principalement de l'isotope Cs-137 (4150 TBq/tMLi), qui doit être retenu par le procédé de vitrification, ce qui revient à retenir l'ensemble des isotopes du Cs. Dans la solution de déchet, le Cs s'associe aux nitrates sous la forme $CsNO_3$, qui fond à 414°C, avant de se décomposer en $CsNO_2$ (520°C) et Cs_2O (900°C) gazeux. Le retour d'expérience du CEA sur plusieurs années d'exploitation du pot chaud révèle que le Cs est un des éléments les plus volatils, alors que l'alcalin Na (en partie issu de la fritte) est plus stable. Les volatilités élémentaires dans le procédé CEA seront étudiées plus en détail au **CHAPITRE 8**.

Les phénomènes de transport du Cs dans la fonte verrière vers la surface conditionnent la cinétique des mécanismes de volatilités. L'homogénéisation du verre liquide est nécessaire pour intégrer correctement tous les radio-isotopes à la matrice vitreuse. Le premier phénomène de transport implique la formation d'une phase molybdique démixée, qui attire à elle le Re et les alcalins, les rendant plus disponibles à s'évaporer. Cette « Yellow Phase » est corrosive pour le métal, ce qui sera important pour étayer les observations du **CHAPITRE 8**. Les molybdates d'alcalins peuvent se former, puis se séparer du verre à 800-900°C, et cristalliser lors du refroidissement. La maitrise du temps d'affinage, du brassage de la fonte, et du rapport $[Al_2O_3]/[B_2O_3]$ permet de contenir les phases molybdiques. Le deuxième phénomène de transport est la diffusion qui est prépondérante en l'absence d'homogénéisation du verre fondu. Dans la fonte, les cations alcalins sont asservis à la compensation des charges négatives des oxygènes non-pontants de la structure du verre borosilicate, formant ainsi des liaisons faibles (ioniques). Puisque le Cs présent à la surface du verre peut s'évaporer, cela crée un gradient de concentration dans la fonte, et les ions Cs^+ peuvent alors migrer librement vers la surface. Le phénomène de diffusion conditionne la volatilité en l'absence d'homogénéisation de la fonte.

Des expériences de chauffe de déchets contenant du Tc ont permis de révéler un lien moléculaire direct avec la volatilisation du Cs. À 600°C, le rapport égal à 1 mole de Tc pour 1 mole de Cs volatilisée a démontré la formation de $CsTcO_4$ dans la phase gazeuse. Cela prouve l'influence du Tc dans ce processus. Lorsque divers alcalins sont présents dans la fonte verrière, ils se lient aux TcO_4^- (ou ReO_4^-), et des phénomènes d'échanges ioniques inter-alcalins peuvent alors se produire. Il s'agit de phénomènes compétitifs qui ont été mis en évidence par des expériences de dopages en alcalins. Si le dopage entraîne un dépassement du seuil de percolation, alors des zones de micro-ségrégation apparaissent et coalescent pour former des canaux liquides qui sont des chemins ouverts avantageux énergétiquement pour le transport ionique. Cela forme des continuums de concentration en complexes anioniques associés avec différents alcalins dans le verre. Tous les alcalins ne sont pas égaux dans l'échange ionique, qui dépend du rayon atomique, de l'électronégativité, et des concentrations chimiques initiales. Une expérience de vitrification avec une faible concentration en Tc a montré que les ions Na^+ et K^+ peuvent contrebalancer la formation de $CsTcO_4$.

Ensuite, l'étude bibliographique a été complétée de données sur les volatilités du Tc et du Re. Le Tc-99 est un produit de fission de l'uranium, qui est simulé par le Re car il ne possède pas d'isotope inactif. Les atomes Tc et Re ont la même structure de valence, donc le même comportement électronique. Le Re est actuellement le meilleur simulant connu du Tc en termes de similarité chimique, de spéciation dans le verre, de rayon ionique, et de volatilité. Les élaborations de verre français sont effectuées en milieu oxydant, avec $\log(f(O_2)) > -1$. Dans ces conditions, l'état d'oxydation +VII prédomine pour le Tc et le Re, qui se répartissent de façon similaire entre les phases, et présentent la même rétention dans le verre. Par contre, puisque le potentiel de réduction de Tc^{VII} (0,74 V) est supérieur à celui de Re^{VII} (0,51 V), il faut des conditions plus réductrices pour réduire Re, et une zone intermédiaire de redox peut exister. Cela veut dire qu'il pourrait y avoir jusqu'à $10\%_{mol}$ de Tc^{IV} dans la fonte, alors qu'il n'y aurait pas de Re^{IV} dans des conditions identiques, et qu'ainsi il pourrait exister une très légère différence d'incorporation dans le verre.

Les données thermodynamiques des formes +VII majoritaires du Tc et du Re sont très proches (températures de fusion et d'ébullition, et pression de vapeur saturante), ainsi leurs propriétés volatiles sont similaires. Les études ont montré que Tc^{VII} et Re^{VII} sont plus volatils que Tc^{IV} et Re^{IV}, donc que l'essentiel de la volatilité du Tc et du Re est liée à leur forme +VII. Une volatilisation directe des pertechnétates/perrhénates d'alcalins sous la forme $MTcO_4$ et $MReO_4$ a été démontrée, ce qui devra être comparé aux expériences conduites dans la thèse au **CHAPITRE 7**. Le comportement de ces composés est très dépendant de la nature du cation et de celle de l'anion qui se combinent. Les études ont montré que le $CsTcO_4$ est le pertechnétate d'alcalin le plus volatil, ce qui indiquerait qu'il a la pression de vapeur saturante la plus élevée. De plus, les concentrations initiales en alcalins présents dans la fonte ont un impact direct sur la volatilité du Tc. Par ailleurs, le comportement des $MTcO_4$ n'est pas le même que celui des $MReO_4$ car les alcalins n'ont pas le même degré de covalence avec Tc ou Re.

Des études complémentaires ont montré que les concentrations en nitrates présentes dans le déchet ont un impact direct sur les volatilités du Tc et du Re. Dans le verre Hanford LAW, la rétention de Tc décroît linéairement lorsque $[NO_3^-]$ augmente. En outre, la rétention du Re est meilleure dans un verre à faible teneur en nitrates. Cela révèle toute l'importance de la destruction des nitrates durant l'opération préliminaire de calcination de la solution de déchet. De plus, la volatilisation du Tc dépend aussi de la température d'élaboration du verre. À température plus faible (1100°C contre 1150°C), le Tc se volatilise moins. Par contre, il s'évapore tout au long de l'affinage, donc il faut trouver un compromis entre temps d'affinage et incorporation du Tc dans le verre. Une température plus faible serait moins rentable pour des temps d'affinage plus longs. Enfin, une étude a été conduite pour lier volatilité et solubilité du Tc/Re. Il existe une limite de solubilité pour le Re ($0{,}3\%_{mass}$ dans le verre Hanford LAW), qui conditionne son seuil de démixtion. Au-delà de la limite de solubilité, la distribution du Re devient hétérogène, et de nombreuses inclusions de perrhénates d'alcalins apparaissent vers la surface. Le Re en excès serait transporté vers la surface par des bulles. Ces éléments sont très importants pour les interprétations des expériences de dopages relatées au **CHAPITRE 7**. Une limite de solubilité a été mise en évidence de manière similaire pour le Tc (2000 à 3000 ppm selon les conditions redox).

Ainsi, le retour bibliographique présenté dans ce **CHAPITRE 2** a apporté des éléments de compréhension pour qualifier les mécanismes de volatilités, et pour étayer les interprétations des expériences de la thèse qui seront présentées en **PARTIE III**. En outre, cette bibliographie a permis de valider la simulation du Tc par le Re dans le milieu oxydant du procédé de vitrification français.

CHAPITRE 3 – MÉTHODOLOGIE DE LA THÈSE

L'objectif de la thèse est d'acquérir une connaissance sur les mécanismes de volatilité lors de l'élaboration des verres nucléaires, qui permettra par la suite de contribuer au développement de nouvelles technologies de vitrification et à l'amélioration des technologies existantes. Ce chapitre vise à établir le cadre expérimental de la thèse, dans le but de répondre aux questionnements scientifiques majeurs concernant la volatilité du césium. Il se décompose en trois parties :

- La première partie présente les grands questionnements de la thèse dans un but d'orientation des recherches (cf. §**I.3.1**).
- La seconde partie établit la démarche expérimentale adoptée pour répondre aux questionnements, en associant des moyens aux besoins (cf. §**I.3.2**).
- La troisième partie présente les matrices de verre mises en œuvre dans cette thèse et une méthode de simplification appliquée (cf. §**I.3.3**).

I.3.1. Questionnements de la thèse

Une quarantaine d'éléments chimiques se retrouve dans la fonte verrière suite à son introduction par le biais de la solution de déchet ou de la fritte de verre. Certains de ces éléments sont volatils dans les conditions de vitrification. L'objectif du procédé de vitrification est que la radioactivité du flux gazeux de sortie de dépoussiéreur tende vers zéro tout en maximisant le taux d'incorporation de déchet dans la matrice vitreuse.

La maîtrise de la conduite du procédé permet de limiter la volatilité mais une étude de compréhension des mécanismes à l'origine de celle-ci doit permettre de progresser.

Plusieurs questions associées à la volatilité du Cs et à sa rétention dans le verre se posent…

Premièrement, une interrogation quant à la forme chimique adoptée par le Cs pour passer en phase vapeur subsiste, malgré la bibliographie présentée au **CHAPITRE 2**. Dans ce cadre, il faut d'abord comprendre quel est le comportement du Cs dans le milieu liquide de la fonte verrière, comment les autres éléments chimiques agissent sur lui, et comment il est amené à passer de la phase liquide (verre fondu) à la phase gaz. Il est également important de prendre en considération le processus de formation du verre qui peut avoir une incidence importante sur les volatilités (processus de réactivité fritte-calcinat). Les mécanismes de volatilité intrinsèque de l'élément Cs, de volatilité d'espèces mixtes de Cs, et de comportement du Cs dans le milieu sont à préciser. Ces questionnements doivent être croisés avec les interrogations portant sur le Tc (simulé par le Re inactif), à savoir : Comment le Tc modifie-t-il le milieu ? Quelles sont les espèces qui ont tendance à se former en sa présence ? Pourquoi a-t-il un impact sur la volatilité du Cs ? Est-ce que la formation de pertechnétates/perrhénates d'alcalins pourrait faire concurrence à la formation de pertechnétate/perrhénate de césium ? Ces questionnements sont abordés dans les **CHAPITRE 7** et **CHAPITRE 8**.

Deuxièmement, des questions se posent par rapport à la forme adoptée par le Cs et par le Tc dans les aérosols. Les éléments bibliographiques tendent à montrer que le Cs et le Tc auraient tendance à se retrouver plutôt dans la phase solide de l'aérosol, c'est-à-dire dans les particules. L'enjeu est l'identification des espèces chimiques qui prennent la forme solide, et surtout l'identification de la nature chimique des différentes granulométries de particules. Ces questionnements sont abordés dans le **CHAPITRE 8**.

Troisièmement, une interrogation quant à l'efficacité du dépoussiéreur sur les différentes tailles granulométriques des particules se pose. Un dépoussiéreur est caractérisé par son efficacité de rétention, et son fonctionnement est optimisé afin de cibler certaines tailles de particules. Ainsi, il devient intéressant de caractériser l'unité de dépoussiérage en effectuant des tests dans différentes conditions afin de trouver des optimums de fonctionnement. En connaissant la répartition du Cs et du Tc dans les particules, il pourrait être possible d'optimiser un contacteur pour qu'il retienne un maximum de Cs et de Tc. Cette optimisation requiert la réalisation d'expériences sur le contacteur, associées à des mesures sur les aérosols en entrée et en sortie du contacteur. Ces mesures impliquent l'utilisation de matériels adaptés, tant pour le prélèvement d'aérosols que pour leur analyse. Ces questionnements seront traités dans les **CHAPITRE 5**, **CHAPITRE 6** et **CHAPITRE 8**.

Enfin, des questions complémentaires se posent sur la représentativité du Re comme simulant du Tc. Des éléments bibliographiques présentés au **CHAPITRE 2** ont indiqué que la simulation Tc/Re était fiable dans les fontes verrières oxydantes. Ces éléments bibliographiques mériteraient cependant d'être complétés par des expériences en actif avec du Tc, reproduites à l'identique avec du Re pour observer les éventuels écarts comportementaux. Bien que de telles expériences étaient initialement envisagées, elles n'ont malheureusement pas pu être réalisées du fait de la complexité de mettre en œuvre des expériences en actif avec du Tc seul. Elles demeurent donc une perspective de la thèse.

La **Figure 19** présente une arborescence récapitulative des questionnements de la thèse.

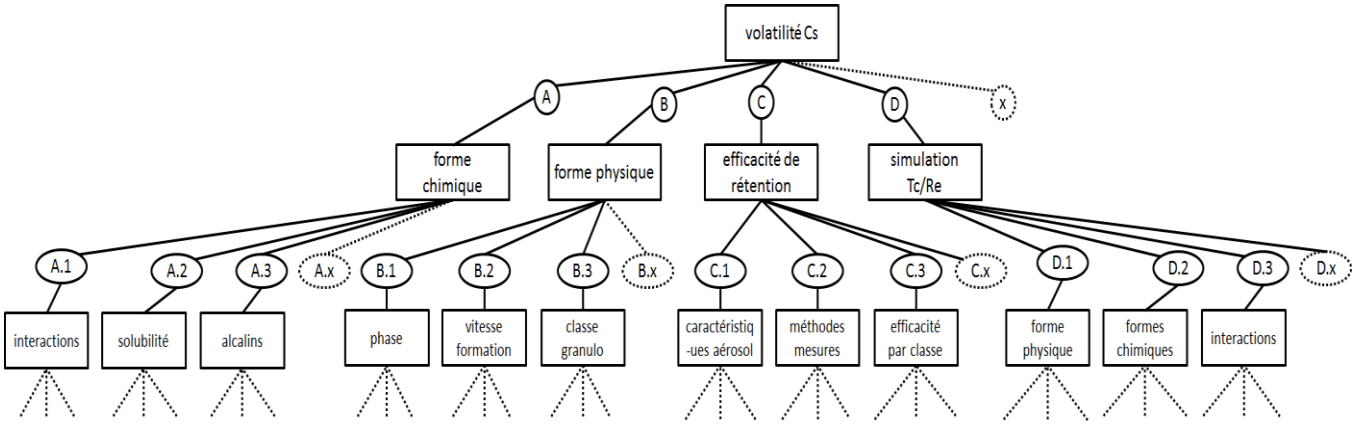


Figure 19 : Arborescence des questionnements de la thèse sur la volatilité du Cs

Ainsi, les problématiques relatives à la volatilisation du Cs dans le procédé de vitrification se divisent en plusieurs grands axes de recherche, qui se subdivisent eux-mêmes en sous-questionnements. Pour caractériser complètement « les mécanismes de volatilité dans

les procédés de calcination-vitrification », il faut idéalement explorer toutes les branches de l'arborescence. Plus le nombre de branches explorées est grand, plus l'appréciation des mécanismes de volatilité est fine.

I.3.2. Démarche expérimentale

La démarche de résolution expérimentale des questionnements passe par l'association adéquate de moyens (équipements) aux besoins de la thèse. Il est important de préciser que l'ensemble du parc d'équipements présent au laboratoire fonctionne en inactif, et que les installations de simulation ne sont pas directement représentatives des chaînes de vitrification industrielles de l'usine de La Hague. Elles permettent néanmoins de conduire des essais scientifiques d'orientation.

La thèse a utilisé les données issues d'un prototype de vitrification de taille moyenne[i] composé d'un calcinateur, d'un four de vitrification et d'une unité de traitement des gaz. Le pilotage de cette installation est réalisé par des équipes postées. Ce prototype peut être équipé d'un four de technologie Pot chaud ou Creuset froid selon l'élaboration à réaliser. À chaque technologie de four est associé un dépoussiéreur de grande capacité spécifique (débit gaz : 19 m^3/h). Un dépoussiéreur commun de petite capacité peut également être utilisé (débit gaz : 11 m^3/h). L'unité de calcination ne change pas.

La thèse a également mis en œuvre une maquette calcinateur (de l'installation ELVIS[ii]) pour calciner des solutions de déchet simulé, et une maquette four (installation STREAM[iii] – capacité 1 kg), pour élaborer des verres à partir de mélanges de fritte et de calcinat préalablement préparés. J'ai été amené à réaliser moi-même les expériences dans ces maquettes, ainsi que leur pilotage. Ces deux maquettes possèdent chacune un système de récupération des gaz constitué d'une succession de contacteurs.

Il a également été nécessaire de recourir à des équipements de laboratoires extérieurs pour répondre aux besoins de mesures sur les aérosols. Un dispositif expérimental portatif de prélèvement et de caractérisation des aérosols a été mis en place sur le prototype pour suivre l'évolution de leur granulométrie tout au long du procédé. Des mesures granulométriques ont été effectuées sur le dépoussiéreur de petite capacité délocalisé au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP, Université de Lorraine) pour sa caractérisation.

Le **Tableau 8** (voir page suivante) fait figurer une matrice de croisement permettant d'associer de manière visuelle les moyens aux besoins. Les croix portées dans ce tableau indiquent les équipements utilisés et les chapitres correspondants sont indiqués entre parenthèses sous la forme (CHx).

[i] Les dimensions et la capacité du prototype sont confidentielles.
[ii] ELVIS = Équipement de Laboratoire de Vitrification de Solutions (seul le calcinateur a été utilisé).
[iii] STREAM = Solidification Treatment Mock-up

↓ Questionnements — Equipements →	Prototype			Calcinateur d'ELVIS[ii]	Maquette STREAM	Matériel LRGP
	Pot chaud[i]	Creuset froid[i]	Dépoussiéreur petite capacité			
A. Forme chimique de volatilisation Cs	X	X		X	X	
A.1. Interactions chimiques de Cs ? (CH7)	X	X		X	X	
A.2. Solubilité de Cs dans la fonte ? (CH8)				X	X	
A.3. Incidence des teneurs en alcalins ?	Expérience reportée en perspective car matériel en panne					
A.4. Comment Cs passe du liquide au gaz ? (CH7&8)	X	X		X	X	
A.5. Quelles espèces mixtes de Cs ? (CH7&8)	X	X		X	X	
A.6. Quelles formes redox pour le Cs ?	Non mis en œuvre					
A.7. Comment le Re impacte la volatilité Cs ? (CH7)	X	X		X	X	
B. Formation des aérosols contenant du Cs		X				
B.1. Quelle phase pour la volatilisation Cs ? (CH5&8)		X				
B.2. Vitesse de formation des particules ?	Non mis en œuvre					
B.3. Quelle classe granulométrique pour Cs ? (CH5)		X				
B.4. L'aérosol est-il solide et/ou liquide ? (CH5)		X				
C. Efficacité de rétention des aérosols		X	X			X
C.1. Caractéristiques des aérosols dans le procédé ? (CH5)		X				
C.2. Prélèvement et mesure des aérosols ? (CH4&5&6)		X	X			X
C.3. Efficacité du dépoussiéreur ? (CH6)		X	X			X
D. Simulation du Tc par le Re	Étude bibliographique uniquement					
D.1. Formes de Tc et Re dans l'aérosol ? (CH2)						
D.2. Mêmes combinaisons chimiques Tc / Re ? (CH2)						
D.3. Mêmes interactions avec la matrice ? (CH2)						

i Les configurations « pot chaud » et « creuset froid » ont impliqué l'utilisation des dépoussiéreurs grande capacité respectifs à chaque configuration.
ii La maquette ELVIS a été utilisée uniquement pour faire de la calcination, pas de vitrification.

Tableau 8 : Matrice de croisement « Besoins / Moyens »

Les questionnements formulés mobilisent donc l'intégralité du parc des équipements et tous les niveaux de maturation du procédé. Certaines expérimentations non-réalisées demeurent des pistes d'ouverture suite à la thèse.

I.3.3. Matrices de verre

Il n'a pas été possible de travailler directement sur le verre nucléaire de référence du fait de sa complexité (40 éléments chimiques) et de sa radioactivité. Il est usuel pour le CEA de faire des études sur des matrices de verre simplifiées. Cette section vise à présenter la méthode de simplifications adoptée, ainsi que les compositions des verres qui en résultent. La composition du verre de référence n'est pas exposée pour cause de confidentialité. En outre, il faut noter que tous les résultats obtenus sur les matrices simplifiées ne sont pas directement transposables au verre industriel, mais qu'ils permettent de simuler des propriétés bien ciblées de ce dernier.

I.3.3.1. Approche qualitative des matrices verrières

Plusieurs matrices de verre simplifiées ont été spécifiquement conçues pour effectuer les études sur la volatilité du Cs. Pour les essais de vitrification dans le prototype, une matrice pour la configuration « pot chaud » (matrice PC) et une matrice pour la configuration « creuset froid » (matrice CF) ont été conçues. Pour les essais dans la maquette STREAM, une matrice de type pot chaud a été mise en œuvre, dans laquelle des dopages différents en Cs et en Re ont été appliqués. Cela a permis d'obtenir une matrice Basse Teneur (matrice BT) et une matrice Haute Teneur (matrice HT). Dans ce cas, le but a été d'étudier les différences de comportement des verres et de volatilisation des éléments présents dans la fonte (cf. **CHAPITRE 8**).

Pour être suffisamment représentatif du procédé de vitrification réel, il a été décidé d'élaborer les matrices simplifiées à partir de la fusion d'un mélange de fritte de verre et d'un calcinat soigneusement élaboré. Il aurait été possible d'élaborer les matrices directement à partir d'un mélange de poudres d'éléments sous forme oxyde, mais le retour d'expérience du CEA montre que les volatilités (notamment du Re) en sont altérées, ce qui fausse l'observation.

Entre les configurations pot chaud et creuset froid sur le prototype, la composition de la solution de déchet simulé reste la même, ce qui permet de confronter les volatilités observées sur les deux configurations à partir d'un même référentiel de déchet (cf. **CHAPITRE 7**). Par contre deux frittes de verres différentes ont été utilisées (frittes PC et CF), dont une est légèrement plus réduite que l'autre du fait de la présence de fer. Les verres élaborés dans STREAM impliquent l'utilisation de la fritte PC. Les compositions des deux frittes sont présentées dans le **Tableau 9**.

Espèce	Al_2O_3	B_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Li_2O	Na_2O	SiO_2	ZnO	ZrO_2
Fritte PC	4,3	18,2	5,2	0	2,6	7,0	58,8	3,2	0,7
Fritte CF	3,2	17,5	5,0	3,3	2,6	6,3	58,3	3,1	0,7

Tableau 9 : Composition massique des frittes de verre ($\%_{mass}$)

Les éléments de base d'un verre borosilicate sont le B, le Si et le Na. Ici, les frittes de base sont légèrement plus complexes puisqu'elles comptent 8 à 9 éléments. La présence d'Al permet de moduler la granulométrie du calcinat et la viscosité de la fonte verrière, mais aussi de réduire la vitesse de silication **[11]**. Le Ca est important car il joue un double rôle, soit de

modificateur de réseau, soit de compensateur de charge. Il permet notamment de stabiliser l'insertion de Mo dans la matrice. Mais le Ca peut aussi entrainer de la cristallisation significative d'apatite **[34]**. Le Li et le Na sont deux des alcalins clés au centre des études de volatilité de la thèse. Le Zn a été conservé car il peut également jouer un rôle dans les phénomènes de volatilités du Cs, bien qu'il demeure peu volatil car il provient exclusivement de la fritte de verre **[20]**. Le Zr est également un modulateur de la viscosité, c'est un élément formateur de réseau qui joue le rôle de durcisseur. Enfin, le Fe permet un contrôle du redox de la fonte verrière.

Puisque les compositions des frittes sont fixées, il reste à sélectionner les éléments chimiques à introduire par le biais d'un calcinat, donc de formuler adéquatement des solutions de déchet simulé. Pour choisir les éléments des matrices simplifiées, il a été nécessaire de substituer certains éléments, et de supprimer les éléments jugés insignifiants (présents en faible quantité, ayant un intérêt mineur, etc.), mais surtout il a fallu conserver une trame d'éléments générant une volatilité significative. Le **Tableau 10** présente les compositions des deux matrices simplifiées pour les essais sur le prototype (matrices PC et CF), celles des deux matrices pour les essais sur STREAM (matrices BT et HT), ainsi que la justification du choix de conservation des éléments chimiques.

Élément oxyde	Matrices Prototype		Matrices STREAM (Étude dopage Cs/Re)		Justification choix élément
	PC Pot chaud	**CF** Creuset froid	**BT** Basse Teneur	**HT** Haute Teneur	
Al_2O_3	4,6	4,7	4,6	4,4	modificateur viscosité
B_2O_3	13,9	13,1	13,9	14,2	formateur réseau
BaO	0,9	1,0	0,9	0,7	évite les démixtions dues au Mo
CaO	4,0	3,7	4,0	4,1	élément de fritte
Cs_2O	1,2	1,3	0,9	2,2	élément clé de l'étude
Fe_2O_3	0,2	2,8	0,3	0,2	contrôle du redox
Li_2O	2,0	1,9	2,0	2,0	- élément de fritte - alcalin
MoO_3	2,1	2,4	2,1	1,6	formation possible de phases molybdiques
Na_2O	10,2	9,8	10,4	9,4	- élément de fritte - alcalin
Nd_2O_3	7,7	7,5	8,0	6,3	utilisé comme substitut de nombreux éléments
Pd	0,9	0,6	0,9	0,8	non inclus dans le verre
ReO_2	0,6	0,7	0,3	1,8	élément clé de l'étude
RuO_2	1,3	1,3	1,3	1,2	non inclus dans le verre
SiO_2	44,9	43,2	44,8	46,1	formateur réseau
TeO_2	0,2	0,3	0,2	0,1	forme des alliages avec les platinoïdes
ZnO	2,5	2,3	2,5	2,5	élément de fritte
ZrO_2	2,8	3,4	2,9	2,4	modificateur viscosité
F/V *	0,763	0,741	0,762	0,783	

Tableau 10 : Composition massique des matrices simplifiées (%mass)

* Le « F/V » représente le rapport massique de fritte de verre propre par rapport à la quantité de verre totale élaborée. La proportion de calcinat correspond à la différence : (1-F/V).

Toutes les matrices simplifiées contiennent les mêmes éléments chimiques soigneusement sélectionnés. Les alcalins et le Re sont conservés puisqu'il s'agit des éléments d'intérêt pour les études de volatilités de cette thèse. Le Mo doit être absolument conservé car il peut être vecteur de formation de phases molybdiques qui se séparent de la fonte **[18]** (cf. §**I.2.1.3**), et le Ba permet d'éviter ce type de démixtions **[34]**. Le Nd est une terre rare qui est utilisée comme substitut de tous les éléments non-cités de la matrice nucléaire de référence du fait de sa « neutralité » dans la fonte verrière. Il permet également de stabiliser le Mo, mais il a quand même un potentiel de cristallisation **[34]**, d'où l'importance de le limiter à 8,2%$_{mass}$ dans le verre. Enfin, le Ru et le Pd sont des platinoïdes qui peuvent avoir tendance à former des inclusions qui se séparent du verre **[18]**.

Après que les éléments à conserver aient été choisis, il a fallu déterminer un critère de calcul qui a conduit aux compositions présentées dans le **Tableau 10**. La même méthode de simplification a été utilisée pour le calcul des quatre matrices simplifiées.

I.3.3.2. Approche quantitative des matrices verrières

Les matrices ont été dimensionnées grâce à une méthode mathématique d'optimisation appliquée par le biais d'un solveur non-linéaire. Pour être représentatif des phénomènes de volatilité tout en œuvrant avec une composition verrière simplifiée, il a fallu choisir soigneusement des paramètres d'optimisation qui impactent directement la volatilisation des éléments.

Les **paramètres d'optimisation** choisis sont :

- La viscosité de la fonte verrière à 1100°C (PC) ou 1200°C (CF) qui a un impact direct sur le transport des espèces dans le verre fondu vers la phase vapeur (calculée avec un modèle interne CEA).
- Le rapport molaire des quantités sommées des alcalins sur la quantité de rhénium introduites dans le milieu (Σalc/Re). Le **CHAPITRE 2** a permis d'étayer l'impact des alcalins sur la volatilité Cs.

Le solveur a pour rôle de faire tendre les valeurs des paramètres d'optimisation de la matrice simplifiée vers celles de la matrice nucléaire de référence. Les valeurs de référence ne figurent pas ici du fait de leur caractère confidentiel, ce qui explique pourquoi le détail numérique de la méthode de simplification n'est pas présenté.

Ensuite, il a fallu sélectionner des facteurs sur lesquels agir pour établir la formulation du verre. Les **facteurs** choisis sont :

- Le ratio F/V qui conditionne les quantités de fritte et de calcinat introduites.
- Les concentrations en oxydes d'aluminium (Al_2O_3) et de zirconium (ZrO_2) qui sont des modulateurs de viscosité de la fonte (présents à la fois dans la fritte et dans le calcinat).

Les concentrations des autres éléments de la matrice simplifiée sont des valeurs de simulation issues du retour d'expérience du CEA. La solution mathématique obtenue pour chaque matrice est unique dans un environnement borné par des valeurs de contraintes propres

au domaine de composition du verre nucléaire de référence. Le cas particulier des matrices STREAM BT et HT a impliqué que les concentrations en oxydes de Cs et de Re ont été appliquées de manière forcée.

Il a fallu s'assurer que les solutions du solveur soient satisfaisantes du point de vue chimique afin que les matrices puissent être réalisées au laboratoire.

Conclusion du CHAPITRE 3

Ce chapitre a présenté les problématiques de volatilité qui font l'objet de la thèse, les moyens mis en œuvre pour y répondre, et les matrices de verre simplifiées qui ont été formulées spécifiquement pour réaliser les tests simulés de vitrification. Les problématiques ont été divisées en trois thématiques abordant séparément la forme chimique de volatilisation du Cs, la formation des aérosols, et l'efficacité de rétention de ceux-ci. L'objectif in fine a été d'aboutir à une caractérisation totale des mécanismes conduisant le césium présent dans la fonte verrière à passer en phase aérosol, puis à parcourir le procédé jusqu'à sa capture par le dépoussiéreur. Pour y parvenir, il a fallu utiliser le parc d'équipements du laboratoire composé d'une maquette four (STREAM) permettant de vitrifier des mélanges « fritte + calcinat », d'une maquette calcinateur (d'ELVIS) qui a servi à réaliser des calcinations de solutions de déchet simulé, et d'un prototype de taille moyenne qui a été exploité pour simuler le fonctionnement continu des procédés en deux étapes (calcinateur + vitrification). Le prototype a pu être utilisé en configuration pot chaud ou en configuration creuset froid avec leur dépoussiéreur grande capacité respectif. En outre, un dépoussiéreur petite capacité a pu être transporté au LRGP pour effectuer une caractérisation de la rétention de particules (cf. **CHAPITRE 6**). Pour chaque étude de vitrification, une matrice de verre simplifiée spécifique a été formulée afin de reproduire au mieux les propriétés volatiles du verre de référence. Les éléments chimiques retenus pour composer ces matrices ont été soigneusement choisis en fonction de leur importance dans le processus de formation du verre, ainsi que de leur contribution connue dans les phénomènes de volatilité. Deux matrices ont été créées pour le prototype : l'une pour le pot chaud (cf. **CHAPITRE 7**) et l'autre pour le creuset froid (cf. **CHAPITRES 5,7,8**). Deux autres matrices ont été créées pour STREAM : l'une à basse teneur en Cs/Re (cf. **CHAPITRE 8**) et l'autre à haute teneur (cf. **CHAPITRES 7,8**). Les proportions élémentaires mises en œuvre dans ces matrices sont issues d'une optimisation au solveur non-linéaire pour laquelle les paramètres sont la viscosité de la fonte et le rapport Σalcalins/Re. Les facteurs de cette optimisation sont le F/V et les concentrations en Al et Zr qui sont des modulateurs de viscosité (car la viscosité influence la volatilisation). L'utilisation combinée des différents équipements, ainsi que les liens effectués entre les résultats permettront de caractériser la volatilité du Cs.

PARTIE II

–

LA CARACTÉRISATION ET LA CAPTURE DES AÉROSOLS AU SEIN DU PROCÉDÉ DE VITRIFICATION

CHAPITRE 4 – INTRODUCTION À LA CARACTÉRISATION ET À LA MÉTROLOGIE DES AÉROSOLS

La caractérisation des mécanismes de volatilisation du césium, qui incluent la formation de particules solides, implique de mettre en œuvre les connaissances de base en science des aérosols. Ce chapitre vise à apporter des éléments de compréhension clés quant à la mesure de flux particulaires en suspension dans un gaz, ainsi qu'à leur comportement. Il s'articule autour d'études bibliographiques sur les appareils de métrologie utilisés dans la thèse, et se décompose en trois parties :

- La première partie est une introduction à la physique des aérosols. (cf. §**II.4.1**)
- La seconde partie porte sur l'échantillonnage des aérosols. (cf. §**II.4.2**)
- La troisième partie détaille les technologies de caractérisation des aérosols, et la métrologie utilisée dans le cadre de cette étude. (cf. §**II.4.3**)

II.4.1. Caractéristiques des aérosols

Un aérosol est une suspension de particules dans un gaz. Elles sont solides et/ou liquides, et présentent une vitesse limite de chute[i] négligeable. Le terme « aérosol » concerne l'ensemble « gaz + particules », mais par abus de langage il peut désigner les particules seules **[35] [36]**. La phase condensée d'un aérosol solide est plutôt dénommée « particules », alors que celle d'un aérosol liquide est plutôt dénommée « vésicules » ou « gouttelettes ».

II.4.1.1. Description de la phase gazeuse

Le gaz vecteur d'un aérosol doit être considéré à la fois du point de vue microscopique et du point de vue macroscopique. Cela revient à l'étudier en fonction de la théorie cinétique des gaz ou en fonction de la dynamique des fluides **[37]**. Le gaz est un milieu discontinu constitué de molécules en mouvement constant qui entrent en collision. La trajectoire d'une molécule est une ligne brisée dont les différentes portions rectilignes ont des grandeurs et des directions variables **[36] [37]**. Chacun de ces segments est le libre parcours moyen de la molécule ($\boldsymbol{\lambda_g}$) entre deux chocs tel que défini par l'**Équation 6**. On y retrouve le nombre de molécules par unité de volume ($\mathbf{n_{mol}}$) et le diamètre des molécules ($\mathbf{d_{mol}}$).

$$\boldsymbol{\lambda_g = \frac{1}{\sqrt{2}\, n_{mol}\, \pi\, d_{mol}^2}} \qquad \text{Équation 6}$$

L'**Équation 6** fournit la moyenne arithmétique du libre parcours moyen, valable lorsque les molécules ont toutes des tailles du même ordre de grandeur. En outre, il est supposé que la température est uniforme, que les chocs sont parfaitement élastiques, que les molécules sont des sphères rigides et sans interactions à distance **[36] [37]**.

[i] Vitesse limite de chute : vitesse atteinte par un objet en chute libre dans un fluide lorsque la résistance exercée par le fluide vient à compenser son poids. L'objet n'accélère plus, et sa vitesse devient maximale.

Si le milieu est constitué de deux sortes de molécules (ou de particules) de tailles très différentes (nommées A et B), alors le libre parcours moyen $\boldsymbol{\lambda}$ se décline en deux relations de calcul respectives (**Équation 7** et **Équation 8**), où **m** est la masse de la molécule (ou particule) **[36]**.

$$\boldsymbol{\lambda_A = \left(\sqrt{2}\,\pi\,n_{molA}\,d_{molA}^2 + \pi\,n_{molB}\,d_{AB}^2\sqrt{1+{}^{m_A}/_{m_B}}\right)^{-1}} \qquad \text{Équation 7}$$

$$\boldsymbol{\lambda_B = \left(\sqrt{2}\,\pi\,n_{molB}\,d_{molB}^2 + \pi\,n_{molA}\,d_{AB}^2\sqrt{1+{}^{m_B}/_{m_A}}\right)^{-1}} \qquad \text{Équation 8}$$

Le terme $\mathbf{d_{AB}}$ est la moyenne arithmétique des diamètres exprimée par l'**Équation 9**.

$$\boldsymbol{d_{AB} = \frac{d_{molA} + d_{molB}}{2}} \qquad \text{Équation 9}$$

Le libre parcours moyen augmente lorsque la température augmente, ou lorsque la pression diminue. Cela est lié à l'expansion volumétrique du gaz qui entraîne une décroissance de la concentration en molécules de gaz, et ainsi une augmentation de la distance parcourue entre deux collisions **[37]**.

Pour caractériser la continuité d'un milieu gazeux, il est possible de recourir au nombre de Knudsen (**Kn**) **[37]**. Pour un aérosol, l'interaction dynamique (la façon de bouger et d'entrer en collision) qui existe entre les molécules d'un gaz et les particules dépend du rapport de tailles entre les molécules et les particules **[35]**. Le nombre de Knudsen est défini par l'**Équation 10**, où $\boldsymbol{\lambda_g}$ est le libre parcours moyen du gaz, et $\mathbf{d_p}$ le diamètre de particule.

$$\boldsymbol{Kn = \frac{2\,\lambda_g}{d_p}} \qquad \text{Équation 10}$$

La valeur du nombre de Knudsen permet de définir trois régimes **[37]** :

- Lorsque Kn << 1 : Milieu continu.
  Les équations de frottements classiques sont appliquées.

- Lorsque 0,4 < Kn < 20 : Régime de transition.
  Il y a une réduction de la friction, les molécules « glissent » à la surface des particules. À température et pression ambiantes, la plupart des auteurs s'accordent sur un domaine de transition pour des tailles de particules comprises entre 0,1 et 1 µm environ.

- Lorsque Kn >> 1 : Régime moléculaire libre.
  Les collisions molécule-molécule ou molécule-particule sont rares. Dans ce cas, c'est la théorie cinétique des gaz qui gouverne le mouvement aléatoire.

Des équations différentes s'appliquent aux aérosols dans chacun des trois régimes décrits. Pour plus de précisions, il est conseillé de se rapporter aux travaux de Renoux **[36]** qui fournissent ces équations.

La **Figure 20** **[35]** ci-après illustre le comportement d'un aérosol pour des régimes de continuité différents.

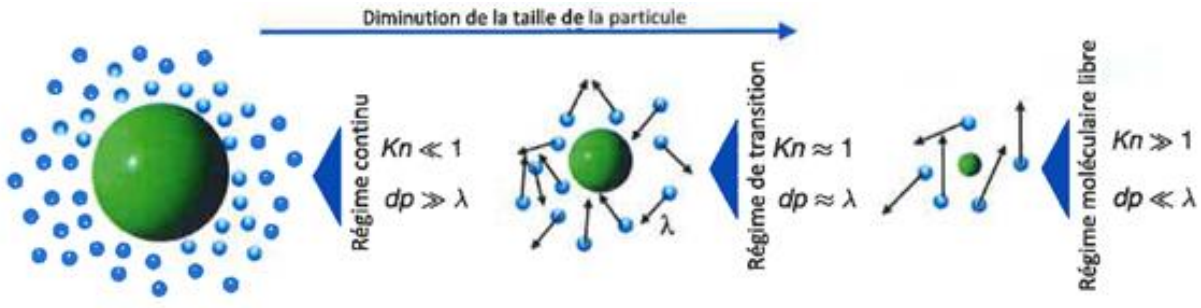


Figure 20 : Interactions dynamiques entre molécules et particules dans différents cas

II.4.1.2. Diffusion des aérosols

Dans un gaz renfermant des aérosols, le mouvement brownien vise à rendre la concentration uniforme dans tout le volume gazeux, de sorte que les particules vont se déplacer des régions de fortes concentrations vers celles de faibles concentrations **[36]**. En considérant un aérosol « B » en suspension dans un gaz formé de molécules « A », le coefficient de diffusion mutuel (**D**) de l'ensemble gaz-aérosol en suspension s'exprime à travers l'**Équation 11**, où **U** est la vitesse d'une molécule (ou particule), et **n** est le nombre de molécules (ou particules) **[36]**.

$$\mathbf{D} = \frac{\boldsymbol{\lambda_A}\,\mathbf{U_A}\,\mathbf{n_B} + \boldsymbol{\lambda_B}\,\mathbf{U_B}\,\mathbf{n_A}}{\mathbf{3(n_A + n_B)}} \qquad \text{Équation 11}$$

En supposant que tout le volume gazeux est en équilibre de température et de pression, le coefficient de diffusion peut aussi s'exprimer par l'**Équation 12** appelée « équation d'Einstein », où $\mathbf{k_B}$ est la constante de Boltzmann, **β** est la mobilité mécanique des particules ($s.kg^{-1}$), et **T** est la température **[37]**.

$$\mathbf{D} = \mathbf{k_B}\,\mathbf{T}\,\boldsymbol{\beta} \qquad \text{Équation 12}$$

Lorsque les écoulements d'aérosols deviennent turbulents, c'est-à-dire lorsque le nombre de Reynolds du fluide devient critique (≥ 2000), alors l'écoulement forme des mouvements tourbillonnaires accompagnés de fluctuations aléatoires des variables (vitesse, concentration, etc.) autour de leur valeur moyenne **[38]**. Toutes les variables instantanées **X(t)** possèdent alors une composante de fluctuation temporelle **X'(t)** qui vient s'ajouter à leur valeur moyenne $\overline{\boldsymbol{X}}$, tel qu'illustré par l'**Équation 13**.

$$\mathbf{X(t)} = \overline{\mathbf{X}} + \mathbf{X'(t)} \qquad \text{Équation 13}$$

Dans ce cas, les fluctuations turbulentes contribuent au flux convectif de la grandeur physique transportée. Le flux convectif turbulent ne se manifeste pas par une convection de la grandeur physique, mais par une diffusion importante. Ainsi, l'effet de la turbulence est une augmentation apparente de la diffusion, qualifié par le terme de « diffusion turbulente » **[38]**.

II.4.1.3. Inertie d'un aérosol

Une particule de petite dimension suspendue dans un environnement gazeux est sujette au mouvement brownien qui est aléatoire. L'action d'un champ de force externe va venir créer une dérive dans ce mouvement. En négligeant les interactions inter-particulaires, les seules forces pouvant agir sur les particules sont la résistance du milieu au mouvement des particules (force de frottement), et des forces externes **[37]**.

La force de frottement est la force qui s'oppose au mouvement relatif d'une particule dans l'air, ou plus généralement dans un gaz **[37]**. Cette force agit en sens opposé au mouvement d'une particule et elle dépend de la vitesse particulaire. L'**Équation 14** exprime la force de frottement **Fv**, où **Ct** est le coefficient de trainée, $\mathbf{A_p}$ est l'aire projetée de la particule, et $\boldsymbol{\rho_g}$ est la masse volumique du gaz **[37]**.

$$\mathbf{Fv} = \mathbf{Ct}\,\mathbf{A_p}\,\frac{\boldsymbol{\rho_g}\,\mathbf{U^2}}{\mathbf{2}} \qquad \text{Équation 14}$$

La force de frottement est fonction du régime d'écoulement de la particule tel que défini par le nombre de Reynolds particulaire $\mathbf{Re_p}$ exprimé par l'**Équation 15**, où **μ** est la viscosité dynamique du gaz **[37]**.

$$\mathbf{Re_p} = \frac{\boldsymbol{\rho_g}\,\mathbf{U}\,\mathbf{d_p}}{\mu} \qquad \text{Équation 15}$$

Lorsque $\mathbf{Re_p} << 1$, l'écoulement est laminaire, et lorsque $\mathbf{Re_p} \geq 1$, alors l'écoulement est turbulent. Le coefficient de frottement **Ct** change de valeur en fonction du régime d'écoulement particulaire, tel que défini dans le **Tableau 11** **[37]** pour une particule sphérique.

Re_p	Drag coefficient Ct
$Re_p < 0.1$	$\frac{24}{Re_p}$
$0.1 \leqslant Re_p < 5$	$\frac{24}{Re_p}\ (1 + 0.0196\ Re_p)$
$5 \leqslant Re_p < 1,000$	$\frac{24}{Re_p}\left(1 + 0.158\ {Re_p}^{2/3}\right)$
$1,000 \leqslant Re_p < 2 \times 10^5$	0.44
$Re_p < 2.6 \times 10^5$	$\frac{24}{Re_p}\left(1 + 0.1806\ {Re_p}^{0.6459}\right) + \frac{0.4251}{1 + 6881\ {Re_p}^{-1}}$

Tableau 11 : Calcul du coefficient de frottement en fonction de l'écoulement particulaire

En outre, la force de frottement dépend aussi du régime de continuité du fluide. En régime de fluide de transition ou moléculaire libre (c'est-à-dire lorsque $\mathbf{Kn} \geq 1$), la force de frottement est réduite car la vitesse relative des molécules dans le gaz environnant les particules n'est plus égale à zéro **[37]**. Dans ce cas, un facteur correctif appelé « facteur de Cunningham »

(**Cu**) est introduit dans l'équation de la force de frottement, qui s'exprime alors selon l'**Équation 16**.

$$\mathbf{Fv} = \frac{\mathbf{3\pi\ \mu\ d_p\ U}}{\mathbf{Cu}} \qquad \text{Équation 16}$$

Le coefficient de Cunningham est exprimé par l'**Équation 17** où $\mathbf{Z_1}$, $\mathbf{Z_2}$, et $\mathbf{Z_3}$ sont des constantes déterminées expérimentalement. Pour des cas classiques, des tables existent dans la littérature pour ce coefficient.

$$\mathbf{Cu} = \mathbf{1} + \mathbf{Z_1\ Kn} + \mathbf{Z_2\ Kn\ exp}\left(\frac{\mathbf{-Z_3}}{\mathbf{Kn}}\right) \qquad \text{Équation 17}$$

Les particules peuvent également être soumises à des forces externes qui peuvent dévier leur mouvement **[37]**. La force universelle s'appliquant aux aérosols est la force de pesanteur (**Fp**) qui dépend de la masse de la particule. Elle s'exprime selon l'**Équation 18**, où $\boldsymbol{\rho_p}$ est la masse volumique de la particule, $\mathbf{V_p}$ son volume, et **g** la force de gravité.

$$\mathbf{Fp} = \boldsymbol{\rho_p}\ \mathbf{V_p\ g} \qquad \text{Équation 18}$$

Ainsi, la vitesse limite de chute $\mathbf{U_{ts}}$ d'une particule sphérique qui décante dans un fluide peut être déterminée par l'**Équation 19**.

$$\mathbf{U_{ts}} = \frac{\boldsymbol{\rho_p}\ \mathbf{d_p^2\ Cu\ g}}{\mathbf{18}\ \mu} \qquad \text{Équation 19}$$

Le mouvement des particules peut aussi être influencé par des forces électriques, mais ce cas ne sera pas abordé dans ce manuscrit car il ne rentre pas dans le cadre de la thèse.

II.4.1.4. Diamètre équivalent de particule

Il est très facile de caractériser une particule si celle-ci est sphérique. Mais ceci est rarement le cas **[37]**. Les particules peuvent présenter des formes (aiguille, sphère, ovoïde…) très diverses. La détermination de la taille reste donc problématique car il est difficile de caractériser un objet non isométrique par une seule grandeur géométrique. Il est donc souvent fait recours à la notion du diamètre de la sphère qui aurait la même propriété que la particule (même volume, même vitesse terminale de chute, même mobilité dans un champ électrique…) **[39]**. Le **Tableau 12** **[35]** **[37]** **[39]** (voir page suivante) donne les définitions de diamètres équivalents couramment utilisés. Le choix d'employer un diamètre équivalent plutôt qu'un autre dépend de la grandeur physique qui doit être mise en évidence, et des appareils de métrologie utilisés pour caractériser l'aérosol **[39]**. Il est également possible de convertir les diamètres équivalents entre eux. Quelques exemples de relations sont présentés dans le **Tableau 13** **[37]** (voir page suivante) en considérant des particules non-sphériques et non-poreuses, où $\boldsymbol{\chi}$ est le facteur de forme particulaire. Ces relations sont utiles lorsqu'il s'agit de comparer des données granulométriques issues d'appareils ne fournissant pas le même diamètre équivalent.

Remarque : La conversion depuis ou vers un diamètre optique est délicate car il est nécessaire de connaitre précisément les propriétés de diffraction de la particule.

Notation	Diamètre équivalent	Définition	Relation de calcul
$\mathbf{d_v}$	diamètre volumique	diamètre d'une sphère ayant le même volume	Équation 20 $$\mathbf{d_v} = \sqrt[3]{\frac{6 * V_p}{\pi}}$$
$\mathbf{d_{Stk}}$	diamètre de Stokes	diamètre d'une sphère de densité $\boldsymbol{\rho = \rho_p}$ ayant la même vitesse terminale de chute	Équation 21 $$\mathbf{d_{Stk}} = \sqrt[3]{\frac{18 * \mu * U_{ts}}{\rho_p * Cu(d_{Stk}) * g}}$$
$\mathbf{d_M}$	diamètre massique	diamètre d'une sphère ayant la même masse	Équation 22 $$\mathbf{d_M} = \sqrt[3]{\frac{6 * m_p}{\pi * \rho_p}}$$
$\mathbf{d_{ae}}$	diamètre aérodynamique	diamètre d'une sphère de densité $\rho_0 = 1000$ kg/m^3 de même vitesse terminale de chute	Équation 23 $$\mathbf{d_{ae}} = \sqrt[3]{\frac{18 * \mu * U_{ts}}{\rho_0 * Cu(d_{ae}) * g}}$$
$\mathbf{d_{me}}$	diamètre en mobilité électrique	diamètre de la sphère qui a la même vitesse de migration dans un champ électrique	Équation 24 $$\mathbf{d_{me}} = \frac{e * Cu(d_{me})}{3 * \pi * \mu * Z_{me}}$$ où **e** est la charge élémentaire et $\mathbf{Z_{me}}$ est la mobilité électrique
$\mathbf{d_{opt}}$	diamètre optique	diamètre de la sphère ayant les mêmes propriétés de diffusion de la lumière que la particule	

Tableau 12 : Principaux diamètres équivalents de particules

d_i / d_j	d_{ae}	d_V	d_{me}	d_{St}
d_{ae}	1	$\sqrt{\frac{\chi\,\rho_o\,Cu(d_{ae})}{\rho_p\,Cu(d_V)}}$	$\sqrt{\frac{\rho_o}{\rho_p}}\left(\frac{\chi}{Cu(d_V)}\right)^{3/2}\sqrt{Cu(d_{ae})}\,Cu(d_{me})$	$\sqrt{\frac{\rho_o\,Cu(d_{ae})}{\rho_p\,Cu(d_{St})}}$
d_V	$\sqrt{\frac{\rho_p\,Cu(d_V)}{\chi\,\rho_o\,Cu(d_{ae})}}$	1	$\frac{\chi\,Cu(d_{me})}{Cu(d_V)}$	$\sqrt{\frac{Cu(d_V)}{\chi\,Cu(d_{St})}}$
d_{me}	$\sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_o}}\left(\frac{Cu(d_V)}{\chi}\right)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{Cu(d_{ae})}\,Cu(d_{me})}$	$\frac{Cu(d_V)}{\chi\,Cu(d_{me})}$	1	$\left(\frac{Cu(d_V)}{\chi}\right)^{3/2}\frac{1}{Cu(d_{me})\sqrt{Cu(d_{St})}}$
d_{St}	$\sqrt{\frac{\rho_p\,Cu(d_{St})}{\rho_o\,Cu(d_{ae})}}$	$\sqrt{\frac{\chi\,Cu(d_{St})}{Cu(d_V)}}$	$\left(\frac{\chi}{Cu(d_V)}\right)^{3/2}Cu(d_{me})\sqrt{Cu(d_{St})}$	1

Tableau 13 : Facteurs de conversion entre les différents diamètres équivalents

Pour une même particule, les diamètres équivalents peuvent avoir des valeurs très différentes comme l'illustre la **Figure 21** **[35]**.

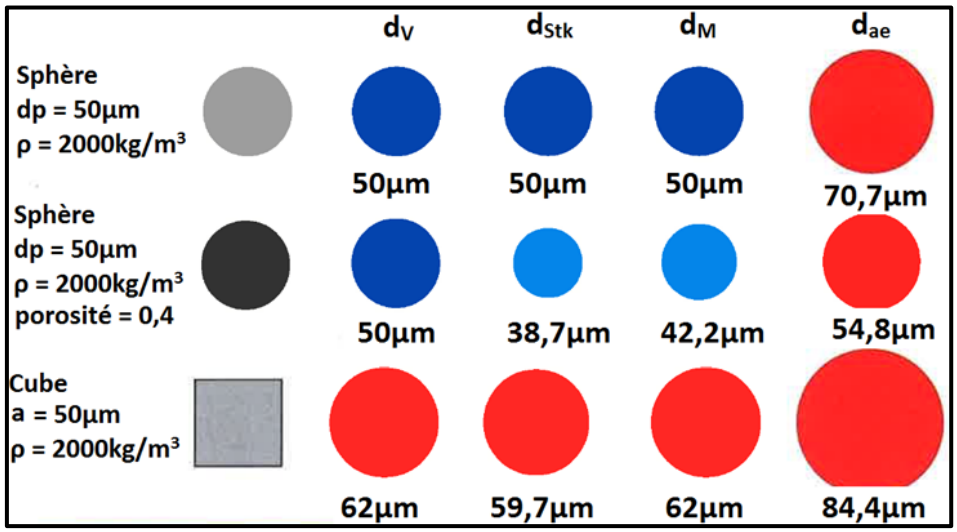


Figure 21 : Illustration de diamètres équivalents de particules dans différents cas

Il est donc essentiel de préciser le diamètre équivalent utilisé lors de la description d'une particule ou d'un ensemble de particules. La **Figure 21** permet de se rendre compte que la conversion en $\mathbf{d_V}$, $\mathbf{d_{St}}$, $\mathbf{d_M}$, et $\mathbf{d_{ae}}$, est possible si le facteur de forme, le diamètre, la masse volumique, et la porosité de la particule « à convertir » sont connus. La situation est plus délicate pour $\mathbf{d_{me}}$ qui nécessite la connaissance des propriétés électriques de la particule, ainsi que pour $\mathbf{d_{opt}}$ avec l'indice de réfraction **[35]**.

II.4.1.5. Ecoulement d'un aérosol

Dans un aérosol en écoulement dans une canalisation, les particules peuvent se déposer sur les parois de la canalisation par sédimentation, ou par mécanisme diffusionnel ou inertiel selon notamment la taille des particules. La **Figure 22** **[40]** décrit le comportement de particules de tailles différentes dans une canalisation non-rectiligne dans un écoulement.

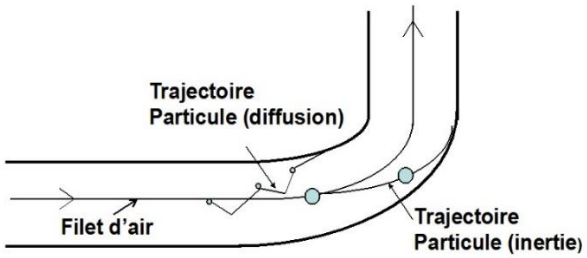


Figure 22 : Comportement des particules dans un fluide en mouvement

Sur la **Figure 22**, la ligne noire représente une ligne de courant. Trois cas se présentent :

- Les particules de taille moyenne sont entraînées par le fluide et suivent les lignes de courant.
- Les grosses particules subissent une force d'inertie importante au passage d'un coude, et sont éjectées hors des lignes de courant pour venir s'impacter contre la paroi du coude.

- Les petites particules sont soumises à des phénomènes diffusifs qui les font sortir des lignes de courant pour suivre des directions différentes.

Cela explique la difficulté de parvenir à échantillonner les aérosols de manière représentative. En outre, il faut également considérer le fait que les particules peuvent être chargées, d'un point de vue électrique, ce qui peut modifier leur déplacement.

La présence de singularités sur la canalisation (exemple du coude - **Figure 22**) peut perturber la trajectoire des particules et favoriser le dépôt. Le nombre de Stokes présenté par l'**Équation 25** représente le rapport entre l'énergie cinétique de la particule et l'énergie dissipée par frottement avec le fluide.

$$\mathbf{Stk = da/L = \frac{\rho_p\, d_p\, U}{\mu}} \qquad \text{Équation 25}$$

Lorsque **Stk** << 1, la particule suit la ligne de courant et peut être soumise à des phénomènes diffusionnels (cas des petites particules) **[41]**. Lorsque **Stk** >> 1, alors la particule peut quitter la ligne de courant à l'approche d'un obstacle pour venir s'impacter sur la paroi. Il s'agit d'un régime inertiel (cas des grosses particules) **[41]**. L'**Équation 25** montre que le nombre de Stokes peut également être défini de façon macroscopique par le rapport entre la distance d'arrêt de la particule **da** et la longueur caractéristique de l'obstacle **L**.

