

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



APPROCHE EXPÉRIMENTALE – TESTS D'ALTÉRATION NORMALISÉS ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX, COMPARAISON ET LIMITES

Atelier GDR | Pierre FRUGIER

1 AVRIL 2012

www.cea.fr



Méthodologie

Un test d'altération pour répondre à quel objectif ?
Définir un scénario !

Protocoles pour étudier l'altération

Expériences en système ouvert
Expériences en système fermé

Exploitation des données acquises

Conclusions

Norme ENV 12 920

« Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées »

Norme européenne issue des travaux de la commission de normalisation AFNOR X30Y (participation active du CEA)

I. Définition du **scénario** de stockage ou d'utilisation, définition du matériau

II. Réalisation d'**expériences paramétriques** : quantifier l'effet d'un paramètre pour identifier les mécanismes

III. Construction d'un **modèle d'altération**

IV. **Validation** du modèle comportemental : expériences intégrales

Matériau

- ✓ Phases labile / infondus ?
- ✓ Homogène / hétérogène
- ✓ Composition
- ✓ Surface spécifique (m^2/g)

Environnement

- ✓ Température
- ✓ Volume et renouvellement des solutions
- ✓ Compositions des solutions (pH)
- ✓ Autres matériaux dans l'environnement

- ✓ ...

1) Altération en système fermé : « batch »

ex : Bibliographie : norme X30-419, Product consistency test (PCT)

2) Altération en système ouvert : « débit »

a) **sans rétro-action** des éléments issus du solide sur la cinétique d'altération : débit supérieur au débit critique pour lequel la solution est suffisamment chargée en éléments pour la vitesse en soit modifiée.

ex : Bibliographie : norme XP-X30-450, Soxhlet ISO 16 797, XP-X30-403

b) **Avec rétroaction**, dans des conditions de débit et de composition de solution fonction du scénario retenu.

ex : Bibliographie : norme X30-469, Single-pass flow-through tests (SPFTs)

3) Tests spécifiques

- altérations en phase vapeur
- batch séquentiels
- pH imposés « pH Stat »
- expériences intégrales
- expériences en présence d'autres minéraux

Ex : mesurer les paramètres du modèle GRAAL :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_{PRI}}{x} - r_o \left(1 - \frac{Q_{PRI}}{K_{PRI}} \right)$$

PRI creation PRI dissolution

Variations in PRI thickness (x in m) written as a function of diffusion coefficient (D_{PRI} in m^2/s), initial dissolution rate (r_o in m/s), PRI ionic product Q and solubility K :

✓ SON68 Nuclear Glass Dissolution Kinetics: Current State of Knowledge and Basis of the New GRAAL Model. Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J.E., Jollivet, P., Ayrat, A., De Windt, L., Santarini, G., **JNM 2008**.