II.4.2. Prélèvement des aérosols

La plupart des appareils de métrologie d'aérosols fonctionnent sur le principe de l'aspiration d'une fraction de l'aérosol. Le gaz et les particules sont aspirés dans le corps de l'échantillonneur par le biais d'une pompe. L'aérosol pénètre dans l'appareil à travers un ou plusieurs orifices, et atteint un organe de collecte pour une mesure directe ou différée **[42]**. Dans le cas des analyses à effectuer sur le prototype de vitrification (cf. **CHAPITRE 5**), l'échantillonneur est déporté du procédé et il prélève une fraction de l'aérosol à analyser via une ligne dédiée **[39]**.

Un échantillonnage se doit d'être représentatif, particulièrement dans le cadre de la thèse puisque l'objectif est d'obtenir une mesure de distribution granulométrique ou une mesure gravimétrique. Il ne faut pas qu'il y ait de biais dans la distribution granulométrique de l'échantillon prélevé par rapport au flux d'aérosol à caractériser. Il faut à tout prix éviter les phénomènes de dépôt dans les lignes d'échantillonnage (tels que présentés sur la **Figure 22**), et il faut minimiser au maximum les pertes en ligne.

Il convient d'effectuer un échantillonnage isocinétique, c'est-à-dire que la vitesse de prélèvement doit être la même que la vitesse locale dans la canalisation dans laquelle circule l'aérosol. Cela permet de garantir que la distribution des particules prélevées et leur concentration totale sont les mêmes que celles qui circulent dans le procédé. Il s'agit alors de choisir de manière adéquate le diamètre de la buse de prélèvement ($\mathbf{d_{aspi}}$) en fonction des débits de gaz dans la canalisation ($\mathbf{Q_{cana}}$) et dans la ligne d'aspiration ($\mathbf{Q_{aspi}}$), ainsi que du diamètre de

la canalisation ($\mathbf{d_{cana}}$). Cela amène à considérer l'égalité des vitesses transcrite par l'**Équation 26**.

$$\mathbf{v_{cana} = v_{aspi} \leftrightarrow \frac{Q_{cana}}{\pi\, d_{cana}^2 / 4} = \frac{Q_{aspi}}{\pi\, d_{aspi}^2 / 4}} \qquad \text{Équation 26}$$

Par ailleurs, il faut prélever l'aérosol pendant un laps de temps bien déterminé et pendant une phase de régime permanent afin que la mesure soit représentative du comportement du procédé. Dans le cas d'un gaz chaud, il faut utiliser des lignes de prélèvement tracées (chauffées) pour éviter toute condensation qui viendrait fausser la distribution granulométrique. La caractérisation d'un aérosol ne peut être légitime que si l'échantillon analysé est représentatif de l'aérosol. Ainsi, l'application d'un protocole d'échantillonnage rigoureux devient nécessaire.

L'**Équation 27** donne l'expression de l'efficacité d'échantillonnage **[42]**.

$$\boldsymbol{\varepsilon_{ech} = (1 - \Theta)(N_s/N_0)} \qquad \text{Équation 27}$$

L'efficacité d'échantillonnage correspond au ratio du nombre de particules aspirées par l'échantillonneur ($\mathbf{N_s}$) par rapport au nombre de particules contenues dans l'aérosol ($\mathbf{N_0}$), corrigé par les pertes de particules qui viennent s'impacter sur les parois internes de l'échantillonneur ($\boldsymbol{\Theta}$). La valeur de $\mathbf{N_0}$ peut être approchée si plusieurs systèmes de mesures sont mis en place sur une même ligne. En règle générale, l'aérosol est considéré homogène au niveau du point de prélèvement. Un échantillonnage est de bonne qualité lorsque l'efficacité d'échantillonnage tend vers la valeur « 1 » **[42]**.

L'**Équation 27** ne concerne que la phase particulaire de l'aérosol. Cela sous-entend que l'échantillonnage de la partie gazeuse de l'aérosol est toujours représentatif. Ainsi, la collecte des particules est toujours beaucoup plus difficile que la collecte d'un gaz seul **[43]**.

Des collisions contre les parois peuvent avoir lieu à l'extérieur et à l'intérieur de l'échantillonneur. À l'extérieur, l'aspiration de l'aérosol au niveau de la buse de prélèvement vers l'échantillonneur crée un flux, et les particules peuvent se déposer sur les parois de la ligne d'échantillonnage. Il est important de procéder à un soufflage régulier de cette ligne pour éviter l'accumulation des particules. À l'intérieur de l'échantillonneur, les particules peuvent dévier des lignes de courant et venir s'impacter contre les parois internes de l'appareil. Il y a alors une perte interne de particules. Ce phénomène est pris en compte par le paramètre $\boldsymbol{\Theta}$. Les échantillonneurs doivent être dimensionnés de sorte à minimiser ces phénomènes **[42]**. Malgré tout, quelles que soient les précautions prises, il y aura toujours des phénomènes de dépôt de particules dans les lignes de prélèvement d'un aérosol. Mais comme il est difficile d'obtenir un échantillonnage parfait, il vaut mieux se contenter d'un échantillonnage contrôlé et reproductible **[43]**.

II.4.3. Détermination de la distribution granulométrique d'un aérosol

Un aérosol est rarement constitué par une seule taille de particules. L'utilisation de granulomètres permet le classement et le dénombrement des particules par classes de taille. Il existe sur le marché divers appareils qui reposent sur des principes et des gammes de mesure différents. La technologie des trois appareils utilisés dans cette thèse va être détaillée. Il s'agit du PROMO-2000 (compteur optique de marque PALAS®), de l'ELPI+ (impacteur cascade de marque DEKATI®), et de l'APS (Aerodynamic Particle Sizer de marque TSI®).

II.4.3.1. PROMO-2000 : Principe de la diffusion de la lumière par une particule

Les méthodes optiques produisent des mesures non intrusives, en temps réel, et qui couvrent une gamme très étendue de tailles de particules (de quelques dizaines de nm au mm). Les appareils optiques sont placés en ligne la plupart du temps. Ces appareils possèdent souvent un grand nombre de canaux[i], mais la forme des particules peut les perturber **[39] [43] [44]**.

Le PROMO-2000 fait partie de la famille des « compteurs optiques ». Le principe de mesure repose sur l'irradiation des particules avec une source lumineuse. Lorsqu'une particule est éclairée par un faisceau lumineux, elle réémet de la lumière dans toutes les directions de l'espace : ce phénomène est appelé « diffusion ». L'irradiation peut être effectuée avec différentes longueurs d'ondes et différents angles d'incidence. La plupart du temps, la radiation utilisée est monochromatique. L'intensité optique diffusée varie fortement avec la taille de particule ou plutôt avec le paramètre de taille « $\boldsymbol{\alpha}$ » **[43] [44]**, défini par l'**Équation 28**.

$$\boldsymbol{\alpha = \frac{2\pi\, r_p}{\Lambda}} \qquad \text{Équation 28}$$

Le paramètre $\boldsymbol{\alpha}$ rapporte la dimension de la particule (rayon particulaire - $\mathbf{r_p}$) à la longueur d'onde $\boldsymbol{\Lambda}$ de l'onde incidente. C'est le paramètre le plus important dans la réponse d'une particule à une onde excitatrice. Mais d'autres paramètres interviennent aussi : indice optique de la particule, forme de la particule, forme de la source lumineuse, état de polarisation, etc. **[44]**.

L'**Équation 29** donne l'expression de l'énergie totale diffusée dans tout l'espace ($\mathbf{I_{diff}}$) par une particule, où $\mathbf{I_0}$ est l'intensité émise par la source lumineuse, et $\mathbf{Q_{diff}}$ est le coefficient de diffusion de la lumière par la particule **[44]**. Dans cette expression, la particule est supposée sphérique. La valeur de $\mathbf{Q_{diff}}$ est caractéristique de la particule qui diffuse.

$$\boldsymbol{I_{diff} = I_0\, \pi\, r_p^2\, Q_{diff}} \qquad \text{Équation 29}$$

Compte tenu des relations présentées en **Équation 28** et **Équation 29**, et applicables aux méthodes optiques de diffusion de la lumière, il peut être vu que le paramètre $\mathbf{r_p}$ est déterminant. De plus, les méthodes optiques sont influencées par les formes des particules **[39]**. Elles sont très largement utilisées puisqu'elles sont faciles à mettre en œuvre, et qu'elles sont souvent associées à des appareils portatifs, déplaçables à souhait.

[i] Canal d'un granulomètre = Tranche granulométrique de comptage de particules.

Il faut toutefois éviter les méthodes optiques lorsqu'il est observé que les particules de la population ont des formes très différentes les unes des autres. Une observation préalable au MEB peut permettre de prendre connaissance des formes des particules prélevées dans l'aérosol. Dans le cas du prototype de vitrification, l'existence de phénomènes d'agglomération particulaires et de condensation d'eau (provenant de l'humidité) dans les appareils de caractérisation sera constatée au **CHAPITRE 5**, ce qui pourrait induire des biais sur les mesures. Il est important de prendre connaissance de tels phénomènes avant de certifier des résultats de distributions granulométriques en diamètre optique.

Les compteurs optiques sont équipés d'un détecteur optique muni d'une ouverture infiniment petite qui mesure l'intensité lumineuse diffusée. L'intensité totale diffusée ($\mathbf{I_{diff}}$) n'est pas égale à l'intensité reçue par le détecteur puisque celui-ci ne prélève la lumière que sur un angle infime. Le flux lumineux ($\mathbf{\Phi}$) recueilli par le détecteur peut être relié à la taille de la particule par le biais d'un coefficient **K** **[44]**, tel que défini par l'**Équation 30**.

$$\mathbf{\Phi = K\, I_{diff} = K\, I_0\, \pi\, r_p^2\, Q_{diff}} \qquad \text{Équation 30}$$

La valeur de $\mathbf{\Phi}$ est directement proportionnelle à l'intensité totale diffusée $\mathbf{I_{diff}}$, qui est elle-même directement proportionnelle à la taille de la particule qui diffuse. Ainsi, l'intensité lumineuse recueillie est bien proportionnelle à la taille de particule.

La **Figure 23** **[43]** donne une représentation d'un compteur optique basé sur le principe de la mesure de la diffusion de la lumière.

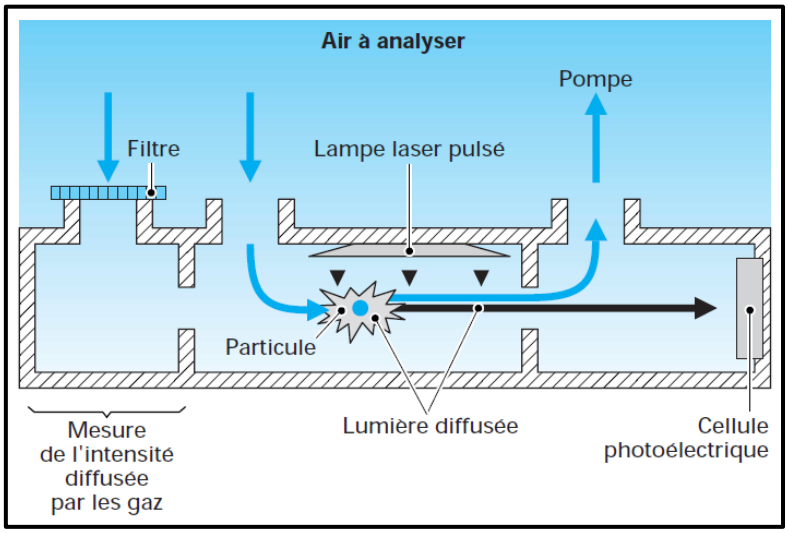


Figure 23 : Schéma de principe d'un compteur optique de particules

Un compteur optique mesure à la fois l'intensité de la lumière diffusée par le gaz de l'aérosol et l'intensité de la lumière diffusée par une particule. Une chambre latérale spécifique munie d'un filtre à particule permet de mesurer l'intensité de la lumière diffusée par le gaz. Une chambre centrale mesure la lumière diffusée par les particules. Une correction est appliquée par l'appareil pour obtenir seulement l'intensité diffusée par la particule **[43]**. Grâce à la courbe de calibration, l'appareil peut lier intensité diffusée et granulométrie.

L'étalonnage des compteurs optiques se fait par la création de courbes de réponse sur des particules de tailles calibrées. La mesure optique est très sensible, il faut être très vigilant aux salissures des hublots, à l'absorption du milieu, et aux variations de l'éclairage **[44]**.

Ainsi, le PROMO-2000 permet de caractériser une population de particules en fonction du diamètre optique des particules, c'est-à-dire en fonction de ses propriétés de diffusion de la lumière. L'avantage de cet appareil est qu'il est facile à mettre en œuvre, et qu'il permet une mesure directe et rapide. Cet appareil est capable de mesurer des flux d'aérosols dont la concentration ne dépasse pas 10^6 part.cm^{-3}. Au-delà, un diluteur est nécessaire. La gamme de tailles mesurée par une telle méthode s'étale de 0,2 µm à 100 µm, ce qui est assez large mais le PROMO-2000 n'est pas adapté pour mesurer de très fines particules nanométriques. Un avantage de cet appareil est son grand nombre de canaux de mesure (jusqu'à 128), qui permettent de discrétiser les aérosols prélevés en une multitude de classes granulométriques. Son débit d'aspiration nominal est de 5 L.min^{-1}. Toutefois, la donnée de diamètre optique mesurée dépend non-seulement de la forme des particules, mais également de leur composition chimique qui conditionne leur indice de réfraction. Ainsi, il pourrait être difficile d'obtenir des valeurs absolues de granulométries précises avec cet appareil. Malgré cela, dans le cas particulier des essais de vitrification, la physico-chimie du système varie peu d'un essai à l'autre. Ainsi, la comparaison des diamètres optiques de manière relative serait plutôt fiable. En outre, une des perspectives de la thèse est l'établissement de corrélations entre différents types de diamètres équivalents issus de plusieurs appareils pour implémenter un mode opératoire de caractérisation granulométrique significative via le PROMO-2000.

II.4.3.2. APS : Principe de la mesure du temps de relaxation entre deux points

L'APS (Aerodynamic Particle Sizer) permet de déterminer des distributions granulométriques sur des plages allant de 0,5 µm à 20 µm, et il se base sur une mesure inertielle. Cet appareil mesure le diamètre aérodynamique des particules en temps réel, avec un temps d'échantillonnage de l'ordre de la seconde, et peut être placé en ligne sur un procédé **[45]**. La concentration maximale pouvant être mesurée est de 10^3 part.cm^{-3}, ce qui est 1000 fois plus faible que pour le PROMO-2000, et il faut donc associer l'APS à un diluteur la plupart du temps. En outre, le nombre de canaux de l'APS est de 52, donc moins élevé que pour le PROMO-2000. Son débit d'aspiration est de 5 L.min^{-1}. Mais le principal avantage de l'APS est que la caractéristique de diamètre aérodynamique est basée sur la vitesse terminale de chute de la particule, c'est donc une grandeur qui permet de s'affranchir de la diversité de composition chimique, de forme ou de densité. Ce type d'appareil pourrait être tout à fait approprié pour établir des corrélations de proportionnalité avec des mesures PROMO-2000.

La **Figure 24** **[46]** présente un schéma de fonctionnement de l'APS.

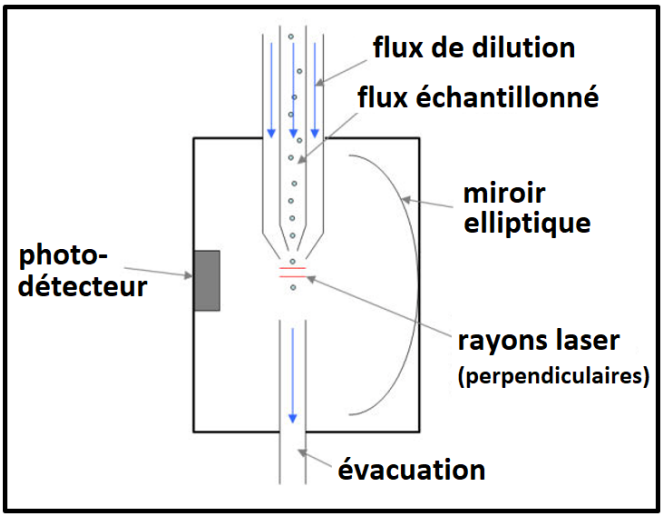


Figure 24 : Principe de fonctionnement du granulomètre APS

Cet appareil doit être branché à une ligne d'échantillonnage d'aérosol. Le flux d'aérosol est aspiré dans la partie intérieure d'un tube à double-enveloppe, tandis qu'un débit d'air propre est aspiré dans la partie extérieure de ce même tube. Les deux flux se mélangent au niveau de l'embout du tube qui est en forme de buse (rétrécissement), ce qui provoque l'accélération de l'aérosol. L'amplitude de l'accélération dépend non-seulement du débit d'air, mais aussi des caractéristiques des particules **[46]**.

À la sortie du tube, les particules continuent leur course en passant à travers deux rayons laser espacés de 200 µm, avant d'être expulsées de l'appareil grâce à un tube d'évacuation. Lors du passage dans un laser, une particule produit une impulsion de lumière diffusée qui est détectée par un photodétecteur. Chaque particule produit donc deux signaux de diffusion espacés d'une certaine durée en fonction de la vitesse acquise à travers la buse (pour parcourir la distance séparant les deux lasers) **[46]**. Cette durée est liée à la caractéristique de « temps de relaxation » de la particule, qui correspond au « temps mis par une particule de vitesse initiale nulle pour atteindre une vitesse égale à 63% de la vitesse terminale de chute lorsqu'elle tombe dans un fluide au repos » **[47]**. C'est ce temps de parcours entre les deux points qui permet à l'APS de fournir la distribution en diamètre aérodynamique d'une population de particules.

Ainsi, l'APS utilise aussi le principe de diffusion de la lumière par des particules comme le PROMO-2000, mais contrairement à ce dernier, sa mesure n'est asservie qu'à une détection temporelle mais pas à une mesure d'intensité. Les lasers utilisés dans l'APS sont simplement des médias de repérage du passage des particules en un point précis. L'APS ne permet pas la mesure de nanoparticules, d'où l'intérêt de recourir à un impacteur en cascade le cas échéant.

II.4.3.3. ELPI+ : Principe de séparation aérodynamique par impaction

Les impacteurs en cascade sont basés sur la différence de quantité de mouvement entre les particules, et permettent de trier les particules en fonction de leur diamètre aérodynamique **[43]**.

La **Figure 25** **[48]** illustre le principe de fonctionnement des impacteurs en cascade.

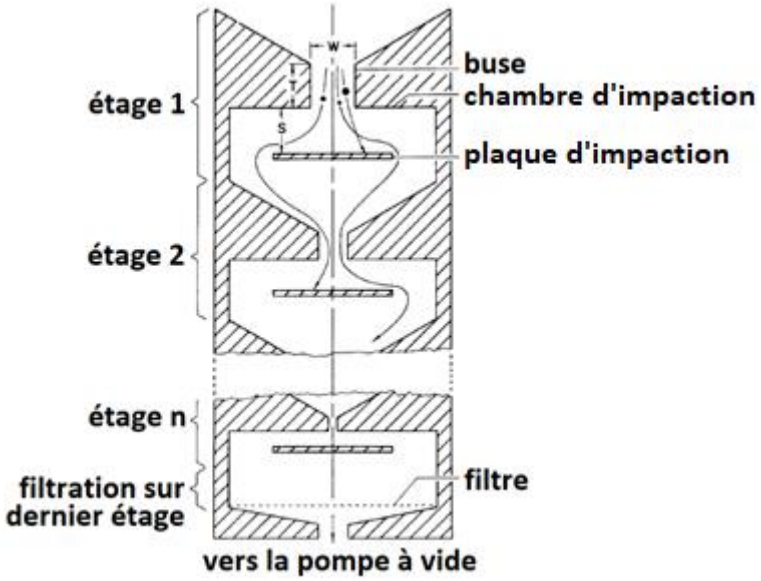


Figure 25 : Trajectoires de particules dans un impacteur en cascade

Un impacteur en cascade inertiel est basé sur le principe de la force d'inertie. Il est constitué d'une succession d'étages d'impaction, chacun constitué d'un couple « buse + plaque d'impaction ». A chaque étage est associé un diamètre de buse spécifique (donc un seuil de coupure spécifique - $\mathbf{d_c}$) où l'aérosol est accéléré. Les grosses particules telles que $\mathbf{d_p} > \mathbf{d_c}$ ont une grande inertie, elles coupent les lignes de courant et viennent s'impacter sur l'obstacle d'impaction. Les petites particules telles que $\mathbf{d_p} < \mathbf{d_c}$ ont moins d'inertie, elles continuent leur course en suivant les lignes de courant. Au fur et à mesure de la progression de l'aérosol dans l'impacteur, les diamètres des buses sont de plus en plus petits, ce qui accroit la vitesse de l'aérosol et qui permet un tri des particules de plus en plus fines. Le dernier élément de l'impacteur est un filtre qui collecte toutes les petites particules qui n'ont pas été retenues sur les étages précédents. A la fin de l'opération, les plaques de collecte sont récupérées pour être pesées, ce qui permet d'établir la distribution granulométrique de la population **[48]**.

Il est nécessaire que le débit du fluide soit connu et maîtrisé, car l'impacteur en cascade est étalonné dans des conditions fixées. Toute variation de débit nécessite un nouvel étalonnage. Le tri s'effectue à énergie cinétique constante. La caractérisation de l'écoulement pour un étage d'impaction se fait via le nombre de Reynolds du gaz ($\mathbf{Re_f}$) **[43]** **[48]**, dont l'**Équation 31** donne l'expression, où $\boldsymbol{\rho_f}$ est la masse volumique du fluide, $\mathbf{v_{f,b}}$ est la vitesse du fluide au niveau de la buse, **W** est le diamètre de la buse, et $\boldsymbol{\mu_f}$ est la viscosité du fluide **[48]**.

$$\mathbf{Re_f} = \frac{\boldsymbol{\rho_f}\ \mathbf{v_{f,b}}\ \mathbf{W}}{\mu_f} \qquad \text{Équation 31}$$

Plus le $\mathbf{Re_f}$ est grand, plus l'énergie cinétique fournie aux particules est grande. La trajectoire d'une particule dans le champ de vitesses du fluide détermine si elle sera retenue, ou si elle ne sera pas retenue par l'étage d'impaction. À chaque étage « e » de l'impacteur est attribuée une efficacité de collection $\boldsymbol{\varepsilon_{coll}^{e}}$ définie par l'**Équation 32** **[48]** (voir page suivante).

$$\varepsilon^{e}_{coll} = \frac{N^{e}_{dp>dc}}{N^{tot}_{dp>dc}}$$ Équation 32

L'efficacité de collection ε^{e}_{coll} correspond au nombre de particules telles que $d_p > d_c$ effectivement retenues par l'étage ($N^{e}_{dp>dc}$), par rapport au nombre total de particules de l'aérosol telles $d_p > d_c$ qui auraient dû être retenues par l'étage ($N^{tot}_{dp>dc}$).

La **Figure 26** [48] montre la courbe d'efficacité globale d'un impacteur réel par rapport à un impacteur idéal.

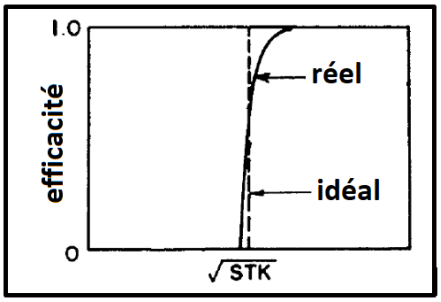


Figure 26 : Courbe d'efficacité d'un impacteur

Dans un impacteur idéal, toutes les particules traversant un étage, telles que $d_p > d_c$, sont retenues par la plaque d'impaction. La courbe caractéristique d'un impacteur idéal est un échelon, tandis que celle d'un impacteur réel est arrondie aux hautes efficacités car il faut un Stokes réel plus important que le Stokes théorique pour atteindre $\varepsilon^{e}_{coll} = 1$ [48].

L'efficacité globale d'un impacteur dépend donc directement du nombre de Stokes, qui permet de rendre compte du comportement de la particule du fait de la présence d'une plaque d'impaction sur son chemin. L'**Équation 33** donne une expression du nombre de Stokes appliqué à un étage d'impacteur inertiel [48].

$$Stk = \frac{\rho_p \, Cu \, v_{f,b} \, d_p^2/(18 \, \mu_f)}{W/2}$$ Équation 33

L'**Équation 33** montre que le nombre de Stokes prend en compte des grandeurs associées au fluide, à la particule, et à l'obstacle rencontré. Il est défini comme le ratio de la distance d'arrêt aérodynamique de la particule, par rapport au rayon de la gorge de l'impacteur. La valeur de **Stk** appliqué à une particule permet de savoir si la particule est arrêtée ou pas. Les valeurs de référence du nombre de Stokes sont très dépendantes de la géométrie de l'impacteur. Une même efficacité de collection (à seuil de coupure fixé) ne correspondra pas à la même valeur de **Stk** pour des buses de configurations différentes [48].

Un exemple fréquent d'application du nombre de Stokes à des impacteurs à jet circulaire est retrouvé à maintes reprises dans la littérature. Cheon [49] indique qu'une efficacité de collection de 50% à seuil de coupure fixé correspond à un critère $(Stk)^{0,5} = 0,49$; soit **Stk = 0,24**. Cela est cohérent avec les données rapportées par le bureau d'études LECES [50], qui indique que le Stokes doit être dans l'intervalle **0,22 < Stk < 0,25** pour obtenir

une efficacité de 50%. Pour augmenter l'efficacité de collection, il faut augmenter le nombre de Stokes, c'est-à-dire augmenter la vitesse de fluide ou diminuer le diamètre de buse.

L'expression du nombre Stokes définie par l'**Équation 33** fait intervenir le coefficient de Cunningham (cf. **Équation 17**). Ce dernier dépend du nombre de Knudsen, il est utilisé pour traduire les effets non-continus associés aux mouvements particulaires. Il s'agit d'un coefficient correctif, particulièrement important lorsque **Kn ~ 1**, c'est-à-dire lorsque les dimensions des vides inter-particulaires et des particules sont comparables, et que le milieu ne peut plus être considéré comme continu (cf. régime de transition - **Figure 20**) **[35] [47]**.

Les faiblesses d'un impacteur en cascade sont le rebond des particules et leur réentraînement par les mouvements de fluide. Les particules peuvent alors se retrouver sur une plaque inférieure, ce qui peut modifier légèrement la distribution granulométrique. L'hygroscopie a également son importance car la présence d'eau adsorbée sur les particules peut entraîner des effets de collage, et peut aussi créer une couche épaisse à la surface des particules qui modifie leur diamètre[i]. Un impacteur n'est jamais idéal. L'ensemble de ces phénomènes explique la différence observée entre la courbe d'efficacité d'un impacteur idéal et celle d'un impacteur réel sur la **Figure 26**. L'optimisation d'une opération d'impaction vise à minimiser les phénomènes parasites pour tendre vers l'idéalité **[43] [48]**.

Avec ces considérations, il est important de noter que l'humidité dans le flux d'aérosol à analyser peut réellement biaiser les résultats de granulométrie. Dans un tel cas, il est important de penser à un système de chauffage des lignes de prélèvement, capable de supprimer (ou au moins de réduire) ce problème. Ce cas concerne particulièrement cette thèse puisque des problèmes d'humidité ont été rencontrés lors des échantillonnages dans le prototype de vitrification (cf. **CHAPITRE 5**).

La nouvelle technologie d'analyseur granulométrique « ELPI+ » combine plusieurs principes de mesure. Il s'agit d'un impacteur basse pression à détection électrique **[52]**. L'appareil ELPI+ réalise trois actions : la charge des particules par décharge Corona, la classification en tailles par un impacteur cascade, et la détection électrique par des électromètres de haute sensibilité. Il s'agit d'un appareil qui permet non seulement le suivi en temps réel de la granulométrie de l'aérosol prélevé, mais qui permet aussi la récolte par tailles des particules pour une analyse chimique postérieure **[52]**. Il est important de noter que l'ELPI+ charge toutes les particules de manière identique (même signe), donc elles se repoussent et ne peuvent pas s'agglomérer. Ainsi, la mesure est significative. La **Figure 27** **[52]** (voir page suivante) illustre le principe de fonctionnement de cet analyseur.

[i] Bien que ce phénomène soit désavantageux du point de vue de la mesure, il est d'un fort intérêt pour le fonctionnement du procédé puisqu'il permet d'augmenter la capture de particules (cf. **CHAPITRE 5**).

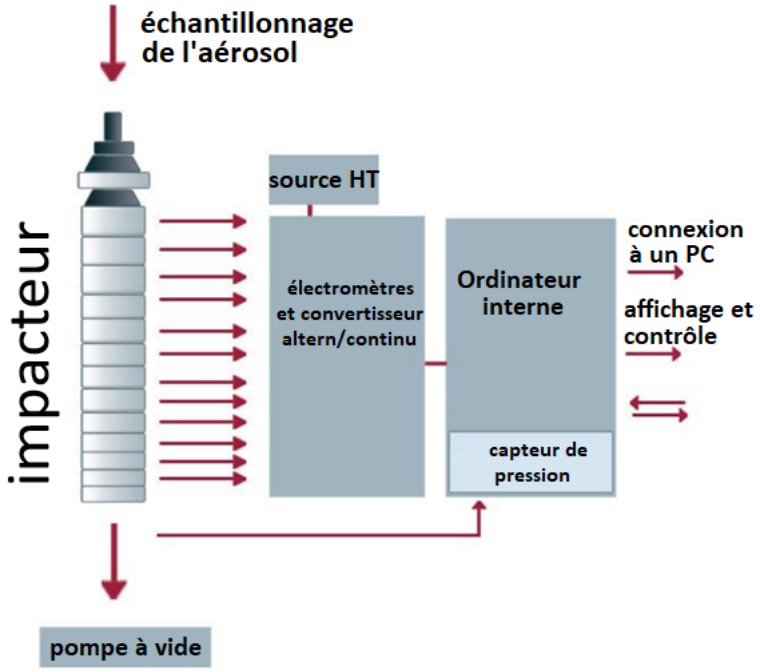


Figure 27 : Schéma de fonctionnement d'un analyseur ELPI+

Le principe de l'ELPI+ est que les électromètres mesurent la charge recueillie sur chaque plateau de collection. Le courant est directement proportionnel à la concentration par tailles de particules. Cela donne un histogramme en temps réel de la distribution granulométrique.

Cet appareil est intéressant car il couvre une large gamme de mesure : de 0,006 µm à 10 µm. Il permet donc de mesurer de très fines particules. Par contre, le nombre de canaux de mesure de cet appareil est très faible comparé au PROMO-2000 et à l'APS, puisqu'il n'est que de 14 canaux. Le débit d'aspiration est conditionné à 10 $L.min^{-1}$. Les concentrations maximales qui peuvent être mesurées diffèrent en fonction du canal de mesure. Elles s'échelonnent de $1,7.10^{4}$ $part.cm^{-3}$ pour des particules de 10 µm, jusqu'à $7,9.10^{7}$ $part.cm^{-3}$ pour des particules de 10 nm. En cas de non-connaissance préalable de la distribution granulométrique de l'aérosol à caractériser, il est préférable d'utiliser un diluteur couplé à l'ELPI+ par précaution.

Ainsi, l'ELPI+ permet de caractériser des aérosols en fonction de leur diamètre aérodynamique. Bien que cet appareil soit fastidieux à mettre en œuvre, tant au montage qu'au démontage, il permet néanmoins de fournir une mesure très précise sur un paramètre répétable et transposable entre différents essais. Les résultats obtenus par l'ELPI+ sont directement comparables avec ceux d'un APS puisqu'ils mesurent tous deux le diamètre aérodynamique.

Conclusion du CHAPITRE 4

Ce chapitre a apporté des connaissances de base en science des aérosols, qui sont essentielles dans la compréhension des mécanismes de volatilités dans le procédé de vitrification.

Un aérosol est un mélange multiphasique de particules et de gaz qui interagissent et lui confèrent un comportement spécifique. Le nombre de Knudsen permet de caractériser la continuité du milieu, à partir du libre parcours moyen des particules qui correspond à la distance parcourue entre deux chocs. Cela permet de savoir si l'aérosol est soumis aux lois de la dynamique des fluides ou de la théorie cinétique des gaz. Selon leur taille, les particules d'aérosols peuvent être soumises à des phénomènes diffusionnels (fines particules) ou à des phénomènes inertiels (grosses particules), voire aux deux. Les phénomènes diffusionnels dépendent de la pression et de la température du milieu, ils provoquent un mouvement aléatoire des particules au-delà des lignes de courant du gaz vecteur. Lorsque les aérosols sont en écoulement turbulent, la diffusion est accrue. Les phénomènes inertiels, telle que la force de pesanteur, peuvent projeter les particules au-delà des lignes de courant et provoquer leur impaction sur des singularités. Le nombre de Stokes, qui représente le rapport entre l'énergie cinétique d'une particule et l'énergie dissipée par frottement, permet de savoir si la particule est soumise la diffusion ou à l'inertie. Les aérosols sont soumis à la force de frottement qui s'oppose à leur déplacement, dont les équations varient en fonction de l'écoulement de la particule dans le fluide (Reynolds particulaire) et de la continuité du milieu (coefficient de Cunningham). Cela entraine l'existence d'une vitesse terminale de chute des particules, qui est une vitesse maximum caractéristique.

Puisque les particules peuvent avoir des propriétés physiques très diverses, il a fallu leur attribuer des diamètres équivalents pour pouvoir les comparer. Le diamètre équivalent est le diamètre de la sphère ayant des propriétés physiques identiques à la particule. Il existe plusieurs types de diamètres équivalents, dont le diamètre optique (basé sur la diffusion de la lumière) et le diamètre aérodynamique (basé sur la vitesse terminale de chute) qui sont utilisés dans cette thèse.

Les travaux expérimentaux présentés dans ce manuscrit visent à établir une caractérisation granulométrique et une mesure gravimétrique des aérosols à prélever dans les procédés. L'objectif est alors d'effectuer des prélèvements représentatifs qui conservent les caractéristiques de l'aérosol à caractériser, ce qui est une condition sine qua non à une mesure fiable. La représentativité d'un aérosol dépend directement de l'aspect isocinétique de son prélèvement par la mise en place d'une buse adaptée permettant la conservation des champs de vitesses entre le flux échantillonné et l'échantillon. Il faut également éviter les phénomènes de dépôt dans les lignes de prélèvement par des soufflages réguliers entre deux échantillonnages. La condensation peut induire un biais dans les mesures par la formation de vésicules liquides ou de noyaux de condensation autour des particules, ce qui peut être évité par l'utilisation de lignes d'échantillonnages tracées à une température suffisamment élevée. Il est également nécessaire que le procédé soit en régime permanent au moment de l'échantillonnage et que la durée de prélèvement soit correctement reproduite d'un essai à l'autre.

Trois appareils de mesure des aérosols ont été utilisés dans les travaux expérimentaux présentés dans ce manuscrit : un compteur optique PROMO-2000, un granulomètre aérodynamique APS, et un impacteur cascade ELPI+. Le **Tableau 14** (voir page suivante) apporte une comparaison de leurs caractéristiques respectives.

Appareil	Type de diamètre	Gamme de tailles	Concentration maximale	Nombre de canaux max	Débit d'aspiration
PROMO-2000	diamètre optique	0,2 µm – 100 µm	10^6 part.cm^{-3}	128	5 L.min^{-1}
APS	diamètre aérodynamique	0,5 µm – 20 µm	10^3 part.cm^{-3}	52	5 L.min^{-1}
ELPI+	diamètre aérodynamique	6 nm - 10 µm	10^4 part.cm^{-3} à 10 µm 10^7 part.cm^{-3} à 10 nm	14	10 L.min^{-1}

Tableau 14 : Comparaison des caractéristiques des granulomètres utilisés

Le PROMO-2000 est un compteur optique qui se base sur le principe de la lumière diffusée par les particules pour établir une distribution granulométrique en diamètre optique. Il a l'avantage de posséder un grand nombre de canaux et d'être rapide à mettre en œuvre. Par contre, sa mesure est sensible à la forme des particules, ainsi qu'à leur indice de réfraction qui dépend directement de la composition chimique. Puisque les systèmes chimiques varient peu entre les essais de vitrification, le recours à un PROMO-2000 pour comparer différents essais est justifiable.

L'APS est basé sur la mesure du temps de parcours d'une particule accélérée entre deux repères laser. Il s'agit d'une mesure inertielle permettant de déterminer une distribution en diamètre aérodynamique, qui est une caractéristique qui a l'avantage de ne pas dépendre de la chimie, de la forme, ou de la densité des particules. Il est important d'utiliser un diluteur avec ce type d'appareil. Ce granulomètre n'est pas en mesure de détecter les fines particules en-dessous de 0,5 µm, donc ne peut pas mesurer de nanoparticules. Par contre, il est facile à mettre en œuvre en ligne et il fournit des mesures comparables entre deux essais dont les conditions changent fortement.

Enfin, l'ELPI+ est un impacteur cascade qui effectue un tri des particules à énergie cinétique constante. Il permet de mesurer le diamètre aérodynamique des particules. Il est constitué d'une succession d'étages qui collectent les particules, et dont le fonctionnement est basé sur le nombre de Stokes. Il est assez fastidieux à mettre en œuvre au moment du montage et du démontage, et possède un faible nombre de canaux. Par contre, il a une gamme de mesure large qui couvre les domaines micrométrique et nanométrique. De plus, les particules collectées peuvent être récupérées en fin d'essai pour une caractérisation chimique ultérieure.

Ces appareils ont été mis en œuvre aux **CHAPITRE 5** et **CHAPITRE 6** dans le cadre de la caractérisation des aérosols circulant dans le prototype de vitrification, et de la caractérisation de l'efficacité d'un dépoussiéreur par classe granulométrique de particules.

CHAPITRE 5 – PRÉLÈVEMENT ET CARACTÉRISATION DE PARTICULES CIRCULANT À TRAVERS LE PROTOTYPE DE VITRIFICATION

La volatilisation des espèces chimiques en provenance du bain de verre implique la formation d'un aérosol. Le système de traitement des gaz, couplé au procédé de vitrification, est composé d'une succession de contacteurs liquide-gaz tel que montrée sur la **Figure 8**. Seul le dépoussiéreur intégré dans la boucle primaire du procédé de vitrification (cf. **Figure 5**), c'est-à-dire dans le système « calcinateur + four + dépoussiéreur », rentre dans le cadre de la thèse. Les autres contacteurs sont donc hors-système, malgré le fait qu'ils recyclent les éléments condensables vers l'amont de l'usine. Dans cette étude, les fractions de Cs et de Re qui s'échappent du dépoussiéreur vers le traitement des gaz aval sont donc considérées comme perdues par le système.

Le rôle du procédé de vitrification est d'intégrer la totalité des éléments radioactifs dans la matrice vitreuse. Le retour d'expérience récent a montré que le Cs a une volatilité accrue en présence de Re (le meilleur simulant du Tc), comme il sera démontré au **CHAPITRE 7**. Ce **CHAPITRE 5** présente un protocole de caractérisation des aérosols circulant dans le prototype de vitrification lors d'une élaboration verrière, dans le cadre d'une simulation au Re. Il se divise en deux parties :

- La première partie présente le dispositif expérimental mis en œuvre pour prélever et analyser les aérosols circulant dans le procédé (cf. §**II.5.1**).
- La seconde partie présente les résultats, les interprétations et les conclusions des caractérisations granulométriques effectuées (cf. §**II.5.2**).

La caractérisation des aérosols qui va être présentée a été effectuée sur le prototype de vitrification en configuration creuset froid, durant l'élaboration d'une matrice de verre simplifiée (matrice CF - **Tableau 10**). Cette élaboration de verre s'inscrit dans le cadre d'une campagne d'essais menée par les équipes de conduite. Le dépoussiéreur de grande capacité spécifique au creuset froid a été utilisé. Cette expérience a ensuite permis d'orienter les essais de caractérisation du dépoussiéreur de petite capacité présentés au **CHAPITRE 6**.

II.5.1. Dispositif de prélèvement et de caractérisation des aérosols

Le design d'un dispositif de prélèvement et de caractérisation des aérosols a découlé d'un besoin de caractériser physiquement et chimiquement ces aérosols tout au long de la chaîne de vitrification.

L'expression du besoin a été formulée autour de la nécessité de dimensionner un dispositif :

- Portatif, pour pouvoir le transporter d'un point à un autre.
- Chauffé, pour éviter la condensation et le dépôt des aérosols dans les lignes.
- Permettant une mesure de granulométrie en temps réel.
- Permettant de mesurer des particules submicroniques.
- Permettant de récupérer les particules d'aérosols en vue d'une caractérisation MEB postérieure.

L'aspect portatif de l'équipement a été mis en évidence afin de permettre le prélèvement des aérosols générés à la sortie des équipements, à savoir du four (**point a**), du calcinateur (**point b**), du dépoussiéreur (**point c**) et du condenseur (**point e** – étude supplémentaire). La **Figure 28** illustre la situation des différents points de prélèvement utilisés.

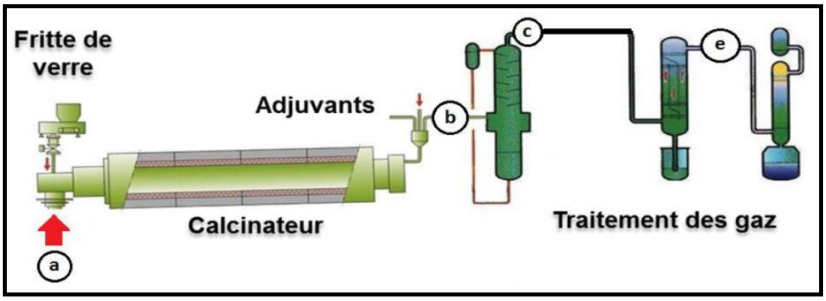


Figure 28 : Points de branchement du dispositif de prélèvement des aérosols sur le prototype

En outre, il a été nécessaire de prendre en considération la température et le débit de gaz vecteur d'aérosol circulant à chaque point de prélèvement tel qu'indiqué par le **Tableau 15**.

Équipement	Température phase condensée (°C)	Point de prélèvement	Température des gaz (°C)	Débit de gaz ($m^3.h^{-1}$)
Four	1200	sortie gaz Four	300	0,95
Calcinateur	400	sortie gaz Calcinateur	130	18,6
Dépoussiéreur	105	sortie gaz Dépoussiéreur	95	19,4
Condenseur	50	sortie gaz Condenseur	40	1,92

Tableau 15 : Température et débit d'aérosol aux points de prélèvement

À chaque point de prélèvement, la température de l'aérosol soutiré est inférieure à la température de la phase condensée dans l'équipement correspondant, car le gaz résulte d'un mélange d'air procédé et de flux d'évaporation, et qu'il se refroidit à la traversée des manchettes entre deux équipements.

Le débit d'aérosol sortant du four (0,95 m^3/h) est assez faible, il résulte de l'addition du débit gazeux d'évaporation depuis la fonte verrière et de l'air procédé servant au balayage et au bullage du pot. Le débit en sortie de calcinateur (18,6 m^3/h) est beaucoup plus important, ce qui s'explique par la grande quantité d'eau et d'acide évaporée en provenance de la solution de déchet simulée, qui vient s'ajouter au gaz échappé du four. Le débit en sortie dépoussiéreur (19,4 m^3/h) est encore plus important du fait de l'adjonction d'air par le biais d'un système d'airlift qui sert à propulser l'eau en tête de colonne pour l'arrosage des plateaux (cf. **Figure 5**). L'ébullition du bain de pied de dépoussiéreur génère également du gaz additionnel. Enfin, le débit gazeux en sortie de condenseur (1,92 m^3/h) est bien plus faible puisque les gaz condensables ont été récupérés, et qu'il n'est constitué que de la fraction de gaz incondensables.

Au regard du cahier des charges établi, le dispositif de prélèvement et de caractérisation des aérosols qui a été mis en œuvre est présenté dans la **Figure 29**. Des photos de ce dispositif ont été placées en **Annexe 2**.

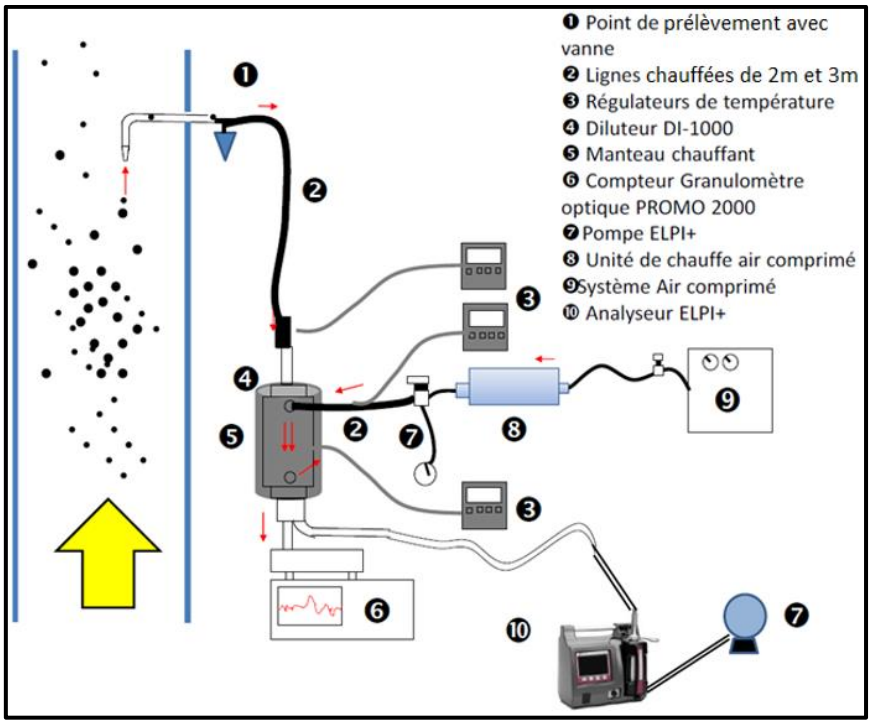


Figure 29 : Dispositif de prélèvement et de caractérisation des aérosols sur prototype

Ce dispositif contient trois éléments principaux : un diluteur d'aérosol, un analyseur PROMO-2000 et un impacteur en cascade ELPI+. L'aérosol qui circule dans le procédé est prélevé de façon isocinétique au niveau d'une buse (1). Puisque le prototype de vitrification fonctionne à haute température, il a été nécessaire de mettre en place des lignes de prélèvement tracées à 200°C pour éviter toute condensation, de sorte à obtenir un échantillon représentatif de l'aérosol circulant dans le prototype (2). Il est important de noter qu'il est nécessaire de purger les lignes avant d'effectuer un prélèvement, afin de supprimer les particules accumulées et les traces d'eau. L'aérosol prélevé est dilué (4)(5) avec de l'air comprimé chauffé à 180°C (8)(9). Le facteur de dilution utilisé pour ces tests est égal à 8. L'opération de dilution de l'aérosol permet de diminuer la concentration en particules dans le gaz afin d'éviter la saturation des appareils de mesure (PROMO-2000 et ELPI+). L'aérosol dilué se divise ensuite en deux courants. Le premier courant est envoyé vers le compteur optique PROMO-2000 (6) qui permet de déterminer la distribution granulométrique en diamètre optique de l'aérosol entre 0,1 µm et 10,0 µm. Le deuxième courant est envoyé vers un impacteur en cascade de type ELPI+ (10) qui permet de déterminer la distribution granulométrique en diamètre aérodynamique de l'aérosol entre 0,01 µm et 10,00 µm. À la fin de l'expérience, les particules récupérées sur les 14 plateaux de l'ELPI+ sont analysées au MEB Environnemental (noté MEBE par la suite).

Bien que les lignes d'échantillonnage aient été tracées à 200°C pour tous les points de prélèvement, et puisque le temps de passage de l'aérosol dans ces lignes est estimé à 2 secondes, la température de l'aérosol échantillonné n'a pas subi de hausse significative lors de ce parcours (cf. **Tableau 15**). Le traçage a simplement été mis en place pour éviter la condensation d'eau

dans ces lignes. Avant d'effectuer un prélèvement, il a fallu s'assurer de la stabilité de l'écoulement dans le procédé. Un suivi temporel des concentrations totales en particules a permis de fixer une fenêtre opératoire temporelle de prélèvement et de caractérisation des particules. Les analyses ont été effectuées sur une durée d'environ 10 min, avec des mesures spot toutes les 10 secondes.

Les caractéristiques physiques, chimiques, ou optiques des particules n'étaient pas connues précisément en amont de la manipulation. De plus, les conditions opératoires varient légèrement d'un essai à l'autre. Cela ne pose pas de problème pour le paramétrage de l'ELPI+ qui ne nécessite pas toutes ces données d'entrée. Par contre, le fonctionnement du PROMO-2000 nécessite de saisir un indice de réfraction pour la caractérisation du diamètre optique des particules, donc celui du verre a été utilisé (quartz, indice de 1,54). Ceci est une hypothèse de départ, mais les résultats absolus de diamètre optique peuvent être biaisés si la composition chimique des particules diffère.

II.5.2. Distribution granulométrique des aérosols prélevés

Les mesures de granulométrie ont été réalisées aux quatre points de prélèvement (cf. **Figure 28**) après la stabilisation du prototype en régime permanent. À chaque point de prélèvement est associée une distribution en diamètre aérodynamique et une distribution en diamètre optique.

II.5.2.1. Description du mode de présentation des résultats

a) Distribution en nombre ou en masse

Les deux appareils mis en œuvre fournissent des distributions granulométriques en nombre. Dans le cadre de la réalisation d'études de volatilités ou de bilans matière, il devient également pertinent de s'intéresser aux distributions granulométriques en masse. Il est possible de convertir la mesure en nombre vers un résultat en masse en appliquant une relation de conversion de diamètre. Puisque le diamètre optique mesuré par le PROMO-2000 et le diamètre aérodynamique mesuré par l'ELPI+ n'ont pas la même définition, la relation de conversion n'est pas la même.

L'**Équation 34** fournit la relation de conversion nombre-masse pour un diamètre optique, en supposant qu'il s'agit du diamètre réel de la particule.

$$\mathbf{dM_{opt}} = \mathbf{dN_{opt}} * \mathbf{V_p} * \boldsymbol{\rho}_\mathbf{p} = \mathbf{dN_{opt}} * \frac{\boldsymbol{\pi} * \mathbf{d_p^3}}{\mathbf{6}} * \boldsymbol{\rho}_\mathbf{p} \qquad \text{Équation 34}$$

La distribution en masse ($\mathbf{dM_{opt}}$) pour un diamètre optique est issue du produit de la distribution en nombre ($\mathbf{dN_{opt}}$) par le volume particulaire ($\mathbf{V_p}$) et la masse volumique de particule ($\boldsymbol{\rho}_\mathbf{p}$). Cela implique qu'il faut connaitre précisément $\boldsymbol{\rho}_\mathbf{p}$ pour avoir une conversion significative. Dans cette étude, cette valeur ne pourra être qu'approchée car les particules ne sont pas toutes de même nature. L'incertitude sur $\boldsymbol{\rho}_\mathbf{p}$ vient donc s'ajouter à l'incertitude sur l'indice de réfraction des particules utilisé pour déterminer $\mathbf{dN_{opt}}$. Il existe donc une double incertitude assez conséquente sur la distribution en masse en diamètre optique.

L'**Équation 35** fournit la relation de conversion nombre-masse pour un diamètre aérodynamique.

$$\mathbf{dM_{ae} = dN_{ae} * \frac{\pi * d_p^3}{6} * \rho_0}$$ Équation 35

La relation pour calculer la distribution en masse (**dM_{ae}**) pour un diamètre aérodynamique est assez similaire à celle du diamètre optique. La différence réside dans la prise en compte d'une masse volumique de référence (**$\rho_0 = 1$**) puisque le diamètre aérodynamique dépend de la vitesse terminale de chute des particules (cf. **Tableau 12**). Pour cette étude, le **dM_{ae}** est plus significatif que le **dM_{opt}** car il s'affranchit de l'incertitude sur la masse volumique particulaire. Pour conclure, les distributions en diamètre aérodynamique sont plus fiables car moins entachées de biais.

Compte tenu de ces remarques, et du fait que la caractérisation du dépoussiéreur de petite capacité au **CHAPITRE 6** sera faite en diamètre aérodynamique, seuls les résultats obtenus avec l'ELPI+ seront présentés dans le corps de ce manuscrit. Néanmoins, les résultats obtenus avec le PROMO-2000 méritent tout de même un certain intérêt puisqu'ils présentent une caractéristique différente (diamètre optique). Ils ont donc été placés en **Annexe 3** (annexe comportant 2 pages). Seules les distributions en nombre seront présentées pour le diamètre optique du fait de la méconnaissance de la densité des particules, difficilement approchable.

b) Outils statistiques de description des populations

Il est possible de présenter les résultats sous forme d'histogrammes montrant la proportion de particules par tranches granulométriques (canaux ou classes), ou sous forme de fonctions de répartition présentant des pourcentages cumulés. Le choix a été fait de comparer les résultats par le biais d'histogrammes qui permettent d'observer aisément le profil des distributions granulométriques. Pour compléter ces observations, chaque graphe possèdera un encadré précisant la concentration totale de particules, les d10, d50, d90, ainsi que l'étalement qui sont obtenus à partir des fonctions de répartition.

Les outils statistiques permettant de décrire les populations sont :

- Le diamètre moyen : médiane qui divise une classe de particules entre sa borne inférieure et sa borne supérieure. Il est utilisé pour représenter une classe.
- L'écart type : ampleur des écarts dans une série de mesures qui a été moyennée.
- Les fractions d10, d50, d90 : valeurs des diamètres particulaires pour lesquels 10%, 50%, ou 90% de la population de particules est plus petite que cette valeur.
- L'étalement : critère arbitraire qui sera calculé par le rapport « d90/d10 ».

II.5.2.2. Résultats en sortie four en diamètre aérodynamique

Les mesures réalisées en sortie four se sont correctement déroulées, avec quelques problèmes mineurs de condensation d'eau relevées dans les lignes de prélèvement, détectée par la mesure en ligne. Cette eau présente en faible quantité peut provenir de légères fuites, ce qui

est normal dans un fonctionnement de procédé en dépression. La **Figure 30** présente des photos des plaques d'impaction de l'ELPI+ pour les étages n°4, n°9 et n°14 (avec leur seuil de coupure respectif), suite à la manipulation et après démontage de l'impacteur. Ces étages ont été choisis comme exemples illustratifs.

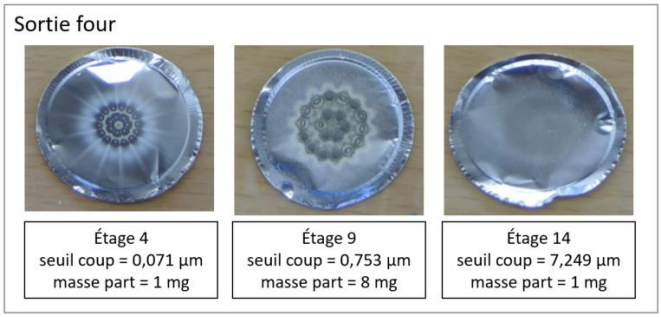


Figure 30 : Plaques d'impaction après démontage de l'ELPI+ - sortie four

Les plaques présentent une couche de particules plus ou moins épaisse en fonction de l'étage considéré. Bien que de l'eau ait été détectée pendant la mesure en ligne, les plaques sont complètement sèches lors du démontage de l'ELPI+, contrairement à ce qui sera observé en sorties de calcinateur et de dépoussiéreur (cf. §**II.5.2.3** et §**II.5.2.4**). Cela est cohérent avec une humidité relativement faible dans le four. La pesée des plaques en **Figure 30** révèle une masse de matière de 1 mg pour les étages n°4 (0,071 µm) et n°14 (7,249 µm), contre 8 mg pour l'étage n°9 (0,753 µm). Ces pesées seront ensuite exploitées pour déterminer une distribution en masse. La **Figure 30** permet de visualiser la géométrie du dépôt à la sortie des buses, en forme de rosace. Alors que les formes géométriques sur les étages n°4 et n°9 sont bien délimitées, la plaque de l'étage n°14 présente un léger dépôt difficilement perceptible à l'œil nu. La quantité de matière récoltée sur ce dernier est très faible.

La **Figure 31** présente la distribution granulométrique en nombre obtenue en sortie four avec l'ELPI+.

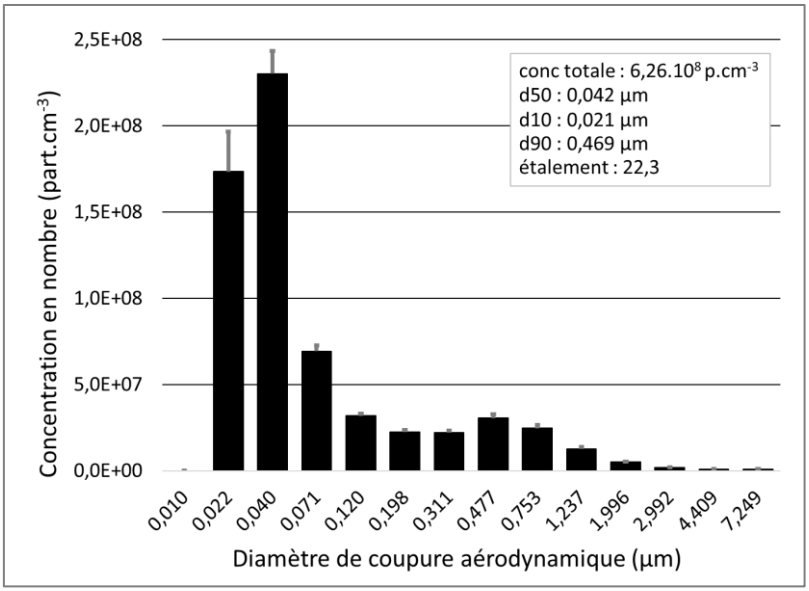


Figure 31 : Distribution en nombre des particules en sortie four

La distribution en nombre révèle que la quasi-totalité de la population est submicroniques puisque la d90 se situe à 0,469 µm. Il s'agit d'une population plutôt étalée (étalement = 22,3), qui est bimodale avec un pic majeur à 0,04 µm et un second pic moins marqué à 0,5 µm. La concentration totale de particules est très importante puisqu'elle est de $6{,}26.10^{8}$ part.cm^{-3}, soit un flux de $5{,}95.10^{14}$ part.h^{-1} en considérant un débit de gaz de 0,95 m^{3}.h^{-1}. Les écarts-types sur les mesures sont plutôt faibles, ce qui traduit une bonne stabilité de la génération d'aérosol par le procédé en régime permanent.

L'application de l'**Équation 35** a permis de convertir la distribution en nombre en distribution en masse, qui est retranscrite sur la **Figure 32**.

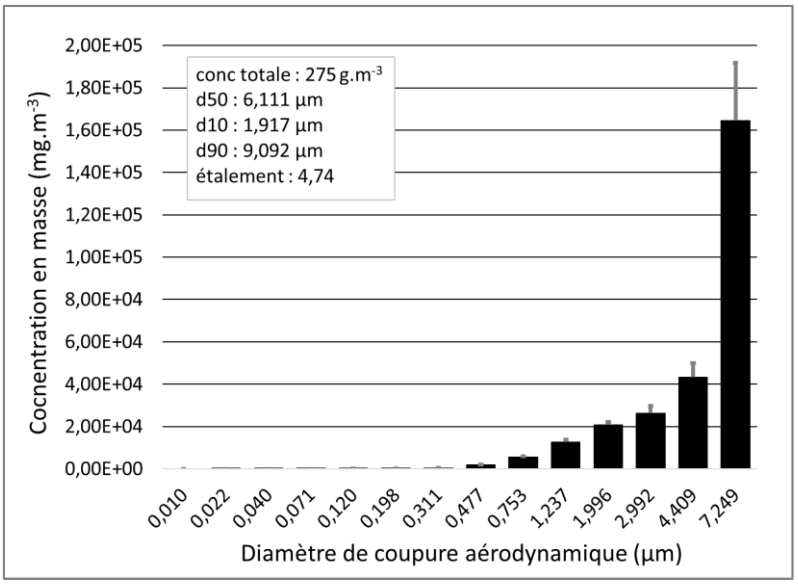


Figure 32 : Distribution en masse des particules en sortie four déterminée par conversion

La distribution en masse déterminée par conversion présente un profil tout à fait différent de la distribution en nombre de laquelle elle est issue. L'histogramme de la **Figure 32** présente une population de grosses particules uniquement, avec un pic majoritaire sur le dernier plateau (étage n°14 - d_c = 7,249 µm). La conversion en masse a révélé que le très faible nombre de particules microniques mesurées par l'ELPI+ représente l'essentiel de la masse de matière récoltée par l'impacteur. Sur la **Figure 32**, toute la distribution est presque exclusivement micronique puisque la d10 est de 1,917 µm. Toutefois, la concentration massique totale des particules sommées sur l'ensemble des classes est de 275 g.m^{-3}, soit 261 g.h^{-1}. Ce flux n'est pas réaliste car cela revient à dire qu'environ 40% de la quantité de calcinat simulé versée dans le four se serait volatilisée (en admettant que la fritte n'est pas volatile). Cela est peu probable, et trois hypothèses principales peuvent être proposées pour expliquer ce résultat :

- Les grosses particules pourraient être des agrégats de petites particules avec une certaine porosité, et la conversion du nombre vers la masse pourrait alors être biaisée. (Hypothèse n°1 majeure.)
- La présence d'eau repérée dans le dispositif d'échantillonnage et d'analyse pourrait créer une majoration de la masse de matière récupérée sur les plaques d'impaction. (Hypothèse n°2 mineure, car les plateaux étaient secs lors du démontage de l'ELPI+.)

- Puisque la prise d'échantillon se situe entre le four et le calcinateur, il est possible que la ligne d'échantillonnage ait également aspiré des particules de calcinat lors de leur chute dans le four, et que ces particules de calcinat soient mélangées aux aérosols. (Hypothèse n°3 mineure, car les clichés MEBE présentés par la suite révèlent majoritairement des particules sphériques d'aérosols.)

Des résultats permettant d'étayer les hypothèses formulées et d'affiner les observations effectuées avec l'ELPI+ vont être présentés. Suite au démontage de l'impacteur après la manipulation, les couches de particules récoltées sur les différents plateaux ont été observées au MEBE. La **Figure 33** (à gauche) présente le cliché effectué sur le plateau n°3 (0,040 µm) qui correspond au premier pic visible sur l'histogramme de la **Figure 31**, et la **Figure 34** (à droite) présente le cliché effectué sur le plateau n°8 (0,477 µm) qui correspond au second pic.

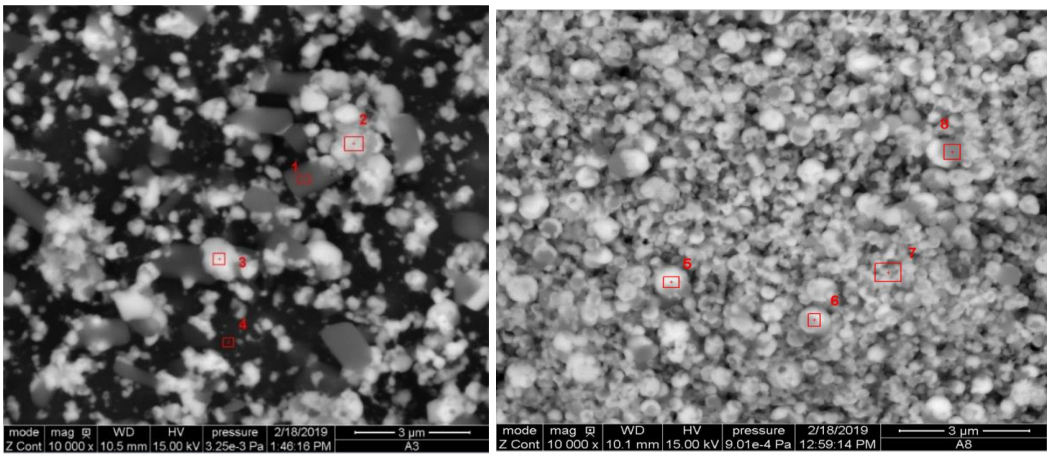


Figure 33 : Image MEBE de l'étage n°3 de seuil de coupure 0,040 µm – sortie four (g.)
Figure 34 : Image MEBE de l'étage n°8 de seuil de coupure 0,477 µm – sortie four (d.)

Les très fines particules de l'étage n°3 (**Figure 33**) sont difformes tandis que celles de l'étage n°8 (**Figure 34**) sont sphériques. La densité de particules sur la plaque est plus élevée sur l'étage n°8 car il y a moins de vide entre les particules, il y a donc plus de matière récoltée. Il est difficile de conclure sur l'existence d'agrégats sur ces plateaux. La **Figure 35** présente le cliché effectué sur l'étage n°14 (7,249 µm), qui correspond au plateau qui récupère les particules les plus grosses.

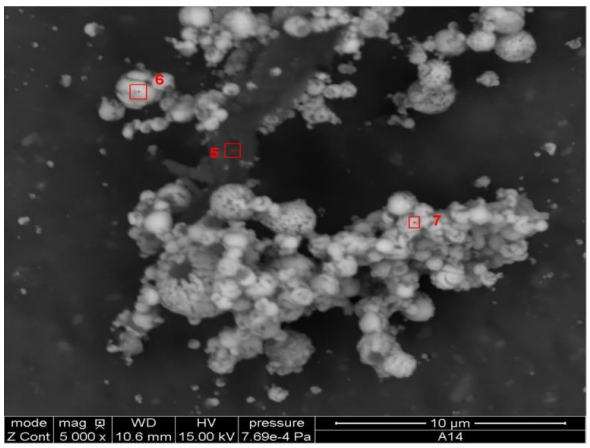


Figure 35 : Image MEBE de l'étage n°14 de seuil de coupure 7,249 µm – sortie four

L'étage n°14 ne récupère que les particules plus grosses que 5,340 µm, puisque les particules plus petites continuent leur parcours dans l'impacteur jusqu'à atteindre l'étage n°13. Or, sur la **Figure 35** la présence de particules bien plus petites que cette taille est clairement distinguable, dont certaines semblent même inférieures au micron. L'observation de ce cliché traduit la présence d'agrégats de petites particules, qui auraient formé des particules microniques ainsi arrêtées par l'étage n°14. De plus, le cliché MEBE rend compte de la faible quantité de particules impactées sur cette plaque. Ainsi, il semble que l'essentiel des particules impactées sur cet étage soit en fait des agrégats avec une porosité importante, ce qui permettrait de dire que l'histogramme en masse de la **Figure 32** obtenu par conversion est biaisé. Il est important de considérer chaque agrégat comme un corps **unitaire** à part entière possédant une masse et une porosité qui lui sont propres.

Il existe un moyen direct de déterminer la distribution en masse de l'aérosol prélevé dans l'ELPI+, qui est la pesée des plaques d'impaction des différents plateaux suite à l'essai. Cette méthode présente l'avantage de s'affranchir des problématiques de porosité des particules (Hypothèse n°1), et de mesure de l'eau résiduelle sur les plaques d'impaction (Hypothèse n°2) puisqu'elles sont pesées après séchage. Compte tenu du faible ordre de grandeur des masses mises en jeu, une balance de précision pouvant mesurer jusqu'à 1 mg a été utilisée. La **Figure 36** présente la distribution en masse obtenue.

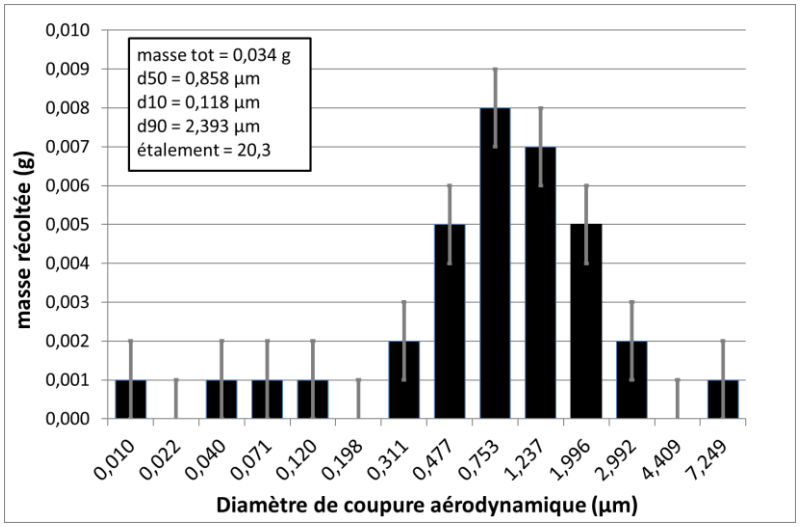


Figure 36 : Distribution en masse des particules en sortie four déterminée par pesées

La **Figure 36** renvoie une distribution quasiment monomodale et centrée autour du micron, avec une d50 de 0,858 µm. Cette distribution en masse obtenue par pesées est très différente de celle obtenue par conversion (cf. **Figure 32**). L'hypothèse majeure est qu'une quantité significative d'agrégats ait été collectée sur les plateaux, comme l'indique la **Figure 35**. La porosité des agrégats aurait biaisé la distribution granulométrique par conversion de $\mathbf{dN_{ae}}$ en $\mathbf{dM_{ae}}$ (**Figure 32**). Par ailleurs, il se peut que des gouttelettes d'eau de grande taille (> 3 µm) aient été détectées lors de la mesure en ligne par détection électrique de l'ELPI+. Puisque la température du gaz sortant du four est estimée à 300°C environ (cf. **Tableau 15**), il est possible que de la vapeur d'eau (provenant de fuites process) se soit condensée lors de son passage dans l'ELPI+ (appareil non-chauffé), formant des gouttes qui se seraient impactées sur

les plateaux de l'impacteur. Il est possible qu'une faible quantité d'eau fausse le comptage des grosses particules. Ainsi, la **Figure 36** est certainement plus représentative de l'aérosol prélevé en sortie four.

La masse totale de matière récoltée sur les plateaux est de 34 mg, ce qui correspond à un débit de 2,2 $g.h^{-1}$ de matière en considérant le facteur de dilution égal à 8, la durée de prélèvement de 12 min, et le débit d'aspiration de l'ELPI+ de 10 $L.min^{-1}$. Cela reviendrait à dire qu'environ 0,3% de la masse de calcinat versée dans le four de vitrification se serait volatilisée (calcul basé sur des données process confidentielles), ce qui semble faible par rapport au retour d'expérience du CEA sur le procédé de vitrification, qui s'élèverait plutôt à 3% de volatilité. Il est très probable qu'il y ait eu un problème de prélèvement en sortie de four de vitrification ayant conduit à prélever moins de matière (cela est également observé avec le PROMO-2000 en ce point - cf. **Annexe 3**). Malgré tout, bien que la concentration totale soit faussée, la distribution granulométrique reste significative, car elle est cohérente avec des pré-études réalisées sur le même prototype deux années auparavant.

En conclusion, l'essentiel de la matière en sortie four est concentrée dans des particules de taille proche du micron.

II.5.2.3. Résultats en sortie calcinateur en diamètre aérodynamique

Les prélèvements effectués en sortie de calcinateur ont été accompagnés d'une humidité très importante, dont il a été difficile de s'affranchir malgré le traçage des lignes d'aspiration à 200°C. Cette forte humidité provient de l'évaporation de l'acide nitrique contenu dans la solution de déchet simulée lors de son passage à travers le calcinateur. Lors du démontage de l'ELPI+ après essai, une couche de liquide était présente sur les étages n°8 (0,477 µm) jusqu'au n°14 (7,249 µm). Cela indiquerait que les gouttes liquides qui se sont impactées dans l'ELPI+ avaient un diamètre supérieur à 0,380 µm (taille minimale des particules retenues par l'étage n°8). La **Figure 37** présente les photos de certaines plaques récupérées de l'ELPI+.

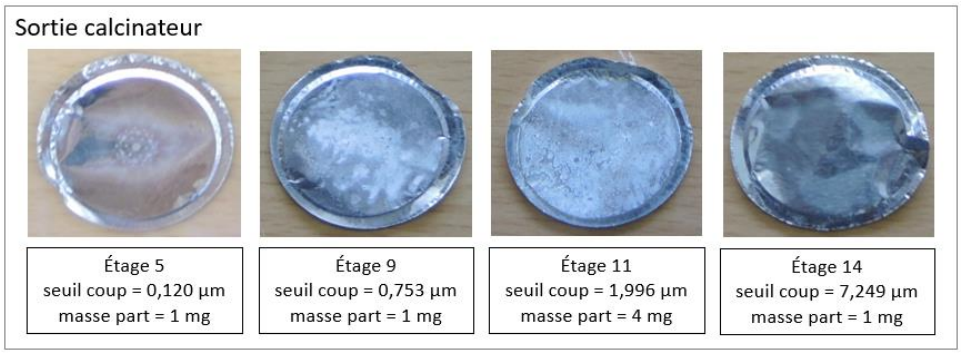


Figure 37 : Plaques d'impaction après démontage de l'ELPI+ - sortie calcinateur

Sur la plaque de l'étage n°5 (0,120 µm), la forme géométrique caractéristique de la buse qui a permis l'impaction des particules se dessine. Par contre, cela n'est pas le cas sur les étages n°9 (0,753 µm), n°11 (1,996 µm) et n°14 (7,249 µm), où les particules ont été complètement noyée par le liquide retrouvé sur les plateaux. À la place, il y a une croûte blanchâtre qui constitue un résidu de séchage des particules dissoutes. Ainsi, en sortie de calcinateur, il s'agit

bien d'acide aqueux qui est collecté sur les plateaux de l'ELPI+ et qui aurait dissous les particules, contrairement à la sortie de four où il s'agissait de gouttelettes d'eau.

Comme précédemment, des observations au MEBE ont permis d'observer de façon microscopique la couche de matière retrouvée sur les filtres. Un cliché MEBE présenté sur la **Figure 38** permet de se rendre compte de la morphologie des particules récupérées sur l'étage n°5 (0,120 µm). De fines particules aux formes irrégulières sont parsemées de façon hétérogène sur la plaque d'impaction.

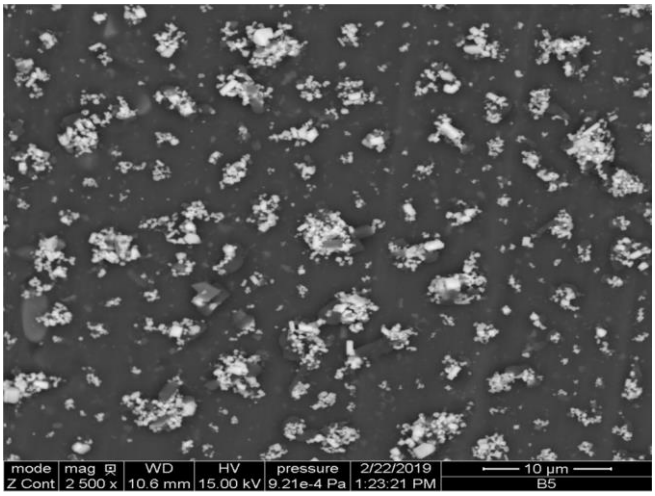
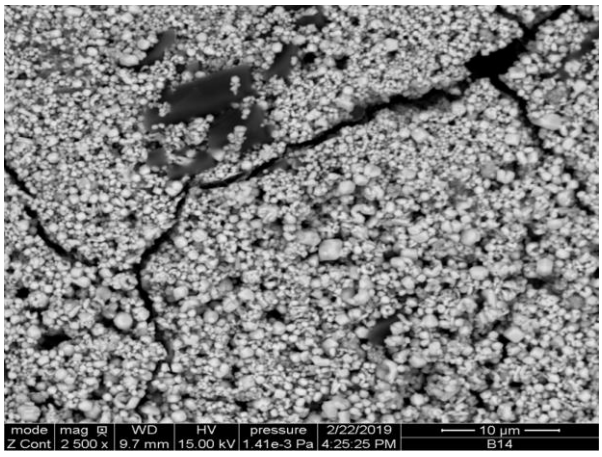


Figure 38 **:** Image MEBE de l'étage n°5 de seuil de coupure 0,120 µm – sortie calcinateur

Par ailleurs, deux clichés MEBE réalisés sur l'étage n°14 (7,249 µm) permettent de se rendre compte de ce qui est arrivé aux particules en présence d'acide, comme le montrent les **Figure 39** (à gauche) et **Figure 40** (à droite).



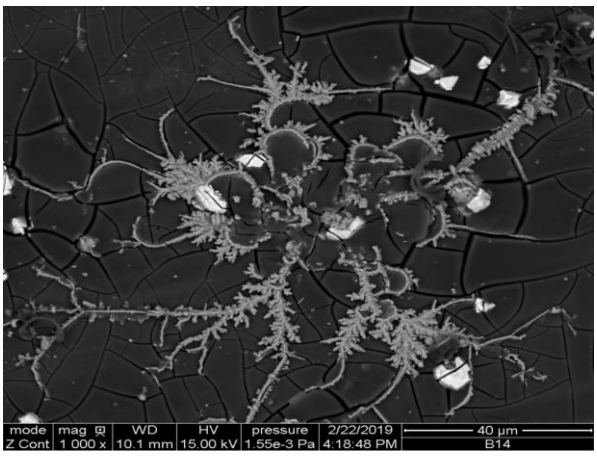


Figure 39 : 1ère image MEBE de l'étage n°14 (seuil coup. 7,249 µm) – sortie calcin. (g.)

Figure 40 : 2ème image MEBE de l'étage n°14 (seuil coup. 7,249 µm) – sortie calcin. (d.)

Les deux clichés de l'étage n°14 ont été réalisés à deux endroits différents sur la plaque d'impaction. La **Figure 39** révèle une abondante couche de particules de forme plutôt sphérique, mais dont la taille globalement inférieure à 5 µm indique qu'il s'agit d'agrégats de fines particules. Les fissures observées montrent qu'une croûte s'est formée lors du séchage du liquide sur cette plaque. La croûte est d'autant plus mise en avant sur la **Figure 40** où il y a des

lignes de cristaux, certainement issues de la dissolution de la matière par l'acide, puis de la recristallisation de cette matière lors de l'évaporation.

En sortie de four, il avait été estimé que la présence d'eau dans l'ELPI+ provenait de la condensation de vapeur d'eau (prélevée en même temps que l'aérosol dans le procédé) lors de la traversée de l'impacteur froid. Cette hypothèse reste valable en sortie calcinateur où l'humidité est très importante du fait de l'évaporation de l'acide aqueux de la solution de déchet simulé. Par contre, la température du gaz en sortie calcinateur est estimée à 130°C (cf. **Tableau 15**), et cela suggère que les particules se comporteraient comme des noyaux de condensation à ce point d'échantillonnage. De l'acide aqueux enroberait les particules d'aérosol solides (ce qui a aussi pour effet d'augmenter leur diamètre apparent). En outre, puisque l'aérosol passe dans une manchette refroidie entre le calcinateur et le dépoussiéreur, et que la prise d'échantillon est effectuée sur cette manchette, la condensation de liquide autour des particules est encore plus probable. Il faut noter que ce phénomène est favorable au fonctionnement du procédé, car il crée un grossissement des particules, qui sont alors mieux retenues par le dépoussiéreur (cf. **CHAPITRE 6**). Il est possible qu'une proportion significative de matière solide contenue dans les particules se dissolve dans l'acide qui les entoure. Il pourrait même être possible que les particules se dissolvent complètement, conduisant à la formation de vésicules liquides contenant les éléments volatils du procédé de vitrification. Le liquide retrouvé sur les plateaux de l'ELPI+ proviendrait majoritairement de la condensation d'acide autour des particules solides de l'aérosol prélevé, comme l'atteste la dissolution de la matière observée sur ces plaques (cf. **Figure 40**).

Il peut être supposé que la dissolution de la matière sur les plaques d'impaction n'a pas modifié de manière significative la distribution granulométrique mesurée par l'ELPI+. Par contre, la présence de liquide sur les étages n°8 (0,477 µm) à n°14 (7,249 µm) a certainement induit un biais sur la mesure en ligne de l'appareil, pouvant décaler la distribution vers les grosses tailles de particules. La **Figure 41** présente la distribution granulométrique en nombre mesurée par l'ELPI+ en sortie de calcinateur.

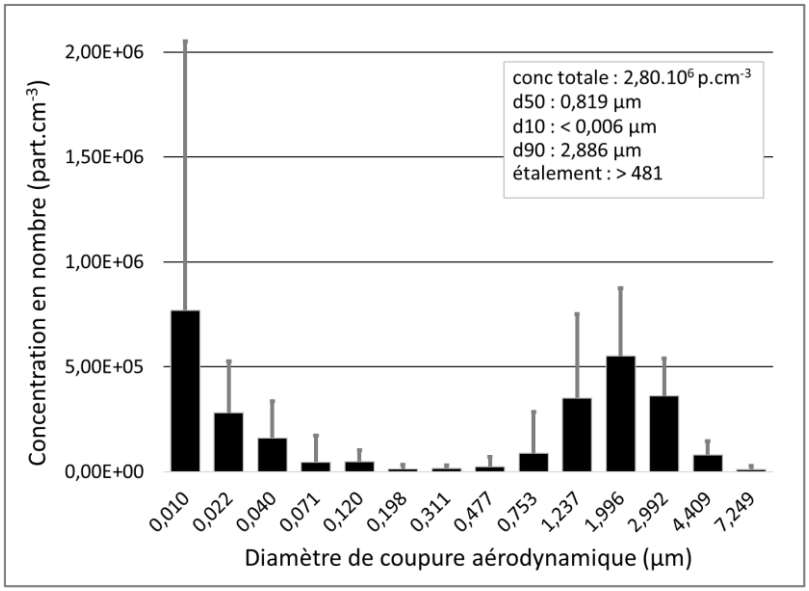


Figure 41 : Distribution en nombre des particules en sortie calcinateur

Ce graphe révèle une population très clairement bimodale avec un mode représenté par les particules ultrafines (diamètre de coupure ≤ 0,01 µm) et un mode représenté par les particules microniques (centré à environ 2 µm). Les écarts-types sur la mesure pour les particules nanoscopiques sont très importants, ce qui traduit de fortes variations temporelles des mesures sur ces tailles de particules. L'étalement très important de la population est induit par la distance entre les deux pics de l'histogramme. La concentration totale de particules comptées par l'appareil en sortie de calcinateur est de $2{,}80.10^{6}$ part.cm^{-3}, soit un flux de $5{,}21.10^{13}$ part.h^{-1} en considérant le débit gazeux égal à 18,6 m^{3}.h^{-1}. Malgré le biais induit par le problème de prélèvement en sortie four, la quantité de particules qui y avait été prélevée était de $5{,}95.10^{14}$ part.h^{-1}, donc bien supérieure à la sortie calcinateur. Cette constatation, associée au retour d'expérience sur les procédés du CEA, permet de formuler l'hypothèse qu'il y a eu un dépôt de particules dans le procédé, et que le calcinateur pourrait contribuer à la capture des aérosols qui le traversent. Pour illustrer ce propos, la **Figure 42** présente une illustration assez caractéristique des dépôts de particules observés dans les canalisations d'une maquette de vitrification de laboratoire (STREAM).

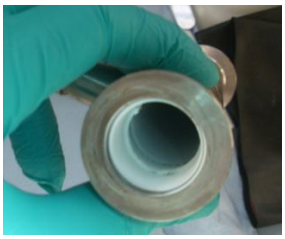


Figure 42 : Dépôt de matière dans une canalisation suite à une vitrification dans STREAM

En outre, des phénomènes d'agrégation de particules ont peut-être eu lieu dans le calcinateur du fait des fortes turbulences gazeuses induites par l'évaporation de la solution de déchet simulé. Il faut ensuite s'intéresser aux distributions granulométriques en masse déterminées en sortie de calcinateur, d'une part par conversion dN-dM (**Figure 43**), et d'autre part par pesées des plaques de l'impacteur (**Figure 44**).

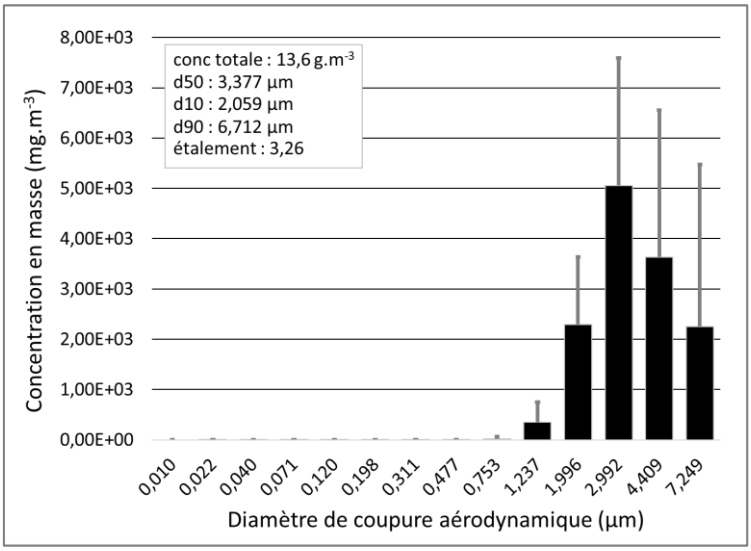


Figure 43 : Distribution en masse des particules en sortie calcin. obtenue par conversion

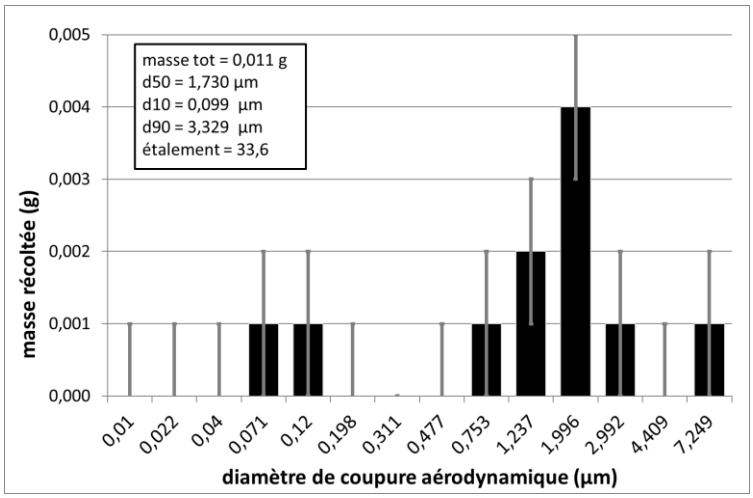


Figure 44 : Distribution en masse des particules en sortie calcin. obtenue par pesées

Les distributions en masse déterminées de manières différentes sont assez similaires, ce qui traduit une cohérence des deux méthodes employées, et qui donne une confiance appuyée à ces résultats. Il y a un mode unique dans le domaine micronique située entre 2 µm et 3 µm. Les particules ultrafines ont disparu du spectre car la matière cumulée qu'elles renferment est infime. La différence entre les **Figure 43** et **Figure 44** consiste en un léger décalage du pic vers les grosses tailles, qui n'est pas significatif.

La quantité de matière totale calculée par conversion est de 13,6 $g.m^{-3}$ (**Figure 43**), soit un débit de matière de 253 $g.h^{-1}$ en considérant un débit de gaz vecteur de 18,6 $m^3.h^{-1}$. Par contre, la quantité de matière récupérée par pesée est de 11 mg (**Figure 44**), soit un débit de matière de 20,4 $g.h^{-1}$ en considérant le facteur de dilution de 8, le temps de prélèvement de 8 minutes, et le débit d'aspiration de l'ELPI+ de 10 $L.min^{-1}$. L'écart obtenu entre les masses totales par conversion (253 $g.h^{-1}$) et par pesées (20,4 $g.h^{-1}$) est issu du biais de la mesure en ligne (condensation de liquide autour des particules se retrouvant sur les plateaux) et de la méthode de conversion (porosité des agrégats). La masse obtenue par pesées est plus significative car elle s'affranchit de ces problématiques. L'obtention d'un débit de matière de 20,4 $g.h^{-1}$ en sortie calcinateur signifierait que 2,8% de la masse totale de déchet introduite dans le calcinateur se serait volatilisée, ce qui est une valeur cohérente d'un point de vue procédé.

Par ailleurs, la masse obtenue par pesées en sortie calcinateur (20,4 $g.h^{-1}$) est 10 fois supérieure à celle obtenue en sortie four (2,2 $g.h^{-1}$), ce qui n'est pas cohérent par rapport au fonctionnement du procédé de vitrification, et confirme le problème de prélèvement en sortie four. Cela sera étayé dans le **CHAPITRE 7**, qui montrera que l'essentiel de la volatilité est localisé au niveau du four de vitrification.

La comparaison des distributions en masses en sortie four (**Figure 36**) et en sortie calcinateur (**Figure 44**) révèle que la granulométrie de l'aérosol s'est légèrement décalée vers les grosses tailles de particules puisque la d50 s'est déplacée de 0,858 µm à 1,730 µm. Cela indiquerait que les particules grossissent à la traversée du calcinateur du fait de la forte humidité qui entraine de la condensation autour des particules, ou des phénomènes d'agrégation qui pourraient conduire les fines particules à former des « amas microniques ».

II.5.2.4. Résultats en sortie dépoussiéreur en diamètre aérodynamique

Les mesures réalisées avec l'ELPI+ en sortie de dépoussiéreur ont également été accompagnées d'une humidité importante, qui s'est répercutée par une quantité de liquide significative sur les plaques d'impaction. La **Figure 45** présente une photo de quelques plaques.

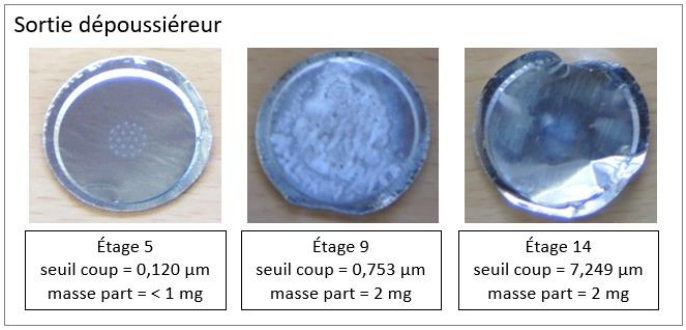


Figure 45 : Plaques d'impaction après démontage de l'ELPI+ - sortie dépoussiéreur

Lors du démontage de l'ELPI+ suite à la manipulation, de l'acide aqueux a été récupéré sur les étages n°8 (0,477 µm) à n°14 (7,249 µm), ce qui reviendrait à dire que les gouttes de liquide impactées avaient un diamètre supérieur à 0,380 µm (diamètre de particules minimum retenu par l'étage n°8). Cette observation est similaire avec ce qui avait été observé à la sortie du calcinateur (cf. §**II.5.2.3**).

L'hypothèse d'une condensation sur les particules solides formulée en sortie de calcinateur (cf. §**II.5.2.3**) est également valable en sortie dépoussiéreur puisque la température du gaz est de 95°C. Cela expliquerait la présence de liquide sur les plateaux de l'ELPI+. Il est également possible que le liquide provienne des vésicules prélevées avec l'aérosol du fait de la traversée du rideau d'eau sur les chicanes dans la colonne.

La **Figure 45** révèle que l'étage n°5 (0,120 µm) est demeuré sec, ce qui permet d'observer la figure géométrique du dépôt de particules impacté depuis la buse. La masse de matière sur cette plaque est si infime que la balance de précision n'a pas permis de la mesurer. L'observation de l'étage n°9 (0,753 µm) révèle une croûte blanchâtre (confirmée par le cliché MEBE sur la **Figure 46**), certainement issue de la dissolution de la matière par de l'acide aqueux. L'étage n°14 (7,249 µm) a également une couche blanche mais la quantité de matière déposée est faible.

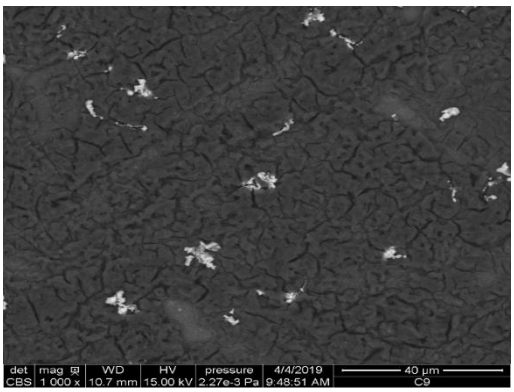


Figure 46 : Image MEBE de l'étage n°9 de seuil de coupure 0,753 µm – sortie dép.

En sortie de dépoussiéreur, il n'a pas été possible d'effectuer des photos de particules comme en sortie de four et de calcinateur. La matière présente sur les filtres a été totalement dissoute, puis a séché pour former une croûte. En outre, la quantité de matière récoltée est si faible que les mesures par pesées n'ont pas permis d'établir un histogramme de répartition en masse, comme ce fut le cas pour les deux précédents points de prélèvement. Malgré cela, l'ELPI+ a quand même permis d'obtenir une distribution en nombre, montrée sur la **Figure 47**.

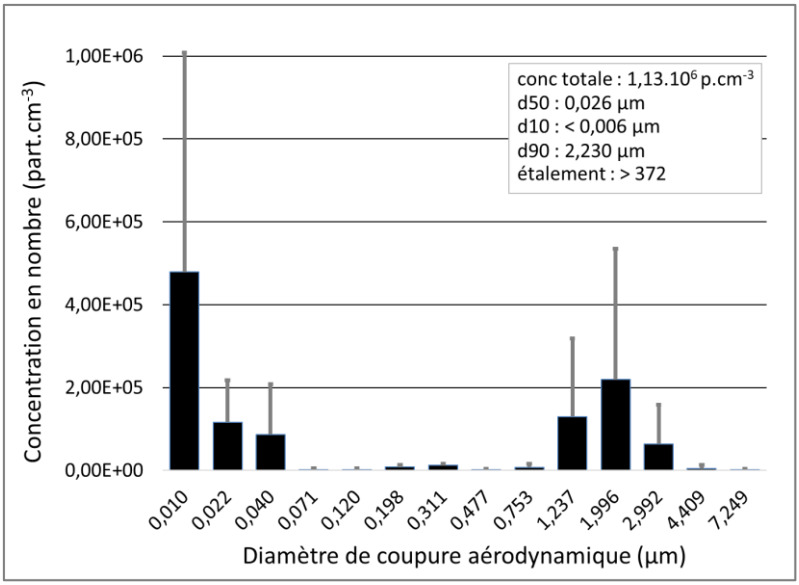


Figure 47 : Distribution en nombre des particules en sortie dépoussiéreur

La distribution en nombre en sortie dépoussiéreur est bimodale. L'histogramme a la même allure que son homologue en sortie calcinateur (cf. **Figure 41**), mais les concentrations en particules sont inférieures. Il y a une population submicronique ultrafines (≤ 0,01 µm) et une population micronique centrée autour de 2 µm. Cette similitude d'allure granulométrique indique que l'aérosol en sortie dépoussiéreur a les mêmes caractéristiques qu'en sortie calcinateur. L'hypothèse de la condensation d'acide aqueux autour des particules est valable à ces deux points de prélèvement puisque l'atmosphère est très humide dans les deux cas, et que les conditions de température sont assez proches (cf. **Tableau 15**). Ainsi, il peut être possible d'effectuer un calcul d'efficacité de capture des particules par le dépoussiéreur. La concentration totale de particules est de $1{,}13.10^{6}$ part.cm^{-3}, soit $2{,}19.10^{13}$ part.h^{-1} en considérant un débit gazeux de 19,4 m^{3}.h^{-1} (cf. **Tableau 15**). Il y avait $5{,}21.10^{13}$ part.h^{-1} en sortie calcinateur, donc cela signifierait que 58% du nombre de particules de la sortie calcinateur ont été capturés. Du point de vue du bilan matière, il convient de s'intéresser à l'efficacité de capture en masse.

La **Figure 48** présente la distribution massique en sortie dépoussiéreur obtenue par conversion.

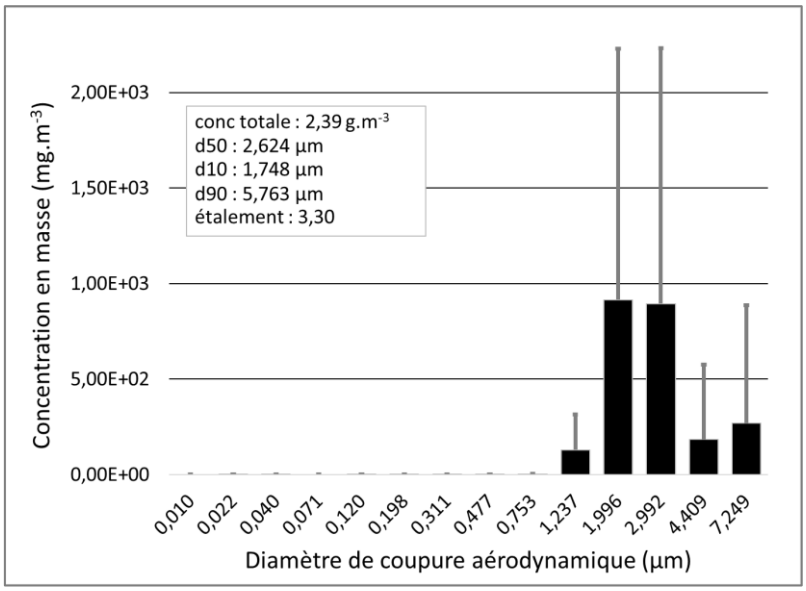


Figure 48 : Distribution en masse en sortie dépoussiéreur déterminée par conversion

L'allure de la distribution en masse présentée en **Figure 48** est assez similaire aux distributions en masse de la sortie calcinateur (cf. **Figure 43** et **Figure 44**). Il y a une population de particules exclusivement microniques dont le pic est centré entre 2 µm et 3 µm, avec une d50 de 2,624 µm. Les écarts-types sur la mesure sont conséquents, ce qui traduit des variations temporelles importantes de la concentration en particules mesurée dans le prototype. Il y a certainement eu des bouffées de particules à la sortie du procédé, ce qui est cohérent avec le fonctionnement du système d'arrosage des chicanes par système d'airlift (cf. **Figure *5***). La similitude des distributions granulométriques en masse, par conversion en sortie calcinateur (**Figure 43**) et en sortie dépoussiéreur (**Figure 48**), permet de dire qu'il s'agit du même aérosol « épuré ». Il est possible d'effectuer un calcul d'efficacité sur la base de ces graphes. La concentration totale de particules impactées dans l'ELPI+ est de 2,39 $g.m^{-3}$, soit un flux de matière de 46,4 $g.h^{-1}$ en considérant un débit de gaz vecteur de 19,4 $m^3.h^{-1}$. Puisqu'il y avait 253 $g.h^{-1}$ de particules en sortie de calcinateur (cf. §**II.5.2.3**), cela signifierait que 82% de la masse de matière entrant dans le dépoussiéreur a été retenue. Cette valeur est cohérente par rapport au retour d'expérience du CEA sur les volatilités dans le procédé de vitrification.

L'aérosol résiduel en sortie de dépoussiéreur est ensuite acheminé vers un condenseur en aval. Comme cet appareil est en dehors du cadre des études de volatilités dans le procédé de vitrification, les caractérisations d'aérosols en sortie de condenseur ont été placées en **Annexe 4**.

II.5.2.5. Récapitulatif de la caractérisation des aérosols sur le prototype

Le **Tableau 16** récapitule les caractérisations d'aérosols effectuées sur le prototype avec le PROMO-2000 (diamètre optique) et avec l'ELPI+ (diamètre aérodynamique). Les grandeurs en masse présentées dans ce tableau sont issues de la conversion mathématique à partir des

grandeurs en nombre. Les valeurs de concentrations en sortie four sont en rouge pour retranscrire le problème de prélèvement observé en ce point.

		four					calcinateur				
		conc. totale	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)	étalement	conc. totale	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)	étalement
optique	nombre (part.cm^{-3})	$1{,}91.10^{6}$	0,234	0,311	0,425	1,82	$3{,}81.10^{6}$	0,530	1,410	1,842	3,48
	masse (mg.m^{-3})	528	0,314	3,150	6,850	21,8	$3{,}42.10^{4}$	1,270	1,662	2,082	1,64
aérodynamique	nombre (part.cm^{-3})	$6{,}26.10^{8}$	0,021	0,042	0,469	22,3	$2{,}80.10^{6}$	< 0,006	0,819	2,886	> 481
	masse (mg.m^{-3})	$2{,}75.10^{5}$	1,917	6,111	9,092	4,74	$1{,}36.10^{4}$	2,059	3,377	6,712	3,26

		dépoussiéreur					condenseur				
		conc. totale	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)	étalement	conc. totale	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)	étalement
optique	nombre (part.cm^{-3})	$1{,}52.10^{6}$	0,658	1,040	1,406	2,14	$2{,}28.10^{5}$	0,233	0,303	0,400	1,72
	masse (mg.m^{-3})	$6{,}24.10^{3}$	0,922	1,260	1,777	1,93	27,7	0,269	0,373	1,529	5,68
aérodynamique	nombre (part.cm^{-3})	$1{,}13.10^{6}$	< 0,006	0,026	2,230	> 372	$1{,}06.10^{7}$	0,036	0,066	0,265	7,36
	masse (mg.m^{-3})	$2{,}39.10^{3}$	1,748	2,624	5,763	3,30	$6{,}65.10^{2}$	0,791	5,442	8,963	11,3

Tableau 16 : Récapitulatif des caractérisations granulométriques d'aérosols sur le prototype

Ce tableau est intéressant puisqu'il permet de comparer les résultats issus de deux appareils différents qui ont été branchés à quatre points d'intérêt du procédé de vitrification. Les principales conclusions sont :

- La considération des grandeurs en masse favorise la proportion des particules microniques par rapport aux grandeurs en nombre, car les grosses particules peu nombreuses renferment l'essentiel de la masse des aérosols.
- Il y a des décalages notables entre les distributions mesurées avec le PROMO-2000 ou avec l'ELPI+, car la nature du diamètre mesuré (diamètre optique pour l'un et diamètre aérodynamique pour l'autre) et la gamme de mesure ne sont pas les mêmes. Par ailleurs, le diamètre optique nécessite la connaissance de l'indice de réfraction de l'aérosol.
- Le dépoussiéreur présente une meilleure efficacité sur les particules microniques, ce qui déplace légèrement la granulométrie de l'aérosol vers les fines particules en aval de ce dernier.
- Le condenseur retiendrait également une faible proportion en nombre de particules (cf. **Annexe 4**). C'est un appoint dans la capture des aérosols, même si ce n'est pas son rôle.

Conclusion du CHAPITRE 5

La réalisation d'un essai de simulation d'élaboration verrière en creuset froid dans le prototype de vitrification a été l'occasion de mettre en place un dispositif de caractérisation des aérosols circulant dans le procédé. C'est la première fois qu'est mis en œuvre un essai de ce type sur des essais récents, avec l'utilisation de deux appareils de caractérisation en parallèle. Un montage expérimental constitué de deux granulomètres en dérivation a été utilisé pour déterminer les distributions en diamètre aérodynamique (appareil ELPI+) et en diamètre optique (appareil PROMO-2000) en différents points du procédé. Ces appareils ont été connectés simultanément en sortie du four, du calcinateur, du dépoussiéreur, et du condenseur pour effectuer des analyses en s'assurant d'être en régime établi. Ils ont permis de déterminer

une distribution et une concentration particulaire en nombre selon les principes détaillés au **CHAPITRE 4**. Il a ensuite été possible de déterminer des concentrations en masse par conversion, ou par pesées des filtres de l'ELPI+ après démontage.

Les prélèvements en sortie four ont été réalisés dans une atmosphère plutôt sèche et les mesures indiquent que les particules sont de dimension proche de 1 µm. L'observation d'agrégats de taille importante (10 µm) révèle une agglomération de particules avec une porosité notable observée sur les clichés MEBE. Il n'est pas exclu que de faibles quantités de vapeur d'eau provenant de fuites se soient condensées sur les plateaux lors de la traversée de l'impacteur non-chauffé. Les phénomènes d'agrégation et de condensation peuvent entrainer un biais sur la mesure en ligne de l'ELPI+. Une plus grande confiance est alors accordée à la distribution en masse obtenue par pesées, plutôt que par conversion pour ce point. Les mesures en sortie de calcinateur ont révélé la présence de particules plus grosses qu'en sortie de four, plutôt centrées autour de 2 µm. L'hypothèse retenue pour expliquer ce constat est la condensation d'acide aqueux (induite par la forte humidité dans cet équipement) sur les particules, particulièrement à la traversée de la manchette refroidie en sortie de calcinateur. Il y a également une population de particules très fines (< 0,01 µm) en ce point, qui n'apparait que sur la distribution en nombre puisqu'elle ne renferme globalement que peu de matière. Par ailleurs, les distributions en masse en sortie de four et en sortie de calcinateur sont très clairement microniques, ce qui implique qu'il vaut mieux se concentrer sur la capture de grosses particules dans le dépoussiéreur pour retenir un maximum de matière. Un faible dépôt de matière pourrait avoir lieu à l'intérieur du calcinateur comme cela est régulièrement observé dans les canalisations des prototypes et maquettes de vitrification. Le rôle du dépoussiéreur dans le procédé de vitrification est de capturer un maximum de matière pour la renvoyer dans le calcinateur. L'ELPI+ a révélé que la distribution granulométrique en sortie dépoussiéreur est similaire à celle en sortie calcinateur, mais avec des concentrations de particules inférieures. Les particules peuvent jouer le rôle de noyaux de condensation en sortie de calcinateur et en sortie de dépoussiéreur, ce qui peut expliquer les similitudes de distributions granulométriques observées entre ces deux points de prélèvement. Il est probable que des vésicules arrachées du rideau d'acide aqueux (arrosant les chicanes) lors de la traversée de la colonne par l'aérosol aient été entrainées dans l'ELPI+, pouvant biaiser légèrement la distribution. Le bilan massique montre que 82% de la matière solide émise par le calcinateur a été capturée par le dépoussiéreur, en considérant qu'il n'y a pas de particules générées dans le dépoussiéreur. Cet équipement a donc une très bonne efficacité et joue pleinement son rôle dans la capture de particules au sein du procédé de vitrification. En outre, le léger déplacement de la granulométrie vers les particules fines à la traversée du dépoussiéreur montrerait qu'il est plus enclin à capturer de larges particules microniques.

Ainsi, ces essais ont permis de caractériser la granulométrie des aérosols circulant dans le prototype de vitrification, avec l'utilisation du dépoussiéreur grande capacité de la configuration creuset froid. Cela va orienter les essais de caractérisation du dépoussiéreur de petite capacité présentés au **CHAPITRE 6**.

CHAPITRE 6 – CARACTÉRISATION D'UN DÉPOUSSIÉREUR À LA CAPTURE DE PARTICULES D'AÉROSOLS

Les expériences relatées dans le **CHAPITRE 5** ont permis de déterminer les distributions granulométriques des aérosols à différentes étapes du process de vitrification en prototype, dans sa configuration de creuset froid. Le procédé était placé dans des conditions nominales de fonctionnement du prototype. Il n'y avait pas de maitrise des conditions de génération de l'aérosol depuis l'unité de fusion. Pour ces expériences, un dépoussiéreur de grande capacité (débit gaz = 19 m^3/h) avait été utilisé pour retenir les particules échappées du calcinateur. Des effets d'agglomération de particules et de condensation de liquide ont pu occasionner des biais sur les mesures de granulométries, et notamment sur la détermination de l'efficacité du dépoussiéreur. La question qui se pose alors est : Le dépoussiéreur utilisé dans le prototype de vitrification est-il adapté à la rétention de l'aérosol sortant du calcinateur ?

Ce **CHAPITRE 6** vise à présenter les expériences de caractérisation d'un dépoussiéreur de petite capacité (débit gaz = 11 m^3/h) usuellement utilisé sur le prototype, en vue d'apprécier son efficacité à la rétention des particules. Ce dépoussiéreur peut être utilisé en substitution de son homologue de grande capacité selon les essais à réaliser. Tous deux sont des contacteurs à chicanes, à la différence que le petit dépoussiéreur possède un plateau à calottes (PAC) en tête de colonne qui améliore son efficacité. Dans ce chapitre, le petit dépoussiéreur a été isolé pour le soumettre à une série de tests de capture de particules, pour lesquels les paramètres liés à l'aérosol d'essai et les conditions opératoires sont contrôlés.

Ce chapitre s'articule en 3 parties :

- La première partie vise à établir un cahier des charges exhaustif contenant l'ensemble des éléments nécessaires au choix des instruments, produits et équipements reconfigurés (cf. §**II.6.1**).
- La seconde partie présente le protocole applicable dans la caractérisation d'équipements de rétention de particules, tel que le dépoussiéreur (cf. §**II.6.2**).
- La troisième partie présente les résultats et interprétations des expériences de caractérisation, ainsi que les principales conclusions (cf. §**II.6.3**).

II.6.1. Cahier des charges

II.6.1.1. Contexte et fonctionnement du dépoussiéreur

Le but des essais est de déterminer l'efficacité spectrale[i] du dépoussiéreur pour différentes configurations et dans différentes conditions opératoires. Un des objectifs de ces essais est de déterminer les conditions optimales de fonctionnement, afin d'optimiser les performances de ce séparateur. À cette fin, le dépoussiéreur de petite capacité a été instrumenté. Pour des raisons pratiques, les expériences ont été réalisées dans les locaux du LRGP à Nancy en un temps limité du fait de contraintes industrielles.

[i] Efficacité spectrale : efficacité déterminée sur chacun des canaux de mesure d'un granulomètre.

Un schéma de fonctionnement du dépoussiéreur est présenté sur la **Figure 5**. Le dépoussiéreur est constitué d'une colonne à plateaux équipée d'un rebouilleur en pied. L'aérosol en provenance du calcinateur entre dans la partie centrale de la colonne au niveau d'une section conique. Le bain de pied contient une solution aqueuse acidifiée portée à ébullition autour de 105°C, ce qui génère de la vapeur et de la turbulence gazeuse dans la colonne. La vapeur et l'aérosol se mélangent en un unique courant ascensionnel qui traverse une succession de plateaux inclinés (chicanes), puis un plateau à calottes (facultatif), avant de sortir de la colonne et d'être évacué vers le traitement des gaz aval. Les chicanes sont arrosées grâce à un système d'airlift qui fait remonter la solution aqueuse de pied de colonne vers la tête. Une partie de cette solution, ayant capturé (et dissous) les particules, est recyclée vers le calcinateur. Pour compenser la sortie de liquide, un appoint d'eau propre est réalisé en permanence en milieu de colonne. La rétention des particules s'effectue par contact liquide-solide, ainsi que par impaction sur les éléments de contact de la colonne (plateaux, parois). Des phénomènes chimiques de dissolution entrent en jeu du fait du caractère acide de la solution aqueuse, ainsi que des hautes températures mises en jeu. Ce dépoussiéreur est donc pleinement intégré au procédé de vitrification pour lequel il assure une fonction capitale de récupération des particules. Le fonctionnement décrit ci-avant est celui du procédé en fonctionnement continu lors d'une vitrification. Il a dû être adapté en fonction des besoins et contraintes de l'expérience de caractérisation du dépoussiéreur isolé du prototype.

II.6.1.2. Matériels et Produits

a) Choix de l'aérosol d'essai

Les essais ont été menés sur un aérosol d'alumine chimiquement neutre pour des raisons de sécurité et de génération. La granulométrie des particules a été choisie en fonction des distributions des aérosols caractérisés en sortie de calcinateur sur le prototype au **CHAPITRE 5**. Pour rappel, les caractéristiques granulométriques en masse des populations de particules comptées en sortie de calcinateur, avec les granulomètres PROMO-2000 et ELPI+, étaient les suivantes (cf. **Tableau 16**) :

- Diamètre optique : d10 (1,270 µm) ; d50 (1,662 µm) ; d90 (2,082 µm)
- Diamètre aérodynamique : d10 (2,059 µm) ; d50 (3,377 µm) ; d90 (6,712 µm)

Initialement, il était prévu d'effectuer des tests avec plusieurs distributions granulométriques, afin de balayer au maximum la gamme granulométrique en sortie de calcinateur. Malheureusement, la longueur temporelle de la mise au point de la manipulation, les imprévus qui ont eu lieu, et les contraintes de temps ont contraint à ne réaliser les essais que sur une seule distribution. La poudre choisie est une poudre d'alumine de distribution monomodale centrée autour de 1 µm en diamètre aérodynamique, de marque Struers®. Il s'agit d'une poudre assez fine, mais le choix se justifie par le fait que ce sont les fines particules qui sont le moins retenues par le dépoussiéreur. Il y a alors un fort enjeu à retenir ces tailles de particules. En outre, ce chapitre montrera que cet aérosol présente un fort intérêt car il permet de mettre en évidence les phénomènes de capture diffusifs (particules submicroniques) et inertiels (particules microniques). De plus, la granulométrie s'étend sur un domaine assez large, ce qui permet d'avoir une population de particules qui s'étale suffisamment autour du micron.

La **Figure 49** présente la granulométrie de la poudre d'alumine de densité 3,95 telle que mesurée avec l'APS[i] après génération.

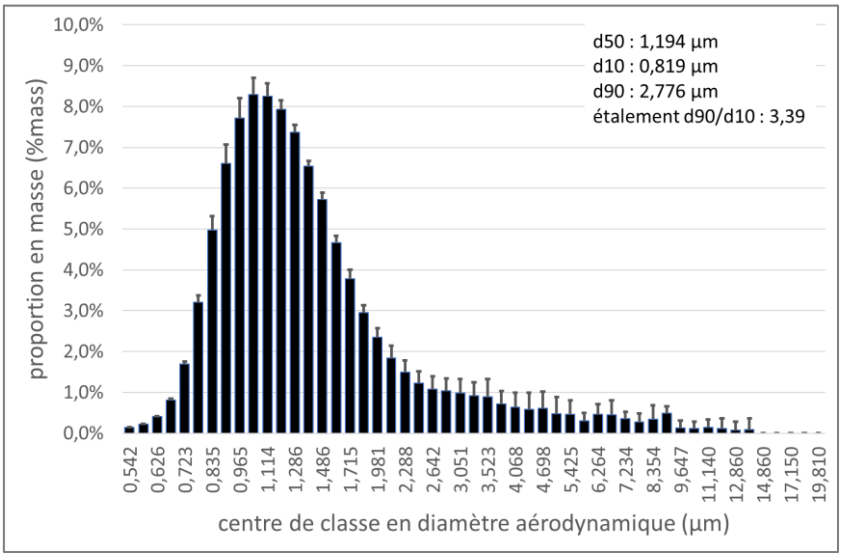


Figure 49 : Distribution granulométrique de la poudre d'alumine utilisée pour la simulation

b) Présentation du banc d'essai

La **Figure 50** présente un schéma du banc d'essai mis en place au LRGP.
L'**Annexe 5** présente une photo de ce banc d'essai.

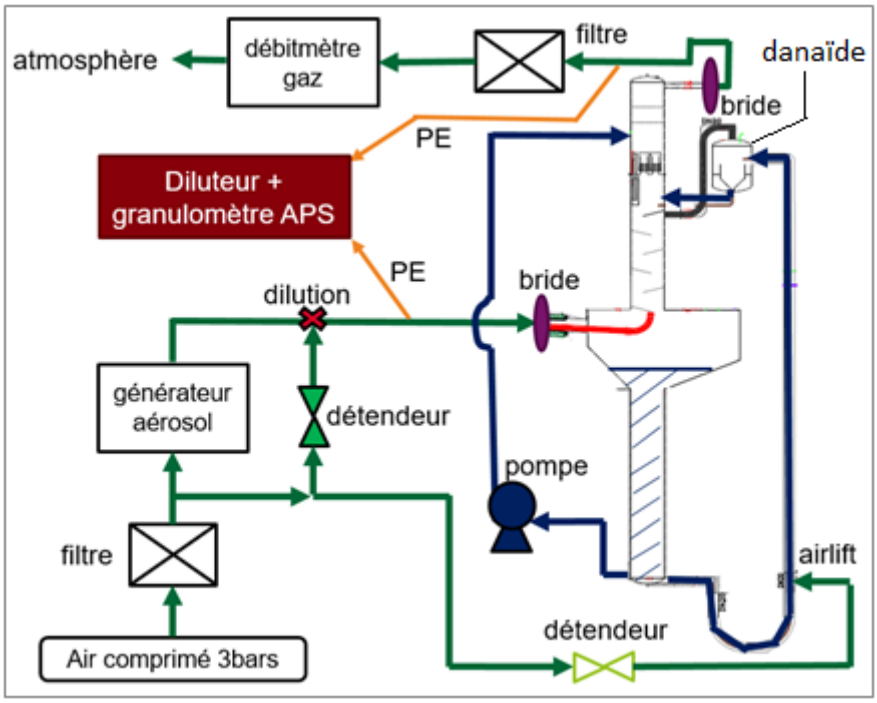


Figure 50 : Banc d'essai pour la caractérisation du dépoussiéreur petite capacité

Légende : **vert = flux gazeux** ; **bleu = flux liquide**

[i] Voir fonctionnement de l'APS au §**II.4.3.2**

Le banc d'essai comprend :

- Un générateur d'aérosol de type « Solid Particle Disperser RBG-1000 », de marque Palas®. Ce générateur est constitué d'un réservoir contenant la poudre poussée par un piston. Une brosse tournante vient araser la surface de la poudre de sorte à disperser les particules en nuage dans un courant d'air comprimé. Il est possible d'agir sur la concentration de particules dans l'aérosol généré en modifiant la vitesse de rotation de la brosse ou la vitesse de montée du piston.

- Un granulomètre permettant de mesurer la distribution en diamètre aérodynamique des particules de type « Aerodynamic Particle Sizer APS-3321 », de marque TSI®. Il fournit une valeur des concentrations de particules de diamètre compris entre 0,5 µm et 20 µm. Ce compteur peut être branché en différents points du procédé, permettant des mesures alternatives en entrée et en sortie de dépoussiéreur. Les points de prélèvement sont repérés sur la **Figure 50** par le signe « PE » pour « prise d'échantillon ».

- Un diluteur d'aérosol pour ne pas saturer l'APS, de type « Aerosol diluter 3302A », de marque TSI®. Ce diluteur, couplé au granulomètre, est constitué de deux tubes concentriques de diamètres calibrés. L'aérosol prélevé circule dans le tube interne, tandis qu'un flux d'air de dilution circule dans le tube externe. La rencontre des deux flux permet une dilution homogène du nuage de particules.

- Un compteur de gaz pour relever le débit d'aérosol circulant dans le dépoussiéreur par chronométrage.

- Des filtres ont été utilisés pour filtrer l'air d'alimentation en entrée de dépoussiéreur, et pour éviter les rejets de particules dans la pièce en sortie d'installation.

II.6.1.3. Adaptation de la configuration du dépoussiéreur au laboratoire

Il a fallu repenser la configuration du dépoussiéreur petite capacité pour l'adapter aux conditions et aux contraintes du laboratoire d'accueil. Dans le cadre des présentes expériences de caractérisation, le dépoussiéreur a fonctionné à froid, c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu de chauffe du bain aqueux de pied de colonne. En outre, le circuit liquide du dépoussiéreur a été limité à une boucle fermée, c'est-à-dire qu'il n'y a eu ni sortie de solution aqueuse, ni appoint d'eau propre au cours des expériences. De plus, la solution aqueuse n'a pas été acidifiée. De l'eau industrielle a été utilisée. Dans ces conditions, les phénomènes de dissolution chimique des particules ont été ignorés et la turbulence gazeuse dans la colonne a été diminuée (absence de vaporisation).

En outre, une instrumentation spécifique a dû être mise en place afin de contrôler les paramètres de fonctionnement du procédé tout au long de la manipulation. Un banc instrumenté a été spécialement créé, et différents capteurs ont été placés sur la colonne, à savoir :

- Un capteur de niveau d'eau sur le PAC (NI1)
- Un capteur de niveau d'eau dans la danaïde[i] (NI2)

[i] La danaïde est un réservoir d'eau à orifice sous pression permettant d'assurer un arrosage constant.

- Une mesure de pression absolue dans la colonne (PI1)
- Un débitmètre sur la ligne d'arrosage du PAC (FI1)
- Un capteur de pression différentielle aux bornes du PAC (dP1)
- Un capteur de pression différentielle sur toute la hauteur de la colonne (dP2)

La **Figure 51** présente la configuration et l'instrumentation du dépoussiéreur tel qu'il a été utilisé dans sa configuration à Nancy.

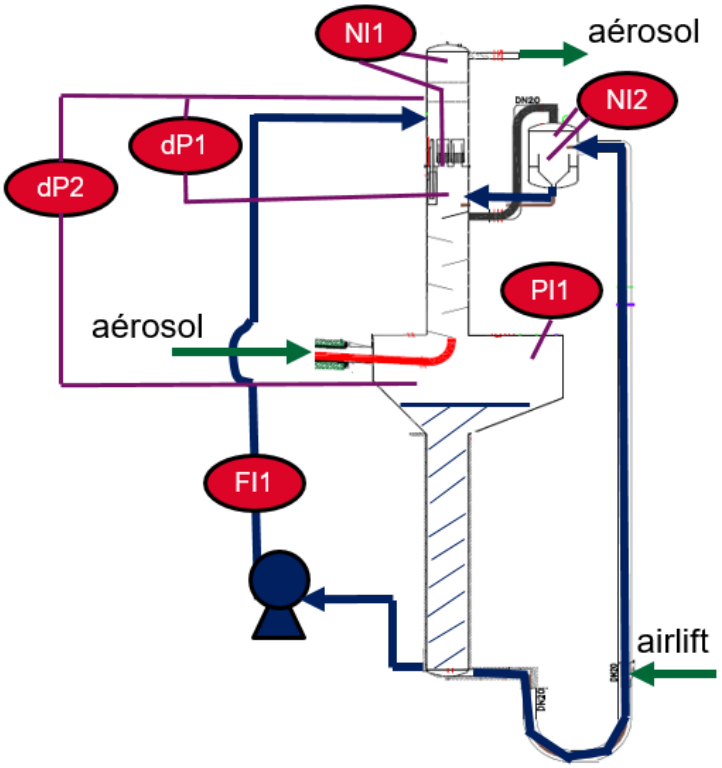


Figure 51 : Schéma d'instrumentation du dépoussiéreur dans sa configuration au LRGP

II.6.2. Méthodologie

II.6.2.1. Plan d'expériences planifié

Le plan d'expériences mis en œuvre a été construit de telle sorte à couvrir une large plage de fonctionnement de l'appareil de dépoussiérage. Les facteurs qui ont été identifiés pour la construction du plan d'expériences sont :

- Le débit de gaz vecteur de l'aérosol en entrée de dépoussiéreur,
- L'arrosage ou le non-arrosage des plateaux (chicanes et PAC),
- La présence ou l'absence du PAC.

Le débit d'arrosage du PAC n'est pas considéré comme un facteur du plan d'expériences. La mesure de hauteur d'eau sur le PAC a permis de s'assurer de la constance de son arrosage. Pour le gaz vecteur d'aérosol, il a été décidé de choisir un débit nominal de fonctionnement du dépoussiéreur petite capacité qui est de 10 Nm^3/h, soit 11 m^3/h dans les conditions atmosphériques du LRGP. Pour encadrer cette valeur, d'autres tests ont été effectués à plus faible débit (6 m^3/h) et à plus fort débit (15 m^3/h).

II.6.2.2. Procédure de fonctionnement

Pour éviter la surcharge du présent manuscrit, la procédure de fonctionnement a été placée en **Annexe 6**.

II.6.2.3. Méthode expérimentale pour la détermination de l'efficacité

La méthode expérimentale appliquée pour la caractérisation du dépoussiéreur s'appuie sur la **Norme française NF EN 779** (ref. **[53]**) portant sur la « Détermination des performances de filtration ». C'est à partir de cette référence qu'a été défini le protocole opératoire.

La norme préconise d'effectuer alternativement un comptage de particules en amont et un comptage en aval de l'aérosol traversant le système de filtration. Il faut réitérer ces mesures le plus de fois possible pour réduire les incertitudes. La norme préconise au moins 13 comptages de particules d'au moins 20 secondes chacun. La réalisation de mesures alternées en amont et en aval permet d'observer la permanence de fonctionnement du système caractérisé, et d'effectuer un bilan matière le plus représentatif possible. L'application d'une loi statistique de type Student permet ensuite d'obtenir une estimation de l'incertitude sur les résultats obtenus.

Pour la présente étude, il a été décidé d'effectuer 13 mesures pour chaque test, c'est-à-dire 7 mesures AMONT (notées **A.**) et 6 mesures AVAL (notées **Av.**). Cela donne la suite suivante :

A.1 – Av.2 – A.3 – Av.4 – A.5 – Av.6 – A.7 – Av.8 – A.9 – Av.10 – A.11 – Av.12 – A.13

En fait, chaque mesure effectuée par l'APS fournit un vecteur de concentrations en particules par classes[i] de diamètre aérodynamique. La gamme de mesure s'étend de 0,523 µm à 20,0 µm. La mesure APS fournit également une concentration approximative en particules fines, c'est-à-dire de diamètre inférieur à 0,523 µm. Dans la gamme de mesure, il y a 51 classes repérées par leur valeur de centrage respective.

Le choix du nombre de 13 mesures se justifie par un bon compromis entre le coefficient d'incertitude de Student et le temps opératoire requis pour effectuer les mesures. À partir de ces 13 mesures peuvent être calculées 6 valeurs d'efficacités (notées **E**). L'efficacité de capture correspond au rapport du nombre de particules retenues par le dépoussiéreur par rapport au nombre de particules total entrant dans la colonne. Dans le cas particulier de ces expériences, le débit de gaz vecteur entrant dans la colonne (noté $\mathbf{Q_{ent}}$) est inférieur au débit sortant (noté $\mathbf{Q_{sort}}$), puisque l'airlift[ii] apporte une quantité d'air supplémentaire dans la colonne. Il est donc nécessaire de prendre en considération cette différence dans le calcul de l'efficacité.

L'**Équation 36** (voir page suivante) permet de calculer la matrice d'efficacités $\mathbf{E_i^j}$ en fonction des concentrations mesurées en amont (**A.**) et en aval (**Av.**), où **i** représente la classe granulométrique (51 canaux de l'APS), **j** représente le numéro de l'efficacité ($\mathbf{E^j}$ de 1 à 6) ou du prélèvement ($\mathbf{A.^j}$ et $\mathbf{Av.^j}$ de 1 à 13).

[i] Autant de classes mesurées que de canaux de l'APS.
[ii] Air de propulsion de l'eau dans la ligne d'arrosage des chicanes.

$$\mathbf{E_i^j = \left(moyenne\left(A_{\cdot i}^{2j-1}\,;A_{\cdot i}^{2j+1}\right) * Q_{ent} - Av_{\cdot i}^{2j} * Q_{sort}\right)/\left(moyenne\left(A_{\cdot i}^{2j-1}\,;A_{\cdot i}^{2j+1}\right) * Q_{ent}\right)}$$ Équation 36

La moyenne des **j** valeurs d'efficacités fournit un vecteur d'efficacités moyennes calculée selon l'**Équation 37**.

$$\mathbf{\bar{E}_i = moyenne_{j=1}^{j=6}(E_i^j)}$$ Équation 37

Cette grandeur d'efficacité moyenne est le critère décisif qui a été choisi pour représenter la rétention des particules dans le dépoussiéreur. Toutefois, l'efficacité moyenne ne saurait être significative que sous condition d'une répétabilité acceptable. Il devient alors nécessaire de déterminer un vecteur d'incertitudes par vecteur d'efficacité. La norme **NF EN 779** définit l'incertitude sur l'efficacité moyenne telle que « un intervalle de confiance bilatéral de la valeur moyenne basé sur un niveau de confiance de 95 %. Un prélèvement amont d'au moins 500 particules doit être compté dans les plages de dimension évaluées jusqu'à 1 µm, conformément à l'ISO 2854:1976 ».

Les équations ci-après présentent la méthode de calcul de l'incertitude $\mathbf{\dot{U}_i}$, où $\mathbf{\delta_i}$ représente l'écart type, **n** le nombre de valeurs d'efficacités calculées (n = max(j) = 6), et $\mathbf{t_{(1-\alpha/2)}}$ représente le critère de Student (qui est fonction de **n**).

Le but est de parvenir à encadrer l'efficacité moyenne $\mathbf{\bar{E}_i}$ selon l'**Équation 38**.

intervalle de confiance de l'efficacité

$$\mathbf{\bar{E}_i - \dot{U}_i \leq \bar{E}_i \leq \bar{E}_i + \dot{U}_i}$$ Équation 38

Le vecteur d'incertitudes $\mathbf{\dot{U}_i}$ se détermine selon l'**Équation 39**, où $\mathbf{\delta_i}$ se détermine par l'**Équation 40**, et $\mathbf{t_{(1-\alpha/2)}}$ peut se retrouver dans des tables statistiques dont un extrait est présenté par le **Tableau 17**.

valeur absolue d'incertitude

$$\mathbf{\dot{U}_i = t_{(1-\alpha/2)} * \frac{\delta_i}{\sqrt{n}}}$$ Équation 39

écart type

$$\mathbf{\delta_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{j=6}\left(E_i^j - \bar{E}_i\right)^2}{n-1}}}$$ Équation 40

Prélèvements (n)	**Nombre de degrés de liberté (n-1)**	$\mathbf{t_{(1-\alpha/2)} * \frac{1}{\sqrt{n}}}$
4	3	1,591
5	4	1,242
6	5	1,049
7	6	0,925
8	7	0,836
NOTE : Niveau de confiance de 95% (α = 0,05)		

Tableau 17 : Distribution de Student selon l'ISO 2854:1976

II.6.3. Résultats et interprétations

II.6.3.1. Suivi des expérimentations réalisées

a) Maîtrise du fonctionnement du dépoussiéreur

Un suivi des grandeurs de pilotage du procédé a pu être effectué grâce à l'emploi du banc instrumenté. Il a été possible de suivre en temps réel les pertes de charges dans la colonne, ainsi que les débits gazeux en entrée et en sortie, mais aussi les pressions et les niveaux d'eau. Ces grandeurs permettent de s'assurer du bon fonctionnement de la colonne de dépoussiérage. Le **Tableau 18** présente le suivi des paramètres opératoires du dépoussiéreur pour les dix manipulations réalisées, numérotées de **M1** à **M10**. De gauche à droite, il y a la date de l'essai, l'heure, la configuration du dépoussiéreur, le débit d'entrée d'aérosol $\mathbf{Q_{ent}}$, le débit de sortie d'aérosol $\mathbf{Q_{sort}}$, le niveau d'eau sur le PAC **NI1**, le niveau d'eau dans la danaïde **NI2**, le débit d'arrosage des chicanes $\mathbf{Q_{arros}}$, la perte de charge sur le PAC **dP1**, la perte de charge sur la colonne **dP2**, la pression absolue dans la colonne **PI**, et la pression d'air fournie au système d'airlift $\mathbf{P_{airlift}}$.

Manip	Date	Heure	Config	Q ent (m3/h)	Q sort (m3/h)	NI1 (mmCE)	NI2 (mmCE)	Q arros (L/h)	dP1 (mbar)	dP2 (mbar)	PI (bar)	Pairlift (bar)
M1	24/09/19	09:32	classique	10,95	13,35	11	60	184	1,5	1,8	1,51	1,38
M2	30/09/19	14:28	classique	10,86	12,85	13	43	170	1,6	1,9	1,52	1,38
M3	01/10/19	10:50	classique	14,88	16,91	14	46	173	2,3	2,7	1,93	1,38
M4	01/10/19	14:00	classique	14,93	17,10	14	38	166	2,2	2,6	1,92	1,38
M5	01/10/19	14:46	sChic	14,78	14,78	17	4	0	2,2	2,6	1,71	0
M6	02/10/19	10:05	sChic	11,03	11,03	12	4	0	1,4	1,6	1,32	0
M7	02/10/19	13:06	sPAC	10,80	12,90	3	63	186	- 0,2	0,1	1,28	1,38
M8	02/10/19	14:06	sPAC	14,28	16,20	4	57	182	- 0,2	0,3	1,60	1,38
M9	03/10/19	09:27	sPAC	14,40	16,20	3	51	177	- 0,2	0,2	1,60	1,38
M10	03/10/19	11:07	sPAC	10,80	12,90	3	48	174	- 0,2	0,0	1,29	1,38

Tableau 18 : Table de suivi des paramètres opératoires de la colonne de dépoussiérage

Des tests ont été conduits avec différents débits gazeux d'aérosol en entrée de dépoussiéreur. Le but a été de déterminer l'impact des turbulences et du temps de séjour sur la rétention de particules, sachant que le débit nominal d'entrée est de 10 $Nm^3/h \approx 11\ m^3/h$. Différentes configurations de colonne ont également été testées dans le but de déterminer l'influence de divers paramètres sur la rétention des particules. Ainsi, le dépoussiéreur a été testé avec et sans PAC (sPAC), avec et sans arrosage des chicanes (sChic). Contrairement à son fonctionnement sur prototype en dépression (pour assurer une circulation des gaz), le dépoussiéreur a été placé en surpression du fait de l'injection d'un aérosol dans une colonne reliée à l'atmosphère.

b) Mise au point de la manipulation

Le débit d'entrée d'air chargé en particules d'alumine dans la colonne $\mathbf{Q_{ent}}$ a été fixé comme étant la variable de travail (ou facteur). L'objectif a été de la faire varier entre 6 m^3/h et 15 m^3/h pour encadrer la valeur de fonctionnement (11 m^3/h). Le débit de sortie d'air $\mathbf{Q_{sort}}$ a été quant à lui induit par la volonté de maintenir un débit d'arrosage des chicanes compris entre 150 L/h et 200 L/h, par l'action sur la pression d'air délivrée à l'airlift. Cela crée un delta d'environ +2 m^3/h entre $\mathbf{Q_{ent}}$ et $\mathbf{Q_{sort}}$. Le niveau d'eau correspondant dans la danaïde, mise sous pression par l'airlift, doit être compris entre 18 mm CE et 70 mm CE. Il a aussi été nécessaire de s'assurer que les pertes de charges **dP** dans la colonne restent dans des intervalles convenables, afin de ne pas dénaturer le fonctionnement du dépoussiéreur. Globalement, les **dP**

sont restées assez faibles pendant toute la phase de mise au point avec environ 2 mbar sur le PAC et 3 mbar sur la colonne. Ces valeurs sont assez caractéristiques du fonctionnement nominal de la colonne de dépoussiérage. La mesure de la pression absolue dans la colonne était autour de 1,5 bar. En outre, la nécessité a été de maintenir un niveau d'eau sur le PAC compris entre 10 mm CE et 17 mm CE.

c) Protocole opératoire

Le panorama des essais de caractérisation envisagés a été considérablement réduit du fait du temps imparti de 1 mois, au début duquel des difficultés de fonctionnement de l'installation ont été rencontrées. En outre, le PAC a dû être renvoyé à l'atelier mécanique pour modification au cours de la phase de tests. Ainsi, le scope a été réduit à la seule étude de 3 débits d'aérosols (6 m^3/h ; 11 m^3/h ; 15 m^3/h). Les trois configurations de dépoussiéreur étudiées seront dénommées « classique », sans plateau à calottes « sPAC » et sans arrosage des chicanes « sChic ».

L'ensemble des essais réalisés avec un débit de 6 m^3/h n'a pas pu être retenu. En effet, le faible débit de gaz vecteur d'aérosol induit des phénomènes inévitables de dépôt de particules dans tout le dispositif expérimental (dépoussiéreur et lignes d'acheminement de l'aérosol). Les problèmes de dépôt se répercutent sur l'intégralité de la chaîne de circulation de l'aérosol. Ainsi, les données brutes fournies par le granulomètre peuvent être biaisées. Il a fallu nettoyer et décrasser les lignes de circulation de l'aérosol après chaque essai, afin de restaurer l'état initial de l'installation de dépoussiérage. Peut-être que cela n'arriverait pas si le dépoussiéreur était en dépression comme c'est le cas sur prototype au CEA.

II.6.3.2. Exploitation des efficacités spectrales

La méthode d'exploitation mise en jeu dans ces études porte sur l'observation des efficacités spectrales. Il s'agit des efficacités calculées sur chacun des canaux de l'APS utilisés pour faire le comptage des particules. Bien que 51 canaux aient été utilisés pour compter les particules de taille comprise entre 0,5 µm et 20 µm, les efficacités ne seront présentées que sur les 29 premiers canaux (de 0,5 µm à 3,8 µm). Au-dessus de 3,8 µm, il n'y avait plus assez de particules mesurées pour pouvoir présenter des résultats significatifs.

a) Stabilité de la génération alimentant le dépoussiéreur

Avant de présenter les résultats d'efficacités du dépoussiéreur, il faut s'assurer de la stabilité du flux d'aérosol en entrée d'équipement pour garantir que la génération est restée stable pendant toute la manipulation. En effet, la stabilité de l'alimentation en aérosol conditionne la capture de particules par le dépoussiéreur. Cela équivaut à un régime permanent.

L'alimentation du dépoussiéreur se fait à l'aide du générateur d'aérosol Palas® préalablement chargé en poudre à disperser. Le tassage de la poudre dans le godet est important car il conditionne la concentration en particules dispersées dans le flux d'air par la brosse tournante. De plus, les paramètres de réglage de l'appareil permettent également d'ajuster la dispersion de l'aérosol (reportés dans la procédure en **Annexe 6**).

Lorsque la génération et le dépoussiéreur sont placés en régime permanent, 7 prélèvements à l'amont et 6 prélèvements à l'aval sont effectués alternativement, comme indiqué au §**II.6.2.3**. Chaque prélèvement dure 20 secondes comme préconisé par la norme. L'APS renvoie la distribution granulométrique et le nombre total de particules pour chaque point. Le **Tableau 19** permet de qualifier la stabilité de la génération en amont du dépoussiéreur.

			Concentrations (part.cm^{-3})						
Manip	Configuration	Q ent (m^3/h)	Premier - A.1	Dernier - A.13	Min	Max	Médiane	Moyenne	Ecart type
M1	classique	11,0	1230	1520	1230	1650	1500	1471	139
M2	classique	10,9	1840	1180	1140	1870	1610	1553	297
M3	classique	14,9	1040	890	889	1040	983	966	61
M4	classique	14,9	1110	1300	1110	1350	1240	1239	77
M5	sChic	14,8	1280	1380	1250	1430	1370	1344	70
M6	sChic	11,0	384	1470	384	1470	1370	1209	376
M7	sPAC	10,8	1430	1550	1260	1550	1350	1383	107
M8	sPAC	14,3	776	950	776	1240	950	958	140
M9	sPAC	14,4	935	1110	935	1400	1070	1116	161
M10	sPAC	10,8	1060	1260	1060	1540	1260	1284	174

Tableau 19 : Suivi de la stabilité de la génération en amont du dépoussiéreur

Dans ce tableau, il y a de gauche à droite : le numéro de la manipulation, la configuration de dépoussiéreur, le débit d'entrée d'aérosol dans le dépoussiéreur **Q_{ent}**, la concentration totale du premier prélèvement à l'amont **A.1**, la concentration totale du dernier prélèvement à l'amont **A.13**. Ensuite, pour les 7 prélèvements effectués à l'amont, il y a : la concentration minimum **Min**, la concentration maximum **Max**, la concentration médiane **Médiane**, la concentration moyenne **Moyenne**, l'écart type **Ecart type**.

Les concentrations en particules générées pour ces essais sont globalement comprises entre 500 et 1500 part.cm^{-3}. La stabilité de génération est assez bonne pour l'ensemble des essais, ce qui permet de garantir une alimentation constante. C'est l'observation de l'ensemble des paramètres, et notamment de l'écart type par rapport à la moyenne, qui permet de juger de cette stabilité.

Certains essais présentent néanmoins des variations notables de concentrations en amont qui peuvent être considérées comme des périodes d'instabilité. C'est le cas notamment pour l'essai **M6** dont le premier prélèvement mesurait 384 part.cm^{-3}, contre 1470 part.cm^{-3} pour le dernier prélèvement. Malgré tout, la médiane (1370 part.cm^{-3}) et la moyenne (1209 part.cm^{-3}) sont assez proche de la concentration du dernier prélèvement **A.13**, ce qui indique que cette génération n'a pas été stable dans ses tout premiers instants. Dans ce cas, les premiers prélèvements ont été exclus, et les calculs d'efficacités ont uniquement été effectués lorsque la génération était stable. Un autre exemple est l'essai **M2**, dont la concentration initiale était de 1840 part.cm^{-3}, et qui a diminué jusqu'à une concentration finale de 1180 part.cm^{-3}. Pour cet essai, la moyenne est de 1553 part.cm^{-3} avec un écart type de 297 part.cm^{-3}, ce qui signifierait que la concentration de particules à l'alimentation a diminué progressivement tout au long de la manipulation. Dans ce cas, le delta de concentrations entre l'amont et l'aval du dépoussiéreur permettant de calculer l'efficacité de capture a été observé (non présenté). Comme il a été jugé stable, les mesures d'efficacités calculées pour cet essai ont été conservées.

Deux hypothèses principales peuvent être formulées pour expliquer les instabilités de génération :

- Tassage inhomogène de la poudre dans le godet du générateur d'aérosol,
- Dépôt de particules dans les conduites entre le générateur et le point de prélèvement.

Le débit de gaz vecteur entrainant les particules d'alumine est resté stable pendant les essais.

Une fois que la stabilité de la génération en amont du dépoussiéreur a été observée, il a fallu s'assurer de la constance du phénomène de capture de particules dans la colonne, c'est-à-dire de la stabilité de l'efficacité. Cela fait l'objet des paragraphes suivants où seront présentés des graphes d'efficacités sur lesquels seront portés les incertitudes associées.

b) Résultats des efficacités spectrales

L'APS fournit la distribution granulométrique en nombre des aérosols, les concentrations par classes sont en part.cm^{-3}. Les efficacités de capture ont pu être calculées par application de l'**Équation 36**. Pour une même classe, les efficacités en nombre et en masse sont équivalentes. Pour chaque configuration, deux débits d'introduction de l'aérosol ont été considérés, à savoir 11 m^3/h et 15 m^3/h.

Les **Figure 52** et **Figure 53** présentent les efficacités de rétention dans différentes configurations de dépoussiéreur.

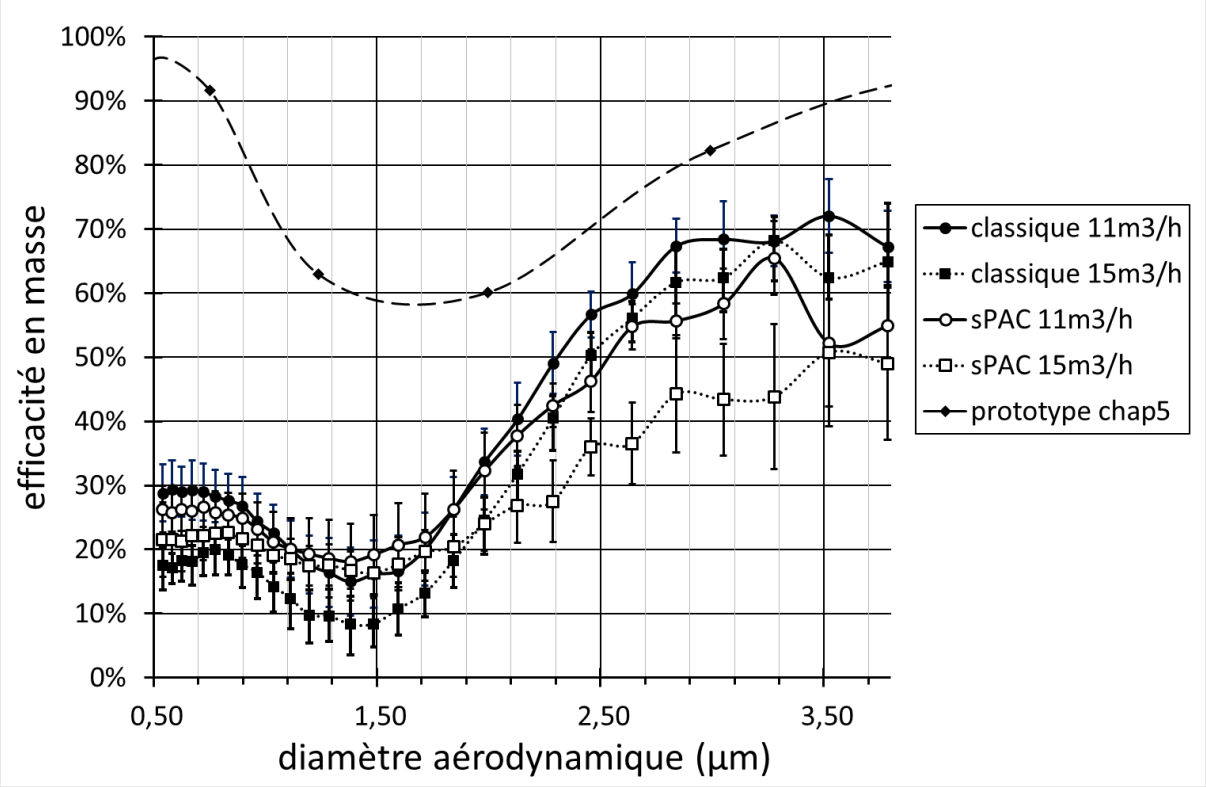


Figure 52 : Comparaison de l'efficacité dans les configurations "classique" et "sans PAC"

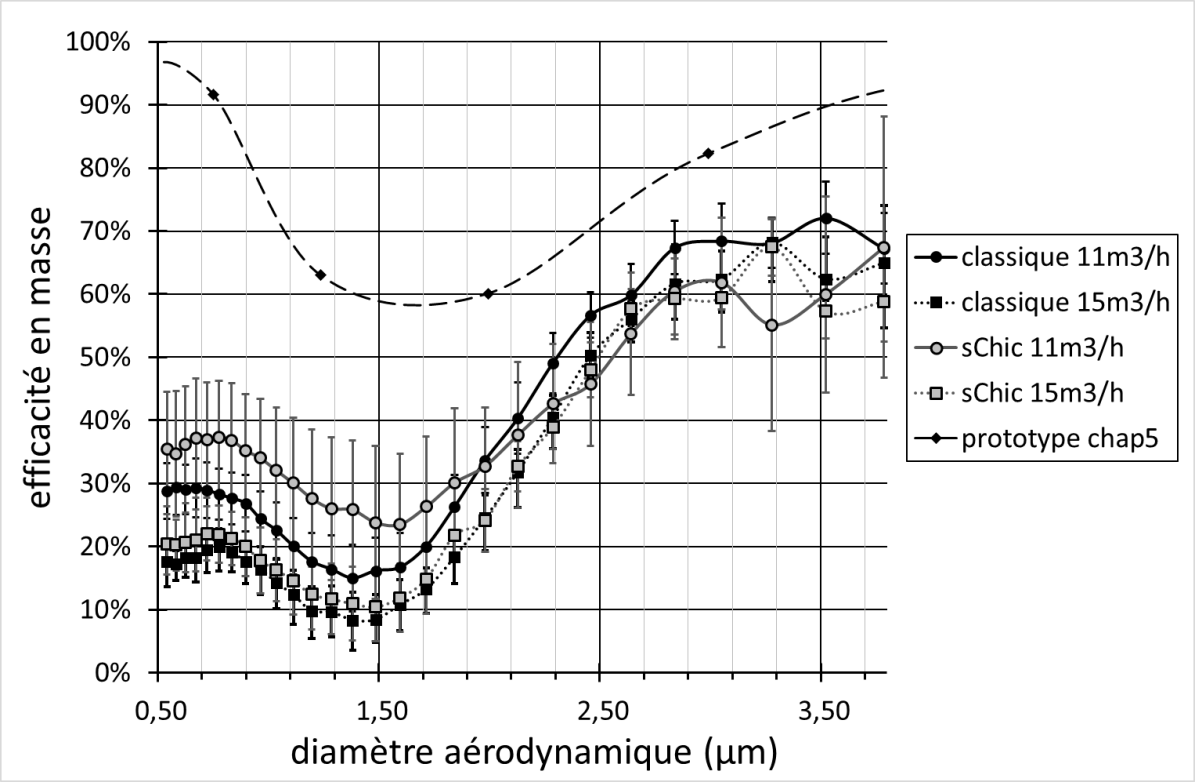


Figure 53 : Comparaison de l'efficacité dans les configurations "classique" et "sChic"

Légende des graphes
classique 11m3/h : Moyenne essais M1-M2 **; classique 15m3/h :** Moyenne essais M3-M4
sPAC 11m3/h : Moyenne essais M7-M10 **; sPAC 15m3/h :** Moyenne essais M8-M9
sChic 11m3/h : Essai M6 **; sChic 15m3/h :** Essai M5
prototype chap5 : Efficacités issues des mesures ELPI+ sur le prototype au **CHAPITRE 5**

Les efficacités du dépoussiéreur grande capacité sur le prototype sont issues des campagnes de caractérisation des particules conduites au **CHAPITRE 5**. Puisqu'il s'agit de considérer les diamètres aérodynamiques, il a fallu se baser sur les résultats issus de l'ELPI+. Les valeurs d'efficacités ont été calculées à partir du bilan massique entre le flux d'aérosol en sortie de calcinateur (cf. distribution en **Figure 43**), et celui en sortie de dépoussiéreur (cf. distribution en **Figure 48**). Les distributions granulométriques en ces deux points étaient semblables, ce qui justifie le calcul d'efficacité de capture. Il faut prendre en considération que les dépoussiéreurs du **CHAPITRE 5** (grande capacité 19 m^3/h – sans PAC) et du **CHAPITRE 6** (petite capacité 11 m^3/h – avec PAC) sont différents, et que les conditions opératoires mises en jeu sont également différentes. De plus, le prototype a impliqué des aérosols générés lors d'une vitrification simulée, alors que l'expérience au LRGP a impliqué des aérosols générés à partir de particules d'alumine. Ainsi, les efficacités de capture calculées sur les deux prototypes ne sont pas directement comparables, mais les courbes d'efficacités ont été placées sur un même graphe pour pouvoir en comparer l'allure. En outre, il faut prendre en considération que les dépoussiéreurs ont été dimensionnés selon les mêmes critères[i], donc ils sont censés avoir un comportement similaire.

[i] Les critères de dimensionnement des dépoussiéreurs sont confidentiels.

c) Interprétation de l'allure des courbes de rétention

Au regard de l'ensemble des courbes présentées sur les **Figure 52** et **Figure 53**, une tendance générale de l'efficacité du dépoussiéreur se dessine. En effet, toutes les courbes ont une allure de « cloche inversée » avec un minimum d'efficacité aux alentours de 1,3 µm, et deux maximums de part et d'autre. Ces figures montrent que le dépoussiéreur présente une meilleure efficacité de collecte pour les particules microniques que pour les particules submicroniques. Il faut toutefois considérer le fait que le nombre de particules mesurées au-dessus de 2,5 µm est faible, compte tenu de la distribution granulométrique de la poudre d'alumine utilisée pour la génération[i] (cf. **Figure 49**).

Mais pourquoi l'allure des courbes n'est-elle pas monotone sur tout le domaine ?

Pour expliquer cela, il est proposé de revenir sur la **Figure 22**. L'existence de phénomènes diffusifs concernant plutôt les petites particules, et de phénomènes inertiels concernant plutôt les grosses particules, permettent d'expliquer l'allure en cloche. Les particules de taille proche de 1,3 µm ont tendance à suivre le courant gazeux ascendant dans le dépoussiéreur jusqu'à atteindre la sortie. Au contraire, les particules plus petites ou plus grosses vont subir une impaction sur les plateaux et les parois de la colonne. Par ailleurs, il convient de considérer parallèlement la formation d'un rideau d'eau dans la colonne du fait de l'arrosage des plateaux. Cet arrosage en rideau devrait normalement entrer en contact intime avec l'aérosol pour en capturer les particules indépendamment de leur granulométrie. Cela n'est pas observé dans les résultats du LRGP car ce rideau d'eau n'est certainement pas homogène. Il doit y avoir des passages préférentiels d'air qui entrainent les fines particules directement vers la sortie du dépoussiéreur. Cela est confirmé par l'observation de la fixation des chicanes à l'intérieur de la colonne telle que montrée sur la **Figure 54** ci-après.

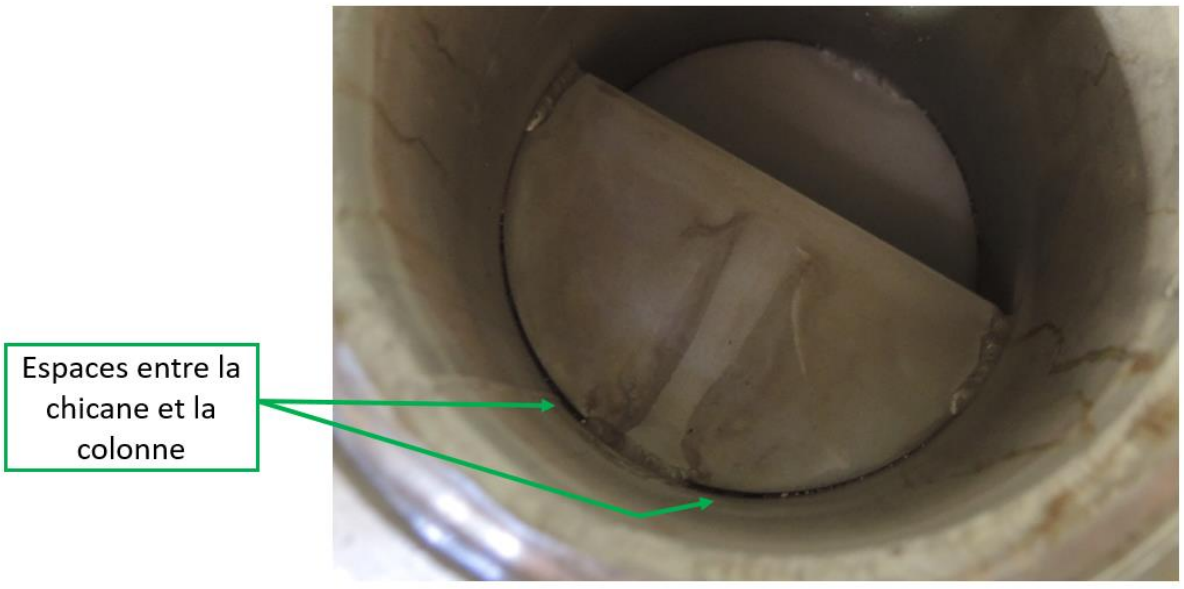


Figure 54 : Fixation d'une chicane dans la colonne du dépoussiéreur petite capacité

[i] Il était initialement prévu d'enrichir les résultats par des tests avec un aérosol centré à 3 µm, mais cela n'a pas pu être fait par manque de temps.

La **Figure 54** montre qu'il y a un espace clairement visible de part et d'autre des points de soudure, entre la chicane et le corps du dépoussiéreur. Cela entraine un ruissellement de l'eau le long des parois de la colonne, ce qui nuirait à la formation du rideau d'eau sur les chicanes. Ainsi, des passages préférentiels pour les particules submicroniques pourraient apparaitre, facilitant leur cheminement jusqu'à la sortie de la colonne.

Quelle que soit la configuration du dépoussiéreur ou le débit gazeux, il semble qu'il faille favoriser les phénomènes d'agglomération ou de croissance granulométrique pour obtenir de grosses particules mieux retenues. L'humidité dans la colonne joue un rôle important, mais il faudrait songer au dimensionnement d'un équipement permettant d'agglomérer les particules en amont du dépoussiéreur.

Il faut maintenant s'intéresser à chacune des courbes obtenues sur le dépoussiéreur petite capacité, et les comparer entre elles.

Configuration classique - Figure 52 et Figure 53

La configuration « classique » correspond au cas où le dépoussiéreur fonctionne avec son plateau à calottes, et avec un arrosage régulier de tous les plateaux (PAC et chicanes). Il existe une différence d'efficacité assez franche entre les cas à 11 m^3/h et à 15 m^3/h. La différence est quasiment constante avec un delta d'environ 10 %. En fait, l'utilisation d'un débit de 11 m^3/h est plus avantageuse car elle est associée à des efficacités de rétention plus élevées. Puisqu'il s'agit du débit usuel de fonctionnement du dépoussiéreur, cela tendrait à montrer que le dépoussiéreur est bien dimensionné. Les incertitudes pour ces deux courbes sont assez faibles (de l'ordre de 3 % à 4 %) ce qui donne une confiance certaine en ces efficacités calculées.

Effet du PAC sur la rétention des particules - Figure 52

La confrontation des courbes avec et sans plateau à calottes pour les deux débits d'aérosol étudiés (11 et 15 m^3/h) révèle que le PAC a réellement une utilité, mais uniquement pour des particules microniques. Aucune influence du PAC n'est observable en dessous de 1,5 µm. En outre, il s'avère que plus les particules sont grosses, plus l'écart dû au PAC est élevé. Pour les particules supérieures à 2 µm, cet écart est de près de 10 % à 11 m^3/h, et de presque 15 % à 15 m^3/h. En fait, le fonctionnement du PAC repose sur l'inertie des particules, qui à la traversée de cet élément, peuvent s'impacter contre les calottes. Il semble alors tout à fait logique qu'une augmentation des turbulences gazeuses (par une augmentation du débit gazeux) dans la colonne favorise ce mécanisme de collecte inertiel. Le retour d'expérience du CEA[i] indique toutefois qu'il y a une limite supérieure de débit gazeux au-delà de laquelle le PAC ne fonctionne plus correctement. Un débit trop important génèrerait une colonne d'air dans la hauteur d'eau sur le PAC, qui provoquerait un dysfonctionnement avant même d'atteindre l'engorgement. Ce cas n'a pas été étudié au LRGP.

[i] Non présenté ici.

Effet de l'arrosage des chicanes sur la rétention des particules - Figure 53

Le graphe tend à montrer que l'arrosage des chicanes à 15 m^3/h ne présenterait aucun intérêt sur la capture de particules. En effet, les courbes d'efficacité obtenues avec et sans arrosage des chicanes à ce débit sont quasiment confondues. Par contre, l'interprétation est différente pour le débit de 11 m^3/h. Dans ces conditions, il semblerait que l'arrosage des chicanes n'ait pas d'influence significative dans le domaine micronique, et qu'il soit même défavorable dans le domaine submicronique. En effet, il y a un gain de près de 10% sur la rétention des particules inférieures à 1,5 µm du fait du non-arrosage des chicanes. Ainsi, l'arrosage des chicanes se verrait alors défavorable à la rétention pour les petites particules. Dans ce domaine de granulométrie, la rétention des particules est certainement liée au temps de séjour de l'aérosol dans la colonne de dépoussiérage. Le fait d'arroser les chicanes créerait une diminution du volume disponible pour le gaz, ce qui réduirait ainsi le temps de séjour dans la colonne à débit d'aérosol identique, et qui pourrait forcer le gaz à passer par les passages préférentiels (cf. **Figure 54**). Cela pourrait expliquer pourquoi l'efficacité de rétention diminue avec l'arrosage des chicanes.

Toutefois, les incertitudes révèlent des valeurs très importantes, de l'ordre de 11% pour le test sChic à 11 m^3/h. L'absence de répétabilité sur les tests sChic ne nous permet pas de valider avec certitude que l'arrosage des chicanes est défavorable à la rétention des particules. En outre, le retour d'expérience du CEA[i] sur un autre dépoussiéreur, lors d'expériences de vitrification sur prototype, a montré que l'arrosage des chicanes conduisait à une augmentation de la rétention des principaux éléments volatils d'un facteur 3. Ce résultat est issu d'un bilan matière sur la chimie, en supposant que ces éléments volatils sont dans les particules solides. Ainsi, il semblerait que les résultats obtenus au LRGP soient en contradiction avec les observations faites sur le fonctionnement continu des dépoussiéreurs. Cela est peut-être induit par la fixation des chicanes à la paroi qui ne laisse pas de passages préférentiels (pas d'espace), ainsi les aérosols sont obligés de passer à travers le rideau d'eau. En outre, la chimie de dissolution peut également contribuer au phénomène de rétention, puisque le caractère soluble des particules dans la solution de dépoussiéreur sur prototype peut limiter les phénomènes de réentrainement des particules qui sont entrées en contact avec le liquide. Ainsi, les résultats au LRGP et au CEA ne sont pas forcément contradictoires car les conditions d'essai sont différentes.

Comparaison des efficacités entre le dépoussiéreur petite capacité au LRGP et le dépoussiéreur grande capacité en fonctionnement sur prototype - Figure 52 et Figure 53

La courbe d'efficacité obtenue dans le cas du dépoussiéreur grande capacité (**CHAPITRE 5**) est une translation quasi-parfait des courbes obtenues sur le dépoussiéreur petite capacité (**CHAPITRE 6**). Cela permet de garantir une bonne cohérence des expériences de simulation réalisées au LRGP avec la poudre d'alumine. Les phénomènes de capture sont donc bien similaires dans les deux cas.

[i] Non présenté ici.

Dans les expériences sur prototype, l'aérosol en provenance du calcinateur est accompagné d'une forte humidité du fait de l'évaporation de la solution de déchet. Lors de son arrivée dans le dépoussiéreur, sa température diminue (cf. **Tableau 15**), et ainsi les particules d'aérosol peuvent servir de noyaux de condensation du fait de la vapeur qui se condense autour d'elle. Cela augmente la taille de ces particules qui deviennent microniques, ce qui favorise leur capture par inertie. Dans les expériences au LRGP, le flux d'aérosol généré est entrainé par de l'air non-humidifié, il est donc moins probable que de la condensation se forme.

En outre, l'absence de chauffe du bain de dépoussiéreur dans les essais LRGP, peut certainement expliquer les faibles efficacités pour les particules submicroniques car les phénomènes diffusifs, normalement amplifiés par l'agitation thermique, en seraient amoindris. De plus, l'absence de chauffe fait qu'il n'y a pas de flux gazeux additionnel en provenance du pied de colonne, donc moins de turbulences, ce qui amoindrit la capture par inertie des particules microniques sur le PAC. Malgré cela, des turbulences existent quand même, notamment du fait de l'entrée tangentielle de l'aérosol dans les dépoussiéreurs, ce qui entraine un effet cyclonique.

Enfin, l'utilisation d'eau acidifiée en complément de la chauffe du bain de pied de colonne sur prototype entraine une dissolution conséquente des particules dans la solution de dépoussiéreur, qui n'existe quasiment pas dans les tests au LRGP. Il y a donc potentiellement moins de réentrainement des particules capturées par la solution de dépoussiéreur (toutes tailles confondues) sur prototype.

Conclusion du CHAPITRE 6

Ce chapitre a porté sur la caractérisation de l'efficacité de capture d'aérosols du dépoussiéreur petite capacité du prototype de vitrification. Les travaux de caractérisation des aérosols pendant une vitrification sur le prototype au **CHAPITRE 5** ont permis d'orienter le choix de la poudre à disperser, à savoir une poudre d'alumine insoluble de granulométrie centrée à 1 µm. Le dépoussiéreur petite capacité a été instrumenté et couplé à un banc d'essai spécifique, permettant de suivre et de maîtriser les variables du procédé tout au long de la manipulation de caractérisation. La différence par rapport aux conditions de fonctionnement en continu sur le prototype est que la solution de remplissage de la colonne est de l'eau industrielle (pas d'ajout d'acide), et que les expériences ont été faites à température ambiante (pas de chauffe du bain de la colonne). La caractérisation du dépoussiéreur a été effectuée dans trois configurations de la colonne : classique, sans plateau à calottes, sans arrosage des chicanes. Deux débits d'aérosol ont été mis en œuvre : 11 m^3/h (débit de design) et 15 m^3/h. La caractérisation s'est faite par la détermination de l'efficacité de capture des particules, qui correspond au ratio entre le nombre de particules qui pénètre dans la colonne et celui qui en sort. Toutefois, il a été nécessaire de prendre en compte la différence de débit entre l'entrée et la sortie du dépoussiéreur du fait de l'adjonction d'air par le biais de l'airlift en-dessous du plateau à calottes. La méthode expérimentale de détermination de l'efficacité s'est basée sur la norme NF EN 779 qui préconise de calculer une efficacité moyenne sur la base de 13 comptages réalisés alternativement en amont et en aval du procédé. Préalablement, il a été nécessaire de s'assurer de la stabilité des concentrations mesurées à l'amont et à l'aval pour

justifier le régime permanent. Cela permet également de garantir la constance de la génération de l'aérosol.

L'observation des efficacités fractionnelles a été conduite sur les 29 premiers canaux de l'APS, c'est-à-dire sur le domaine granulométrique [0,5 µm – 3,8 µm], pour juger la rétention de la colonne. Les efficacités fractionnelles forment une courbe en cloche inversée avec un minimum d'efficacité autour de 1,3 µm, et atteignent un maximum au-dessus de 2,6 µm. L'observation d'un maximum montre très clairement que la capture est optimisée pour les grosses particules. L'allure des courbes permet d'appuyer l'existence de deux phénomènes de capture des particules, l'un diffusionnel et prépondérant pour les particules submicroniques, et l'autre inertiel et prépondérant pour les particules microniques. En outre, il a été vu que la marche du dépoussiéreur est optimisée à son débit de design de 11 m^3/h, et qu'il est moins efficace à 15 m^3/h. La présence du plateau à calottes a un effet positif très marqué sur la capture des particules microniques, puisqu'il décuple l'efficacité de capture de 15%. L'arrosage des chicanes, qui s'est révélé important pour la rétention des éléments volatils dans le retour d'expérience du CEA sur prototype, a montré un effet négatif sur la rétention des particules dans les expériences au LRGP. La mise en place du rideau d'eau arrosant les chicanes peut alors être remise en cause, ce qui a certainement laissé des passages préférentiels pour les particules.

Ces expériences de caractérisation du dépoussiéreur petite capacité, effectuées sous des conditions de flux d'aérosol maitrisé, ont été l'occasion d'effectuer une comparaison avec l'efficacité de capture du dépoussiéreur grande capacité du **CHAPITRE 5**, issue de conditions non-maitrisées. Bien que les équipements utilisés et que les conditions opératoires mises en œuvre soient différentes, les courbes d'efficacités obtenues ont la même allure, ce qui traduit une similitude des phénomènes de capture impliqués. La vitrification dans le prototype a impliqué la chauffe du bain du dépoussiéreur contenant de l'eau acidifiée, tandis que l'expérience au LRGP a impliqué un dépoussiéreur à température ambiante avec de l'eau industrielle. Plusieurs phénomènes ont alors été évoqués :

- La formation de condensation autour des particules faisant croitre leur diamètre, et améliorant ainsi leur capture par inertie.
- Les turbulences gazeuses dans la colonne qui accroissent la capture par inertie.
- La température de la colonne ayant un effet direct sur l'agitation thermique et les phénomènes diffusionnels.
- La dissolution des particules dans la solution de dépoussiéreur diminuant leur réentrainement par le gaz.

Ainsi, la **PARTIE II** de ce manuscrit a permis de mieux comprendre la phénoménologie associée aux aérosols et à leur capture dans le procédé de vitrification. La **PARTIE III** qui va suivre vise à apporter des précisions sur la chimie du système volatil, et sur la composition des particules d'aérosols prélevées.

PARTIE III

–

LA VOLATILITÉ CHIMIQUE OBSERVABLE DANS LES PROCÉDÉS À TOUTES LES ÉCHELLES

CHAPITRE 7 – VOLATILITÉS OBSERVABLES DANS LES PROTOTYPES ET MAQUETTES

Les phénomènes de volatilités sont courants dans les procédés thermiques fonctionnant à haute température tel que le procédé de vitrification de déchet radioactif. Le césium-137 ne se volatilise pas seul puisque d'autres éléments du milieu subissent également la volatilisation de manière isolée, ou de manière liée. Il reste donc à déterminer s'il existe un lien entre ces volatilités. Ce **CHAPITRE 7** vise à localiser la source de la volatilité du Cs et à mettre en évidence les covolatilités potentielles observées dans les essais de vitrification. Il se base sur le traitement des données des essais en prototype réalisés par les équipes de conduite, ainsi que sur les expériences réalisées dans les maquettes dans le cadre de la thèse. Puisque l'ensemble des essais est effectué en inactif, les éléments chimiques sont simulés par des isotopes stables, sauf le technétium qui n'en possède pas. Ce dernier est simulé par le rhénium qui est son meilleur simulant connu en termes de comportement physico-chimique dans la fonte verrière, comme indiqué par Kim **[26]** (cf. §**I.2.2.1**).

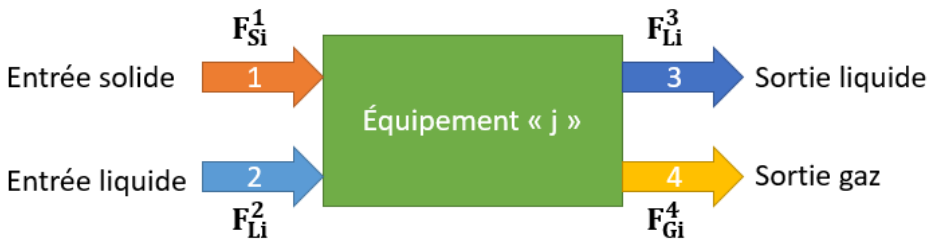
Ce chapitre se divise en trois parties succinctes :

- La première partie évalue les volatilités lors d'élaborations verrières conduites en pot chaud et en creuset froid sur le prototype de vitrification (cf. §**III.7.1**).
- La deuxième partie vise à déterminer si l'essentiel de la volatilité Cs provient du four ou du calcinateur, et elle s'intéresse aux covolatilités pendant une élaboration de verre simplifié dans la maquette STREAM (cf. §**III.7.2**).
- La troisième partie concerne une expérience de « désacidification » qui permet de déterminer si la chauffe du dépoussiéreur entraine de la volatilité (cf. §**III.7.3**).

III.7.1. Volatilités à l'élaboration observables dans le prototype

III.7.1.1. Définitions relatives à la volatilité

Le prototype de vitrification peut être équipé d'un four de type pot chaud ou d'un four de type creuset froid selon les besoins de simulation. Il est proposé de s'intéresser aux volatilités des éléments chimiques dans le procédé pour différents essais réalisés dans les configurations pot chaud ou creuset froid. La « volatilité » d'un élément chimique dans un équipement correspond au rapport de la quantité d'élément dans le flux gazeux de sortie par la quantité totale d'élément introduite dans cet équipement. La **Figure 55** permet d'illustrer la définition de la volatilité d'un élément « i » aux bornes d'un équipement « j », où **F** représente un débit massique. Les **F**$_S$ sont des débits solides, les **F**$_L$ des débits liquides, et les **F**$_G$ des débits gazeux.



$$vol_i^j = \frac{F_{Gi}^4}{F_{Si}^1 + F_{Li}^2}$$

Figure 55 : Illustration de la définition du terme « volatilité »

Dans certains cas, il est possible de relier les volatilités de certains éléments pour définir des relations de congruences ou de covolatilités. La notion de « congruence » est définie comme une volatilisation simultanée de plusieurs espèces, mais sans qu'un lien chimique entre elles puisse être établi. Par contre, la « covolatilité » implique une simultanéité à la volatilisation avec la preuve qu'il existe un lien chimique entre les espèces dans les aérosols, qui se traduit généralement par une relation de proportionnalité.

III.7.1.2. Rappels bibliographiques

Le retour d'expérience du CEA sur plusieurs années synthétisé par Gruber **[13]** a montré que le Cs est l'élément le plus volatil en pot chaud lorsqu'il n'y a pas de Tc (ou de simulant du Tc) dans le milieu (cf. §**I.2.1.2**). Les investigations bibliographiques menées au **CHAPITRE 2** indiquent que l'élément Tc (ou Re) joue un rôle important dans l'entraînement du Cs vers la phase aérosol. Kim **[26]**, Pegg **[28]**, et Lukens **[29]** ont montré que le Tc et le Re se retrouvent majoritairement sous leur forme d'oxydation +VII dans les fontes verrières oxydantes, c'est-à-dire sous la forme de pertechnétates (TcO_4^-) et de perrhénates (ReO_4^-) (cf. §**I.2.2.1**). Ces formes d'oxydation sont les plus volatiles. Dans ce milieu, Banerjee **[20]** indique que le Cs et les autres alcalins sont sous forme cationique (de type M^+), qu'il se lient de façon ionique aux oxygènes non-pontants de la matrice verrière, et qu'ils peuvent migrer de charge négative en charge négative (cf. §**I.2.1.3**). Gassman **[23]** et Weaver **[24]** ont montré que les cations alcalins peuvent se combiner au technétium et au rhénium pour former des pertechnétates d'alcalins ($MTcO_4$) et des perrhénates d'alcalins ($MReO_4$) (cf. §**I.2.1.5**). Des phénomènes de compétitions existent entre les ions alcalins pour se lier avec les pertechnétates et les perrhénates, en fonction de leur nature et de la grandeur de l'excès, ce qui résulte en des substitutions ioniques **[23]** **[24]** (cf. §**I.2.1.5**). Par ailleurs, Kim **[26]** indique que les TcO_4^- et les ReO_4^- se combinent préférentiellement avec les alcalins pour se volatiliser, et que les $MTcO_4$ et les $MReO_4$ passent en phase vapeur par vaporisation directe (cf. §**I.2.2.3**). Enfin, une expérience de Cains **[21]** visant à chauffer un déchet de faible activité à 600°C a montré que la volatilisation du Cs et du Tc se faisait de façon covolatile, et qu'elle était équimolaire, ce qui permet de conclure qu'il s'agit de $CsTcO_4$ gazeux (cf. §**I.2.1.4**). Donald **[22]** confirme également la volatilisation de cette espèce par d'autres expériences. La méthodologie de Cains **[21]** qui consiste à tracer la volatilité du Cs en fonction de celle du Tc, pour juger de leur covolatilité et identifier les espèces volatilisées, sera implémentée dans les études de ce **CHAPITRE 7**.

Le molybdène est un élément important dans les phénomènes de volatilité car Short **[18]** indique qu'il existe une limite de solubilité du Mo à hauteur de $5\%_{mass}$ dans les verres à haute activité de type Magnox ou Blend, au-delà de laquelle se forme une phase molybdique démixée appelée « Yellow Phase » (cf. §**I.2.1.3**). Cette phase attirerait notamment les alcalins (mais aussi les alcalino-terreux et les terres rares), ce qui les rendrait plus disponibles pour se volatiliser.

Ainsi, pour comprendre les mécanismes de volatilités dans le procédé de vitrification, il faut s'intéresser à l'interaction Cs-Tc (ou Cs-Re), en tenant compte du fait que les autres alcalins peuvent intervenir par des phénomènes compétitifs, et que le molybdène peut jouer un rôle dans les démixtions modifiant les phénomènes volatils. Pour ce **CHAPITRE 7**, il a alors été décidé

de suivre l'ensemble de ces éléments en fonction du Re. Le néodyme (Nd) qui est peu volatil sera utilisé comme élément témoin. Ce retour bibliographique servira de base aux interprétations des résultats expérimentaux formulés dans ce chapitre, et leur cohérence pourra être vérifiée.

III.7.1.3. Méthode de réalisation des bilans élémentaires sur l'installation

Comme cela a été présenté sur la **Figure 8**, le système de traitement des gaz du procédé de vitrification est successivement constitué :

- d'un dépoussiéreur qui capture les particules d'aérosols issues du calcinateur et qui les recycle vers le calcinateur,
- d'un condenseur qui liquéfie les gaz condensables,
- d'une colonne de recombinaison des oxydes d'azotes (NOx) qui transforme ces composés en acide nitrique liquide,
- d'une colonne de lavage qui lave les derniers résidus de pollution dans les gaz avant rejet à l'atmosphère.

La **Figure 56** présente un schéma du système de traitement des gaz utilisé.

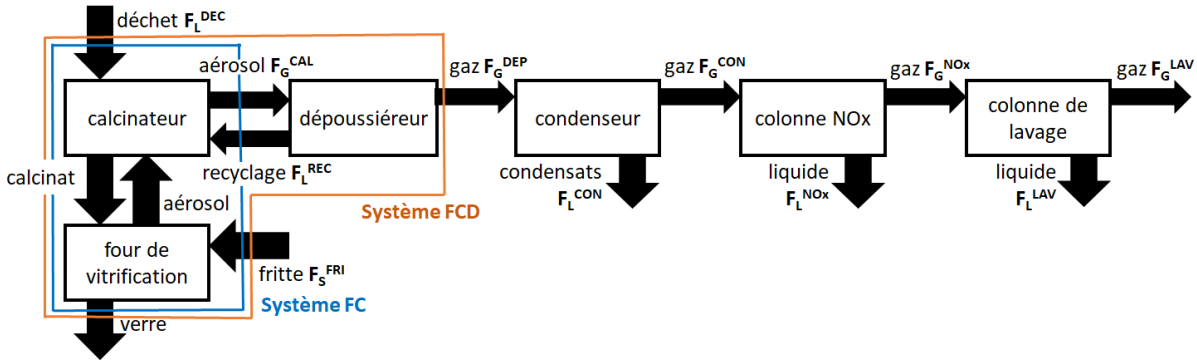


Figure 56 : Schéma du traitement des gaz sur le prototype

Il est proposé dans cette section de s'intéresser aux volatilités des éléments sur le système « four + calcinateur » (abrégé FC – en **bleu** sur le schéma), et sur le système « four + calcinateur + dépoussiéreur » (abrégé FCD – en **orange** sur le schéma). Bien que les débits élémentaires (pour chaque élément « i ») dans le déchet en entrée de calcinateur ($\mathbf{F_{Li}^{DEC}}$) soient parfaitement connus, il n'en est pas de même pour les débits gazeux en sortie calcinateur ($\mathbf{F_{Gi}^{CAL}}$) et en sortie dépoussiéreur ($\mathbf{F_{Gi}^{DEP}}$), car les gaz ne sont pas analysés sur la chaine de traitement. En revanche, les liquides issus des colonnes du traitement des gaz sont tous analysés par ICP, ce qui permet une spéciation des gaz par bilan matière, retraduit par l'**Équation 41** pour le système FC et par l'**Équation 42** pour le système FCD.

$$vol_i^{FC} = \frac{F_{Gi}^{CAL}}{F_{Li}^{DEC} + F_{Si}^{FRI} + F_{Li}^{REC}} = \frac{F_{Li}^{REC} + F_{Li}^{CON} + F_{Li}^{NOx} + F_{Li}^{LAV} + F_{Gi}^{LAV}}{F_{Li}^{DEC} + F_{Si}^{FRI} + F_{Li}^{REC}} \qquad \text{Équation 41}$$

$$vol_i^{FCD} = \frac{F_{Gi}^{DEP}}{F_{Li}^{DEC} + F_{Si}^{FRI}} = \frac{F_{Li}^{COND} + F_{Li}^{NOx} + F_{Li}^{LAV} + F_{Gi}^{LAV}}{F_{Li}^{DEC} + F_{Si}^{FRI}} \qquad \text{Équation 42}$$

Le flux de rejet à l'atmosphère en bout de ligne $\mathbf{F_{Gi}^{LAV}}$ est négligeable, car il est considéré nul. Dans l'**Équation 41**, le terme de recyclage $\mathbf{F_{Li}^{REC}}$ apparait à la fois au dénominateur car il s'agit d'un flux d'entrée du système FC, mais aussi au numérateur car il est utilisé pour calculer le flux $\mathbf{F_{Gi}^{CAL}}$.

Le procédé de vitrification en pot chaud fonctionne en discontinu selon trois étapes, qui sont l'élaboration, l'affinage et la coulée. L'élaboration se déroule dès lors que la fritte de verre et le calcinat sont mis en contact dans le four à haute température, et que les éléments du déchet s'incorporent au réseau vitreux. Pendant cette phase, le four est alimenté en continu. Ensuite, l'alimentation est stoppée et l'affinage du verre peut démarrer, ce qui correspond à un maintien en température de la fonte verrière permettant d'atteindre des propriétés physico-chimiques spécifiques du matériau. Enfin, la dernière étape est la coulée du verre dans les conteneurs métalliques (cf. **Figure 5**). Un nouveau cycle de fabrication peut alors démarrer. Dans les études qui vont suivre, c'est la volatilité pendant l'élaboration qui est considérée. Elle est directement issue des phénomènes réactifs d'incorporation du déchet dans la fritte de verre. En outre, il faut noter que les **Équation 41** et **Équation 42** sont uniquement valables pour un système chimique à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque le procédé est en régime établi. Les données en phase transitoire ont dû être exclues des calculs de volatilités.

Le procédé de configuration creuset froid fonctionne en alimentation continue du four de vitrification, même pendant les coulées. Ainsi, le traitement des données est plus aisé qu'en pot chaud puisque l'intégralité des relevés procédé a pu être incluse dans les calculs (une fois le régime permanent atteint).

Les calculs de volatilités ont été effectués selon les **Équation 41** et **Équation 42** pour tous les éléments chimiques de l'étude dans les configurations pot chaud et creuset froid, ils seront présentés dans les paragraphes suivants.

III.7.1.4. Influence du Re et démonstration d'un lien chimique avec les alcalins

Cette section a deux objectifs. D'une part, elle vise à mettre en évidence l'incidence de la présence de Re sur la volatilité des autres éléments, et d'autre part à révéler les liens chimiques existant entre les éléments qui se volatilisent. Ces liens permettront de dire si les volatilisations sont congruentes ou covolatiles. Pour répondre aux objectifs, les études se basent sur le retour d'expérience de trois essais de vitrification en configuration pot chaud (donc à 1100°C), qui ont été réalisés dans des conditions de concentrations chimiques différentes. Le verre de base pour ces essais est la matrice PC (cf. **Tableau 10**). Pour ces trois essais, le dépoussiéreur grande capacité pot chaud du prototype a été utilisé (débit gaz : 19 m^3/h). Le premier essai est le « témoin » pour lequel il n'y avait pas de Re dans le déchet simulé, ce qui permet de témoigner des volatilités en son absence. Le deuxième essai est le test de « sensibilité » pour lequel il n'y avait pas de Re en début d'essai, puis du Re a été ajouté en faible quantité en cours d'essai pour en observer l'effet sur les volatilités. Enfin, le troisième essai est le test « nominal » qui correspond à une vitrification pot chaud classique dans laquelle le Re et les autres éléments sont introduits dès le début de l'expérience dans des proportions

nominales. Ces trois essais vont être abordés indépendamment, puis le recoupement des résultats permettra de conclure sur l'effet du Re.

a) Essai témoin

L'essai témoin s'est déroulé sur 4 jours consécutifs et a inclus 8 cycles de fabrication de 20 kg de verre chacun. Le débit de production de verre était de 2,5 kg/h et le débit total d'alimentation liquide du calcinateur était de 8,5 L/h. Durant toute la durée de l'essai, les paramètres[i] d'alimentation, ceux du calcinateur, du four et du dépoussiéreur ont été maintenus à des valeurs constantes. Cela permettra de juger de l'évolution des volatilités au cours de l'essai par rapport à un référentiel procédé constant.

Pour cette étude, il faut s'intéresser aux concentrations élémentaires dans la solution du dépoussiéreur qui capture les aérosols en sortie de calcinateur (cf. **Figure 56**). Ces concentrations sont directement représentatives des flux élémentaires présents dans le flux $\mathbf{F_G^{CAL}}$, et permettent donc de juger des associations chimiques en sortie gazeuse de calcinateur. La **Figure 57** présente l'évolution de ces concentrations en fonction du temps (exprimé en heures depuis le début de l'essai). L'axe des abscisses ne commence pas à zéro car la phase transitoire a été supprimée de l'observation.

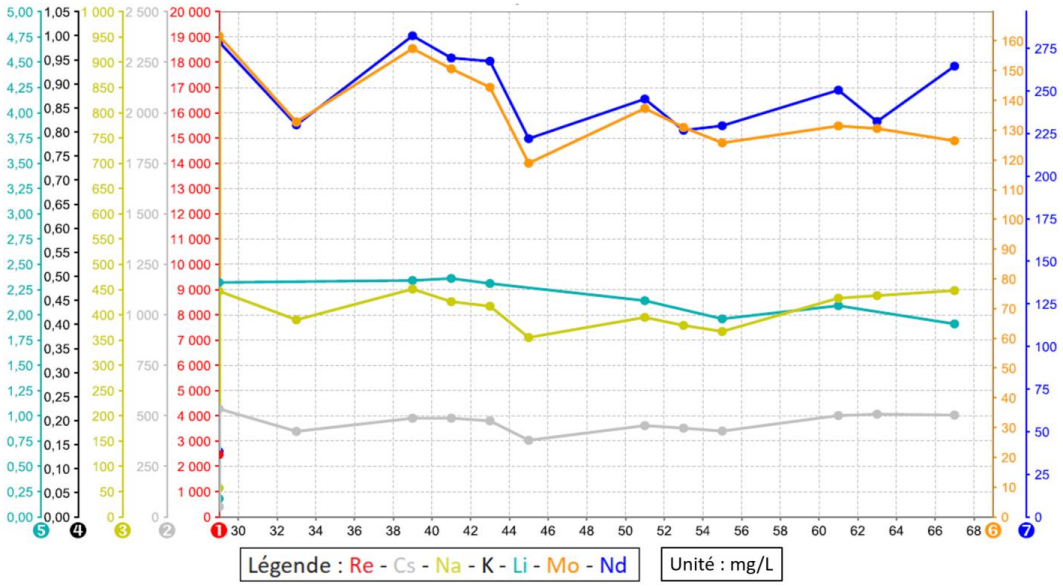


Figure 57 : Évolution des concentrations dans le dépoussiéreur pour l'essai témoin

L'observation de la **Figure 57** révèle globalement que les concentrations dans le dépoussiéreur sont stables tout au long de l'essai, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'accumulation dans la boucle. Les faibles variations détectables sont typiques de ce type d'essai, elles sont induites par des évènements ponctuels dans la conduite du procédé, des défaillances, ou encore des passages à l'eau. Les concentrations en alcalins (Cs, Na et Li) sont constantes dans le temps, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de variation significative de ces grandeurs durant l'essai en l'absence de Re. L'alcalin K est une impureté de la fritte de verre (présent à environ 0,2%$_{mass}$), et il n'a pas été analysé car il n'était pas connu comme influant dans les phénomènes de

[i] Les paramètres procédés ne sont pas présentés en détail pour cause de confidentialité.

volatilités à ce stade des études (la manipulation est antérieure au démarrage de la thèse). Le Mo et le Nd présentent une décroissance faible et usuelle au cours de l'essai, qui est induite par les phénomènes de démarrage de la vitrification qui amplifient les volatilités pendant un certain temps avant de s'estomper. Ainsi, l'essai témoin sans Re implique une stabilité temporelle des concentrations dans le dépoussiéreur.

b) Essai de sensibilité

L'essai de sensibilité s'est déroulé dans les mêmes conditions d'alimentation et de production que l'essai témoin. Cet essai a eu pour objectif de mettre en évidence l'effet du Re sur la volatilité des autres éléments, par l'ajout d'une quantité relativement faible (par rapport aux valeurs nominales) de Re en cours d'essai. L'alimentation des autres éléments est restée constante tout au long de l'essai. La **Figure 58** présente l'évolution des concentrations élémentaires dans la solution de dépoussiéreur pour cet essai.

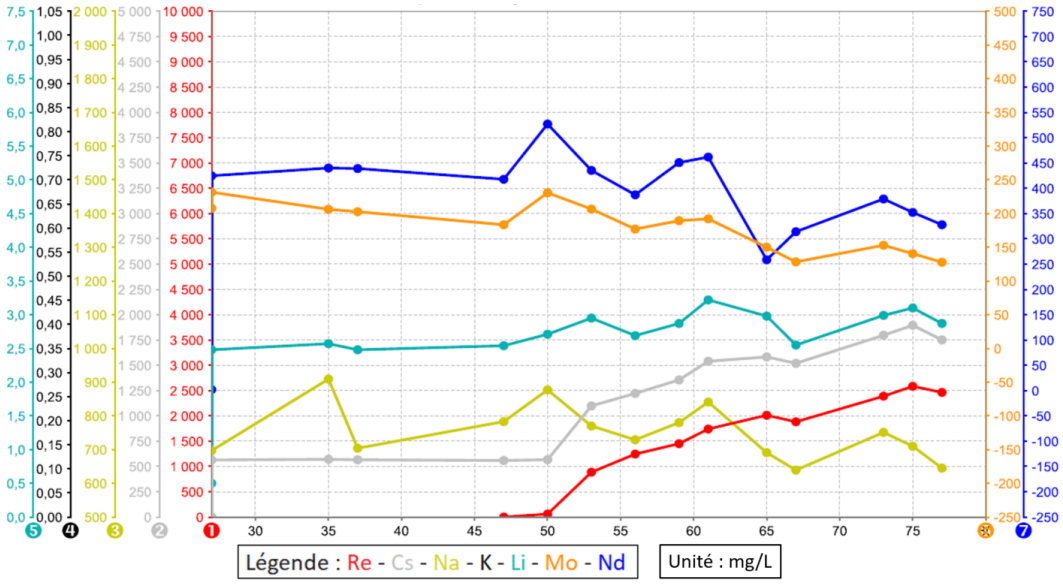


Figure 58 : Évolution des concentrations dans le dépoussiéreur pour l'essai sensibilité

Remarque : La présence de valeurs négatives sur certains axes en abscisses n'a pas de signification scientifique, mais elle est due à des ajustements volontaires sur le logiciel de supervision afin que les différentes courbes ne soient pas superposées.

La **Figure 58** fait apparaitre que du Re a été ajouté dans l'alimentation à partir du top 50 (c'est-à-dire 50 heures après le début de l'essai), et il y a une augmentation continue de la concentration en Re dans le dépoussiéreur à partir de ce point. Le graphe montre clairement que la concentration en Cs était constante jusqu'à ce top 50, puis qu'elle subit une augmentation alors qu'aucune quantité supplémentaire de Cs n'a été ajoutée dans l'alimentation du procédé. Les courbes du Cs et du Re présentent une similitude d'évolution, donc il existe un lien chimique direct entre ces deux éléments dans l'aérosol en sortie de calcinateur. L'observation de la courbe du Na montre une certaine constance au cours de l'essai de vitrification et il n'y aurait pas d'effet apparent du Re sur cet alcalin à ce stade-là des études. Cela est aussi le cas pour les éléments Mo et Nd pour lesquels la concentration dans le dépoussiéreur décroit légèrement tout au long de l'essai, comme c'était le cas dans l'essai témoin.

La courbe du Li est constante jusqu'au top 50, puis il semblerait qu'elle croisse pendant une dizaine d'heures avant de décroitre. Ensuite, la courbe du Li présente une similitude d'évolution par rapport à la courbe du Re à partir du top 67. Ainsi, cela suggère un possible effet du Re sur la volatilité du Li, mais sans certitude. En effet, les concentrations en Li dans la solution de dépoussiéreur sont très faibles (environ 2,5 mg/L) et proches de la limite de détection de l'ICP[i]. Au niveau de l'unité de fusion (four), le Li ne provient que de la fritte de verre (pas du déchet), il est donc très stable dans le réseau vitreux, ce qui engendre de faibles volatilités et qui explique que sa concentration dans le dépoussiéreur soit faible. Ainsi, il n'est pas vraiment possible de conclure sur un effet du Re sur le Li à ce stade.

L'essai de sensibilité a permis d'avérer un lien chimique certain Cs-Re et un lien hypothétique Li-Re. Mais, puisque la concentration en Re était faible par rapport à la valeur nominale, il se pourrait que d'autres liens chimiques n'aient pas pu être découverts.

c) Essai nominal

L'essai nominal s'est déroulé dans les mêmes conditions d'alimentation et de production que les essais témoin et de sensibilité. L'objectif de cet essai a été de révéler les liens chimiques qui s'établissent avec le Re dans le cas où les éléments sont introduits dans leur concentration nominale de la configuration pot chaud. Les flux d'alimentation élémentaires de l'unité de fusion sont restés constants tout au long de l'essai. À ce stade des études, des compétitions entre alcalins pour se combiner avec des perrhénates volatils étaient connues par le biais des études bibliographiques (cf. §**III.7.1.2**), ainsi l'élément K dans les solutions de traitement des gaz a été analysé afin d'évaluer sa volatilité. La **Figure 59** montre l'évolution temporelle des concentrations dans le dépoussiéreur pour l'essai nominal. L'allure des courbes en dents de scie est liée au mode de conduite du procédé de vitrification, qui fonctionne par cycles « d'alimentation-coulée ».

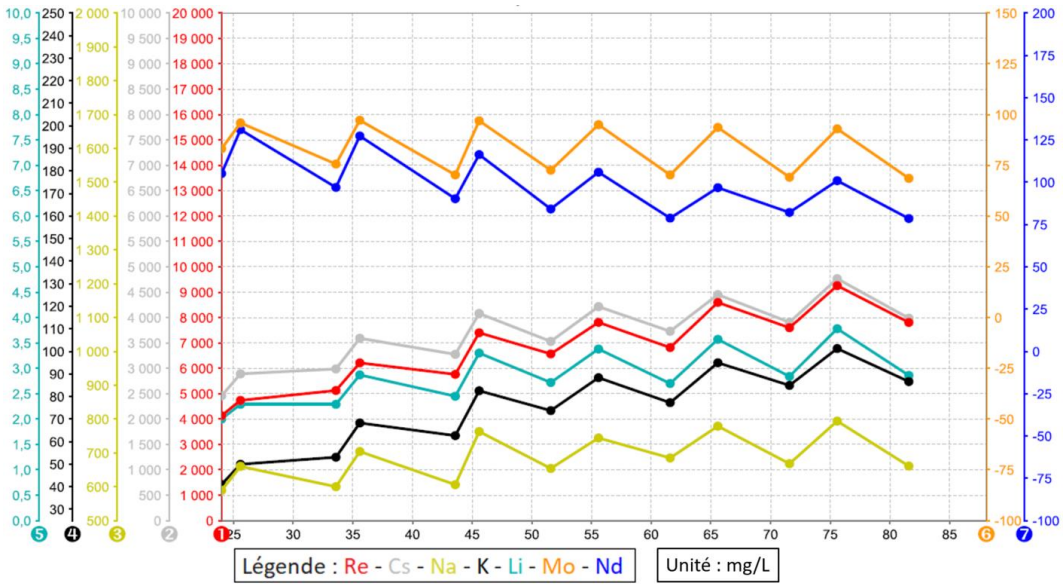


Figure 59 : Évolution des concentrations dans le dépoussiéreur pour l'essai nominal

[i] Les incertitudes de l'ICP sont négligeables pour des concentrations de l'ordre de 100 mg/L.

L'observation de la **Figure 59** révèle globalement qu'il y a une augmentation constante des concentrations en Re et en alcalins (Li, Na, K, Cs) tout au long de la manipulation, ce qui traduit l'existence d'une boucle d'accumulation au niveau du dépoussiéreur. Cette boucle d'accumulation permet d'établir des relations de covolatilités par rapport au Re (cf. §**III.7.1.5**). En effet, la condition sine qua non est qu'il y ait une augmentation du flux d'alimentation du procédé en Re dans le temps pour pouvoir observer des similitudes de comportement volatil par rapport à d'autres éléments. L'augmentation de la concentration en Re dans le dépoussiéreur entraîne une hausse du flux de Re recyclé (alimentant le calcinateur – cf. **Figure 56**).

Après la phase de montée en régime sur la **Figure 59** (à partir du top 25), lorsque le Re a atteint sa concentration nominale dans le procédé, tous les alcalins pourraient avoir tendance à se combiner avec le Re pour se volatiliser, ce qui serait cohérent avec le retour bibliographique du §**III.7.1.2**. Par contre, aucun effet du Re n'est observé sur les concentrations en Mo et en Nd qui ont plutôt tendance à diminuer (comme pour l'essai témoin). Ce sont des éléments faiblement volatils. Outre les raisons déjà évoquées dans l'essai témoin, ces diminutions de concentrations peuvent aussi être induites par des phénomènes de colmatage en cours d'élaboration ou de recouvrement de la fonte verrière par la fritte solide, qui diminuent la volatilité issue du bain de verre.

Il faut s'intéresser à l'effet du Re sur les alcalins au cours de cet essai nominal. Le critère qui permettrait d'évaluer l'ampleur de cet effet est l'évolution du delta (écart) entre les courbes des alcalins et celle du Re sur la **Figure 59** tout au long de la vitrification. Pour rendre cet écart plus facilement observable visuellement, la **Figure 60** montre l'évolution des écarts de concentrations pour chacun des éléments étudiés en fonction du Re, et au cours du temps. Ces écarts sont présentés de manière normalisée par rapport aux concentrations dans le dépoussiéreur au top 24, dans le but de faciliter la comparaison entre les différents éléments. Les interprétations qui vont suivre seront étayées plus tard par des régressions mathématiques sur les volatilités, effectuées sur cet essai de vitrification nominal (cf. §**III.7.1.5**).

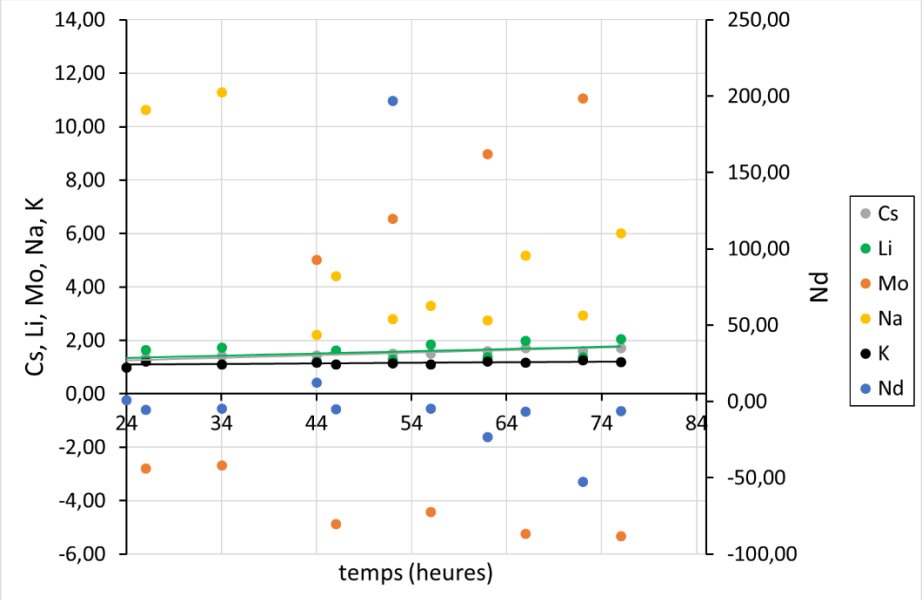


Figure 60 : Écarts de concentrations normalisés par rapport au Re dans le dépoussiéreur

La **Figure 60** rend compte que l'écart est constant (autour de la valeur normalisée « 1 ») entre le Re et le K, ce qui témoignerait d'un effet très fort, donc certainement d'un lien chimique entre ces deux éléments. Alors que le K est une impureté de la fritte de verre (0,2%$_{mass}$), les concentrations retrouvées dans le dépoussiéreur (35-90 mg/L – cf. **Figure 59**) sont très importantes[i], ce qui est remarquable et qui prouve d'autant plus la forte incidence du Re sur la volatilité du K. Par ailleurs, l'amplitude de l'écart a tendance à augmenter très légèrement au fil du temps pour les comparaisons Re-Cs et Re-Li, mais il reste tout de même proche de sa valeur initiale (proche de 1). Il y a bien un effet du Re sur les volatilités du Cs et du Li, mais il semble que cet effet soit plus faible que pour le K. Par ailleurs, les concentrations en Li sont extrêmement faibles (cf. **Figure 59**), donc entachées d'une incertitude importance. Enfin, le delta Re-Na présente des valeurs assez dispersées sur la **Figure 60**, puis une portion plutôt linéaire à partir du top 44. Cela pourrait porter à penser que l'effet du Re sur le Na existe, mais qu'il est moins marqué que pour les autres alcalins. Cela est peut-être dû à d'autres types de volatilités avec l'élément Na. Ainsi, les observations sur les deltas permettraient d'établir un classement de la force de l'effet du Re sur les alcalins tel que : K > Cs > Li > Na. Enfin, la **Figure 60** présente les écarts Re-Mo et Re-Nd de manière indicative, qui sont très dispersés et qui oscillent entre des valeurs positives et négatives. Cela témoigne de l'absence de lien chimique entre le Re et ces éléments.

Pour conclure, l'essai nominal a permis de révéler les liens chimiques existant dans les aérosols en sortie de calcinateur entre le Re et les alcalins[ii] (K, Cs, Li, Na). Maintenant que ces liens ont été établis, il est nécessaire de s'intéresser aux possibles covolatilités et émettre des hypothèses sur les espèces chimiques formées dans les aérosols.

III.7.1.5. Covolatilités et identifications pour l'essai nominal en pot chaud

Dans cette section, les données issues de l'essai nominal en pot chaud vont être utilisées à plusieurs fins. D'abord, des régressions entre les volatilités élémentaires vont être tracées (méthodologie de Cains **[21]** – cf. §**I.2.1.4**), afin de juger de l'existence de relations de congruences ou de covolatilités entre les éléments d'intérêt et le Re. Suite à cela, des régressions entre les concentrations élémentaires dans les solutions récupérées au traitement des gaz vont être tracées, afin de conclure sur l'existence d'espèces mixtes contenant du Re dans les gaz sortant du procédé de vitrification.

a) Recherche de congruences et de covolatilités

Les volatilités élémentaires sur l'essai nominal ont été calculées aux bornes du système « four + calcinateur » (FC) grâce à l'**Équation 41**, et du système « four + calcinateur + dépoussiéreur » (FCD) grâce à l'**Équation 42**. Pour juger des congruences ou covolatilités, il a été choisi de construire des graphes dans lesquels la volatilité du Re est présentée en abscisse, et celle des autres éléments en ordonnée. Ainsi, les graphes fournissent une double information puisqu'ils renseignent à la fois sur la volatilité absolue de chacun des éléments considérés individuellement, et également sur la relation de congruence/covolatilité de chaque élément par

[i] En comparaison, le Li est présent à 2,6%$_{mass}$ dans la fritte et à seulement 2,5 mg/L dans le dépoussiéreur.
[ii] L'alcalin Rb est absent car il n'était pas supposé avoir une incidence sur les phénomènes de volatilités.

rapport au Re. Pour rappel, un élément chimique se volatilise de manière congruente avec le Re s'il y a une relation de proportionnalité entre la volatilité de cet élément et celle du Re. Un élément chimique est covolatil avec le Re s'il y a une relation de proportionnalité et qu'un lien chimique a été clairement établi (cf. §**III.7.1.4**). La **Figure 61** présente les volatilités élémentaires en fonction de la volatilité du Re en sortie de calcinateur, c'est-à-dire sur le système FC.

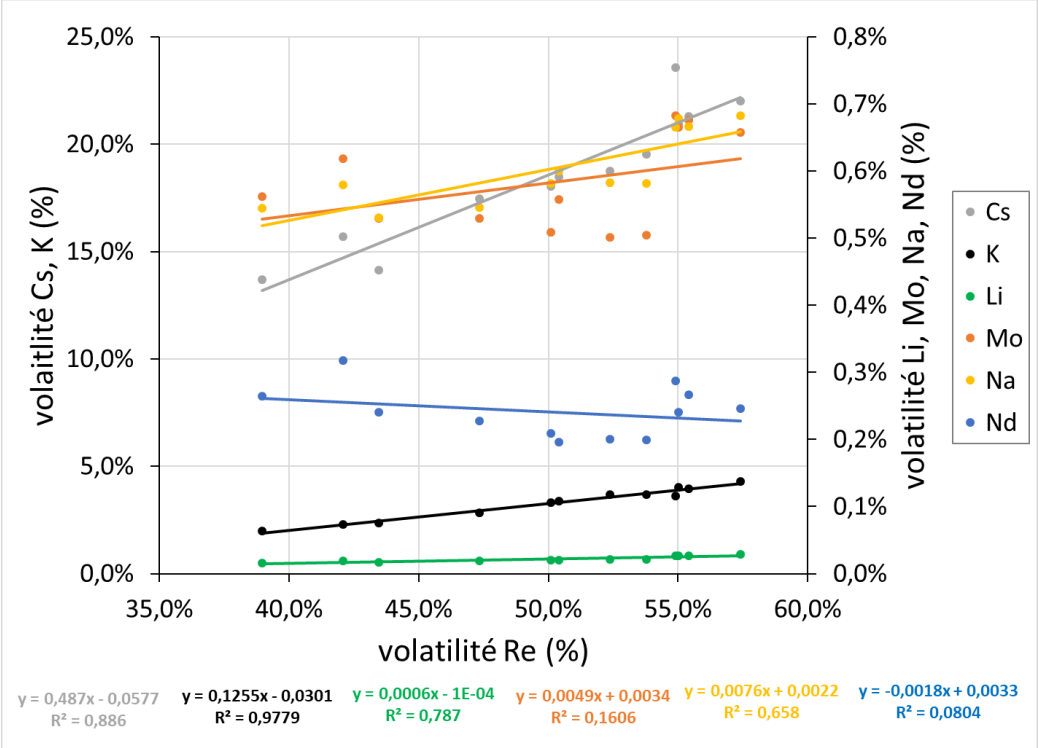


Figure 61 : Covolatilités en sortie calcinateur pour l'essai nominal en pot chaud

Du premier abord, ce graphe permet de constater une volatilité du Re assez importante, qui s'étale entre 39% et 57% pendant les élaborations. Ces nombres peuvent sembler élevés, mais le Re qui s'évapore est ensuite retenu par la chaîne de traitement des gaz. Ensuite, il faut remarquer que les composés d'intérêt en ordonnée ont été répartis sur deux axes car ils présentent une différence notable d'ordre de grandeur de volatilité. Certains alcalins ont une volatilité plus élevée que les autres, il s'agit du Cs (14-24%) et du K (2-4%). Les autres éléments, à savoir Li, Na, Mo et Nd, présentent une volatilité faible inférieure à 1%, et sont donc peu volatils. Pour rappel, les volatilités sont calculées pendant la phase d'élaboration. Le Li présent dans le système FC provient exclusivement de la fritte de verre, il est donc plus stable dans la matrice verrière que les éléments provenant du déchet, ce qui pourrait expliquer sa faible volatilité. La faible volatilité du Na est due au fait qu'une bonne partie provient de la fritte de verre, elle est plus stable que le Na qui provient du déchet. Les volatilités montrées sur la **Figure 61** sont cohérentes avec les résultats de Kim **[26]** (cf. §**I.2.2.3**), qui montrent que les composés au potassium et sodium ont une meilleure rétention dans le verre que ceux au césium. Le retour d'expérience a montré que la présence de Re augmente la volatilité des alcalins (cf. §**III.7.1.4**), ainsi il faut s'intéresser aux covolatilités.

Sur la **Figure 61**, ce sont les équations des régressions linéaires et les coefficients de corrélation (R^2) qui permettent de juger de l'existence de congruences/covolatilités par rapport au Re. Si le coefficient R^2 est proche de « 1 », alors il existe un lien de volatilité par rapport au Re. Puisque l'**Équation 41** a été établie pour un système à l'équilibre, mais que les données exploitées en pot chaud ne le sont pas forcément, un coefficient R^2 proche de 0,80 sera jugé suffisamment significatif pour conclure sur de la congruence/covolatilité.

L'élément K présente un très haut coefficient de corrélation ($R^2 = 0,98$), ce qui traduit un lien de volatilité très marqué avec le Re. Les éléments Cs ($R^2 = 0,89$) et Li ($R^2 = 0,79$) présentent aussi des régressions significativement bonnes. Ces constatations permettent de dire qu'il y a une covolatilité de ces alcalins (K, Cs, Li) par rapport au Re, en tenant compte du fait qu'un lien chimique a été avéré au §**III.7.1.4**. Il y a certainement des compétitions entre ces alcalins à se combiner au Re pour se volatiliser, comme indiqué par Gassman **[23]** et Weaver **[24]** dans la littérature (cf. §**I.2.1.5**). Malgré cela, les équations des régressions linéaires incluent une ordonnée à l'origine (de faible amplitude), ce qui pourrait indiquer qu'il y aurait d'autres liens de volatilité de ces éléments qui n'auraient pas été identifiés, comme suggéré par Cains **[21]** dans son expérience de chauffe de déchet à 1050°C (cf. §**I.2.1.4**). Bien que la corrélation Re-Li soit bonne, la très faible volatilité de l'alcalin Li (< 0,05%) conduit à une pente de régression faible (de l'ordre de 10^{-4}), ce qui pourrait mettre en doute le lien de volatilisation Re-Li. Cette très faible volatilité du Li peut provenir de la différence comportementale de cet élément par rapport aux autres alcalins évoquée par Gassman **[23]**, qui indique que le Li a tendance à moins se combiner aux ReO_4^- que les autres alcalins (cf. §**I.2.1.5**). Le Na présente un coefficient plus faible ($R^2 = 0,66$) que les autres alcalins, ce qui ne permet pas réellement de conclure à un lien de volatilité avec le Re en sortie de calcinateur. La comparaison des R^2 des alcalins rappelle l'ordre d'effet du Re sur leur volatilité établi au §**III.7.1.4**, tel que : K > Cs > Li > Na. Il y a donc cohérence.

Enfin, les régressions linéaires effectuées sur le Mo ($R^2 = 0,16$) et le Nd ($R^2 = 0,08$) renvoient des coefficients proches de « 0 », il n'y a donc pas de lien de congruence de ces éléments par rapport au Re en sortie de calcinateur. Le Mo aurait pu avoir un lien de volatilité avec le Re compte tenu de l'existence de phases molybdiques évoquées dans la littérature par Short **[18]** et Pegg **[19]** (cf. §**I.2.1.3**), et présentées au chapitre suivant (cf. §**III.8.1.2**), mais ce n'est apparemment pas le cas en sortie calcinateur. Le Nd a été inclus dans les études car il est non-volatil, et la **Figure 61** confirme que c'est un bon témoin négatif de covolatilité.

Suite à cela, il convient de considérer l'installation dans un système plus large incluant le dépoussiéreur, puisque cet équipement fait partie du procédé de vitrification (cf. **Figure 5**). La considération du dépoussiéreur, qui retient les particules des aérosols, permet de savoir si l'équilibre de covolatilités observé en sortie calcinateur a été modifié. Cela peut être un marqueur de l'efficacité de cet équipement et de l'évolution des caractéristiques des aérosols à sa traversée.

La **Figure 62** présente les volatilités élémentaires en fonction de la volatilité du Re en sortie de dépoussiéreur, c'est-à-dire sur le système FCD.

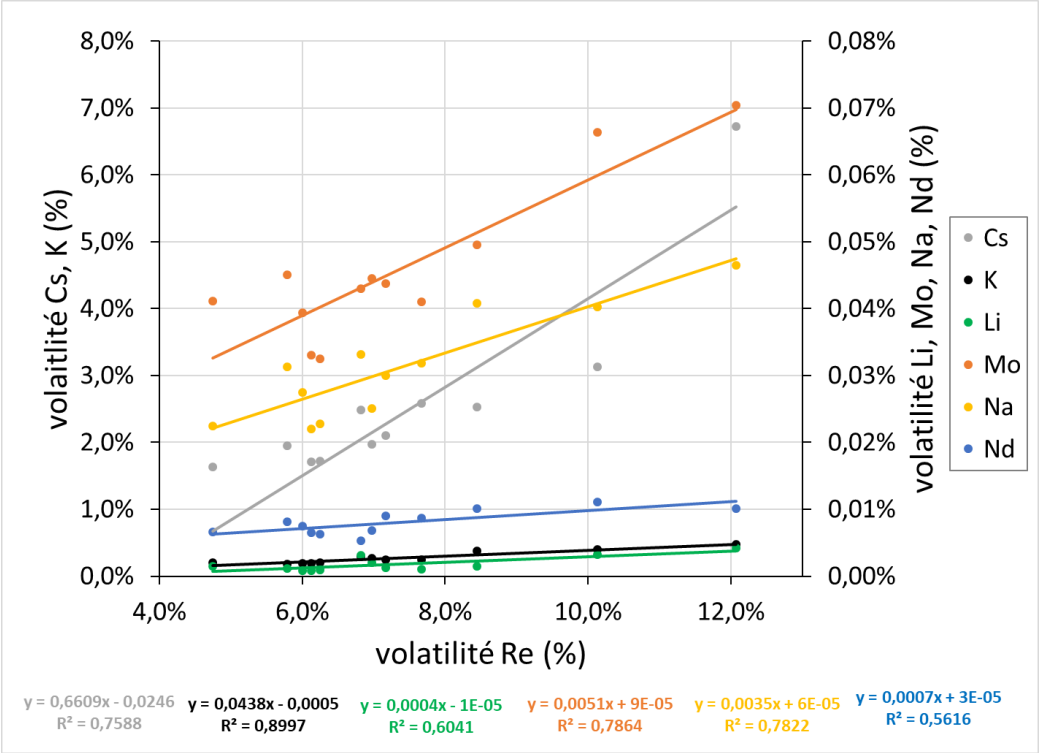


Figure 62 : Covolatilités en sortie dépoussiéreur pour l'essai nominal en pot chaud

Au premier abord, l'observation de la **Figure 62** révèle que le dépoussiéreur a eu un effet de rétention notable sur l'ensemble des éléments étudiés, puisque les volatilités élémentaires ont toutes été diminuées par rapport à la **Figure 61**. La volatilisation du Re suite à sa traversée du dépoussiéreur (5-12%) présente un gain de rétention par rapport à la sortie calcinateur (39-57%). Bien que sa volatilité reste élevée, le retour d'expérience[i] des prototypes montre que cet élément est retenu par les colonnes en aval. Pour les autres éléments, le classement des volatilités reste le même puisque le Cs (1-7%) et le K (0,1-0,5%) sont toujours plus volatils que les éléments Li, Na, Mo et Nd (volatilité < 0,08%). La capture des particules par le dépoussiéreur provoque une rétention de l'ensemble des éléments étudiés, ce qui suggèrerait qu'ils sont tous présents dans les particules solides d'aérosol capturées. Cela sera vérifié au **CHAPITRE 8**.

Ensuite, il est proposé de s'intéresser aux régressions linéaires de la **Figure 62** pour juger des congruences/covolatilités. La meilleure corrélation est celle du K ($R^2 = 0,90$) comme c'était le cas en sortie calcinateur. Ainsi, la covolatilité K-Re existe toujours en sortie dépoussiéreur, ce qui indiquerait que le K s'associe exclusivement avec le Re pour se volatiliser dans le procédé de vitrification. Mais il s'agit d'une volatilité résiduelle faible car le dépoussiéreur retient bien les particules de K-Re, comme en témoigne le facteur « 10 » sur la rétention du K entre les sorties calcinateur et dépoussiéreur. Les corrélations effectuées pour le Cs ($R^2 = 0,76$) et pour le Li ($R^2 = 0,60$) sur la **Figure 62** rendent compte d'une dégradation du

[i] Non présenté ici.

lien de volatilité par rapport à la sortie calcinateur, ce qui questionne sur l'existence d'une covolatilité par rapport au Re en sortie dépoussiéreur pour ces deux alcalins. Cela suggèrerait alors que les composés mixtes de Cs-Re et de Li-Re auraient été fortement arrêtés lors de la traversée du dépoussiéreur. Les volatilités absolues pour le Li sont encore très faibles, ce qui implique une incertitude importante sur ces valeurs.

Les régressions effectuées sur le Na ($R^2 = 0,78$) et le Mo ($R^2 = 0,79$) renvoient des coefficients bien plus élevés qu'en sortie calcinateur, ce qui pousse à admettre des congruences à la volatilisation Na-Re et Mo-Re. Pour le Mo, il ne s'agit pas de covolatilité car aucun lien chimique n'a été trouvé par rapport au Re (cf. §**III.7.1.4**), et aucun composé mixte Mo-Re n'a été retrouvé lors des recherches bibliographiques (cf. **CHAPITRE 2**). Pour le Na, il y a un doute entre congruence et covolatilité par rapport au Re, puisqu'un lien chimique Na-Re avait été supposé précédemment (cf. §**III.7.1.4**). Ces observations supposent que ce seraient principalement les composés de Na non-liés au Re qui seraient préférentiellement arrêtés dans le dépoussiéreur. Enfin, la régression effectuée sur le Nd ($R^2 = 0,56$) montre toujours que cet élément est un bon témoin de non-covolatilité, même s'il y a une meilleure congruence Nd-Re que ça n'était le cas en sortie calcinateur ($R^2 = 0,08$). Les concentrations en Mo et en Nd dans la solution de dépoussiéreur étaient décroissantes dans le temps sur la **Figure 59**, pourtant la **Figure 62** révèle des fonctions croissantes des volatilités du Mo et du Nd en fonction de la volatilité du Re. Ainsi, les tendances sont inversées, ce qui traduit une perte d'efficacité du dépoussiéreur à travers le temps. Cela a pour effet d'augmenter les volatilités simultanées dans le dépoussiéreur, c'est-à-dire les possibilités de congruences. Ces considérations laissent persister le doute entre congruence et covolatilité pour l'élément Na.

En conclusion, les études de volatilités dans l'essai nominal en pot chaud peuvent laisser penser qu'il pourrait y avoir des compétitions entre alcalins à se combiner avec le Re pour se volatiliser. Il convient alors d'identifier les espèces mixtes qui se forment avec le Re.

b) Identification des espèces volatilisées

Cette section a pour objectif de révéler les combinaisons chimiques avec le Re qui entrent en jeu dans les phénomènes de volatilités se déroulant dans le procédé de vitrification. Il faut réaliser cette étude sur le système « four + calcinateur » (FC) et sur le système « four + calcinateur + dépoussiéreur » (FCD) - (cf. **Figure 56**). Pour identifier les combinaisons en sortie de calcinateur (système FC), des corrélations seront établies entre les concentrations élémentaires mesurées dans la solution de dépoussiéreur, qui sont représentatives du flux de sortie $\mathbf{F_G^{CAL}}$. Pour les combinaisons en sortie de dépoussiéreur (système FCD), des corrélations seront établies entre les concentrations élémentaires mesurées dans la solution de condenseur, qui sont représentatives du flux de sortie $\mathbf{F_G^{DEP}}$. Les concentrations seront exprimées de manière molaire (plutôt que massique) afin que les régressions permettent l'identification directe des combinaisons chimiques inter-élémentaires.

La **Figure 63** (voir page suivante) présente les corrélations des concentrations élémentaires en fonction de la concentration en Re dans la solution de dépoussiéreur, afin de caractériser le système FC.

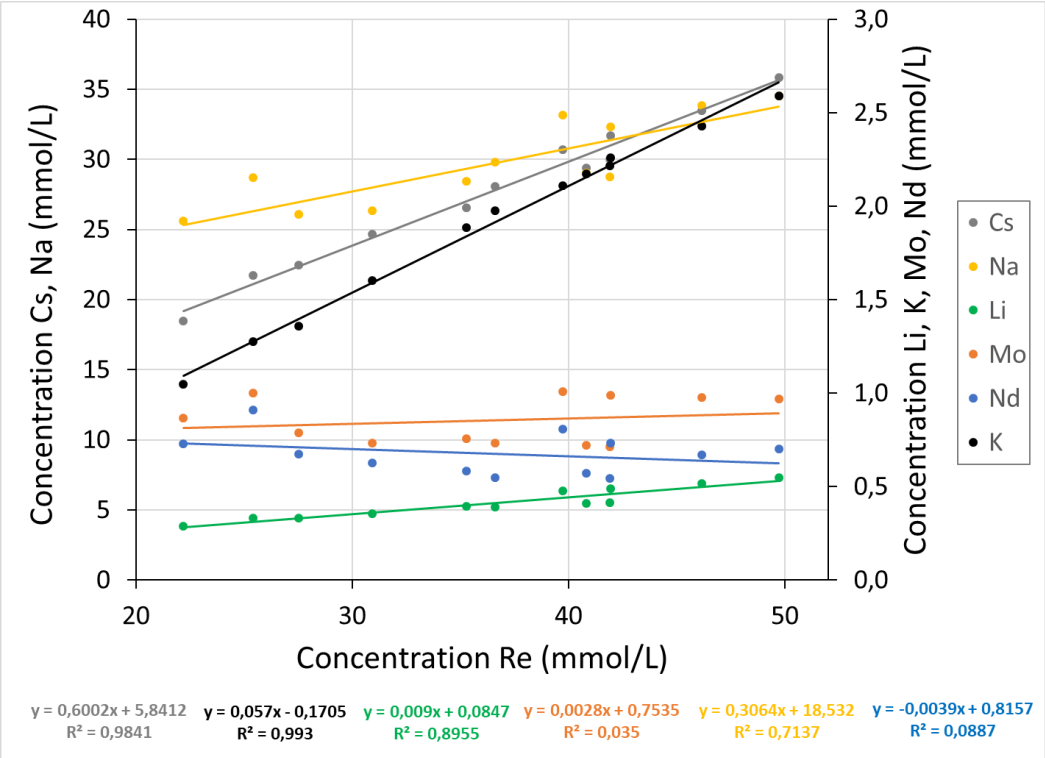


Figure 63 : Corrélations molaires interélémentaires dans la solution de dépoussiéreur

La **Figure 63** présente les concentrations molaires des éléments volatilisés depuis le système FC, et qui ont été capturés par la solution de dépoussiéreur. Il va falloir identifier les espèces chimiques qui se sont solubilisées dans la solution, en tenant compte du retour bibliographique de Kim **[26]** qui évoquait une volatilisation conjointe du Re et des alcalins sous la forme de perrhénates d'alcalins (cf. §**I.2.2.3**), et en sachant que les perrhénates d'alcalins sont solubles dans la solution acide de dépoussiérage. L'identification des espèces va être faite à partir des équations des régressions linéaires qui donnent deux informations : le coefficient directeur (pente) indique le nombre de moles volatilisées de l'élément considéré pour une mole de Re, et l'ordonnée à l'origine (constante) suggère si l'élément considéré s'est volatilisé autrement que par association avec le Re.

Tout d'abord, il est proposé de s'intéresser aux trois alcalins pour lesquels la covolatilité avec le Re est avérée, c'est-à-dire au Cs, au K et au Li. Les R^2 sont très proches de « 1 » dans les trois cas, ce qui prouve la bonne qualité des régressions. La relation quasi-linéaire qui existe entre les concentrations en alcalins et en Re prouve l'existence de composés mixtes de type « perrhénates d'alcalins » ($XReO_4$) tels qu'évoqués par Kim **[26]**. Les pentes révèlent que pour 1 mol de Re, il y aurait 0,60 mol de Cs, 0,06 mol de K, et 0,01 mol de Li qui se seraient volatilisées. Les concentrations en Li sont toujours très faibles (0,3-0,5 mmol/L) du fait que cet alcalin provient exclusivement de la fritte de verre. Les ordonnées à l'origine des équations ne sont pas nulles, ce qui indiquerait que les alcalins se sont également volatilisés sous d'autres formes que les perrhénates.

Il convient maintenant de lever le doute sur l'élément Na pour déterminer s'il est congruent ou covolatil avec le Re. Si le Na était covolatil avec le Re, alors il y aurait 0,31 mol de Na pour 1 mol de Re volatilisée. Bien que la régression linéaire du Na soit de qualité

discutable sur la **Figure 63** (R^2 = 0,71), il est proposé d'effectuer la somme des pentes pour les quatre alcalins considérés (Cs, K, Li, Na), ce qui donne : 0,60 + 0,06 + 0,01 + 0,31 = 0,98. Le résultat obtenu est très proche de 100%, ce qui permet de conclure de manière assez certaine que la volatilité du Re passe principalement par la formation de perrhénates d'alcalins, et que le Na est covolatil avec le Re. En outre, ce résultat numérique indique que les perrhénates d'alcalins sont significativement arrêtés par le dépoussiéreur, et ainsi ils se situeraient principalement dans les particules d'aérosol. Trois raisons peuvent être proposées pour expliquer que les corrélations Na-Re étaient de qualité discutable dans les paragraphes précédents. Premièrement, la **Figure 59** révélait un faible effet du Re sur le Na, mais il n'y avait peut-être pas suffisamment de Re par rapport au Na dans l'essai nominal pour produire un effet de covolatilité important. Deuxièmement, le Na se volatilise certainement de manière conjointe avec les éléments de la fritte de verre avec lesquels il était déjà lié, et la thèse de Delorme **[54]** révèle une volatilisation sous la forme de borates de sodium. L'ordonnée à l'origine de l'équation du Na sur la **Figure 63** est très élevée (égale à 18,5 mmol/L), ce qui confirme que le Na forme une grande quantité d'associations chimiques sans Re. Troisièmement, puisque le Na est en forte concentration dans le verre, la moindre perturbation dans le fonctionnement du procédé entrainerait une variation significative de la volatilité de Na. Donc, cet alcalin aurait une forte sensibilité aux conditions de fonctionnement du procédé. Pour finir, les éléments Mo et Nd ne sont pas étudiés car ils ne présentaient pas de congruence à la volatilisation avec le Re dans le calcinateur (cf. **Figure 61**).

Suite à ces conclusions sur le système FC, il convient d'effectuer une identification des espèces en sortie du système FCD pour caractériser chimiquement le flux d'aérosol sortant du dépoussiéreur. La **Figure 64** présente les corrélations des concentrations élémentaires en fonction de la concentration en Re dans la solution de condenseur.

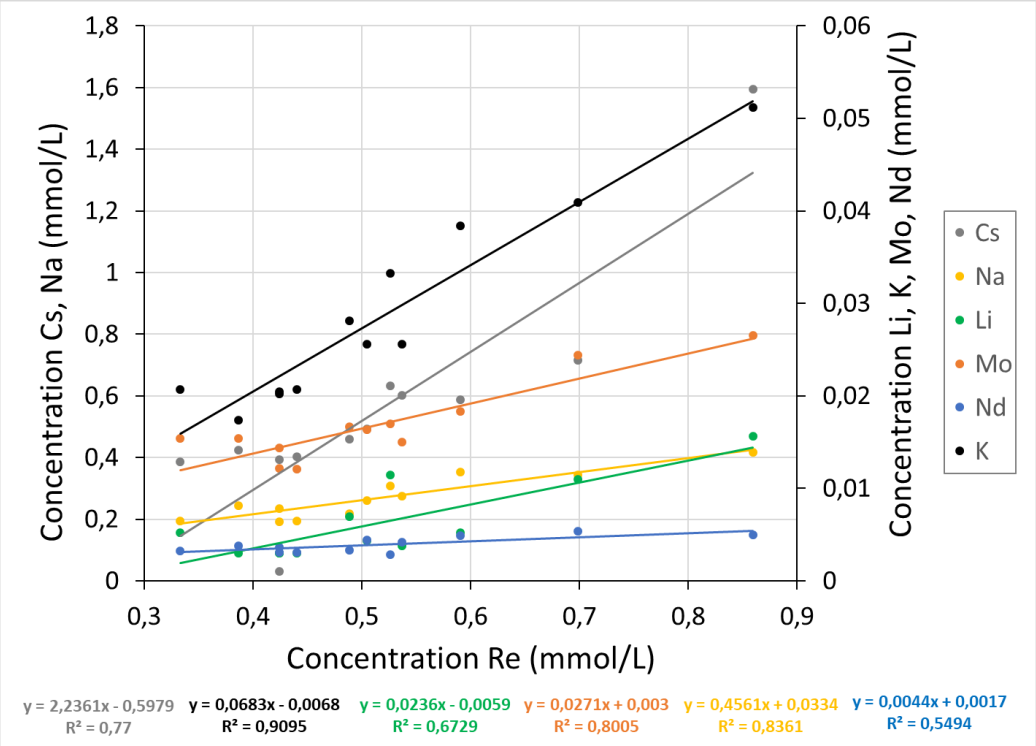


Figure 64 : Corrélations molaires inter-élémentaires dans la solution de condenseur

Les régressions linéaires de la **Figure 64** renseignent sur les combinaisons chimiques en sortie de dépoussiéreur. L'observation des R^2 sur ce graphe conduit globalement aux mêmes conclusions de congruences/covolatilités que les interprétations de la **Figure 62**. Il convient alors de s'intéresser aux pentes des régressions pour dévoiler les espèces chimiques capturées par le condenseur.

L'observation des concentrations en Cs et Re, ainsi que la pente de la régression Cs-Re (> 1), montrent qu'il y a plus de Cs que de Re dans le flux sortant du dépoussiéreur. Ainsi, il semblerait que la volatilisation résiduelle du Cs en sortie du système FCD n'est plus directement induite par les perrhénates de césium. Il se peut qu'il y en ait une petite proportion mais ce n'est pas la principale contribution. L'alcalin Li est en concentration extrêmement faible dans la solution de dépoussiéreur (< 0,02 mmol/L), et son R^2 est seulement de 0,67, ainsi il n'est pas possible d'établir de conclusion par rapport à cet élément en sortie de dépoussiéreur. L'alcalin Na présente une bonne régression (R^2 = 0,84) avec une pente de 0,46 qui pourrait indiquer l'existence de perrhénates de sodium, d'autant plus que l'ordonnée à l'origine est faible (égale à 0,03 mmol/L). Mais comme la somme des pentes des alcalins (égale à 2,79) dépasse très largement « 1 », les alcalins se volatilisent forcément sous d'autres formes que les perrhénates dans des proportions indéterminées. Enfin, l'alcalin K présente toujours une excellente régression (R^2 = 0,91), donc il est certainement très lié au Re. La pente de la régression K-Re sur la **Figure 64** (égale à 0,07) est très proche de celle sur la **Figure 63** (égale à 0,06), ainsi il y a peut-être une conservation de la structure chimique des espèces mixtes contenant du K à la traversée du dépoussiéreur. Les observations pourraient laisser penser que le K ne se volatiliserait principalement que sous la forme de perrhénates de potassium dans le procédé de vitrification, et qu'il serait concurrent à la formation d'autres perrhénates d'alcalins. Cette hypothèse est étayée dans la littérature par Gassman **[23]** qui indique que le K peut contrebalancer la formation de $CsTcO_4$ (cf. §**I.2.1.5**). Enfin, l'élément Mo présente un bon coefficient de corrélation (R^2 = 0,80), mais puisqu'il s'agit de congruence sans lien chimique avec le Re, il ne s'agit donc pas d'un composé mixte Mo-Re mais d'une coïncidence de volatilité. Le Nd ne présente toujours pas de congruence avec le Re.

En conclusion, les études de volatilités conduites sur le pot chaud ont permis de prouver que la volatilisation du Re dans l'unité de fusion provient principalement de la formation de perrhénates d'alcalins, ce qui confirme le retour bibliographique synthétisé au §**III.7.1.2**. Donc cet élément a une incidence capitale sur les phénomènes de volatilités. En outre, le bouleversement des équilibres de volatilités et le gain de rétention sur les alcalins en sortie dépoussiéreur indiquent que cet équipement retient bien les perrhénates d'alcalins. Il s'agit maintenant d'implémenter le raisonnement conduit sur le pot chaud au creuset froid pour déterminer si les différences de conditions opératoires peuvent avoir une incidence sur les phénomènes de volatilités.

III.7.1.6. Covolatilités et identifications pour l'essai en creuset froid

Pour compléter les études de volatilités sur le prototype, il faut appliquer un raisonnement similaire sur la configuration de creuset froid. Dans ce cas, le four utilisé est à induction directe (comme décrit au §**I.1.3.4**), le calcinateur est inchangé, et le dépoussiéreur est

un contacteur de grande capacité spécifique à cette configuration (débit gazeux : 19 m^3/h - cf. **Tableau 8**). Pour l'essai creuset froid considéré, le dépoussiéreur a été spécialement équipé d'un plateau à calottes (PAC) pour améliorer son efficacité. La différence principale par rapport au pot chaud est la température du four de fusion qui est plus élevée (1200°C). En outre, le creuset froid fonctionne en alimentation continue du four de fusion, il n'y a donc pas de discontinuités de fonctionnement pendant l'essai.

L'essai s'est déroulé sur 3,5 jours consécutifs et a inclus 14 élaborations de 12 kg de verre chacun. Le débit de production de verre était de de 2,3 kg/h, et le débit total d'alimentation liquide du calcinateur était de 9 L/h. Les concentrations élémentaires mises en œuvre dans cet essai sont nominales pour le creuset froid. Sur cet essai, il a été remarqué que le dépoussiéreur atteint un équilibre de concentrations au bout d'un certain temps grâce à la présence du plateau à calottes, ainsi, la boucle d'accumulation telle qu'observée en pot chaud est désamorcée. L'observation des covolatilités ne peut être effectuée que lorsque le flux de Re augmente dans le temps, donc il a été nécessaire de placer la fenêtre opératoire des calculs sur la durée de la boucle d'accumulation de l'essai creuset froid.

Le dépouillement est le même que pour le pot chaud. Il faut étudier les covolatilités à l'élaboration et procéder à une identification des espèces comme au §**III.7.1.5**. Les graphes ont été placés en **Annexe 7** pour éviter de surcharger ce manuscrit, mais le **Tableau 20** rassemble les données de régressions linéaires effectuées pour cet essai par rapport à l'élément Re.

Ligne	Type d'étude (paramètre étudié)	Cs	Li	Na	Mo	Nd
1	Covolatilités sortie calcinateur (R^2)	0,95	0,71	0,85	0,44	0,09
2	Covolatilités sortie dépoussiéreur (R^2)	0,43	0,30	0,27	0,19	0,35
3	Identification sol. dépoussiéreur (pente)	0,58	0,03	0,44	0,57	0,09

Tableau 20 : Données relatives aux régressions linéaires effectuées sur le creuset froid par rapport au Rhénium

La ligne 1 du **Tableau 20** récapitule les coefficients de corrélation (R^2) des régressions de volatilités en sortie de calcinateur des cinq éléments d'intérêt par rapport au Re, de la même façon qu'effectué en **Figure 61** pour le pot chaud. Les R^2 sont très bons pour les alcalins Cs et Na, ce qui valide leur covolatilité par rapport au Re en sortie de calcinateur. Le R^2 du Li est acceptable compte tenu des faibles concentrations mesurées dans les effluents du traitement des gaz (les mesures de Li sont toujours proches des limites de détection). Enfin, les R^2 du Mo et du Nd sont faibles, ce qui montre qu'il n'y a pas de congruence avec le Re. Ainsi, les observations en sortie calcinateur pour le creuset froid sont cohérentes avec celles formulées pour le pot chaud, et concluent qu'il y a une covolatilité avérée entre le Re et les alcalins.

La ligne 2 du **Tableau 20** récapitule les coefficients de corrélation (R^2) des régressions de volatilités en sortie de dépoussiéreur des cinq éléments d'intérêt par rapport au Re, de la même façon qu'effectué en **Figure 62** pour le pot chaud. Tous les coefficients R^2 observés sur cette ligne sont faibles (< 0,5), ce qui signifierait qu'aucun des éléments étudiés n'a de lien de covolatilité ou de congruence par rapport au Re en sortie dépoussiéreur dans la configuration

creuset froid. Il est possible qu'une faible quantité de perrhénates d'alcalins soit présente en sortie de dépoussiéreur, mais cette méthode n'est peut-être pas suffisamment fine pour les détecter. Malgré tout, cela marque une différence notable par rapport au pot chaud où il y avait encore des corrélations détectables en sortie de dépoussiéreur. Ainsi, grâce à la présence du plateau à calottes ajouté au dépoussiéreur du creuset froid, son efficacité a tellement été augmentée qu'il retient très bien les perrhénates d'alcalins, et qu'il n'y a plus d'accumulation des éléments en sortie de dépoussiéreur. Il n'y a donc plus de covolatilités observables à la sortie de cet équipement. Donc le plateau à calottes joue pleinement le rôle pour lequel il a été employé, c'est-à-dire qu'il accroît l'effet de dépoussiérage, ce qui est cohérent avec les conclusions formulées au **CHAPITRE 6**.

La ligne 3 du **Tableau 20** récapitule les pentes des régressions de concentrations molaires dans la solution de dépoussiéreur des cinq éléments d'intérêt par rapport au Re, de la même façon qu'effectué en **Figure 63** pour le pot chaud. Pour rappel, ces concentrations sont représentatives de la composition du flux gazeux de la sortie calcinateur. Les pentes indiquent que pour 1 mol de Re, il y aurait 0,58 mol de Cs, 0,03 mol de Li, et 0,44 mol de Na qui se seraient volatilisées. Les pentes du Mo et Nd n'ont pas de signification scientifique puisque ces éléments ne sont pas covolatils avec le Re. La somme des pentes des alcalins est de 1,05 ; donc suffisamment proche de « 1 » pour valider que le Re se volatilise principalement sous la forme de perrhénates d'alcalins. Cette observation est cohérente avec les résultats du pot chaud.

Pour conclure, les observations de covolatilités par rapport à l'élément Re pour le pot chaud et le creuset froid fournissent de bonnes régressions de covolatilités pour les alcalins en sortie de calcinateur, ce qui est cohérent avec la volatilisation directe des $MReO_4$ évoquée par Kim **[26]** dans la littérature (cf. §**I.2.2.3**). Cela révèle des phénomènes compétitifs dans la formation de perrhénates d'alcalins, comme indiqué par Gassman **[23]** et Weaver **[24]** (cf. §**I.2.1.5**). Le Cs est l'élément qui se combine majoritairement au Re. Bien que le K soit une impureté de la fritte de verre, il semble intervenir de manière significative dans le système de volatilités. Le Li est si stable dans la matrice vitreuse que la quantité qui se volatilise demeure négligeable, ce qui peut s'expliquer par sa différence de comportement par rapport aux autres alcalins démontrée par Gassman **[23]** (cf. §**I.2.1.5**). La relation de covolatilité par rapport au Na se dévoile grâce à la somme des pentes des alcalins qui fournit toujours un résultat proche de « 1 », ce qui indique que les phénomènes de volatilités impliquent majoritairement des perrhénates d'alcalins. Le dépoussiéreur a tendance à modifier les équilibres de covolatilités, et l'ajout d'un plateau à calottes permet une rétention très importante des perrhénates d'alcalins.

III.7.2. Volatilités observables dans les maquettes calcinateur et four

Puisque des covolatilisations par rapport au Re ont été observées dans le prototype de vitrification, il parait pertinent de prolonger les investigations à l'échelle du laboratoire. Cette section va relater la fabrication de deux verres de simulation en une succession d'étapes discontinue au laboratoire.

III.7.2.1. Principe et protocole de la manipulation

Les deux verres « cibles » ont été présentés dans le **Tableau 10**, il s'agit d'une matrice à Basse Teneur en Cs-Re (matrice BT), et d'une matrice à Haute Teneur en Cs-Re (matrice HT). Le but du dopage en Cs-Re est d'accroître volontairement les phénomènes à l'origine de la volatilisation, et d'en observer les résultats au niveau du verre (matériau) et au niveau des volatilités.

Contrairement à un fonctionnement continu de prototype où les étapes de calcination et de vitrification sont effectuées par un seul et même procédé, il a été choisi de recourir à plusieurs maquettes pour réaliser la chaîne d'élaboration de ces verres. Voici les étapes de la manipulation dans l'ordre de réalisation : formulation de la solution nitrique de déchet simulé, calcination de la solution à l'aide de la maquette calcinateur, broyage et mélange du calcinat avec la fritte de verre, réalisation de la vitrification à l'aide de la maquette STREAM. Chaque étape de la vitrification sera décrite succinctement avec le principe et l'objectif associé.

a) Formulation de la solution nitrique de déchet simulé

La composition des solutions de déchet simulé est directement induite de la composition des matrices de verre « cibles » (cf. **Tableau 10**) et de la composition de la fritte de verre (cf. **Tableau 9**). Il s'agit de solutions aqueuses d'acide nitrique dans lesquelles sont introduits tous les composés sous leur forme nitratée. Voici les composés utilisés :

$AlN_3O_9.9H_2O$; HBO_3 ; BaN_2O_6 ; $CsNO_3$; $FeN_3O_9.9H_2O$; MoO_3 ; $NaNO_3$; $NdN_3O_9.6H_2O$; PdN_2O_6 ; $HReO_4$; $HN_4O_{10}Ru$; TeN_4O_{12} ; $ZrO_2.H_2O$

La concentration totale des solutions de déchet est de 100 g/L de résidu sec, c'est-à-dire en considérant tous les éléments sous leur forme oxyde. L'acide nitrique est ajouté à hauteur de 1,5 mol/L. Il est important de bien homogénéiser les solutions pour dissoudre les solides. Malgré cela, le Mo a tendance à rester insoluble.

b) Calcination de la solution à l'aide du calcinateur d'ELVIS

Le calcinateur de la maquette ELVIS a été utilisé pour produire les calcinats (cf. §**I.3.2**). Il s'agit d'un calcinateur à deux zones de chauffe comme cela est représenté sur la **Figure 5**, permettant de sécher la solution, puis de calciner. Ce calcinateur a l'avantage d'être couplé à une chaîne de traitement des gaz comprenant un dépoussiéreur, un condenseur, et une colonne de lavage permettant de récupérer les gaz émis pendant la calcination. Cela permet de caractériser la volatilité des éléments impliquée par l'opération de calcination. Des photos de l'installation ont été placées en **Annexe 8** comme illustrations.

5 litres de chaque solution de déchet (BT et HT) ont été préparés pour être calcinés. Les paramètres de fonctionnement sont identiques pour les deux calcinations. Le calcinateur est alimenté en continu à hauteur de 1 L/h de déchet. Une solution de sucre (adjuvant de calcination) de teneur 166 g/L est introduite avec un débit de 0,1 L/h. Le calcinateur est un tube tournant à 55 tr/min en régime établi. La solution est agitée par une barre en métal qui subit la rotation du tube. Le débit total d'air de balayage du calcinateur est de 350 L/h. La première zone de chauffe permet de porter la solution à ébullition pour évaporation, tandis que la seconde zone régule la température du produit à 400°C pour la calcination. Le débit de gaz total extrait

du calcinateur, et entrainé vers le traitement des gaz est de 1,15 m^3/h. Le dépoussiéreur, le condenseur et la colonne de lavage permettent de récupérer l'intégralité des particules et des gaz condensables émis par la calcination.

La composition des calcinats théoriques obtenus est la suivante :

Calcinat BT : Al_2O_3 (5,8%) ; B_2O_3 (0,2%) ; BaO (3,9%) ; Cs_2O (3,6%) ; Fe_2O_3 (1,2%) ; MoO_3 (9,0%) ; Na_2O (21,3%) ; Nd_2O_3 (34,1%) ; Pd (3,6%) ; ReO_2 (1,3%) ; RuO_2 (5,4%) ; TeO_2 (0,6%) ; ZrO_2 (10,0%)

Calcinat HT : Al_2O_3 (4,9%) ; B_2O_3 (0,2%) ; BaO (3,3%) ; Cs_2O (10,1%) ; Fe_2O_3 (1,0%) ; MoO_3 (7,6%) ; Na_2O (17,9%) ; Nd_2O_3 (28,7%) ; Pd (3,6%) ; ReO_2 (8,4%) ; RuO_2 (5,4%) ; TeO_2 (0,5%) ; ZrO_2 (8,4%)

Puisque les solutions de 5 L de déchet simulé avaient été préparées en introduisant un total 100 g/L d'éléments sous leur forme oxyde, cela aurait conduit à l'obtention d'un résidu sec de 500 g dans chaque cas. Toutefois, la dénitration de la solution n'est pas totale lors de son passage dans le calcinateur, et il reste des nitrates résiduels dans le calcinat obtenu. La différence de masse entre le résidu sec théorique et la masse réelle de calcinat récupérée permet de déterminer le pourcentage de nitrates restant dans le calcinat. Le résultat est de $8\%_{mass}$ pour le calcinat BT et $17\%_{mass}$ pour le calcinat HT.

Suite à la calcination, les solutions des colonnes du traitement des gaz sont analysées en ICP pour réaliser une quantification élémentaire permettant d'en déduire les volatilités des éléments de la solution de déchet simulé.

c) Broyage, puis mélange du calcinat avec la fritte de verre propre

Il s'avère nécessaire de broyer finement les calcinats et la fritte de verre, et de les mélanger correctement pour que l'intégration du déchet dans la matrice de verre soit homogène. Cela est d'autant plus nécessaire que la maquette four n'était pas équipée de système de brassage lors de la réalisation de ces manipulations (ni agitation, ni bullage). Le calcinat est broyé le plus finement possible à la main, à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Quant à la fritte de verre, elle subit des passages dans une grignoteuse pour obtenir des grains fins.

Ensuite, il faut réaliser la pesée des poudres en respectant les valeurs des F/V de chacune des matrices de verre (cf. **Tableau 10**). Le F/V représente le rapport entre la masse de fritte propre (F) et la masse totale de verre élaboré (V). Le complément (1-F/V) représente la proportion de calcinat introduite dans le verre (sans les nitrates résiduels). Les valeurs des F/V sont de 0,762 pour la matrice BT et de 0,783 pour la matrice HT. Les pesées ont été réalisées sur une balance de précision (mesure à 1 mg près). Les poudres sont introduites dans un cruchon en plastique de capacité 2 L. Suite à cela, le mélange de poudres subit une homogénéisation à l'aide d'un mélangeur tridimensionnel, ce qui permet de mettre en contact intime les grains de calcinat et les grains de fritte. Le mélange est alors prêt pour la vitrification.

d) Réalisation de la vitrification à l'aide de la maquette STREAM

La maquette STREAM a été dimensionnée pour réaliser des opérations de vitrification sur de faibles masses de matière (1 kg). Des photos ont été placées en **Annexe 9**. Il s'agit d'un

four permettant de chauffer à haute température un creuset (contenant la matière) à l'aide de trois résistances chauffantes situées sur le fond et les parois du creuset. Il est important de noter que la résistance de fond était hors service lors de la réalisation de ces manipulations, donc le creuset n'était chauffé que par les parois, ce qui ne correspond pas au fonctionnement nominal de l'installation. La maquette four est hermétiquement scellée par un couvercle instrumenté à double-enveloppe refroidi par de l'eau froide. Les aérosols produits pendant l'opération de vitrification sont acheminés vers une maquette de traitement des gaz comprenant un dépoussiéreur et un condenseur, permettant de récupérer l'intégralité des particules et des gaz émis pendant la vitrification. Le dépoussiéreur est une colonne à plateaux perforés, contenant de l'eau portée proche de son point d'ébullition, et qui permet d'arroser en continu les plateaux grâce à une pompe. Le condenseur est un tube à double-enveloppe dans laquelle circule de l'eau froide. Un arrosage d'eau en continu dans le tube interne du condenseur a été ajouté pour améliorer son efficacité.

Le mélange de fritte de verre et de calcinat a été préalablement introduit dans un creuset en matériau Inconel®, placé dans le four scellé. Une rampe de chauffe spécifique de 300°C.h^{-1} jusqu'à 1150°C, puis un palier de 2h à 1150°C ont été appliqués à la masse réactionnelle pour réaliser la vitrification. Il y a une inertie provoquant un décalage d'environ 200°C entre la température des résistances, et la température de la masse réactionnelle. La présence d'un hublot sur le couvercle du four permet d'observer que le mélange de poudre devient rougeoyant aux alentours de 600°C, ce qui témoigne des prémices de la fusion. Il y a un suivi régulier des paramètres du procédé qui permet d'assurer la bonne réalisation de la manipulation. Un échantillonnage des solutions du dépoussiéreur et du condenseur est réalisé toutes les demi-heures. Ces échantillons sont ensuite soumis à une analyse ICP afin de doser l'ensemble des éléments qui se sont volatilisés à chaque instant de la vitrification. Lorsque le programme arrive à son terme, la chauffe est stoppée tandis que l'eau de refroidissement continue de circuler dans le procédé. Le verre refroidit lentement à une vitesse estimée de 1°C/min.

Ces manipulations permettent donc un suivi en temps réel des volatilités élémentaires qui seront présentées au §**III.7.2.2**. Suite à la manipulation, le verre est tronçonné pour être observé en MEB-EDS. Les observations du matériau seront présentées au **CHAPITRE 8**.

III.7.2.2. Résultats de volatilités

Cette section vise à présenter les résultats de volatilités observés lors de la calcination dans ELVIS, et lors de la vitrification dans STREAM. Ces observations ont deux objectifs qui sont la localisation de l'origine de la volatilisation des éléments, et l'observation d'éventuelles covolatilités comme dans le prototype (cf §**III.7.1**).

a) Volatilités à la calcination dans le calcinateur d'ELVIS

Suite à la quantification élémentaire des solutions du traitement des gaz, il a été possible de calculer la volatilité de chacun des éléments durant la calcination. Le **Tableau 21** (voir page suivante) présente les résultats de volatilité au calcinateur pour la solution BT et pour la solution HT. Seules les volatilisations des éléments d'intérêt déjà observées dans le prototype sont présentées.

Vol (%)	Cs	Mo	Na	Nd	Re
BT (A1)	0,1	0,4	*	0,6	0,6
HT (A2)	0,1	1,3	*	0,7	0,5

Tableau 21 : Volatilité des éléments à la calcination dans ELVIS

* Il manque une donnée analytique pour le Na, ce qui n'a pas permis de calculer sa volatilité.

Le **Tableau 21** renvoie des valeurs de volatilités plutôt faibles à la calcination. Le calcinateur d'ELVIS est directement représentatif du calcinateur du prototype, ce qui permet de juger si la volatilité des éléments à la calcination est significative en comparaison du graphe en **Figure 61**.

Dans le **Tableau 21**, les volatilités du Cs (0,1%) et du Re (0,5% - 0,6%) sont extrêmement faibles en comparaison de ce qui avait été observé sur le système « four + calcinateur » du prototype, où la volatilité du Re s'élevait jusqu'à 57%, et celle du Cs jusqu'à 24%. Puisque les calcinateurs ont la même technologie, il est possible d'affirmer avec certitude que la volatilité du Cs et du Re provient exclusivement du four de vitrification. Cette constatation est très importante car elle atteste qu'il n'y a pas de volatilisation significative de ces éléments en-dessous de 400°C, ce qui est cohérent avec les observations de Cains **[21]** qui indique une volatilité du Cs à partir de 600°C.

En revanche, le **Tableau 21** montre que la volatilité du Mo (0,4-1,3%) et du Nd (0,6-0,7%) est du même ordre de grandeur que ce qui avait été observé sur la **Figure 61**. La volatilité de ces deux éléments était très faible sur le système « four + calcinateur » avec des valeurs inférieures à 1%. Cela pourrait suggérer que la volatilité du Mo et du Nd pourrait être significative à la calcination, c'est-à-dire en-dessous de 400°C. Malgré tout, les valeurs de volatilités étant très faibles dans les deux cas (prototype et ELVIS), il se pourrait que ce soit une coïncidence induite par les incertitudes analytiques, qui sont difficiles à évaluer.

b) Volatilités à la vitrification dans la maquette STREAM

Grâce aux prélèvements sur le traitement des gaz effectués tout au long de l'opération de vitrification dans STREAM, des valeurs de volatilités élémentaires ont pu être déterminées. Pour ces études, la technologie du four de STREAM n'était pas représentative du four du prototype de vitrification, car il n'y avait pas de dispositif de brassage en place dans la maquette. Un tel dispositif a été dimensionné et mis en place par la suite. En outre, le fonctionnement de STREAM n'était pas nominal du fait d'une panne de la résistance chauffant le fond du creuset, la chauffe n'étant effective que sur les parois latérales. En outre, la maquette STREAM fonctionne en batch, alors que le prototype fonctionne en alimentation continu. Ainsi, la fusion complète d'une masse importante de matière préalablement introduite dans le four est réalisée dans STREAM, ce qui induit des volatilités plus faibles que sur un procédé continu. Tout cela indique que les valeurs de volatilités qui seront présentées dans ce paragraphe pourront être considérées de manière comparative, mais que leur valeur absolue n'est pas forcément significative.

Seuls les résultats de volatilités obtenus sur la matrice HT seront présentés. Ce choix se justifie par le fait qu'un fort dopage en Cs-Re accroit les phénomènes de volatilités, qui sont alors plus facilement observables. Malgré tout, la fabrication de la matrice BT sera exploitée dans le **CHAPITRE 8** (cf. §**III.8.1**) à travers l'étude des verres élaborés. La **Figure 65** rend compte des volatilisations des alcalins et du Re en fonction du temps lors de l'élaboration du verre HT.

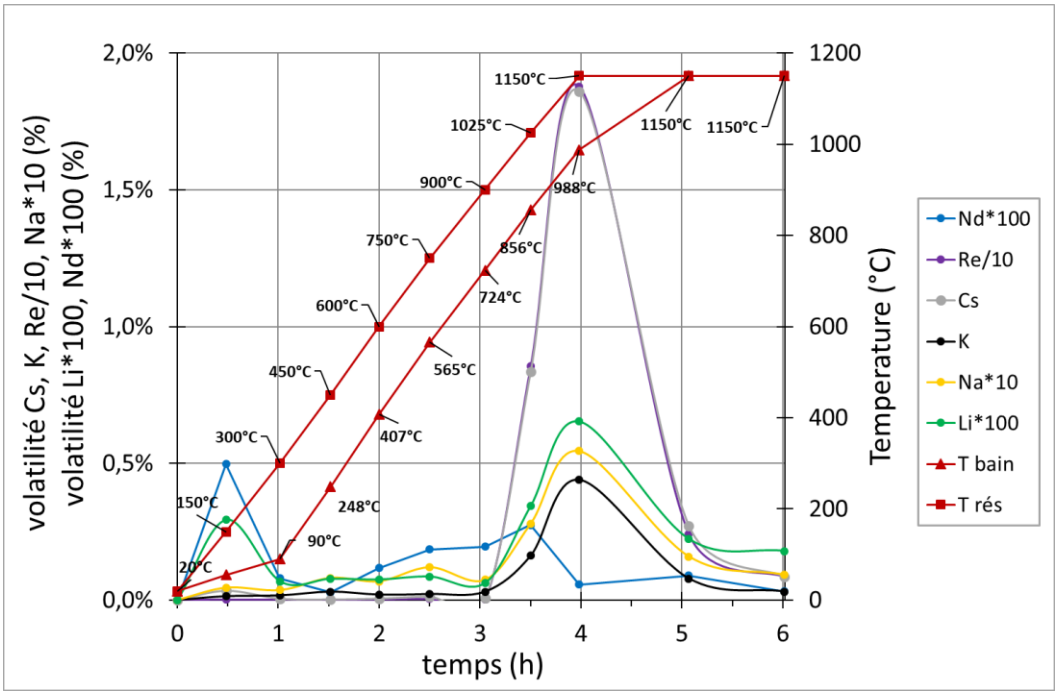


Figure 65 : Volatilisations observées lors de l'élaboration de la matrice HT dans STREAM

Remarque : Les courbes « Cs » et « Re/10 » sont confondues sur ce graphe.

Outre la présentation des flux volatilisés, la **Figure 65** permet également de prendre connaissance de la température des résistances chauffantes latérales de la maquette four pendant l'élaboration, ainsi que de la température approximée de la fonte verrière (bain). L'élément K est étudié bien qu'il ne soit présent qu'en une infime quantité en tant qu'impureté de la fritte de verre, puisque sa volatilisation s'est avérée significative dans le prototype (cf. §**III.7.1.5**). Sur la **Figure 65**, il a été nécessaire d'employer des facteurs multiplicatifs ou de division pour que les flux élémentaires puissent être observables sur le même axe, car les ordres de grandeur varient.

En prenant comme référence l'élément Cs dont la volatilité atteint presque les 2%, il est possible de se rendre compte que l'effet de procédé batch évoqué précédemment abaisserait la volatilisation d'un facteur 10 par rapport à un essai continu en pot chaud sur prototype (cf. **Figure 61**). La **Figure 65** rend compte d'une volatilité du Re dix fois supérieure à celle du Cs, alors qu'il n'y avait qu'un facteur 2 entre ces deux volatilités sur le prototype (cf. **Figure 61**). Peut-être que cette différence est due au fort dopage en Cs-Re appliqué pour l'expérience dans STREAM qui bouscule les équilibres de volatilités. Les autres éléments (K, Na, Li, Nd) ont une volatilité bien inférieure à celle du Cs, ce qui confirme les tendances relatives observées sur prototype.

La **Figure 65** rend compte d'un premier pic de faible amplitude pour tous les éléments à la température de 55°C (t = 0,5 h), qui est certainement liée à une pollution et aux incertitudes de mesure. Ce pic n'a pas de sens du fait qu'une calcination préalable du déchet a été faite à 400°C. Par ailleurs, aucune volatilisation n'est détectable pour les alcalins (Cs, Li, Na, K) et pour le Re jusqu'à la température de 724°C, qui est la température de début de pic. Comme il n'y a pas eu de prélèvement effectué entre 565°C et 724°C, il n'est pas possible de déterminer précisément la température de départ des alcalins et du Re qui se situe dans cet intervalle. Ensuite, leur volatilité atteint un maximum à 988°C, puis cette volatilité décroit pendant le maintien en température à 1150°C. Ainsi, il semble que la volatilisation des alcalins et du Re ait lieu en même temps, ce qui valide les observations de covolatilités effectuées au §**III.7.1.5**. Il faut noter la singularité de l'alcalin Na qui présente une volatilisation notable[i] de 248°C à 724°C, ce qui le différencie des autres alcalins. Une étude de spéciation chimique du Na volatilisé dans cet intervalle de températures mériterait d'être conduite.

De plus, la **Figure 65** permet également l'observation de la volatilité du Nd (élément témoin) pendant la vitrification. Cette volatilité extrêmement faible, comme en témoigne le facteur multiplicatif (*100). Le graphe révèle que cet élément se volatilise à de plus faibles températures que les alcalins et le Re. Il y a un début de volatilisation autour de 250°C, et la volatilité se termine autour de 988°C, température à laquelle les alcalins et le Re atteignaient leur maximum. Ainsi, la volatilité du Nd semble non-synchronisée par rapport à celle des autres éléments d'intérêt, il n'y aurait donc pas de congruences/covolatilités, ce qui confirme les observations du §**III.7.1.5**.

Une étude de covolatilités, telle que celle effectuée sur le prototype (cf. **Figure 61**), a été réalisée dans la maquette STREAM, ce qui a abouti aux mêmes conclusions. Dans STREAM, la corrélation de volatilité entre le Re et les alcalins (Cs, Li, Na, K) a fourni des coefficients R^2 supérieurs à 0,97, ce qui montre que le lien de covolatilité existe toujours à petite échelle. En outre, le R^2 du Nd est inférieur à 0,01, donc il n'y a pas de congruence de cet élément avec le Re. Cette étude de covolatilités n'est pas présentée ici pour ne pas surcharger ce manuscrit. Par contre, il est proposé d'établir des corrélations entre les flux molaires échappés du four de STREAM pour procéder à une identification des espèces de la même manière que dans la **Figure 63**.

La **Figure 66** (voir page suivante) présente une corrélation des flux molaires horaires échappés du four de la maquette STREAM par rapport au Re pendant la vitrification du verre HT. Ces flux ont été déterminés à partir de l'analyse des solutions récupérées au traitement des gaz.

[i] La volatilité du Na pourrait sembler faible, mais il est présent en grande quantité dans le verre.

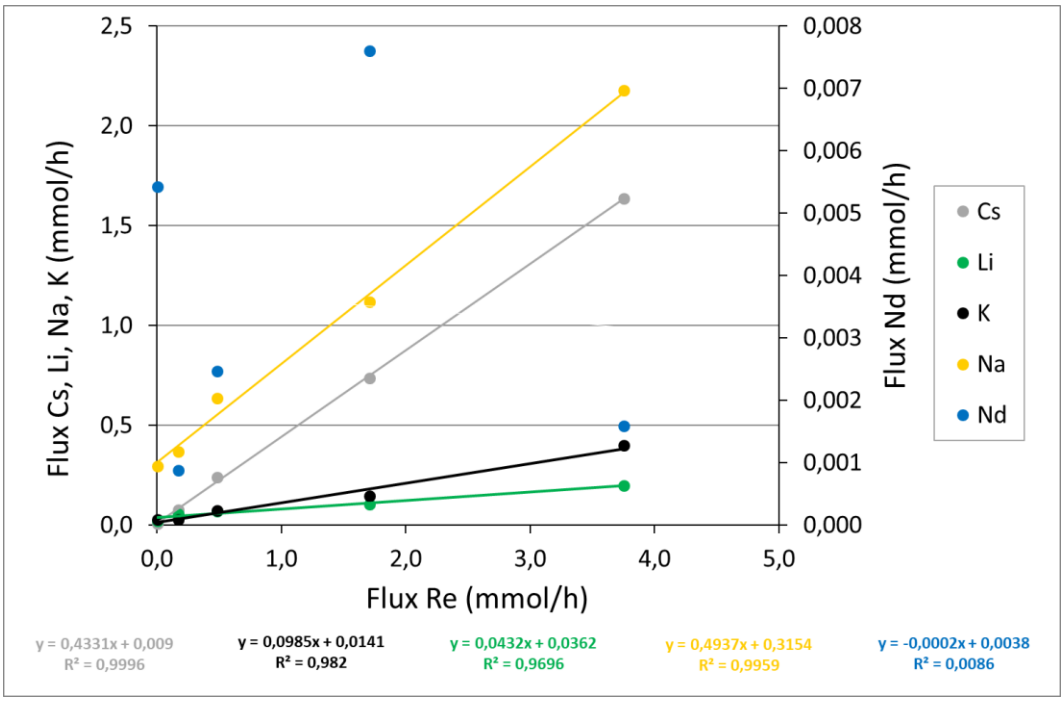


Figure 66 : Corrélation des flux molaires volatilisés depuis le four de STREAM

La **Figure 66** permet de retrouver de très bonnes corrélations alcalins-Re, tandis que les données relatives au Nd ne présentent pas de linéarité. Les pentes des alcalins indiquent que pour 1 mol de Re, il y aurait 0,43 mol de Cs, 0,10 mol de K, 0,04 mol de Li, et 0,49 mol de Na volatilisées. La somme des pentes est égale à 1,06 ; donc assez proche de « 1 ». Cela permet de conclure que la volatilisation est principalement due à la formation de perrhénates d'alcalins. Cette valeur est acceptable du fait que les valeurs de concentrations mesurées sont faibles (particulièrement celles de K, Li et Na), ce qui implique une incertitude analytique importante. Il faut noter la forte pente du K (0,10), ce qui voudrait dire qu'une quantité importante de Re s'est associée sous forme de perrhénates de potassium, alors que le K n'est apporté que par le biais de l'impureté. Par ailleurs, la pente du Na est plus élevée que sur le prototype (0,49 contre 0,31), ce qui pousse à se demander si le Na n'a pas concurrencé le Cs dont la pente a diminué (0,43 dans STREAM contre 0,60 dans le prototype). Cela pourrait être dû à un effet d'échelle de procédé, mais il faut noter que l'ordonnée à l'origine de l'équation de régression du Na est élevée (0,32), donc le Na pourrait également s'évaporer sous d'autres formes chimiques.

Ainsi, l'observation des covolatilités issue de l'expérience dans STREAM est cohérente avec celle issue de l'expérience dans le prototype. Pour compléter l'étude en maquette four, il pourrait être intéressant de rajouter l'alcalin Rb. Cette expérience était prévue mais n'a pas pu être conduite jusqu'à son terme dans les délais à cause d'une panne d'équipement.

III.7.3. Covolatilités observables lors d'une expérience de désacidification

Enfin, pour compléter les observations de volatilités, une expérience complémentaire de « désacidification » a été réalisée en laboratoire. Le but de cet essai est de caractériser les phénomènes de volatilités qui adviennent au niveau du dépoussiéreur (qui fait partie intégrante du procédé de vitrification). Un schéma du banc expérimental de désacidification est présenté sur la **Figure 67** (voir page suivante).

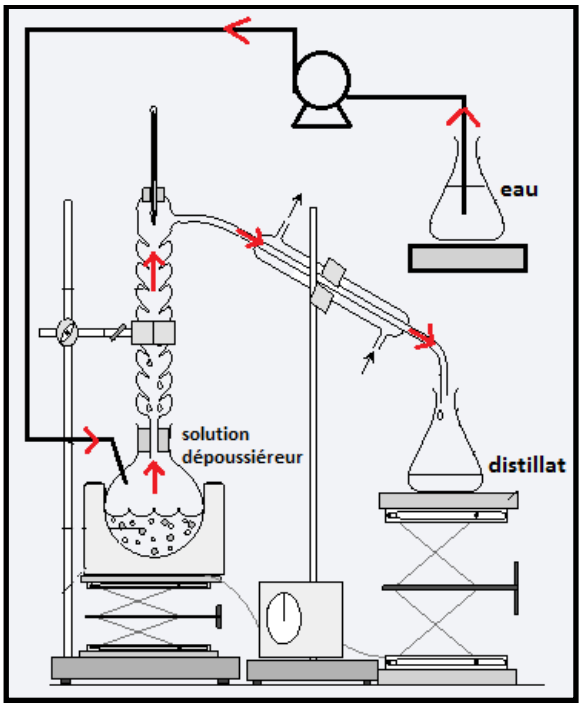


Figure 67 : Schéma de banc expérimental de désacidification (crédit Caroline Michel)

500 mL d'une solution de vidange, prélevée du dépoussiéreur du prototype en fin d'essai de vitrification, ont été introduits dans le ballon et portés à ébullition (105°C – 1 bar). Il s'agit d'une solution aqueuse contenant un solide, respectivement nommés « surnageant » et « précipité ». Les deux phases constitutives de la solution de dépoussiéreur ont été préalablement dosées par ICP-AES, afin d'obtenir les quantités de matière élémentaires initiales dans la solution à distiller. Les teneurs élémentaires massiques initiales dans cette solution étaient les suivantes, exprimées en pourcentage du total de l'extrait sec :

Al (0,2%) ; B (< 0,1%) ; Ba (0,2%) ; Ca (< 0,1%) ; Cs (32,3%) ; Fe (0,8%) ; Li (< 0,1%) ; Mo (1,0%) ; Na (5,0%) ; Nd (0,6%) ; Pd (0,2%) ; Re (58,2%) ; Ru (0,7%) ; Si (0,1%) ; Te (0,2%) ; Zn (< 0,1%) ; Zr (0,5%)

Le flux gazeux ascendant passe à travers un réfrigérant droit pour être condensé, puis arrive dans un bécher. Pour compenser la perte de liquide induite par l'évaporation, il y a une adjonction d'eau déminéralisée dans le ballon de sorte que les débits d'entrée et de sortie du système soient strictement identiques. Ainsi, il s'agit bien d'une expérience de « désacidification » puisque la concentration en acide dans le ballon diminue au fur et à mesure du temps. La désacidification n'apporte pas de biais sur l'observation des volatilités élémentaires. Ce dispositif simule le phénomène de rebouillage présent en pied du dépoussiéreur de prototype, mais il fait abstraction de la rétention des particules collectées par les plateaux de ce même dépoussiéreur. En fait, cette expérience sert à évaluer l'influence de l'ébullition en pied de dépoussiéreur sur la quantité de flux élémentaires qui s'échappent en tête de colonne vers le condenseur. Puisque les composés d'intérêt se retrouvent principalement dans la phase solide de l'aérosol (cf. §**III.7.1** et §**III.8.2**), et que les perrhénates d'alcalins sont très solubles dans la solution acide de dépoussiérage, cette expérience permet d'évaluer si les

composés dissous pourraient être relargués. Dans l'expérience de dépoussiérage, la volatilité des éléments est maximisée puisqu'il n'y a pas de plateaux pour améliorer la rétention.

La distillation de la solution de dépoussiéreur a été effectuée sur 9 jours consécutifs. Chaque jour, la solution évaporée a été récupérée puis analysée par ICP-AES. La volatilité cumulée des éléments d'intérêt sur les 9 jours de distillation va être présentée. Le **Tableau 22** indique les volatilités par rapport à la quantité présente initialement dans la solution de dépoussiéreur introduite dans le ballon.

élément	Cs	Li	Mo	Na	Nd	Re
volatilité	0,2 %	indétectable	0,1 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %

Tableau 22 : Volatilité des éléments d'intérêt induite par l'expérience de désacidification

Le **Tableau 22** présente des volatilités très faibles pour tous les éléments d'intérêt. Cela prouve alors que le rebouillage en pied de dépoussiéreur ne crée pas de volatilité des éléments solubilisés. Cela vient étayer les conclusions du **CHAPITRE 6** qui affirmaient que la dissolution des particules induisait une bonne efficacité de rétention par la limitation des phénomènes de réentrainement des particules capturées. En réponse à une des problématiques de la thèse de localisation de la volatilité Cs-Re, cette dernière ne trouve pas son origine dans le dépoussiéreur.

Conclusion du CHAPITRE 7

Ce chapitre a atteint deux objectifs. Le premier était de localiser l'origine de la volatilité dans le procédé de vitrification, en étudiant les trois équipements (four, calcinateur, dépoussiéreur). Le second était d'évaluer les volatilités absolues d'éléments d'intérêt (alcalins, Re, Mo, Nd) et les covolatilités par rapport au Re.

Trois études expérimentales ont été conduites sur des installations différentes pour qualifier chacun des équipements. Une première étude réalisée sur le prototype, a permis de juger des volatilités globales sur le procédé grâce à l'analyse ICP des solutions récupérées au traitement des gaz. L'étude de volatilités a été réalisée sur le système « four + calcinateur » durant une série d'élaborations effectuées dans des conditions nominales. Les résultats ont montré une forte volatilisation du Re en sortie de calcinateur jusqu'à 57%, et du Cs jusqu'à 24%. Une deuxième étude a été réalisée à l'échelle laboratoire sur le calcinateur de la maquette ELVIS, à travers la calcination d'une solution de déchet simulée fortement dopée en Cs-Re (solution HT), afin d'accroitre les phénomènes de volatilités. Le calcinateur d'ELVIS est directement représentatif de celui du prototype. Les volatilités du Cs (0,1%) et du Re (0,6%) observées sur la totalité de la calcination sont extrêmement faibles, ce qui indique que la volatilisation de ces éléments n'est pas localisée au niveau du calcinateur. Une troisième étude a été réalisée pour juger de l'influence du rebouillage dans le dépoussiéreur à agir sur les phénomènes de volatilités, en faisant abstraction de la rétention par les plateaux. Une expérience de désacidification d'une solution issue d'un dépoussiéreur de prototype (suite à un essai de vitrification) a été conduite au laboratoire. Cette expérience a consisté à porter à ébullition la solution pendant 9 jours consécutifs, et d'observer les volatilités par analyse des condensats en ICP. Les résultats de volatilités pour tous les éléments (Cs, Li, Na, Mo, Nd, Re)

fournissent des valeurs très faibles (0,1% à 0,2%) par rapport aux quantités initialement présentes dans la solution. Cela prouve que l'ébullition du dépoussiéreur n'a quasiment pas d'influence dans les volatilités totales observées dans les procédés de vitrification. Le phénomène de réentrainement chimique serait alors très limité. Ainsi, la combinaison des expériences sur le prototype, sur ELVIS, et sur le banc de désacidification permettent de conclure que la volatilité Cs-Re prend son origine exclusivement dans le four de vitrification.

Les études de volatilités sur le prototype ont été conduites pour des configurations de pot chaud et de creuset froid. Elles ont consisté à la recherche de liens de covolatilités entre les éléments chimiques et d'identification de la nature des espèces volatilisées. L'observation préliminaire de l'évolution des concentrations dans les solutions de dépoussiéreur et de condenseur a permis d'établir l'effet certain de la présence de Re sur la volatilité des alcalins. Les études de volatilités aux bornes du système « four + calcinateur + dépoussiéreur » ont montré que le dépoussiéreur est efficace pour retenir les composés étudiés, puisqu'il permet de diminuer la volatilité du Re à 12%, et du Cs à 7%. Les autres composés (Na, K, Li, Mo, Nd) ont une volatilité résiduelle faible (inférieure à 1%). Les études sur le creuset froid et le pot chaud révèlent un lien de covolatilité avéré entre les alcalins et le Re, et l'étude « mol à mol » a permis de valider que le Re se volatilise principalement sous la forme de perrhénates d'alcalins en sortie de calcinateur. Cela indique qu'il y aurait une compétition entre alcalins. À l'inverse, il n'y a pas de covolatilité Nd-Re, le Nd étant un élément choisi comme témoin. Une congruence Mo-Re existe en sortie de dépoussiéreur du fait d'une volatilité simultanée mais non-liée. L'ajout d'un plateau à calottes sur le dépoussiéreur du creuset froid entraine une très bonne rétention des perrhénates d'alcalins. Le plateau à calottes joue pleinement son rôle puisqu'il permet de rompre la boucle d'accumulation sur le dépoussiéreur.

Une expérience de vitrification de calcinat simulé HT (issu du calcinateur d'ELVIS) a été conduite dans la maquette STREAM. L'objectif était d'observer les phénomènes de volatilités lors de la fusion à 1100°C à petite échelle. La vitrification du mélange « fritte + calcinat » a été réalisée pour élaborer 1 kg de verre, et le programme de chauffe suivi est le suivant : rampe de 300°C/h jusqu'à 1150°C, puis palier pendant 2h. Le four de STREAM n'était pas représentatif du four du prototype au moment de l'expérience, car il ne possédait pas de système de brassage. Le retour d'expérience sur les procédés batchs mis en œuvre dans STREAM rapporte des volatilités inférieures aux procédés à alimentation continue. L'observation des volatilités sur la matrice HT a révélé un départ synchronisé des alcalins (Cs, Na, Li, K) et du Re à partir d'une température située entre 565°C et 724°C. Le pic de volatilité atteint un maximum vers 1000°C avant de décroître. Les régressions de covolatilités alcalins-Re fournissent des coefficients R^2 très proches de 1. En outre, la somme des pentes molaires des alcalins est proche de 100%, prouvant encore que la volatilité passe par la formation de perrhénates d'alcalins. Sur cette expérience, la volatilité absolue du Nd s'est avérée extrêmement faible, et commence à plus faible température que les alcalins. En outre, il a été démontré qu'il n'y a pas de lien de covolatilité Nd-Re. En conclusion, les observations sur la maquette STREAM sont cohérentes par rapport aux observations sur le prototype.

Pour confirmer la présence des composés d'intérêt dans les particules d'aérosols, des analyses en MEB-EDS de spéciation de ces particules seront présentées au **CHAPITRE 8**.

CHAPITRE 8 – CARACTÉRISATION DES VERRES ET DES PARTICULES D'AÉROSOLS ÉMISES

Comme tous les procédés thermiques fonctionnant à haute température, le procédé de vitrification génère de la volatilité qui se traduit par la formation d'un aérosol. La volatilisation du Cs est complexe puisqu'elle s'inscrit dans ce cadre, et qu'elle intervient dans un système chimique de covolatilisations. Le **CHAPITRE 7** a mis en évidence l'existence de covolatilités des alcalins (dont le Cs) par rapport au Re, tandis que le **CHAPITRE 5** a révélé les caractéristiques morphologiques et granulométriques des aérosols circulant dans le prototype lors d'élaborations verrières. Il s'agit alors d'établir un lien qualitatif entre la nature des espèces volatilisées et la génération d'aérosols. Ce **CHAPITRE 8** apporte une caractérisation des éléments chimiques d'intérêt dans le verre après refroidissement lent, et dans les particules d'aérosols capturées par l'ELPI+, dans le but de comprendre les phénomènes de volatilisation du Cs.

Ce chapitre se divise en deux parties :

- La première partie vise à apporter des détails sur les phases démixées observées dans le verre, et pouvant avoir un lien avec la volatilisation du Cs (cf. §**III.8.1**).
- La seconde partie fournit une caractérisation chimique des particules d'aérosols prélevées sur le prototype au **CHAPITRE 5**, dans un but d'identification (cf. §**III.8.2**).

III.8.1. Caractéristiques du verre et volatilisation du césium

Le **CHAPITRE 7** a démontré que la volatilisation du Cs est principalement localisée au niveau du four de vitrification, avec une contribution négligeable du calcinateur et du dépoussiéreur. Lors d'une élaboration, tout le Cs qui se retrouve dans le four de vitrification provient de la solution de déchet qui a été calcinée (il n'y en a pas dans la fritte de verre). Alors que le calcinat est à 400 °C en sortie de calcinateur, il se retrouve mélangé à de la fritte « froide », puis soumis à une montée en température progressive jusqu'à 1100 °C ou 1200 °C dans le four. Il se retrouve donc dans un milieu physico-chimique complexe, dont les caractéristiques vont évoluer au cours de la rampe de montée en température. Il faut alors prendre en considération que les espèces présentes ne vont pas toutes se liquéfier aux mêmes températures, et que les combinaisons chimiques dans le mélange de poudres (devenant de plus en plus liquide) peuvent être complexes. Tout ceci doit être considéré afin de décrire les phénomènes associés au transfert du Cs vers la phase aérosol.

III.8.1.1. Observation macroscopique de verres simplifiés HT & BT

La maquette STREAM est un outil utile puisqu'il est possible de tester des conditions de vitrification variées, tout en observant leur impact sur la composition et la morphologie du verre élaboré. Il est proposé de revenir sur des expériences d'élaboration de deux verres simplifiés avec des teneurs en Cs et Re très différentes. Ces deux verres correspondent aux matrices BT et HT dont la composition a été présentée dans le **Tableau 10**. Pour rappel, McCloy **[30]** indiquait une limite de solubilité du Re à hauteur de 0,3%$_{mass}$ dans le verre

Handford à faible activité, au-delà de laquelle une phase démixée se forme (cf. §**I.2.2.5**). Bien qu'il ne s'agisse pas du même type de verre, la concentration en ReO_2 mise en œuvre dans la matrice HT est de 1,8%$_{mass}$, donc bien supérieure à la limite indiquée par McCloy **[30]**. Il faudrait donc s'attendre à observer des phases démixées dans ce cas.

Les verres BT et HT ont été fabriqués à partir de mélanges de fritte de verre et de calcinat, selon le protocole décrit au §**III.7.2.1**. Il est important de considérer l'absence de bullage pendant ces essais, car cela conduit nécessairement à une sous-estimation des volatilités absolues par un transfert moindre des espèces vers la surface. En outre, si des bulles viennent à être observées dans le verre après refroidissement, cela signifierait qu'elles ont une origine purement réactive. En l'absence de brassage dans les fontes verrières, Banerjee **[20]** indique que ce sont les phénomènes de diffusion qui pilotent le transfert du Cs vers la surface du verre (cf. §**I.2.1.3**). Les cations Cs^+ se lient aux oxygènes non-pontants du verre, et transitent de charge négative en charge négative du fait du gradient de concentration en Cs entre le cœur du pot et la surface du verre. Le Cs peut ensuite se volatiliser. La diffusion est un phénomène lent.

Cette section s'intéresse au verre résultant des opérations de vitrification dans la maquette STREAM. Suite au refroidissement lent du verre dans le pot (environ 1°C/min), le matériau est tronçonné avec une tronçonneuse électrique, dans le but d'obtenir une tranche de verre. La lame de la tronçonneuse est constamment arrosée avec de l'eau de refroidissement pendant la découpe afin d'en éviter la surchauffe. Les opérations de tronçonnage se sont bien déroulées dans les deux cas. Des craquelures observables dans les verres sont apparues lors du refroidissement et se sont répandues du fait de l'opération de tronçonnage. Les **Figure 68** et **Figure 69** (voir page suivante) présentent des photos en coupe des verres HT et BT.

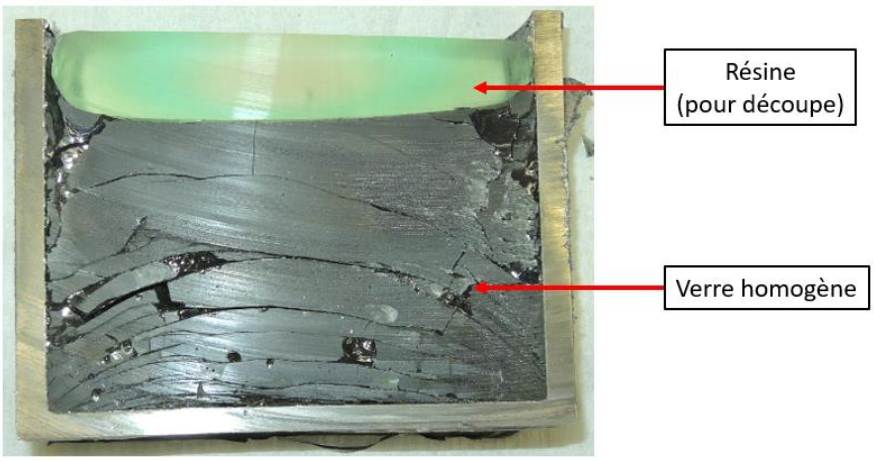


Figure 68 : Photo en coupe du verre BT élaboré dans la maquette STREAM
(échelle : diamètre du creuset en inconel = 10 cm)

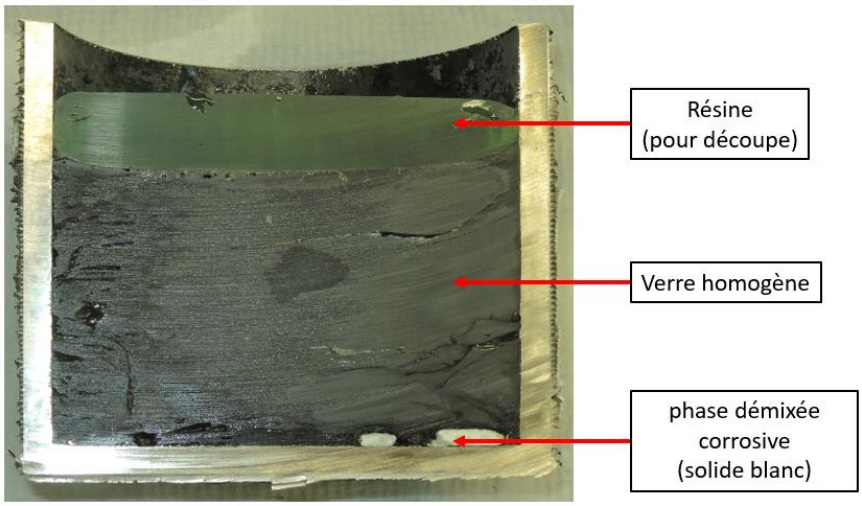


Figure 69 : Photo en coupe du verre HT élaboré dans la maquette STREAM
(échelle : diamètre du creuset en inconel = 10 cm)

Le verre BT (**Figure 68**) est un verre globalement homogène. Pour le verre HT (**Figure 69**), des trous de forme circulaire et remplis d'un solide blanc ont été observés en fond de creuset. La forme circulaire fait penser à des gouttes de phase démixée qui seraient restées « emprisonnées » dans la fonte verrière lors du refroidissement lent du verre. Cette constatation serait cohérente avec les observations de McCloy **[30]** qui observe la formation de phases démixées lorsque la limite de solubilité du Re est dépassée (cf. §**I.2.2.5**). Le solide blanc est non-seulement hydrosoluble, mais aussi corrosif au vu de l'état du matériaux Inconel® en fond de creuset. Il convient alors d'identifier la composition du solide blanc, afin de déterminer s'il y a un lien avec la volatilisation du Cs et du Re.

III.8.1.2. Caractérisation des verres HT & BT et des phases démixées

Des techniques de caractérisation du type MEB-EDS et DRX ont été utilisées pour répondre au besoin d'identification des espèces.

a) Part homogène des verres

Dans un premier temps, la partie homogène des verres a été caractérisée. Il s'agit de la matrice borosilicate qui immobilise le déchet simulé, c'est-à-dire du solide de couleur noire visible sur les **Figure 68** et **Figure 69**. Les spectres de caractérisation respectifs n'ont pas pu être présentés pour cause de confidentialité, mais l'essentiel des éléments figurant dans la composition du verre (cf. **Tableau 10**) y apparaissent. Les spectres des verres BT et HT sont sensiblement identiques avec des raies très intenses pour les éléments Si, Na, Al, Ca, et des raies moins intenses pour les éléments Cs, K (impureté), Nd, Zn, Zr, Mo. Cette composition est caractéristique des verres nucléaires borosilicates. La principale différence entre les deux spectres est l'intensité du pic du Cs qui est plus faible pour le verre BT que pour le verre HT, ce qui est logique puisque le dopage en Cs est plus faible. Il faut noter que le Re est difficile à détecter car la raie principale est confondue avec celle du Zinc à environ 6,8 keV.

Il faut noter l'existence de microbulles dans le cas HT, qui apparaissent très clairement sur les clichés MEB. Ces microbulles semblent ramener des gouttes de phases démixées vers la surface comme l'atteste la **Figure 70**.

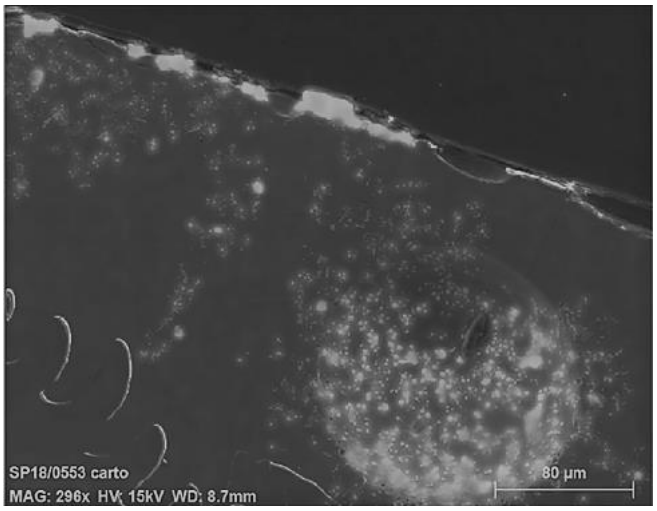


Figure 70 : Cliché MEBE d'une bulle remontant à la surface

Ces microbulles correspondent à un foisonnement d'origine chimique, lors du processus de digestion du déchet par la fritte de verre pendant la phase d'élaboration. La présence de ces bulles est exacerbée par un fort dopage en Cs-Re, ce qui peut indiquer qu'il s'agirait d'un gaz de perrhénates d'alcalins. Cela est cohérent avec les observations de McCloy **[30]**, qui indique la formation de bulles transportant les éléments vers la surface lorsque la limite de solubilité du Re est dépassée (cf. §**I.2.2.5**). Pour compléter cette observation, une expérience d'identification gazeuse en cellule de Knudsen telle que celles conduite par Delorme **[54]** pourrait permettre de valider la composition du gaz. Ce foisonnement peut entrainer un accroissement des volatilités lors du dopage, du fait d'un transport accru vers la surface des espèces volatiles.

b) Caractérisation élémentaire et structurale du solide blanc

Dans un troisième temps, il faut s'intéresser au solide blanc de fond de creuset du verre HT. Pour comprendre sa nature et les phénomènes à l'origine de sa formation, il a été décidé de pratiquer des caractérisations élémentaires et structurelles sur ce solide blanc. En termes de caractérisation élémentaire, le MEB-EDS est tout à fait approprié puisqu'il permet non-seulement d'identifier les éléments chimiques présents, mais également de les localiser spatialement dans l'échantillon analysé.

La **Figure 71** présente une cartographie en MEB-EDS du solide blanc récupéré en fond de pot.

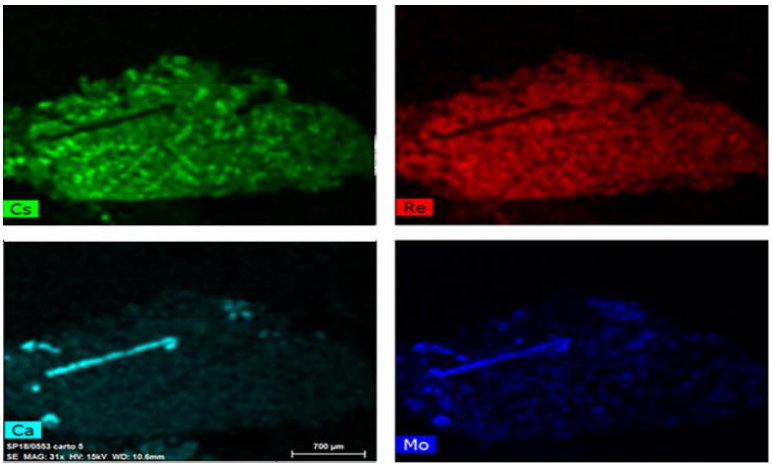


Figure 71 : Cartographique MEB-EDS du solide blanc de fond de pot du verre HT

Cette cartographie révèle que le solide blanc est constitué de deux phases. La phase qui semble prépondérante est une phase de Cs-Re, elle constitue l'essentiel de ce solide. La phase minoritaire est une phase de Mo-Ca, qui se retrouve sous forme d'aiguilles parsemées dans la phase principale. La présence de molybdène indiquerait qu'il y aurait une phase molybdique, telle que la Yellow Phase décrite par Short **[18]** (cf. §**I.2.1.3**). Dans le cas du verre HT, il est très probable que la phase démixée soit blanche car l'eau du tronçonnage aurait dissous les espèces contenant du Mo qui donnent la couleur jaune à la Yellow Phase. Les autres arguments qui indiquent qu'il s'agit d'une phase molybdique sont l'aspect corrosif vis-à-vis des creusets en métal observé par Short **[18]**, et la dissolution des alcalins dans cette phase. Par contre, Short indique observer une phase molybdique moins dense que le verre, ce qui n'est pas le cas pour le cas HT puisque le solide blanc est retrouvé en fond de pot. Dans la pratique, la densité de cette phase dépend de la nature des espèces solubilisées, ce qui peut expliquer les différences de densité en fonction de la composition de la matrice verrière. La **Figure 72** présente les spectres MEB-EDS des deux phases observées sur la cartographie.

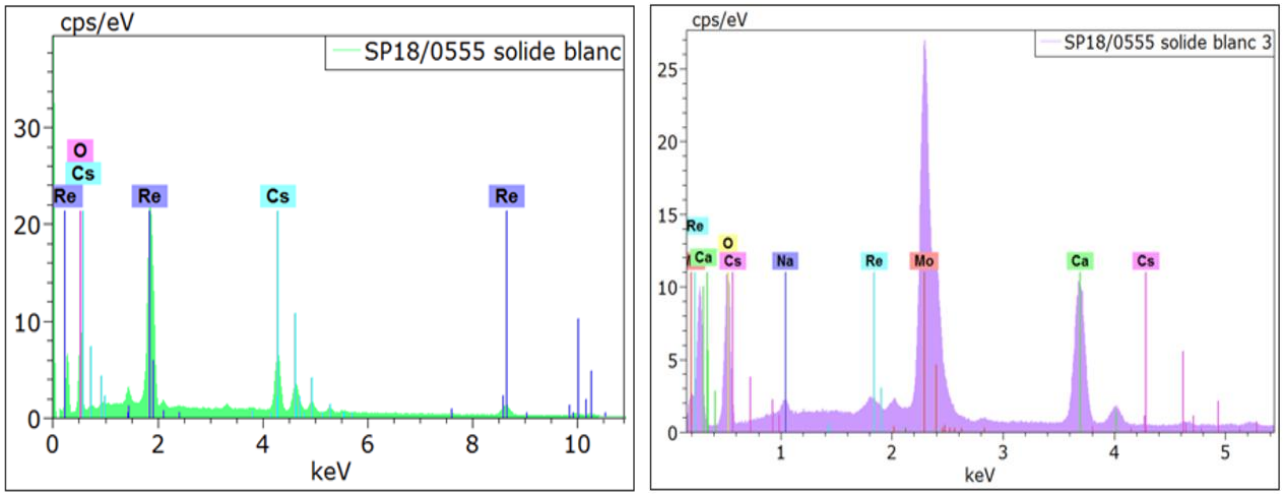


Figure 72 : Spectres MEB-EDS des deux phases du solide blanc du verre HT

Le spectre de la première phase révèle bien la présence majeure de Cs et de Re avec de l'oxygène. Quant à la seconde phase, les pics de Mo et de Ca se distinguent de par leur intensité

sur le spectre, mais il faut aussi noter la présence de Na qui est un alcalin présent dans la fonte verrière. Il y a également du Re en quantité non-négligeable dans cette phase. Dans ce cas d'étude, l'abondance de la phase Cs-Re par rapport à la phase Mo-Ca n'est pas significative, du fait de la solubilisation des composés au molybdène durant le tronçonnage, ce qui entraine à n'observer que des traces de Mo. La **Figure 73** ci-après présente une analyse DRX qui a été réalisée pour déterminer la structure d'association des composés repérés en MEB-EDS.

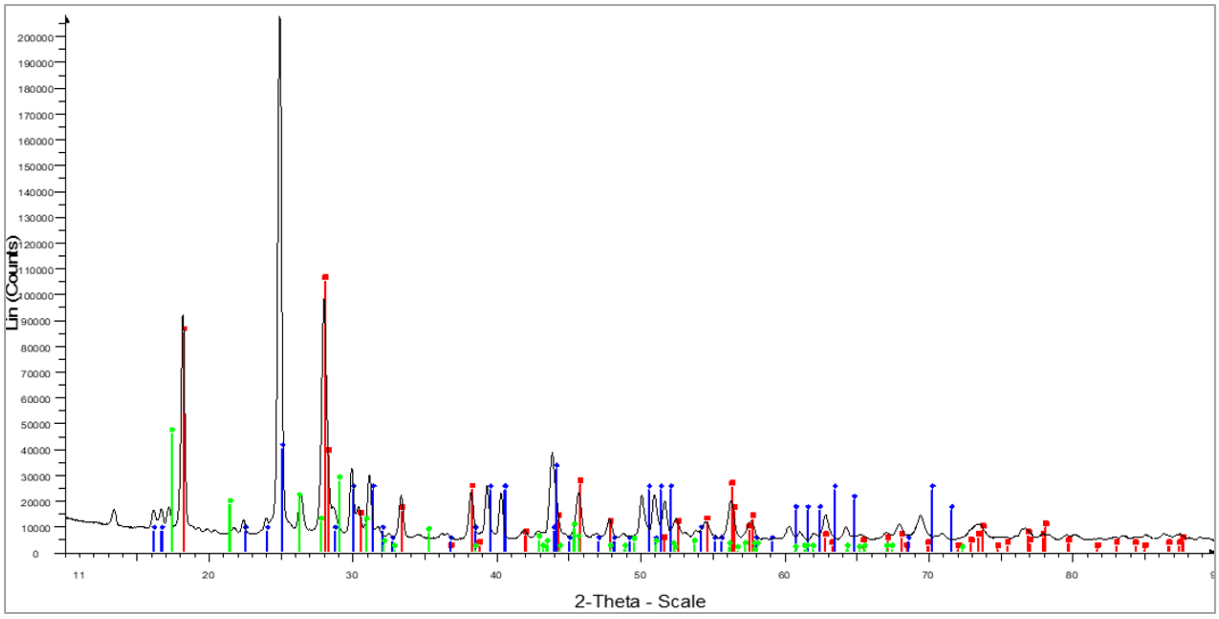


Figure 73 : Spectre DRX du solide blanc récupéré en fond de creuset du verre HT

Légende du Spectre DRX
Noir : File X18-441 Bonicel HT dépôt fond.raw – Type: 2Th/Th locked – Start: 10.004 * - End: 89.991 * - Step: 0.017 * - Step time: 489.6 s – Temp.: 25 °C (Room) – Time Started: 0 s – 2-Theta: 10.004 * - Theta: 5.002 * - Phi:0
Operations: import
Rouge : 00-035-0828 (*) – Sodium Rhenium Oxide – NaReO4 – Y: 50.59 % - d x by: 1. – WL: 1.5406 – Tetragonal – a 5.37330 – b 5.37330 – c 11.74280 – alpha 90.000 – beta 90.000 – gamma 90.000 – Body-centered – I41/a (88)
Bleu : 00-026-0402 (N) – Cesium Rhenium Oxide – CsReO4 – Y: 19.27 % - d x by: 1. – WL: 1.5406 – Orthorhombic – a 5.73700 – b 5.96800 – c 14.24100 – alpha 90.000 – beta 90.000 – gamma 90.000 – 487.589 – F30- 2-(0.108)
Vert : 00-026-0968 (I) – Sodium Molybdenum Oxide – Na2MoO4 – Y: 22.07 % - d x by: 1. – WL: 1.5406 – Orthorhombic – a 10.91200 – b 12.87700 – c 8.48500 – alpha 90.000 – beta 90.000 – gamma 90.000 – Face-centered - Fd

Le spectre DRX révèle l'existence de 3 structures. Sans surprise, le composé qui se révèle avec le plus d'intensité est le perrhénate de césium ($CsReO_4$ – **en bleu**), qui constitue certainement la phase majoritaire du solide blanc, ce qui est assez cohérent avec les éléments identifiés en MEB-EDS (cf. **Figure 72**). La DRX montre qu'il y a aussi du perrhénate de sodium ($NaReO_4$ – **en rouge**), très certainement présent dans la phase au molybdène puisqu'aucune trace de Na n'a été retrouvée dans le spectre de la phase Cs-Re (cf. **Figure 72**). Enfin, le dernier composé est le molybdate de sodium ($NaMoO_4$ – **en vert**), ce qui est cohérent avec l'identification élémentaire en MEB-EDS de la phase au molybdène (cf. **Figure 72**).

Ces interprétations sur les résultats MEB et DRX sont cohérentes avec les observations de Pegg **[19]** sur des expériences de vitrifications, qui indique que les molybdates d'alcalins se forment et se séparent du verre à 800-900°C, et que le molybdate de sodium est le sel dominant (cf. §**I.2.1.3**). Les observations sur le verre HT sont également cohérentes avec celles de McCloy **[30]**, qui indique que la distribution du Re dans le verre devient hétérogène au-delà de sa limite de solubilité (0,3%$_{mass}$ dans le verre à faible activité), et que les inclusions de

perrhénates d'alcalins sont nombreuses vers la surface du verre (cf. §**I.2.2.5**). Cela est également valable pour les verres au Tc, pour lesquels Gassman **[23]** indique que des phases de pertechnétates d'alcalins peuvent cristalliser dans le verre au-delà de la limite de solubilité du Tc (0,2-0,3%$_{mass}$ pour le verre à haute activité) (cf. §**I.2.2.5**).

Ainsi, un fort dopage en Cs-Re crée l'apparition d'une phase démixée du verre contenant du $CsReO_4$. Cette phase demixée est très probablement de type « phase molybdique » qui attirerait à elle le Re et les alcalins. Puisque des bulles issues d'un foisonnement chimique ont été observées pour le verre HT (cf. **Figure 70**), il se pourrait que le Cs et le Re attirés dans la phase molybdique (plus dense que le verre) soient plus facilement transportés vers la surface, ce qui augmenterait leur volatilisation. Cette phase démixée n'a pas été observée dans le cas du verre BT, mais cela ne signifie pas qu'elle n'existe pas. Un dopage faible ne conduit pas à la formation d'un solide blanc macroscopiquement observable. L'observation de la phase démixée montre l'intérêt de déterminer la solubilité du rhénium dans la fonte verrière, et d'étudier la structure des verres contenant du Re. Ces problématiques sont l'objet de la thèse de Leith Ghazzai (doctorant CEA – 2020→2023).

III.8.2. Résultats de caractérisations MEBE-EDS des particules d'aérosols

Maintenant qu'une composante principale du transport du Cs du bain de verre vers la phase vapeur a été exposée, il devient nécessaire de comprendre comment le Cs se comporte une fois volatilisé (dans la phase aérosol). Le **CHAPITRE 5** a détaillé les expérimentations de caractérisation granulométrique (distribution en taille), et morphologique (observations au MEBE) des aérosols circulant dans le prototype lors de l'élaboration du verre CF (cf. **Tableau 10**). Cette section présentera l'identification élémentaire par EDS des phases constitutives des particules collectées par l'ELPI+ et observées sur les clichés MEBE.

III.8.2.1. Contexte

Pour rappel, l'impacteur ELPI+ est constitué de quatorze plateaux qui récoltent les particules par gammes de tailles entre 0,01 µm et 10,00 µm de façon cumulative. Il a été indiqué au **CHAPITRE 5** que l'atmosphère devenait de plus en plus humide tout au long du parcours de l'aérosol dans le procédé, c'est-à-dire depuis le four, en passant par le calcinateur, et jusqu'au dépoussiéreur. La condensation d'eau ou la présence de vésicules pouvait potentiellement se retrouver sur les plaques en aluminium et dissoudre les particules collectées. La **Figure 74** présente un filtre à chaque point de prélèvement sur le procédé de vitrification.



Figure 74 : Filtres de l'ELPI+ après collecte de particules en différents points du prototype

Le filtre en sortie four présente une couche de particules prélevée dans une atmosphère assez sèche. Il est remarquable de constater une croûte blanchâtre sur les supports récoltés en sortie calcinateur et en sortie dépoussiéreur, qui résulte de la dissolution de la matière par de l'acide aqueux, puis du séchage des filtres. Malgré cela, la couche de matière restante est suffisamment épaisse pour être observable en MEBE-EDS. La dissolution de la matière ne change pas la nature des atomes qui peuvent être identifiés par cette technique.

Il y a 14 plateaux ELPI+ et 4 points de prélèvement (cf. **Figure 28**), ce qui fait un total de 56 filtres analysés. Seuls les résultats les plus pertinents et les plus représentatifs seront présentés. Puisque le condenseur est hors-cadre de l'étude, seules les caractérisations des filtres four, calcinateur et dépoussiéreur sont donc exposées.

III.8.2.2. Caractérisation des particules en sortie de four de vitrification

a) Particules submicroniques

Les observations qui suivent sont faites au MEBE en contraste chimique : les phases foncées (gris-noir) correspondent à des éléments légers, alors que les phases claires (blanc) correspondent à des éléments chimiques lourds. L'observation des particules submicroniques en sortie de four révèle l'existence de deux phases bien séparées : certaines particules sont foncées et les autres sont claires, comme le montre le cliché MEBE de la **Figure 75**.

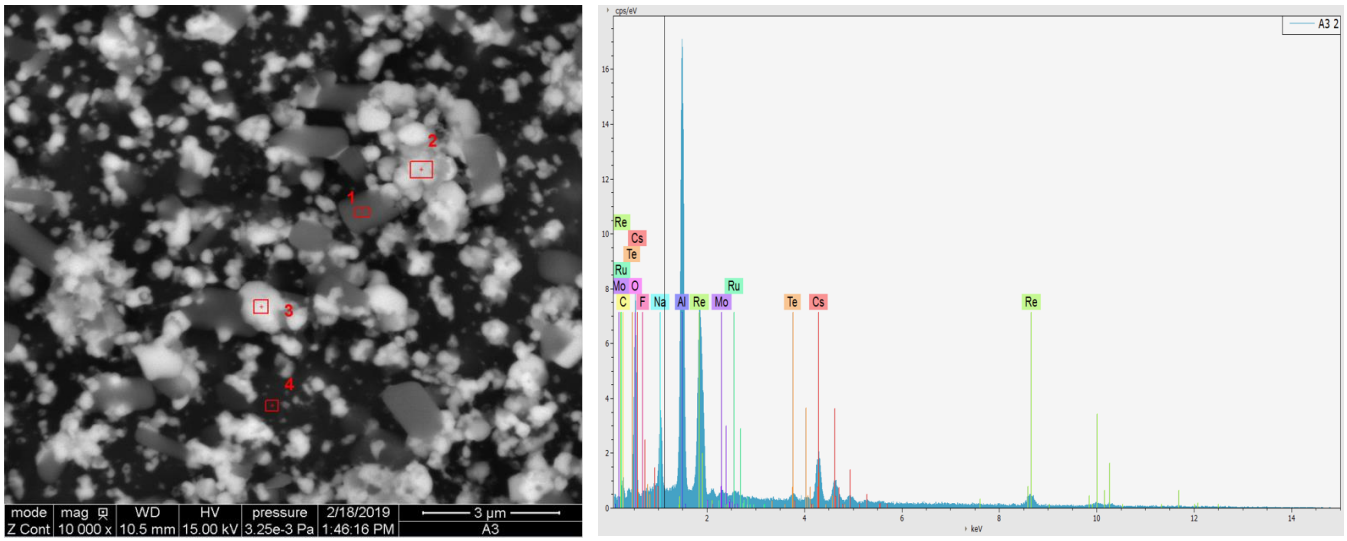


Figure 75 : Cliché de particules submicroniques à la sortie four et Spectre du pointé n°2

La **Figure 75** montre également le spectre EDS réalisé sur la phase claire (pointé n°2), qui révèle que les composés majoritairement présents sont le Cs et le Re, mais il y a également un peu de Na et de Te, avec quelques traces de Mo. Le pic de l'Al provient de la plaque d'impaction de l'ELPI+. Cette composition de particule rappelle très fortement la composition du solide blanc retrouvé dans la fonte verrière du verre HT (cf. §**III.8.1.2**). Ainsi, il se pourrait qu'il y ait un lien entre la phase démixée et la nature des particules. Quant aux particules de couleur foncée, leur analyse a été impossible car elle se désintègrent lors de l'impact du faisceau d'électrons du MEBE. La présence de Na dans cette phase a alors été supposée.

b) Particules microniques

L'observation des particules microniques en sortie de four de vitrification montre que les particules sont parfaitement sphériques, comme l'atteste la **Figure 76**. Au regard du cliché MEBE, il semble que ces particules sont en fait composées de deux phases : l'une légère (foncée) et l'autre lourde (claire). Dans la mesure du possible, des pointés MEBE-EDS ont été réalisés sur la phase foncée (cf. **pointé n°3** – cf. **Figure 76**) et sur la phase claire (cf. **pointé n°1** – non présenté). Les éléments retrouvés en commun sur les deux pointés sont le Cs, le Re, le Na, et des traces de Mo, de Ru. L'hypothèse conduisant à la présence de Ru est la migration de RuO_2 dans la fonte verrière, pouvant former l'espèce RuO_4 volatile en phase gaz, qui condenserait pour participer à la formation des particules d'aérosol. En fait, le retour d'expérience du CEA a montré que le Ru est principalement volatil à la calcination, mais qu'il reste une contribution significative provenant de la fusion (proportions : 3/4 – 1/4).

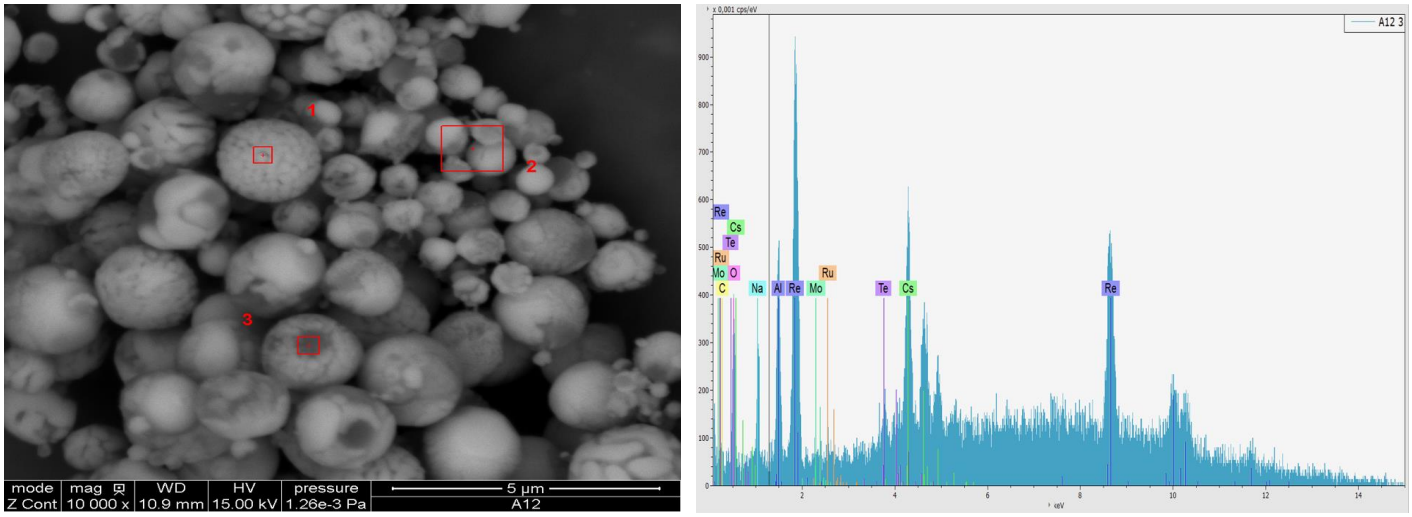


Figure 76 : Cliché de particules microniques à la sortie four et Spectre du pointé n°3

Remarque importante : Il faut prendre en considération que les pointés MEBE usent d'un faisceau d'électrons qui interagit sur une surface assez large de l'échantillon à traiter (poire d'interaction). Ainsi, il n'est pas aisé de ne cibler qu'une seule phase à la fois. Les spectres résultants fournissent des moyennes de teneurs élémentaires sur la largeur de la poire d'interaction.

Malgré cette remarque, les résultats des pointés sur les zones légère et lourde mettent en évidence une différence majeure de composition. La zone légère contient plus de Na, et moins de Cs/Re que la zone lourde. Cela rappelle très fortement la composition des phases observées pour les particules submicroniques (cf. **Figure 75**) et pousse à penser que ce sont les mêmes phases « imbriquées ». La quasi-sphéricité des particules microniques indique qu'elles sont issues de la condensation d'un gaz qui se serait volatilisé à partir de la fonte. Le mécanisme de volatilisation proposé est que la phase démixée de la fonte verrière contient plusieurs composés, dont certains sont très volatils (tels que les perrhénates d'alcalins) et se volatilisent sous forme de gaz, puis que le refroidissement du gaz entraine la formation de microgouttelettes qui se solidifient ensuite en cristallisant, ce qui provoque la séparation des phases observées dans les

particules. Afin d'illustrer ce propos, la **Figure 77** présente la cartographique en MEBE-EDS d'une particule micronique d'aérosol (représentative) prélevée en sortie de four de vitrification.

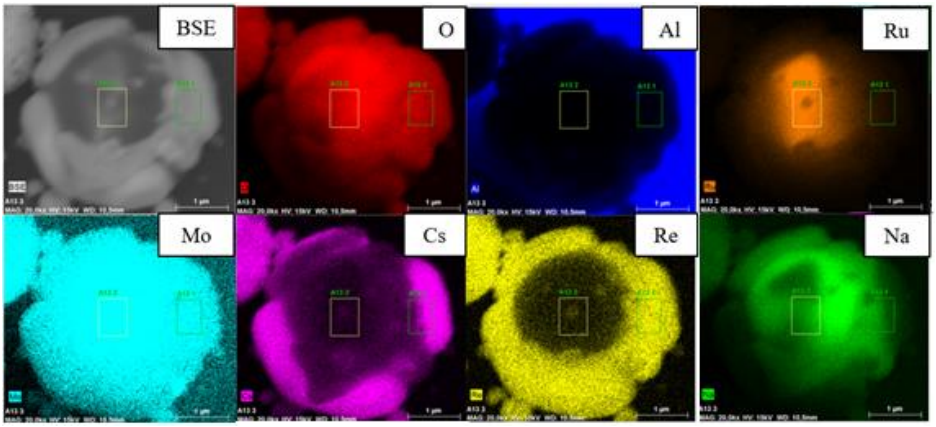


Figure 77 : Cartographie MEBE-EDS d'une particule micronique en sortie de four

L'observation de la morphologie de la particule (image BSE) met en évidence les deux phases évoquées précédemment. Au regard de cette image, il semble que les phases légère et lourde soient imbriquées l'une dans l'autre. L'élément Cs est très clairement localisé au niveau de la phase lourde. Il peut être suggéré qu'il soit associé à l'élément Re, qui se situe lui-aussi au même endroit. Toutefois, le Re semble couvrir une zone plus large que le Cs et cela pourrait indiquer que le Re doit également être associé à d'autres éléments chimiques. La cartographie du Na suggère que cet élément se situerait plutôt dans la phase légère. Il semble que le Na se situe dans des zones où il n'y a pas de Cs, ce qui tendrait à exclure un composé mixte associant Cs et Na. Par contre, une interrogation demeure sur une possible association Na-Re puisque l'observation des cartographies n'est pas assez précise pour conclure à ce sujet. Quant au Mo, il semblerait qu'il soit présent de manière assez homogène, mais de manière un peu plus dense dans la phase légère (contenant Na). Pour finir, la cartographie du Ru indiquerait que cet élément se situe dans une troisième phase formant une aiguille, où il n'y aurait ni Cs, ni Na, ni Re.

c) Conclusion sortie four

Ainsi, l'observation des particules submicroniques et microniques en sortie four suggère que le départ du Cs et du Re sont liés, ce qui appuie les observations de covolatilités du **CHAPITRE 7**, et la formation de perrhénates de Cs. Il semblerait que l'alcalin Na se situe dans une autre phase que celle du Cs, mais les observations ne permettent pas de dire clairement si le Na et le Re sont liés. Enfin, il semble que les éléments Ru et Mo qui se seraient volatilisés interviennent dans le processus de formation des particules. Pour étayer ces interprétations, il aurait fallu pouvoir effectuer des analyses complémentaires de DRX pour connaitre les associations chimiques. Toutefois, la couche extrêmement mince de particules à la surface des filtres d'impaction de l'ELPI+ (ordre de grandeur du micron), n'a pas fourni suffisamment de matière à déposer sur le support pour l'analyse DRX.

III.8.2.3. Caractérisation des particules en sortie de calcinateur

a) Particules submicroniques

L'observation de particules submicroniques en sortie de calcinateur permet encore de retrouver deux types de particules : des particules légères et des particules lourdes, comme l'atteste la **Figure 78**.

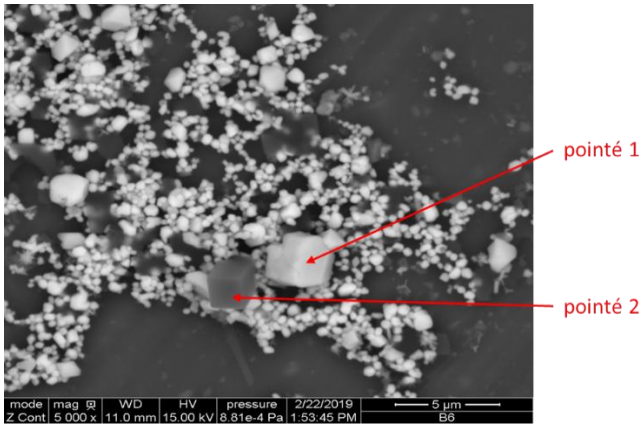


Figure 78 : Cliché MEBE de particules submicroniques à la sortie calcinateur

L'humidité dans le calcinateur est assez élevée et il est très probable que les supports de l'ELPI+ aient réceptionné des vésicules d'acide aqueux (HNO_3) en même temps que les particules. L'observation microscopique au MEBE révèle la présence de particules légères et lourdes aux formes polygonales régulières. Il est même possible d'observer des cubes quasiment parfaits. Cela peut suggérer que l'acide ait préalablement dissous les particules, qui se seraient à nouveau solidifiées en cristallisant, créant ainsi des structures géométriques régulières.

Il convient alors de s'intéresser à la composition des deux phases en présence. Les spectres MEBE-EDS présentés par la **Figure 79** révèlent encore ici que la phase légère est principalement constituée de Na, alors que la phase lourde est principalement constituée de Cs et de Re.

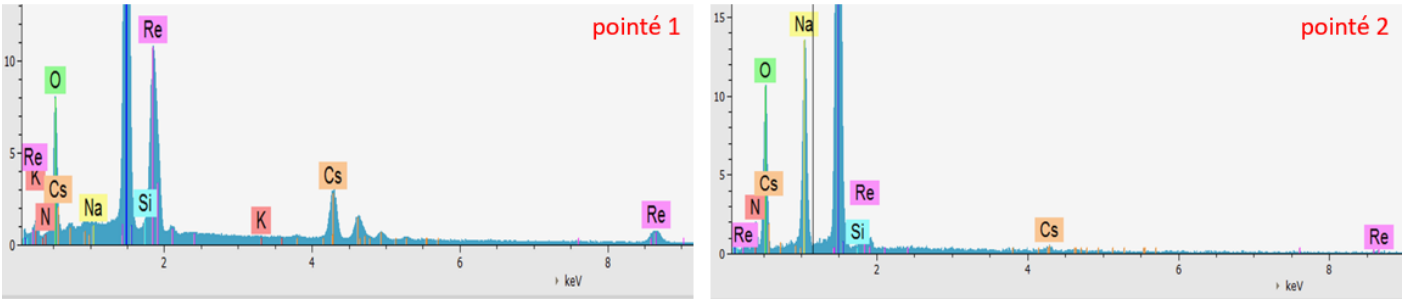


Figure 79 : Spectres EDS des particules submicroniques au calcinateur

Il semble donc que les particules submicroniques observées dans le calcinateur et celles observées dans le four aient la même composition. Il s'agit très certainement des mêmes particules qui auraient cheminé depuis le four et à travers le calcinateur. Cela est cohérent avec le fait que l'essentiel de la volatilité du Cs-Re prend son origine dans le four de vitrification.

b) Particules microniques

L'observation de particules microniques en sortie de calcinateur sur la **Figure 80** révèle en fait qu'il n'y a plus de particules sphériques clairement observables.

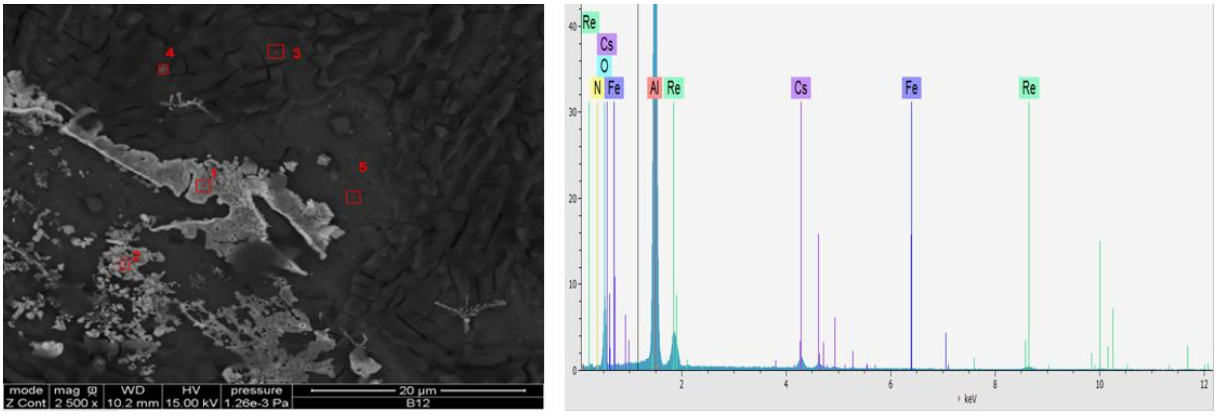


Figure 80 : Cliché MEBE de particules microniques en sortie calcinateur et Spectre EDS du pointé n°1

L'acide aurait-il dissous toutes les particules ? Le cliché MEBE ne révèle la présence que d'une large croûte présentant des zones lourdes (claires) à certains endroits. Il s'agit de la même croûte que celle observée macroscopiquement. La réalisation de pointés en MEBE-EDS (cf. **Figure 80**) sur les zones lourdes révèle la présence de Cs et de Re en faibles quantités, du fait de l'effet de « dilution ». Cette observation pousse à affirmer la nécessité de résoudre ce problème d'humidité dans les lignes de prélèvement pour de futures expériences similaires. Il y a également quelques traces de Fe, qui est un élément présent dans la fonte borosilicate du creuset froid, mais qui n'est pas connu comme étant volatil.

c) Conclusion sortie calcinateur

Ainsi, l'observation des particules submicroniques et microniques en sortie de calcinateur se voit cohérente et s'inscrit dans la continuité des prélèvements en sortie four, puisqu'elle révèle l'existence d'une phase légère riche en Na et d'une phase lourde riche en Cs-Re. L'observation importante est la présence de liquide qui a tendance à dissoudre les sels. Lors du démontage des filtres de l'ELPI+, des « flaques » d'acide aqueux ont été observées sur les filtres d'aluminium. Il n'est pas possible d'émettre une conclusion certaine quant à la nature des particules dans le calcinateur par la simple exploitation des analyses MEBE-EDS.

III.8.2.4. Caractérisation des particules en sortie de dépoussiéreur

a) Particules submicroniques

L'observation de particules submicroniques en sortie de dépoussiéreur présentée par la **Figure 81** (voir page suivante) révèle la présence parsemée de quelques particules en faible quantité sur la plaque d'impact. Il semblerait qu'elles soient disséminées dans une croûte qui n'est pas observable à l'œil nu.

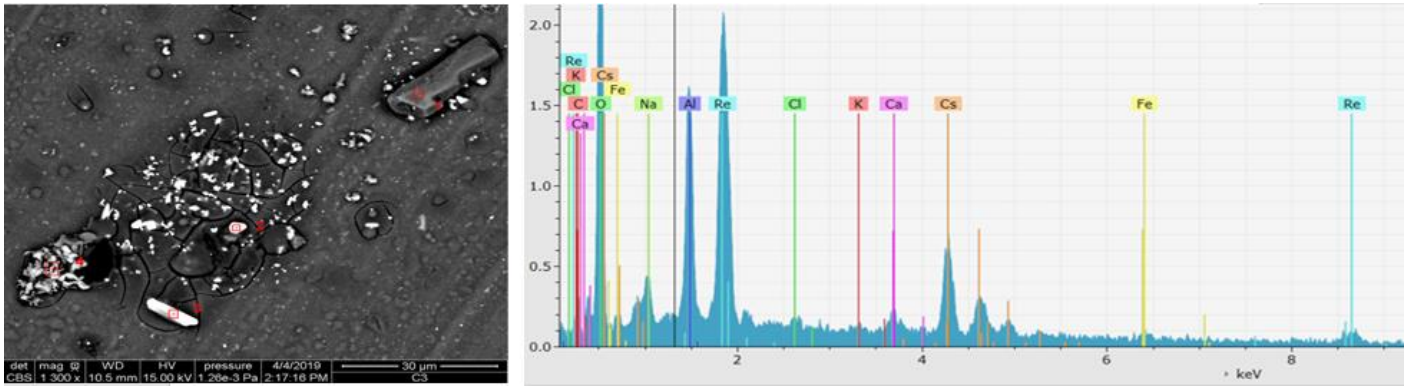


Figure 81 : Cliché MEBE de particules submicroniques en sortie dépoussiéreur et Spectre EDS du pointé n°3

Il est proposé ici de s'intéresser aux pointés n°3 qui a été réalisé sur une particule blanche en forme d'arête. Il indique la présence majoritaire de Re, Cs, Na, et d'un peu de Ca. Cette composition rappelle fortement celle des particules prélevées dans le four et dans le calcinateur. Il aurait été idéal d'être en mesure d'effectuer une analyse DRX pour identifier les structures d'associations chimiques. La présence de Cl et K correspond à d'infimes pollutions.

b) Particules microniques

L'observation de particules microniques en sortie de dépoussiéreur présentée par la **Figure 82** rappelle fortement l'observation en sortie calcinateur, puisqu'il n'y a qu'une croûte avec des traces d'éléments lourds (claires) par endroits. Il est proposé ici de s'intéresser à ces traces, qui se révèlent contenir principalement du Cs et du Re comme le montre le spectre. Comme précédemment, la dissolution des particules gêne l'observation du dépôt sur le support.

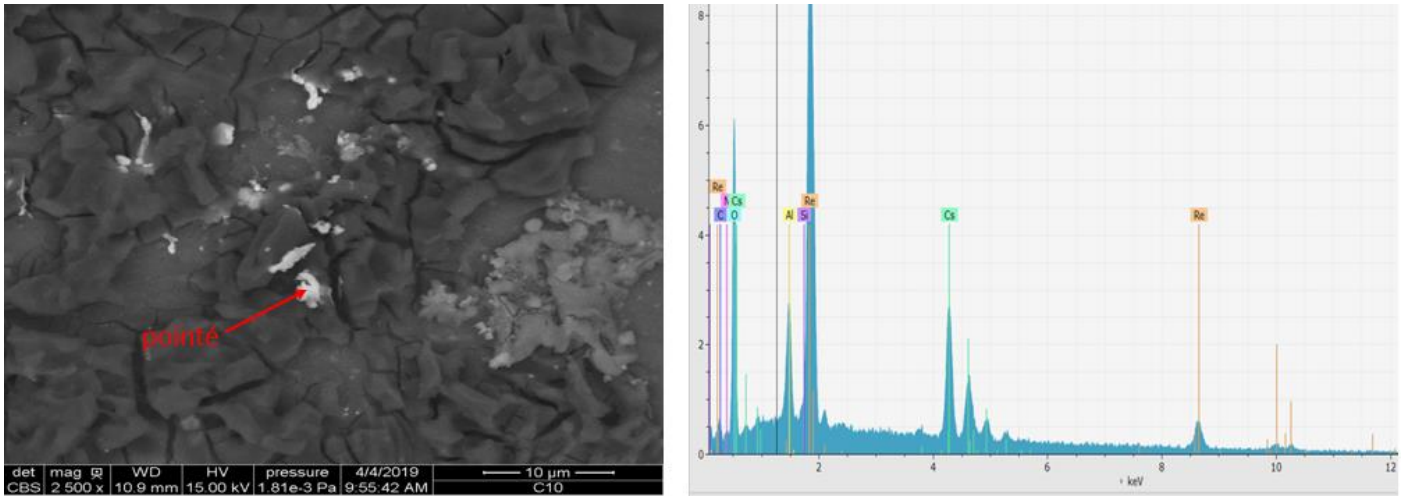


Figure 82 : Cliché MEBE de particules microniques en sortie dépoussiéreur et spectre EDS du pointé

c) Conclusion sortie dépoussiéreur

Ainsi, l'observation des particules submicroniques et microniques en sortie de dépoussiéreur s'inscrit dans la continuité des observations effectuées au four et au calcinateur, puisque les mêmes éléments volatils y sont retrouvés, ce qui est cohérent avec les conclusions

du **CHAPITRE 7**. La présence de l'alcalino-terreux Ca repéré sur la **Figure 81** indique qu'il pourrait avoir une rétention moindre que les autres éléments dans le dépoussiéreur. Le dépoussiéreur est un appareil dont le but est de retenir les particules, et il est probable que les différents éléments chimiques ne soient pas tous retenus identiquement.

Conclusion du CHAPITRE 8

Pour conclure, l'expérience de dopage d'un verre simplifié a abouti à l'obtention de certains indices sur la phénoménologie de volatilisation Cs-Re. La réalisation d'un verre témoin BT et d'un verre fortement dopé HT dans STREAM a permis d'observer l'effet de concentrations initiales différentes en Cs et en Re sur le comportement de la fonte verrière. L'introduction de Cs-Re en forte concentration dans la matrice conduit à un foisonnement plus important, macroscopiquement observable sur les photos de bulles en MEB. Le fort dopage en Cs-Re permet de rendre observable macroscopiquement une grande quantité de solide blanc démixé sous forme de gouttes circulaires cristallisées en fond de pot. Les analyses MEB-EDS et DRX ont révélé que ce solide blanc est composé de deux phases, l'une contenant majoritairement des perrhénates d'alcalins, et l'autre au molybdène. La phénoménologie déduite est qu'une phase molybdique démixée se serait formée dans la fonte verrière, attirant à elle des composés tels que le Re et les alcalins. Cette phase aurait entrainé un foisonnement chimique des composés solubilisés (en particulier les perrhénates d'alcalins), créant des microbulles qui seraient remontées vers la surface. Ces composés auraient transité vers l'atmosphère du pot. Lors du refroidissement du gaz en sortie de four, il y aurait eu la formation de microgouttelettes (contenant notamment les perrhénates d'alcalins), qui se seraient ensuite solidifiées pour former des particules sphériques. Le dopage en Cs-Re accroît ainsi la volatilité du Cs et du Re, notamment car la quantité de phase molybdique démixée devient plus importante à concentration en Mo constante. Le solide blanc était très certainement sous forme liquide à haute température.

La caractérisation MEBE-EDS des particules récoltées dans PEV en différents points a permis d'apporter des indices de poids pour la compréhension des phénomènes de volatilités. Dès la fusion dans le four, des particules sont émises depuis la fonte verrière. Ces particules révèlent la présence des composés d'intérêt Cs-Re et Na, inégalement répartis. Alors que les deux phases sont séparées à l'échelle submicronique, il semble qu'elles ont tendance à être combinées à l'échelle micronique. Il est très probable que chaque population (submicronique et micronique) soit émise à partir de composés séparés à différents stades de la vitrification. L'observation des particules dans le calcinateur et le dépoussiéreur a été accompagnée par la présence de liquide ayant probablement dissous les particules et formé une croûte. Les espèces chimiques observables dans la croûte forment des parallélépipèdes réguliers, elles sont certainement issues de recristallisation. Les identifications élémentaires réalisées en sortie four, calcinateur et dépoussiéreur révèlent globalement les mêmes éléments chimiques, ce qui témoigne de la progression d'un même aérosol tout au long du procédé de vitrification. Bien que des analyses DRX n'aient pas pu être réalisées sur les particules par manque de matière, les identifications élémentaires réalisées en MEBE-EDS viennent étayer les covolatilités entre les alcalins et le Re observées au **CHAPITRE 7**.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le procédé de vitrification de déchet nucléaire de haute activité en deux étapes a été développé par le CEA pour immobiliser sur de longues durées les fractions non-valorisables. Il s'agit d'un procédé thermique fonctionnant à haute température (> 1000°C), ce qui entraine une volatilisation collatérale sous forme d'aérosols de certains isotopes qu'il faut capturer. Cette thèse a eu pour objectif de caractériser les mécanismes de volatilités, ainsi que l'aptitude du procédé à retenir les aérosols. L'élément chimique étudié est le Cs, dont l'isotope 137 présente une activité notable (4150 TBq/tMLi), et dont la volatilité est augmentée par la présence de Tc (simulé par le Re inactif).

Cette conclusion générale s'articule en trois temps. D'abord, les connaissances acquises dans le cadre de la thèse seront présentées en suivant la **Figure 83** (voir page n°**161**). Ensuite, un schéma conclusif sur les mécanismes de volatilités dans le four de vitrification sera élaboré à partir du retour d'expérience de la thèse, tel que montré sur la **Figure 84** (voir page n°**162**). Enfin, des perspectives seront proposées pour compléter les résultats de la thèse.

Dans un premier temps, la **Figure 83** va être analysée de haut en bas afin de passer en revue les conclusions principales des études conduites dans la thèse. Le four de vitrification fonctionne à 1100°C ou 1200°C, et il est le lieu d'origine de la volatilité du Cs. Des études comparatives de bilans matière réalisées sur le prototype et les maquettes du laboratoire ont démontré que l'essentiel de la volatilité se déroule au-dessus de 700°C. Ainsi, le calcinateur (400°C) et le dépoussiéreur (105°C) n'ont qu'une contribution minime dans ce phénomène. Des expériences de dopage d'un verre simplifié en Cs et Re à petite échelle (1 kg) ont conduit à l'observation de phases démixées hydrosolubles, qui cristallisent lors du refroidissement du verre. Ces phases contiennent notamment du Re, des alcalins et du Mo, et sont corrosives vis-à-vis des creusets métalliques. Un fort dopage en Cs et Re conduit à l'obtention de quantités de phases démixées plus importantes, et à l'observation d'un foisonnement chimique provoquant la formation de microbulles observables en MEB près de la surface du verre. Les phases démixées sont originaires de phases molybdiques qui ont tendance à attirer les alcalins, et certainement de favoriser la réactivité entre le Cs et le Re.

Des aérosols solides se forment dans l'atmosphère du four de vitrification. Une campagne de caractérisation conduite à l'aide d'un impacteur cascade dans le prototype a révélé une distribution en masse monomodale centrée à 1 µm en sortie de four. Les particules microniques caractérisées en MEBE-EDS sont formées de plusieurs phases imbriquées, dont une phase Cs-Re-O qui rappelle la formation de perrhénates de césium évoquée dans la littérature. Les particules contiennent aussi du Na et du Mo, ce qui rappelle la composition des phases molybdiques retrouvées dans les fontes verrières.

Les aérosols sont ensuite acheminés vers le calcinateur, où ils rencontrent une atmosphère très humide du fait de l'évaporation de la solution de déchet simulé en grande quantité. Cela induit également de fortes turbulences. Ces conditions conduisent à des phénomènes d'agglomération de particules solides, et de condensation d'acide aqueux à leur surface. Cela conduit à un grossissement global de la population, dont la distribution en masse est centrée à 2 µm en sortie de calcinateur. L'analyse des particules conduit encore à l'observation de phases de type Cs-Re-O et Na-O. Les bilans de volatilités effectués sur le

système « four + calcinateur » sur le prototype, révèlent que le Re est covolatil avec tous les alcalins étudiés, ce qui traduit une volatilisation simultanée avec existence d'un lien chimique avéré. Les régressions indiquent que l'ordre d'affinité du Re avec les alcalins est le suivant : K > Cs > Li > Na. Les bilans matière effectués sur la solution de dépoussiéreur révèlent qu'une mole d'alcalins se volatilise en même temps qu'une mole de Re, ce qui indique que la volatilisation du Re passe principalement par la formation de perrhénates d'alcalins. Ainsi, les observations en MEB sur les particules sont cohérentes avec les bilans matière sur prototype.

L'aérosol en sortie de calcinateur est ensuite acheminé vers le dépoussiéreur qui a pour rôle de capturer les particules et de les réinjecter dans le procédé. Le dépoussiéreur grande capacité du prototype (avec plateau à calottes) présente une efficacité de rétention globale de $82\%_{mass}$ sur toute la gamme de particules. Un dépoussiéreur de petite taille (11 m^3/h) a été caractérisé pour la rétention d'un aérosol de particules d'alumine simulé. La courbe de rétention caractéristique a une allure de cloche inversée avec un minimum d'efficacité aux alentours de 1,3 µm. Les mécanismes de capture mis en évidence sont la diffusion pour les petites particules submicroniques, et l'inertie pour les grosses particules microniques. Les tests avec et sans plateau à calottes ont montré le fort intérêt de l'utilisation de ce module qui crée un gain de rétention jusqu'à 15% sur les particules microniques.

Les bilans de volatilités effectués en sortie de dépoussiéreur ont révélé une dégradation des relations de covolatilités entre le Re et les alcalins par rapport à la sortie calcinateur. Les corrélations entre les volatilités obtenues sont de moins bonne qualité, ce qui indique que le dépoussiéreur est efficace pour retenir les perrhénates d'alcalins. La comparaison des bilans effectués en pot chaud (sans plateau à calottes) et en creuset froid (avec plateau à calottes) a montré que le plateau à calottes permet de rompre la boucle d'accumulation des éléments volatils dans le dépoussiéreur.

Dans un deuxième temps, il convient d'établir un schéma conclusif des mécanismes de volatilités tel que proposé par la **Figure 84**. Un zoom sur le four de vitrification est proposé puisque cet équipement est l'origine de la volatilité. Lors de la phase d'élaboration verrière, le four est alimenté en continu en fritte de verre et en calcinat qui tombent à la surface du bain de verre en fusion à 1100°C ou 1200°C. Le mécanisme chimique de digestion du déchet par le verre provoque l'apparition de phases molybdiques démixées qui tombent au fond du pot par différence de densité. Ces phases démixées attirent à elles et solubilisent divers composés, dont le rhénium et les alcalins, mais aussi les terres rares ou les alcalino-terreux. Les composés solubilisés par les phases molybdiques sont plus disponibles pour se volatiliser, ce qui conduit à la formation d'un foisonnement chimique sous forme de microbulles de perrhénates d'alcalins qui remontent à la surface. Le transport de ces espèces vers la surface est amélioré par le brassage par bullage permettant l'homogénéisation de la fonte verrière, qui provoque la formation de grosses bulles. Lorsque les bulles atteignent la surface, il y a volatilisation des espèces volatiles telles que les perrhénates d'alcalins, les borates d'alcalins, les oxydes d'azote, et d'autres composés mixtes. Ces espèces passent en phase vapeur, puis sont acheminées vers la manchette de sortie du four à travers laquelle leur température diminue. Les gaz se refroidissent, ce qui conduit à la formation de gouttelettes, puis de particules sphériques solides par cristallisation. Lors de la solidification des gouttelettes, les espèces solubilisées se séparent pour former plusieurs phases imbriquées formant les sphères, dont une phase de type Cs-Re-O.

La similitude de composition entre les phases molybdiques et les particules d'aérosols provient du fait que les composés solubilisés dans les phases démixées se sont volatilisés, puis ont formé les particules. L'aérosol est ensuite acheminé vers le calcinateur, et continu son parcours à travers le procédé de vitrification.

Dans un troisième temps, il convient de préciser les perspectives de la thèse. Le mécanisme de volatilité détaillé ci-avant se base sur les connaissances acquises à travers la thèse, mais il pourrait être affiné et complété par des expériences complémentaires. La simulation du Tc par le Re a été étayée par la littérature, qui justifie sa qualité dans le cas de fonte verrières oxydantes. Une expérience pourrait être conduite par l'élaboration de deux verres simplifiés dopés avec du Tc ou du Re de manière identique pour observer s'il y a une différence de volatilisation du Cs, et confirmer la validité de la simulation dans le cas particulier du verre CEA. Par ailleurs, il conviendrait de réaliser un plan de mélanges à petite échelle, afin de déterminer une limite de solubilité du Re et du Mo à partir de laquelle se forment les phases molybdiques démixées. L'objectif serait de déterminer un seuil de concentration en-dessous duquel la fonte verrière reste homogène. Ces expériences rentrent dans le cadre de la thèse de Ghazzaï (2020-2023). En outre, puisqu'un dispositif de brassage a été mis en place dans la maquette STREAM, l'expérience de dopage d'un verre simplifié en Cs et Re pourrait être reconduite avec bullage. Cela permettrait d'évaluer l'impact du brassage sur l'homogénéité de la fonte, et d'observer si les phases molybdiques s'intègrent mieux à la matrice. Une autre perspective dans STREAM serait la réalisation d'un plan de mélanges avec études de volatilités, visant à établir un modèle d'interactions chimiques entre le Re et les alcalins. Puisque les études dans le prototype ont révélé des covolatilités entre ces éléments, il serait intéressant de voir comment ils se comportent dans des conditions de concentrations variées. Ce plan d'expérience pourrait permettre de valider l'ordre d'affinité du Re avec les alcalins.

Par ailleurs, la thèse a démontré que les aérosols solides formés par volatilisation dans le procédé de vitrification sont essentiellement des perrhénates d'alcalins. Pour caractériser plus précisément la globalité du flux gazeux volatilisé à partir de la fonte verrière, il conviendrait de mettre en place une manipulation qui permettrait de caractériser chimiquement les éléments volatils dès lors qu'ils passent en phase gazeuse. L'expérience qui pourrait être proposée est la réalisation d'une vitrification de mélange « fritte + calcinat » dans un espace clos tel qu'une cellule de Knudsen, qui permettrait de canaliser les gaz émis vers un spectromètre de masse pour analyse qualitative. Cela permettrait d'avoir plus d'informations sur des espèces volatilisées, mais non-détectées en MEB-EDS dans les particules.

En outre, la campagne de caractérisation des aérosols avec un ELPI+ sur le prototype a permis d'observer l'évolution de la distribution granulométrique tout au long du procédé. Cette campagne a été gênée par la forte humidité prélevée avec l'aérosol qui se condensait dans l'impacteur. Il pourrait être intéressant de mettre en œuvre un impacteur chauffé afin de s'affranchir de cette condensation, et de rectifier le biais sur la mesure en ligne. Enfin, la caractérisation du dépoussiéreur petite capacité à Nancy a permis d'obtenir des courbes caractéristiques de rétention et de préciser les phénomènes de capture de particules. Il pourrait être intéressant de renouveler cette expérience avec des particules solubles (comme dans le procédé réel), afin d'évaluer l'impact du réentrainement particulaire sur la rétention des aérosols.

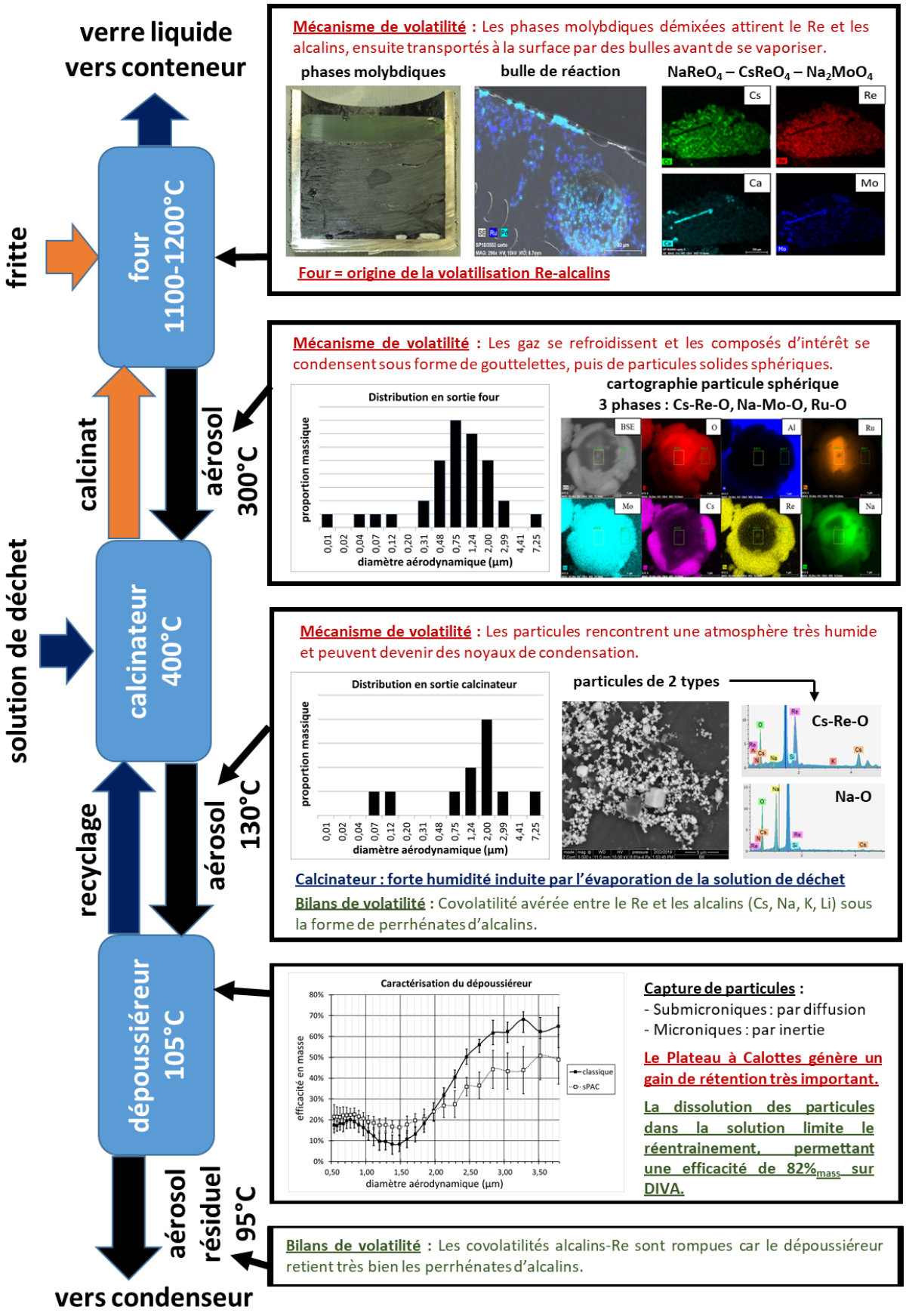


Figure 83 : Représentation schématique des connaissances acquises au cours de la thèse

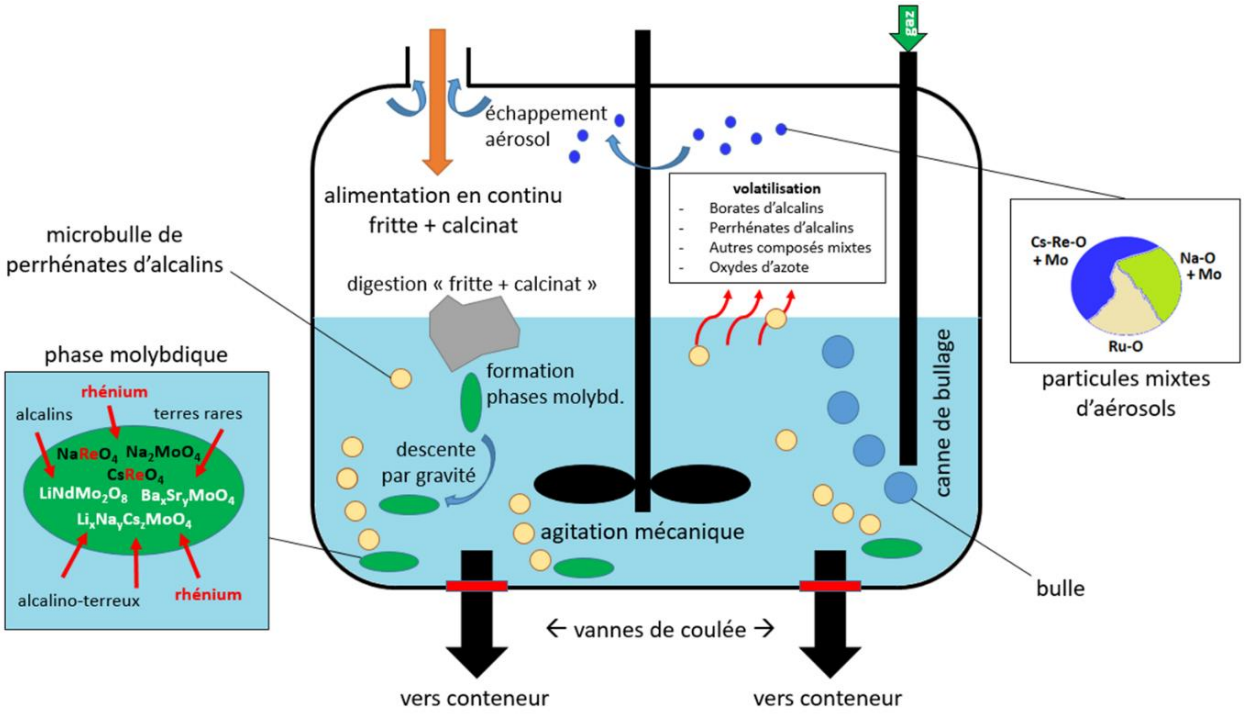


Figure 84 : Schéma de principe des mécanismes de volatilité au niveau du four de vitrification

Références bibliographiques

[1] Site Web : Électricité de France (EDF), "La consommation d'électricité en chiffres", consulté en Mars 2021
Lien :https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/le-developpement-durable/la-consommation-d-electricite-en-chiffres

[2] Site Web : Ministère français de la Transition écologique, "La production d'électricité", page du 17 Février 2017, consulté en Mars 2021
Lien : *https://www.ecologie.gouv.fr/production-delectricite*

[3] Site Web : LA RADIOACTIVITE.COM, CNRS et EDP Sciences, consulté en Mars 2021, Lien : https://*www.laradioactivite.com/*

[4] Livre : McKay, H.A.C., Bender, K.P., et al., 1990, "The PUREX process," eds., CRC Press, Inc., USA.

[5] Thèse : Barba Rossa, G., 2018, "Modélisation multiphysique de l'élaboration en creuset froid," Thèse de doctorat, Université de Grenoble-Alpes, France.
Lien : https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01860351/file/BARBA_ROSSA_2017_archivage.pdf

[6] Article : Harrison, M.T., 2014, "Vitrification of High Level Waste in the UK," Procedia Materials Science, **7**, pp. 10-15. Doi : 10.1016/j.mspro.2014.10.003

[7] Article : Caruso, S., Meleshyn, A., et Noseck, U., 2017, "Estimation and comparison of the radionuclide inventories in vitrified high-level wastes from reprocessing plant," Progress in Nuclear Energy, 94, pp. 216-221.
Doi : http://dx.doi.org/10/1016/j.pnucene.2015.11.003

[8] Chapitre : Vernaz, E., Gin, S., et Veyer, C., 2012, "Waste glass," dans : Comprehensive Nuclear Materials, eds., Konings R.J.M., USA, 5, pp. 451-483.

[9] Article : Vernaz, E., et Bruezière, J., 2014, "History of Nuclear Waste Glass in France," Procedia Materials Science, **7,** pp. 3-9. Doi : 10.1016/j.mspro.2014.10.002

[10] Thèse : Bouakkaz, R., 2014, "Altération aqueuse et hydratation en phase vapeur du verre SON68 à basse température (35-90°C)," Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes, France. Lien : https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127182/document

[11] Article : Advocat, T., Dussossoy, J.-L., et Petitjean, V., 2008, "Vitrification des déchets radioactifs," Techniques de l'Ingénieur, ref. BN3664 V1, pp. 1-28.

[12] Document Technique : Boën, R., (année inconnue), "Le colis de verre et les procédés d'élaboration," Document de type monographie, édité par le CEA.
Lien : https://www.cea.fr/Documents/monographies/Conditionnement-d%C3%A9chets-nucl%C3%A9aires-verres.pdf

[13] Support de conference : Gruber, P., Tronche, E., et al., 2011, "Limited increase of particle entrainment in the off-gas system of a cold crucible induction melter compared with a joule-heated metal melter for HLLW vitrification," Conférence WM2011, Phoenix, AZ, USA. Lien : http://archive.wmsym.org/2011/papers/11465.pdf

[14] Livre : Rumble, J.R., 2020, "Handbook of chemistry and physics - 101st edition," eds., CRC Press, USA, 1572 pages.
Lien : http://www.hbcponline.com/faces/contents/ContentsSearch.xhtml

[15] Document Technique : Ammerich, M., Frot, P., et al., 2014, "Radioprotection : radionucléides – Césium-137," Document IRSN-IRNS, 11 pages.
Lien : https://www.irsn.fr/FR/professionnels_sante/documentation/Documents/IRSN-fiche_cesium137.pdf

[16] Livre : Pascal, P., 1956, "Nouveau traité de chimie minérale - Tome III," eds., Masson, pp. 90-129.

[17] Support de conférence : Cains, P.W., et Yewer, K.C., 1985, "Fission product volatilisation in the calcination and vitrification of high-level wastes," Conférence CEC, Luxembourg, Luxembourg, pp. 766-776.
Lien : https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:18037974

[18] Article : Short, R., 2014, "Phase separation and crystallisation in UK HLW vitrified products," Procedia Materials Science, 7, pp. 93-100.
Lien : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211812814010566

[19] Support de conférence : Pegg, I.L., Gan, H., et al., 2010, "Mitigation of Yelllow Phase Formation at the Rokkasho HLW Vitrification Facility - 10107," Conférence WM-2010, Phoenix, AZ, USA.
Lien : http://archive.wmsym.org/2010/pdfs/10107.pdf

[20] Article : Banerjee, D., Joseph, A., et al., 2012, "Effect of Composition and Temperature on Volatilization of Cs from Borosilicate Glasses," Journal of the American Ceramic Society, 95(4), pp. 1284-1289.
Lien : https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1551-2916.2012.05077.x

[21] Article : Cains, P.W., Yewer, K.C., and Waring, S., 1992, "Volatilization of ruthenium, cesium and technetium from nitrate systems in nuclearfuel processing and waste solidification," Radiochimica Acta, 56(2), pp. 99-104.
Lien : https://www.degruyter.com/document/doi/10.1524/ract.1992.56.2.99/html

[22] Chapitre : Donald, I.W., 2010, "Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes," dans : Wiley-Blackwell, 526 pages.
Lien : https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781444319354

[23] Article : Gassman, P.L., McCloy, J.S., et al., 2014, "Raman analysis of perrhenate and pertechnetate in alkali salts and borosilicate glasses," Journal of Raman Spectroscopy, 45(1), pp. 139-147.
Lien : https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jrs.4427

[24] Article : Weaver, J., Soderquist, C.Z., et al., 2017, "Chemical Trends in Solid Alkali Pertechnetates," Inorganic Chemistry, 56(5), pp. 2533-2544.
Lien : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.6b02694

[25] Document Technique : Colle, C., Henner, P., et Roussel-Debet, S., 2004, "Fiche radionucléide – Technétium 99 et environnement," Document IRSN, 25 pages.
Lien : https://www.irsn.fr/FR/Larecherche/publications-documentation/fiches-radionucleides/Documents/environnement/Technetium_Tc99_v2.pdf

[26] Article : Kim, D., et Kruger, A.A., 2018, "Volatile species of technetium and rhenium during waste vitrification," Journal of Non-Crystalline Solids, 481, pp. 41-50.
Lien : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309317305458

[27] Article : Darab, J.G., et Smith, P.A., 1996, "Chemistry of technetium and rhenium species during low-level radioactive waste vitrification," Chem. Mater., 8, pp. 1004-1021.
Lien : https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm950418%2B

[28] Article : Pegg, I.L., 2015, "Behavior of technetium in nuclear waste vitrification processes," Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 305(1), pp. 287-292. Lien : https://link.springer.com/article/10.1007/s10967-014-3900-9

[29] Article : Lukens, W.W., McKeown, D.A., et al., 2007, "*Dissimilar behavior of technetium and rhenium in borosilicate waste glass as determined by X-ray absorption spectroscopy,"* Chemistry of Materials, 19(3), pp. 559-566.
Lien : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm0622001

[30] Article : McCloy, J.S., Riley, B.J., et al., 2012, "Rhenium Solubility in Borosilicate Nuclear Waste Glass: Implications for the Processing and Immobilization of Technetium-99," Environmental Science & Technology, 46(22), pp. 12616-12622.
Lien : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es302734y

[31] Document Technique : Langowski, M.H., Darab, J.G., et Smith, P.A., 1996, "Volatility Literature of Chlorine, Iodine, Cesium, Strontium, Technetium, and Rhenium; Technetium and Rhenium Volatility Testing," Document de Pacific Northwest National Laboratory, ref. PNNL-11052, 56 pages.
Lien : https://digital.library.unt.edu/ark:/67531/metadc665418/m1/1/

[32] Article : Rouschias G., 1974, "Recent advances in the chemistry of rhenium," Chemical Reviews, 74(5), pp. 531-566. Lien : https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr60291a002

[33] Article : Xu, K., Pierce, D.A., et al., 2015, "Rhenium volatilization in waste glasses," Journal of Nuclear Materials, 464, pp. 382-388.
Lien : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002231151500269X

[34] Thèse : Chouard, N., 2011, "Structure, stabilité thermique et résistance sous irradiation externe de verres aluminoborosilicatés riches en terres rares et en molybdène," Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, France.
Lien : https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00644194

[35] Cours : Thomas, D. 2018, "Physique des Aérosols – (Généralités)," Document Université de Lorraine, Support Powerpoint, 26 diapositives.

[36] Article : Renoux, A., et Boulaud, D., 2015, "Physique des aérosols - Partie 1," Techniques de l'ingénieur, ref. AF3612 V1, 18 pages.
Lien : https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42109210-af3612.pdf

[37] Chapitre : Thomas, D., Charvet, A., et al., 2017, "Chapitre 1 – Introduction aux aérosols," dans : La filtration des aérosols, eds., ISTE editions, 216 pages.
Lien : https://www.istegroup.com/fr/produit/la-filtration-des-aerosols/

[38] Cours : Blanckaert, K., (année inconnue), "Transport de matière : l'essentiel," Document Université Polytechnique Fédérale de Lausanne, Document texte, 26 pages.
Lien : https://documents.epfl.ch/users/b/bl/blanckae/www/HydrauliqueFluviale/HydrFl_transpmat_resume.pdf

[39] Article : Siret, B., 2001, "Dépoussiérage et dévésiculage," Techniques de l'ingénieur, réf. J3580 V1, 31 pages.
Lien : https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42485210-j3580.pdf

[40] Site Web : Encyclopédie de l'environnement, "Les particules polluantes de l'air : de quoi s'agit-il ?", page du 21 Mars 2019, consulté en Mars 2021
Lien : https://www.encyclopedie-environnement.org/air/particules-polluantes-air/

[41] Site Web : Cours de mécanique des fluides de l'Ecole d'ingénieures INP-ENSEEIHT, "Modèles Physiques", consulté en Mars 2021
Lien : http://hmf.enseeiht.fr/travaux/CD0304/optemf/bei_mot/ide/modeles.htm

[42] Article : Vincent, J.H., 1991, "The principles of aerosol samplers and sampling," Grana, 30(2), pp. 409-413.
Lien : https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00173139109431999

[43] Article : Masclet, P., et Marchand, N., 2004, "Méthodes de prélèvement et d'analyse des aérosols," Techniques de l'Ingénieur, réf. P4040 V1, 11 pages.
Lien : https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42831210-p4040.pdf

[44] Article : Kleitz, A., et Boulaud, D., 1995, "Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols," Techniques de l'ingénieur, réf. R2360 V1, 33 pages.
Lien : https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42540210-r2360.pdf

[45] Site Web : Société TSI, "Aerodynamic Particle Sizer (APS) Spectrometer 3321," Consulté le 9 Mars 2021.
Lien : https://tsi.com/products/particle-sizers/particle-size-spectrometers/aerodynamic-particle-sizer-(aps)-spectrometer-3321/

[46] Site Web : University of Manchester - Centre for Atmospheric Science, "Aerodynamic Particle Sizer", Consulté le 9 Mars 2021.
Lien : http://www.cas.manchester.ac.uk/restools/instruments/aerosol/aps/

[47] Document Technique : Laborde, J.C., 2005, "Le comportement des aérosols : de l'installation à l'environnement," Document IRSN, 11 pages.
Lien : irsn.fr/EN/Research/publications-documentation/Publications/DSU/SERAC/Documents/132_CFA21_laborde.pdf

[48] Chapitre : Papastefanou, C., 2008, "Chapter 6 Aerosol sampling and measurement techniques," dans : Radioactive Aerosols, eds., Elsevier, 12, pp. 113-159.
Lien : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1569486007120064

[49] Article : Cheon, T.W., Lee, J.Y., et al., 2017, "Enhancement of Collection Efficiency of an Inertial Impactor Using an Additional Punched Impaction Plate," Aerosol and Air Quality Research, 17, pp. 2349-2357.
Lien : https://aaqr.org/articles/aaqr-17-01-oa-0018.pdf

[50] Document Technique : (auteur inconnu), 2004, "Rapport RE109/a," Document de l'entreprise LECES, 10 pages.
Lien : https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/71025_leces_aero_5.pdf

[51] Livre : Thomas, D., Charvet, A., et al., 2017, "La filtration des aérosols," eds., ISTE editions, 216 pages.
Lien : https://www.istegroup.com/fr/produit/la-filtration-des-aerosols/

[52] Document Technique : (auteur inconnu), 2012, "Nouvel analyseur ELPI+ - Mesure en temps réel de la concentration et de la taille de tous types de particules entre 0,006µm et 10µm," Document de l'entreprise ECOMESURE, 4 pages.
Lien : www.greenunivers.com/wp-content/uploads/2012/02/elpiplus.pdf

[53] Norme : AFNOR, 2012, "NF EN 779 - Détermination des performances de filtration - Filtres à air de ventilation générale pour l'élimination des particules."

[54] Thèse : Delorme, L., 1998, "Mécanismes de volatilité des verres et des fontes borosilicates d'intérêt nucléaire," Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France.

ANNEXES

Annexe 1 : Composition de déchets et de matrices verrières.....168
Annexe 2 : Prélèvement et caractérisation des aérosols sur le prototype.....169
Annexe 3 : Caractérisations en diamètre optique des aérosols sur le prototype.....170
Annexe 4 : Distribution en diamètre aérodynamique en sortie condenseur.....172
Annexe 5 : Photo du dépoussiéreur petite capacité au LRGP 173
Annexe 6 : Procédure de fonctionnement du dépoussiéreur 174
Annexe 7 : Étude des covolatilités dans le prototype en configuration creuset froid 175
Annexe 8 : Photos de l'installation ELVIS 176
Annexe 9 : Photos de l'installation STREAM.....177

Annexe 1 : Composition de déchets et de matrices verrières

Elément	Verre SON68 [10]	Verre simplifié (MS)	Verre de Gassman [23]	Verre de Pegg LAWE3 [28]	Verre de Pegg LAWE10H [28]	Verre de McCloy [30]	Déchet de Cains [21]
	%mass	%mass	%mol	%mol	%mol	%mol	%mol
Ag_2O	0,03 %						
Al_2O_3	5,00 %	4,65 %	4,00 %	4,06 %	3,76 %	3,99 %	14,74 %
AmO_2							
B_2O_3	14,14 %	13,92 %	9,60 %	9,76 %	9,04 %	9,58 %	
BaO	0,62 %	0,88 %					0,99 %
CaO	4,07 %	4,01 %	2,47 %	2,45 %	7,85 %	2,46 %	
CdO	0,03 %						
Ce_2O_3	0,97 %	1,25 %					0,88 %
Cl				0,38 %	0,36 %		
CmO_2							
Cr_2O_3	0,53 %		0,01 %	0,04 %	0,03 %	0,01 %	0,77 %
Cs_2O	1,12 %	1,22 %					0,99 %
Eu_2O_3							
F				0,29 %	0,27 %		
Fe_2O_3	3,03 %	0,41 %	2,30 %	2,34 %	2,17 %	2,30 %	4,79 %
Gd_2O_3							
K_2O			0,33 %	3,59 %	0,36 %	0,33 %	
La_2O_3	0,93 %	1,55 %					0,46 %
Li_2O	1,99 %	1,96 %			9,04 %		20,41 %
MgO			2,45 %	2,49 %	4,62 %	2,45 %	40,95 %
MoO_3	1,78 %	2,27 %					3,51 %
Na_2O	10,22 %	9,89 %	22,64 %	19,95 %	5,84 %	22,58 %	
Nd_2O_3	2,04 %	3,59 %					1,39 %
NiO	0,43 %			0,01 %	0,01 %		0,99 %
NpO_2							
P_2O_5	0,29 %	0,22 %		0,06 %	0,05 %		
PbO				< 0,01 %	< 0,01 %		
Pd							
Pm_2O_3							
Pr_2O_3	0,46 %	0,68 %					0,42 %
PuO_2							
Rb_2O		0,17 %					0,20 %
Rh							
ReO_2		0,80 %					
RuO_2		1,28 %					1,94 %
SO_3			0,13 %	0,30 %	0,63 %	0,13 %	
Sb_2O_3							
SeO_2							
SiO_2	45,85 %	45,13 %	50,38 %	48,53 %	51,49 %	50,25 %	
Sm_2O_3							0,22 %
SnO_2	0,02 %						
SrO	0,35 %	0,41 %					0,99 %
Tb_2O_3							
TcO_2							0,80 %
TeO_2	0,23 %	0,31 %					0,40 %
TiO_2			1,17 %	1,19 %	0,23 %	1,17 %	
UO_2							
Y_2O_3	0,20 %						0,27 %
ZnO	2,53 %	2,49 %	2,87 %	2,92 %	2,70 %	2,87 %	
ZrO_2	2,75 %	2,91 %	1,63 %	1,65 %	1,54 %	1,89 %	3,91 %
Autres	0,39 %						

Annexe 2 : Prélèvement et caractérisation des aérosols sur le prototype

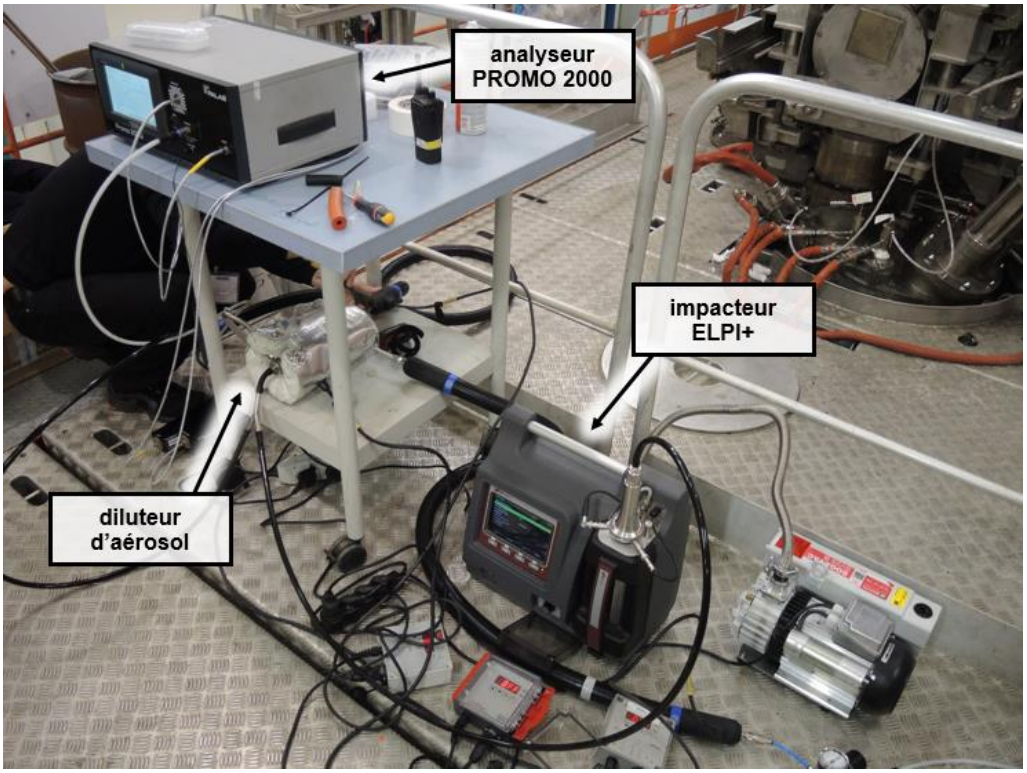


Photo du dispositif de prélèvement et de caractérisation des aérosols

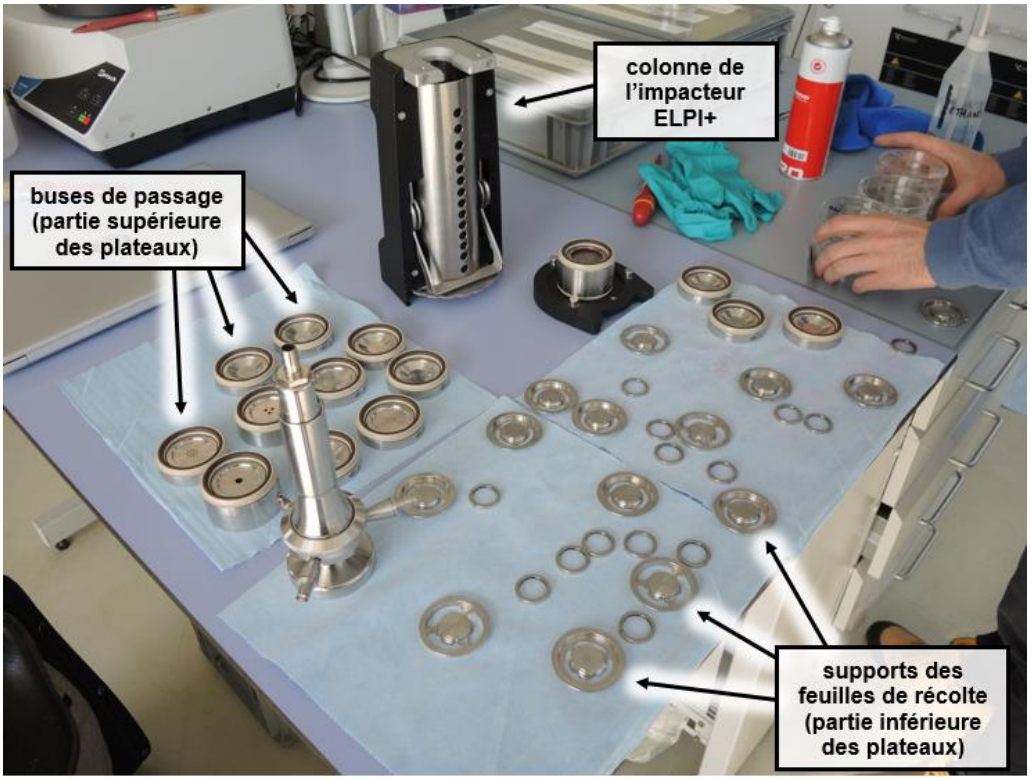
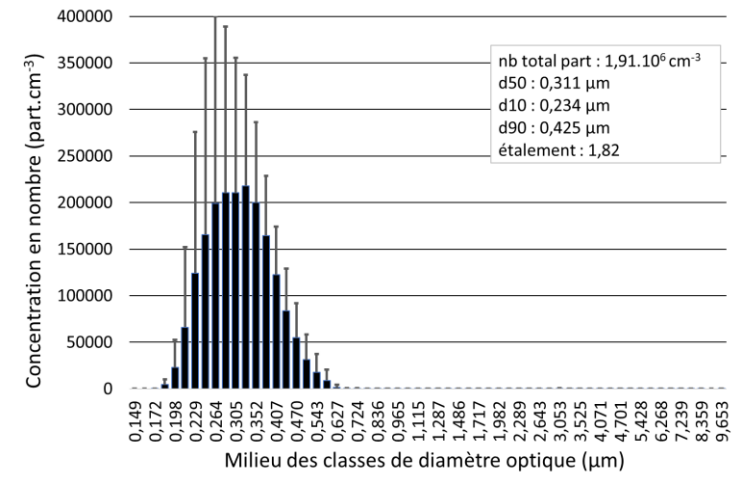


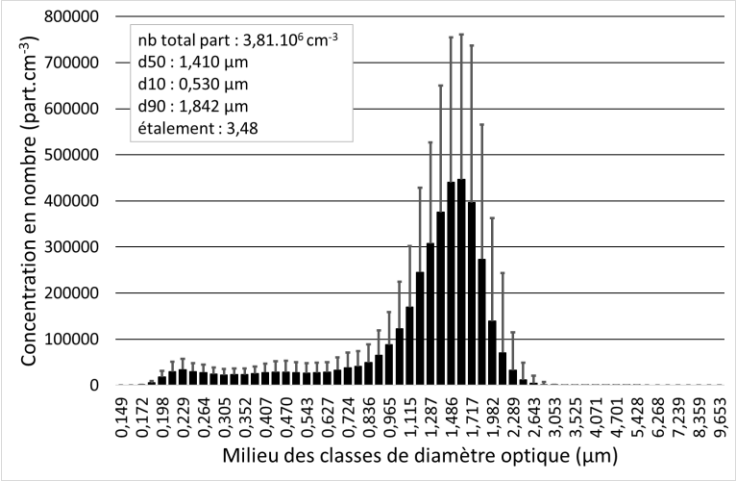
Photo de l'impacteur cascade ELPI+ démonté

Annexe 3 : Caractérisations en diamètre optique des aérosols sur le prototype

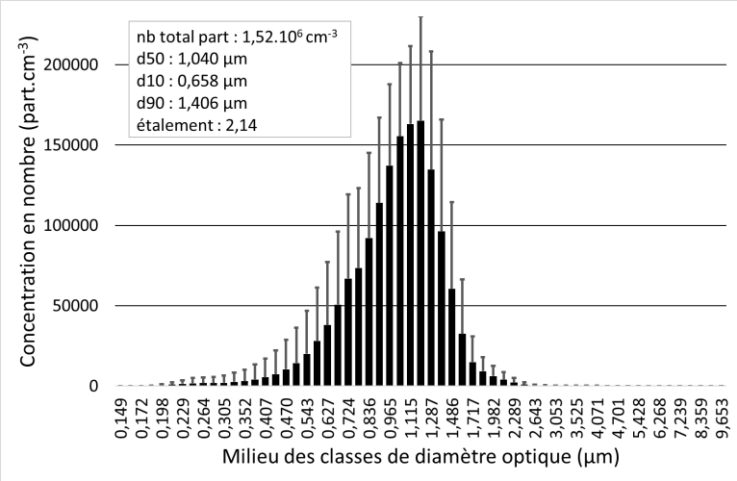
Les graphes ci-après présentent les distributions granulométriques obtenues avec le PROMO-2000 en sorties four, calcinateur, dépoussiéreur. **Voir interprétations en page suivante.**



Distribution granulométrique en nombre mesurée par le PROMO-2000 en sortie four



Distribution granulométrique en nombre mesurée par le PROMO-2000 en sortie calcinateur



Distribution granulométrique en nombre mesurée par le PROMO-2000 en sortie dépoussiéreur

Annexe 3 (suite et interprétations des graphes)

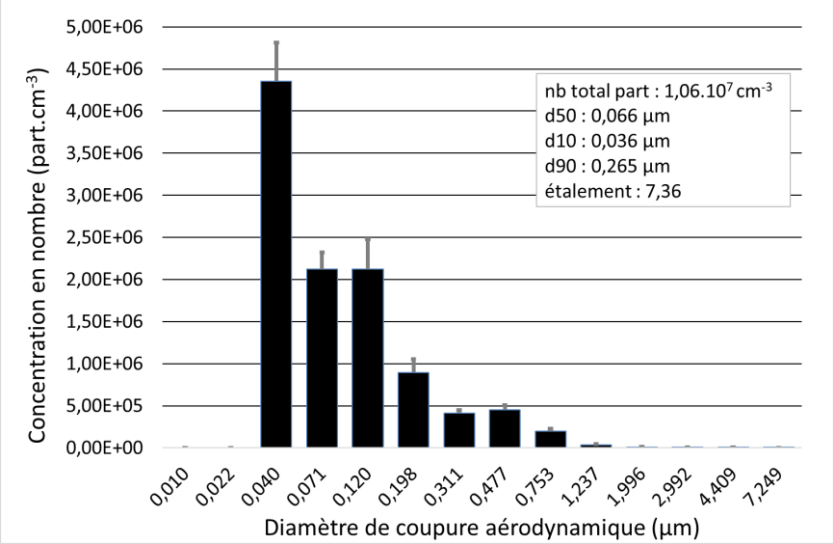
La distribution en sortie four révèle une population de particules exclusivement submicronique, représentée par une gaussienne centrée autour de la d50 (0,311 µm). L'étalement est faible (1,82) car toutes les particules sont comprises entre 0,1 µm et 0,7 µm. La concentration totale de particules est de $1{,}91.10^{6}$ part.cm^{-3} (soit $1{,}81.10^{12}$ part.h^{-1}), ce qui est très inférieur à la mesure de l'ELPI+ qui relevait $6{,}26.10^{8}$ part.cm^{-3} (soit $5{,}95.10^{14}$ part.h^{-1}) sur la **Figure 31**. Cette différence s'explique par le fait que le PROMO-2000 ne peut pas détecter les particules de taille inférieure à 0,1 µm, alors que l'ELPI+ peut mesurer jusqu'à 0,01 µm. Il y a donc une perte d'information de la part du PROMO-2000. En outre, l'indice de réfraction paramétré dans ce granulomètre est celui du quartz, alors que les particules d'aérosols sont faites d'un mélange chimique complexe pouvant varier localement et temporellement (cf. **CHAPITRE 8**). Il est possible que certaines particules soient « invisibles » pour le PROMO-2000 de ce fait. La très faible concentration de matière récoltée en sortie du PROMO-2000 (528 mg.m^{-3} – voir **Tableau 16**) étaye l'hypothèse d'un problème de prélèvement en sortie four formulée au §**II.5.2.2**.

La distribution en sortie calcinateur présente un mode principal centré autour de 1,5 µm, accompagné d'une longue trainée qui s'étale dans le domaine submicronique. Bien que la d10 soit égale à 0,530 µm, l'histogramme permet de visualiser très clairement que l'essentiel des particules est situé dans le domaine micronique. Il y a donc eu un grossissement de la population de particules entre le four et le calcinateur qui peut être induit par des phénomènes d'agrégation. Il est également très probable que la forte humidité dans le calcinateur ait entrainé un accroissement de la taille des particules solides qui ont joué le rôle de noyaux de condensation.

La distribution en sortie dépoussiéreur est monomodale avec un pic centré autour du micron. Le faible étalement de 2,14 traduit le fait que la population est resserée entre la d10 (0,658 µm) et la d90 (1,406 µm). Il semble que la distribution se soit déplacée vers les fines particules entre la sortie calcinateur (d50 = 1,410 µm) et la sortie dépoussiéreur (d50 = 1,040 µm), ce qui signifierait que le dépoussiéreur a été plus efficace pour retenir les grosses particules microniques que les fines particules submicroniques. Le nombre total de particules relevé en sortie de dépoussiéreur est de $1{,}52.10^{6}$ part.cm^{-3} (soit $2{,}95.10^{13}$ part.h^{-1}), contre $3{,}81.10^{6}$ part.cm^{-3} (soit $7{,}09.10^{13}$ part.h^{-1}) en sortie de calcinateur, ce qui signifierait que 58% du nombre total de particules entrant dans le dépoussiéreur a été retenu.

Annexe 4 : Distribution en diamètre aérodynamique en sortie condenseur

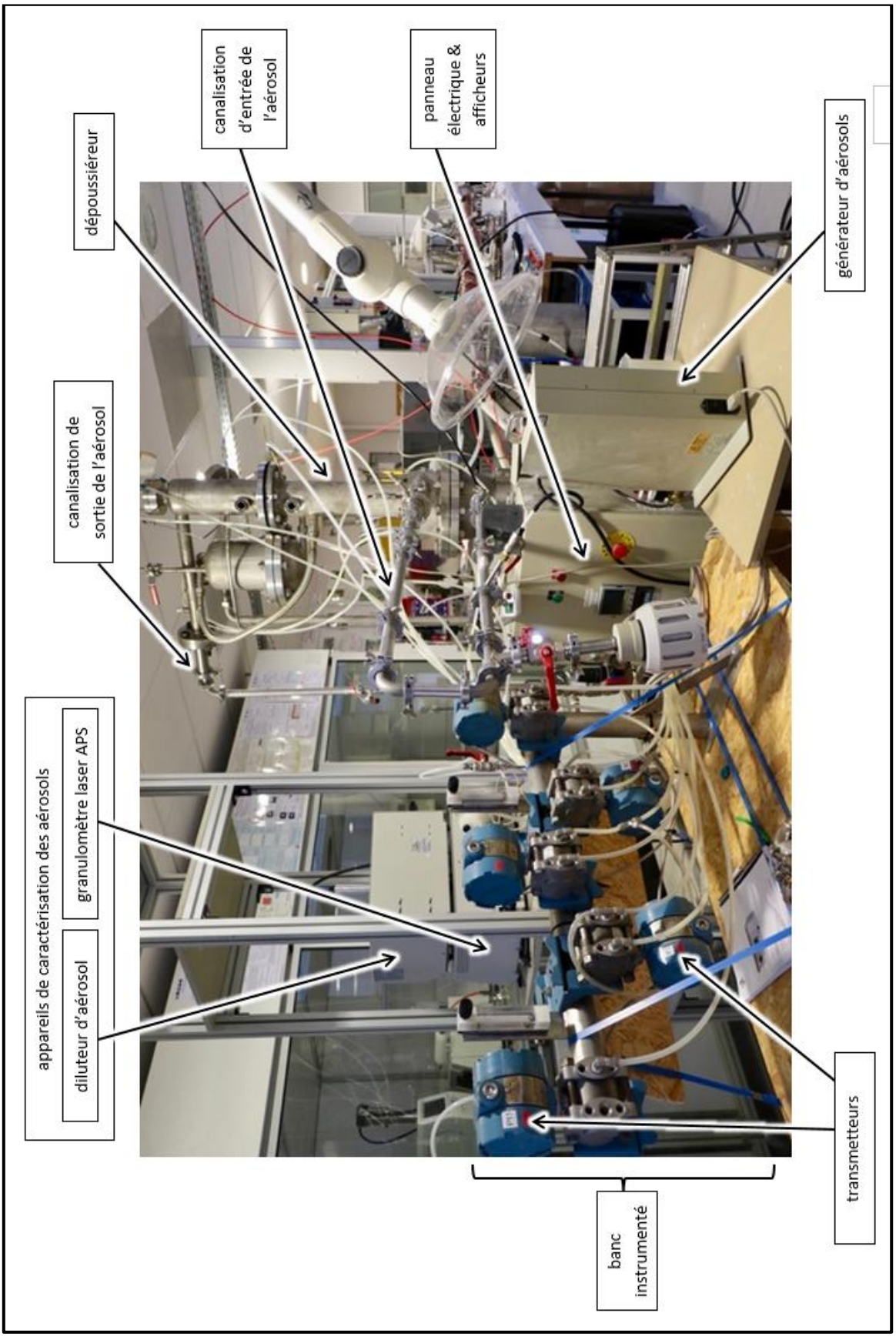
Le graphe ci-après présente la caractérisation par l'ELPI+ de l'aérosol prélevé en sortie de condenseur.



Distribution granulométrique en nombre mesurée par l'ELPI+ en sortie condenseur

La distribution présentée ici est exclusivement submicronique. Bien qu'elle soit assez étalée (étalement = 7,36), l'essentiel des particules se retrouve concentré dans une zone assez étroite entre la d10 (0,036 µm), et la d90 (0,265 µm). Le nombre de particules microniques est si faible qu'il n'apparait pas sur l'histogramme. Cela marque une différence majeure par rapport à la distribution en sortie dépoussiéreur (cf. **Figure 47**), où il y avait deux modes situés à 0,01 µm et à 2 µm. Il y a donc un changement de la distribution granulométrique lorsque l'aérosol traverse le condenseur. Le nombre total de particules en sortie de condenseur est de $1{,}06.10^{7}$ part.cm^{-3}, soit $2{,}04.10^{13}$ part.h^{-1} en considérant que le débit de gaz en sortie de condenseur est de 1,92 m^{3}.h^{-1} (cf. **Tableau 15**). En considérant le nombre de $2{,}19.10^{13}$ part.h^{-1} en sortie de dépoussiéreur (cf. §**II.5.2.4**), cela revient à dire que le condenseur a permis de capturer 7% du nombre de particules résiduelles en provenance du procédé de vitrification, ce qui est faible au regard des incertitudes sur les histogrammes. Mais il faut préciser que le rôle du condenseur est de récupérer les gaz condensables, donc la récupération de particules par cet appareil, même faible, permet une contribution supplémentaire intéressante par rapport au dépoussiéreur.

Annexe 5 : Photo du dépoussiéreur petite capacité au LRGP



Annexe 6 : Procédure de fonctionnement du dépoussiéreur

1. **Préparation de la manipulation**
   1.1. **Vérification de la verticalité** de la colonne avec un niveau, et réajustement avec des cales.
   1.2. **Remplissage de la cuve** du dépoussiéreur avec 13 L d'eau industrielle.
   1.3. **Alimentation en air instrument** du banc transmetteur (1 bar).
   1.4. **Remplissage du PAC** pour atteindre 10 mmCE avec la pompe de recirculation.
   1.5. **Remplissage du godet de poudre** du générateur d'aérosol avec de la poudre préalablement séchée à l'étuve à 105 °C pendant 1 nuit.

2. **Réglage des débits**
   2.1. **Réglage du débit d'arrosage du PAC** à la valeur de 13 L/h par action sur le variateur de la pompe piston-membrane (réglage préalablement déterminé par empotage).
   2.2. **Mise en marche du générateur** d'aérosol : pression de gaz vecteur (2 bar), vitesse d'avancée du piston (20 mm/h), vitesse de rotation de la brosse (800 tr/min).
   2.3. **Réglage du débit de gaz de dilution** de l'aérosol grâce à la vanne pneumatique
   2.4. **Empotage sur le débit total de gaz d'entrée** du dépoussiéreur grâce au compteur de gaz. Réajustement du débit de gaz de dilution de l'aérosol au besoin.
   2.5. **Alimentation en air** (~ 0,3 bar) de l'airlift.
   2.6. **Empotage sur le débit total de gaz de sortie** du dépoussiéreur grâce au compteur de gaz.

3. **Caractérisation de la rétention du dépoussiéreur**
   3.1. **Relevé des mesures des capteurs** : **FI**, **PI**, **NI1**, **NI2**, **dP1**, **dP2**
   3.2. **Paramétrage du PC d'acquisition de l'APS** : Réglage de l'acquisition sur une mesure unique de 20 s (moyenne de 20 mesures toutes les 1 secondes)
   3.3. **Vérification du bon fonctionnement de la pompe** de l'APS qui doit aspirer 5 L/min
   3.4. **Branchement d'une membrane de filtration** ultrafine au circuit de pompage de l'APS.
   Mise en route de la pompe de l'APS et attente pendant 2 min.
   Réalisation d'une mesure de "blanc" pour vérifier que l'appareil n'est pas encrassé.

   Manipulations à répéter 7 fois

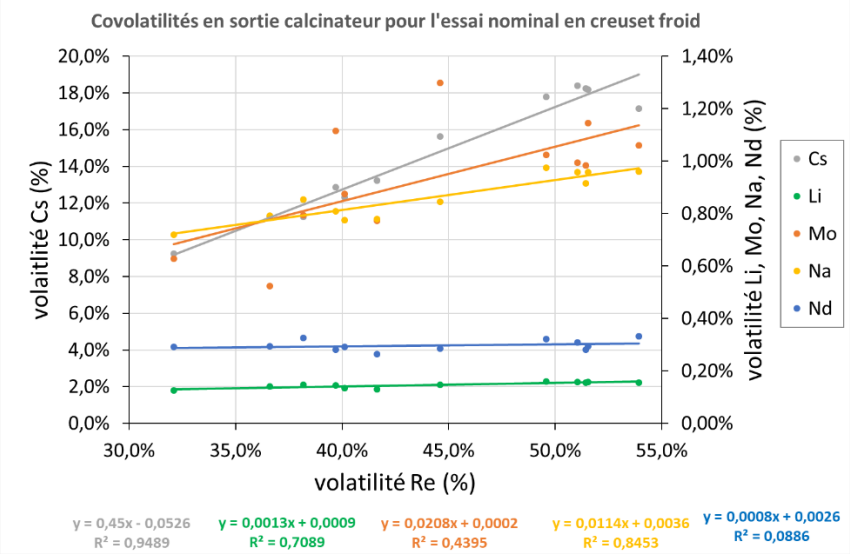
   3.5. Connexion de la pompe à la **prise d'échantillon d'entrée dépoussiéreur**.
   Mise en marche de la pompe et attente de 30 s.
   Réalisation d'une **mesure de granulométrie d'entrée**.
   3.6. Connexion de la pompe à la **prise d'échantillon de sortie dépoussiéreur**.
   Mise en marche de la pompe et attente de 30 s.
   Réalisation d'une **mesure de granulométrie de sortie**.

   3.7. **Branchement d'une membrane de filtration** ultrafine au circuit de pompage de l'APS.
   Mise en route de la pompe de l'APS et attente pendant 1 min.
   Réalisation d'une mesure de "blanc" pour vérifier que l'appareil n'est pas encrassé.

4. **Finalisation de la manipulation**
   4.1. **Relevé des mesures des capteurs** : **FI**, **PI**, **NI1**, **NI2**, **dP1**, **dP2**
   Relevé de mesure de la pression d'airlift
   4.2. **Empotage sur le débit total de gaz de sortie** du dépoussiéreur grâce au compteur de gaz.
   4.3. **Fermeture de l'alimentation en air de l'airlift**
   4.4. **Empotage sur le débit total de gaz d'entrée** du dépoussiéreur grâce au compteur de gaz.

Mise en arrêt de l'installation

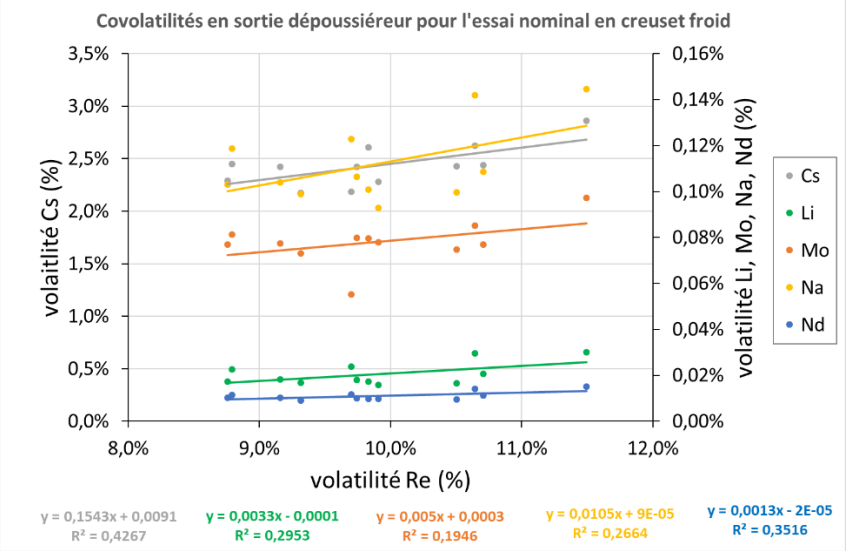
Annexe 7 : Étude des covolatilités dans le prototype en configuration creuset froid



Sortie calcinateur

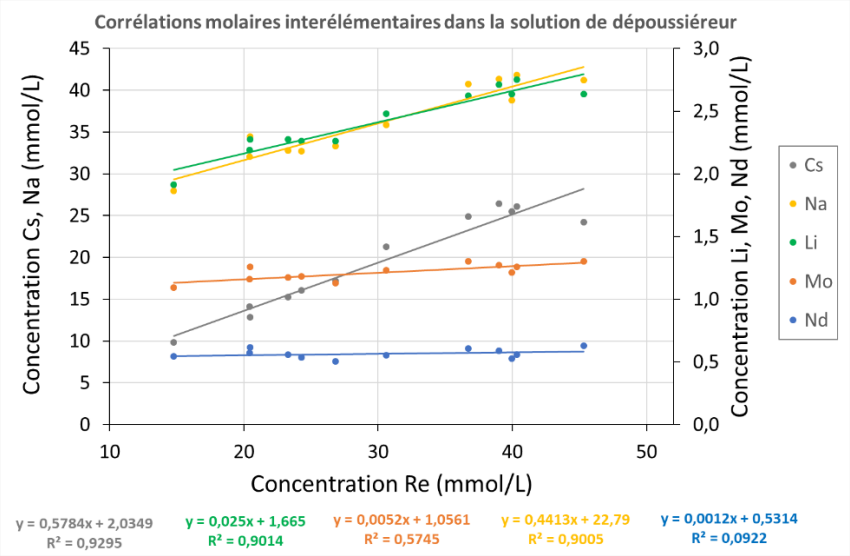
Les R^2 proches de 1 révèlent les covolatilités Re-Cs et Re-Na. Le R^2 du Li est plutôt faible, mais il est acceptable pour indiquer une covolatilité Re-Li compte tenu des faibles concentrations mesurées.

Par contre, les R^2 sont faibles pour le Mo et le Nd. Il n'y a donc pas de congruence Re-Mo ou Re-Nd.



Sortie dépoussiéreur

Tous les R^2 sont faibles, il n'y a donc aucune covolatilité ou congruence observable en sortie de dépoussiéreur.

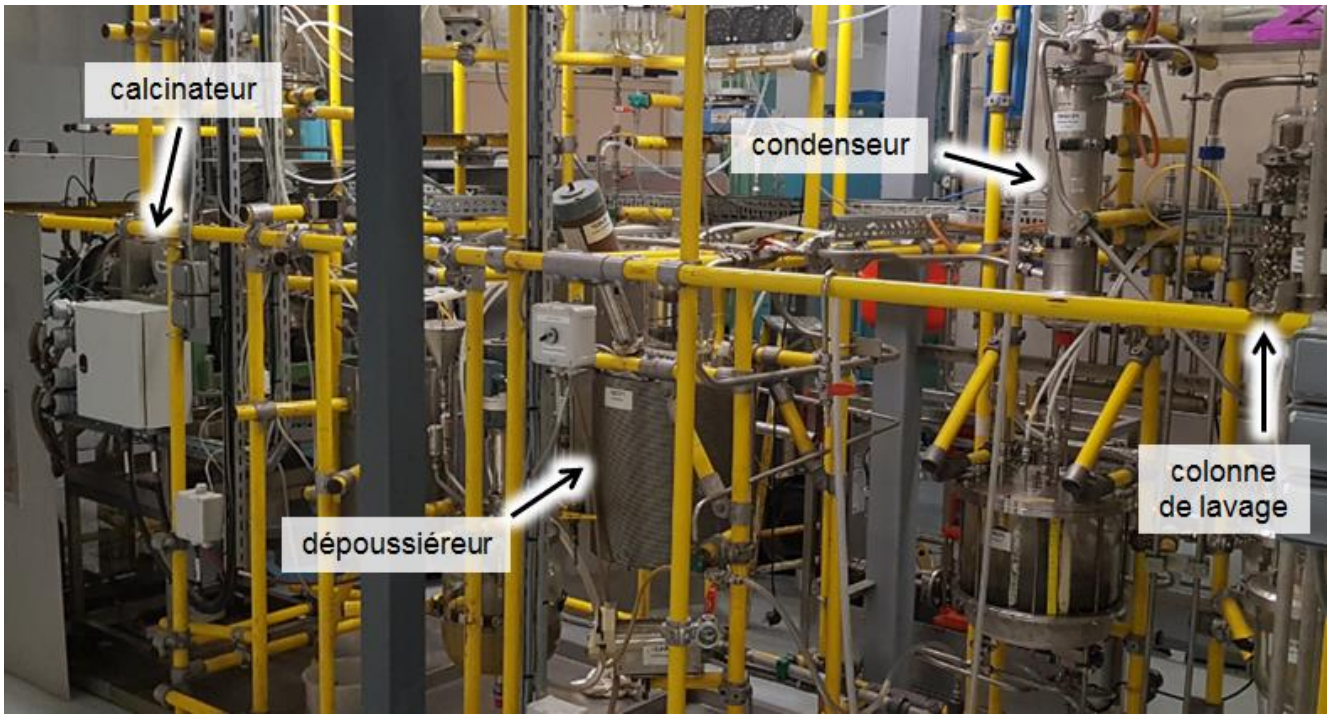


Solution de dépoussiéreur

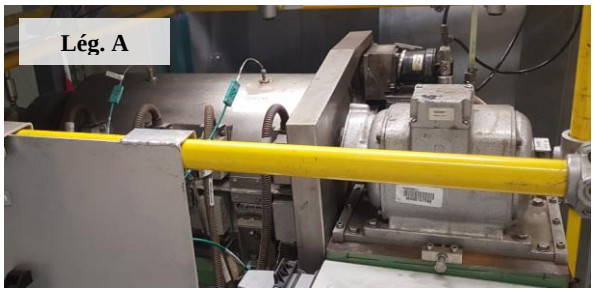
La somme des pentes des alcalins donne 1,05.

Ainsi, le Re se volatilise principalement sous la forme de perrhénates d'alcalins.

Annexe 8 : Photos de l'installation ELVIS



Vue générale de l'installation ELVIS



Lég. A : Calcinateur

Lég. B : Dépoussiéreur

Lég. C : Condenseur

Lég. D : Laveur





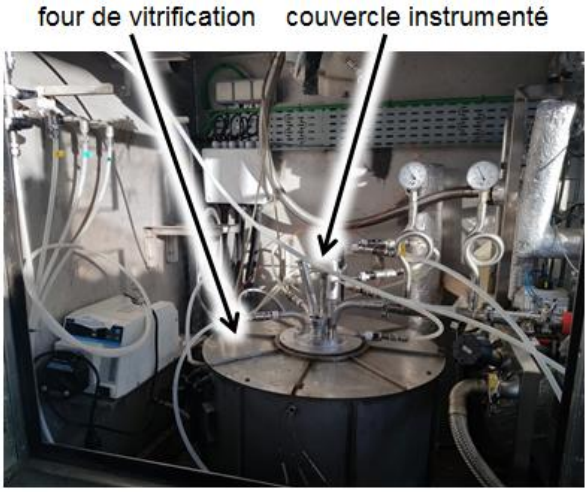


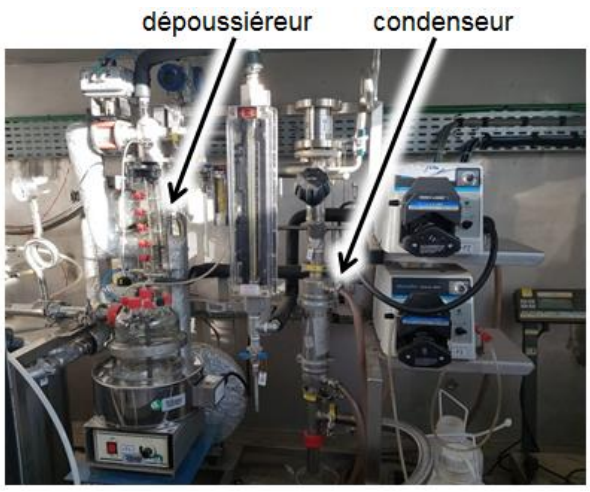
Annexe 9 : Photos de l'installation STREAM

Cette annexe présente la maquette four STREAM, mais aussi la maquette traitement des gaz qui est couplée à STREAM et qui permet de récupérer l'intégralité des gaz émis dans le four.



Banc expérimental : Maquette four STREAM + Maquette traitement des gaz





(à gauche) Four de la maquette STREAM et couvercle instrumenté
(à droite) Maquette traitement des gaz (dépoussiéreur + condenseur)