$$D_{PRI} = k' [OH^-]^{-n'} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

✓ Système **fermé** & solution saturée

$$K_{PRI}$$

✓ Système **fermé**

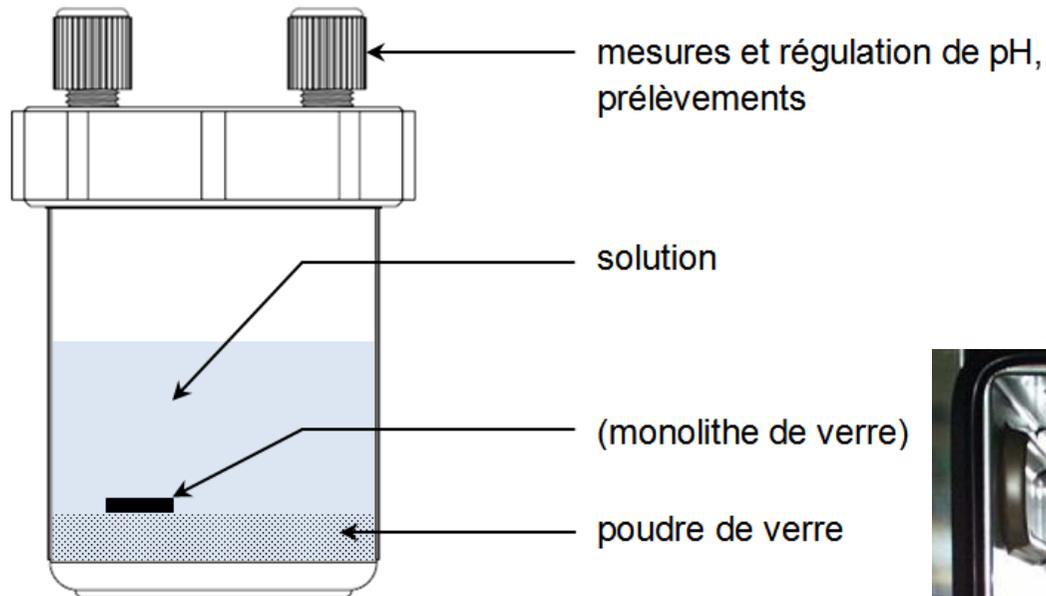
$$r_o = k[H^+]^{-n} e^{-E_a/RT}$$

✓ Système **ouvert** & solution fortement renouvelée

$$\left(1 - \frac{Q_{PRI}}{K_{PRI}} \right)$$

✓ Système **ouvert** & solution partiellement renouvelée

SYSTÈME FERME



- ✓ Réacteurs téflon
- ✓ Réacteurs inox

K_{PRI}

✓ Système fermé



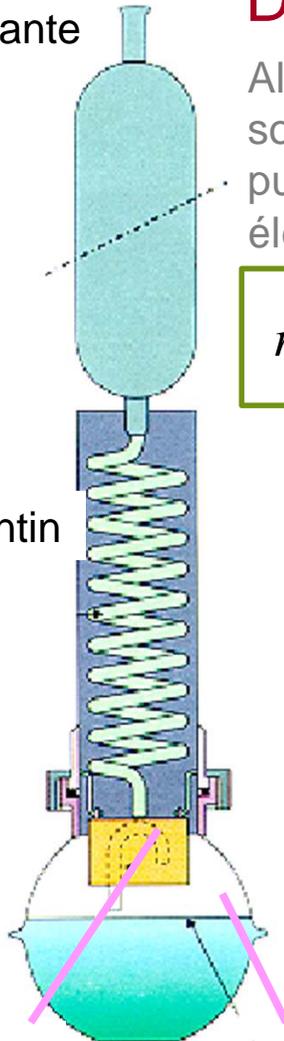
Colonne réfrigérante

Dispositif de lixiviation SOXHLET

Altération à 100 C dans une solution renouvelée proche de l'eau pure avec concentration des éléments dans le bouilleur.

$$r_0(100^{\circ}\text{C}, \text{pH } 6,5)$$

Serpentin



Nacelle

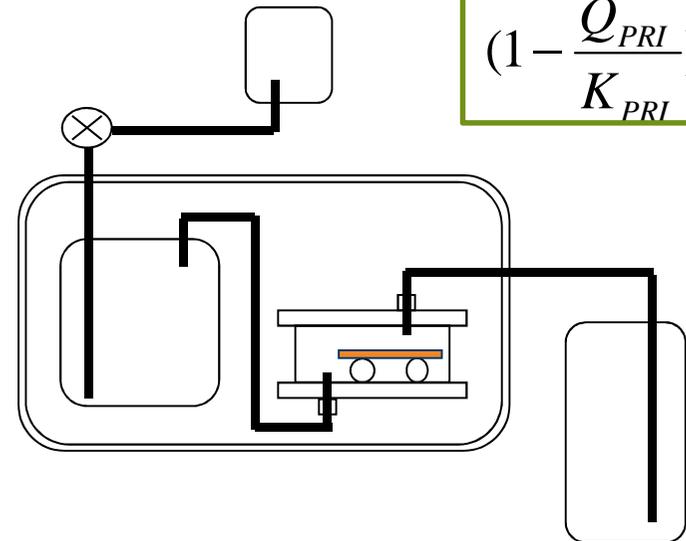
Niveau du lixiviat dans le bouilleur

Expérience en débit

Altération a température choisie dans une solution renouvelée de composition choisie.

$$r_0 = k[H^+]^{-n} e^{-Ea/RT}$$

$$\left(1 - \frac{Q_{PRI}}{K_{PRI}}\right)$$



Bilan de matière

ce qui vient du verre = ce qui arrive en solution

$$e_i \rho x_i S = C_i V$$

$$m.(g_v/m^3).(g_i/g_v).m^2 = (g_i/m^3). m^3$$

$$e_i = \frac{C_i V}{\rho x_i S}$$

Notion d'**épaisseur équivalente**
 Notion de **dissolution congruente**
 Notion d'**élément traceur**

C(i) : concentration de l'élément i en solution (g/m³)

V : volume de solution (m³)

S : surface d'échange solide / solution (m²)

x_i : fraction massique en i dans le verre (g de i / g de verre)

ρ : masse volumique du verre (g/m³)

e(i) : épaisseur équivalente d'altération calculée par rapport à l'élément i (m)

Film d'eau d'épaisseur

**Altération en système Fermé : Paramètre clef : le rapport V/S**

L'épaisseur de verre à altérer pour atteindre une solution « saturée » (dans laquelle la plupart des verres voient leur cinétique d'altération chuter fortement) est proportionnelle à V/S.

Bilan de matière

ce qui vient du verre = ce qui arrive en solution

$$\frac{de_i}{dt} \rho x_i S = C_i Q$$

$$(m/j) \cdot (g_v/m^3) \cdot (g_i/g_v) \cdot m^2 = (g_i/m^3) \cdot (m^3/j)$$

$$\frac{de_i}{dt} = \frac{C_i}{\rho x_i} \frac{Q}{S}$$

Q : débit de solution en (m³/s)

C(i) : concentration de l'élément i en solution (g/m³)

V : volume de solution (m³)

S : surface d'échange solide / solution (m²)

x_i : fraction massique en i dans le verre (g de i / g de verre)

ρ : masse volumique du verre (g/m³)

e(i) : épaisseur équivalente d'altération calculée par rapport à l'élément i (m)

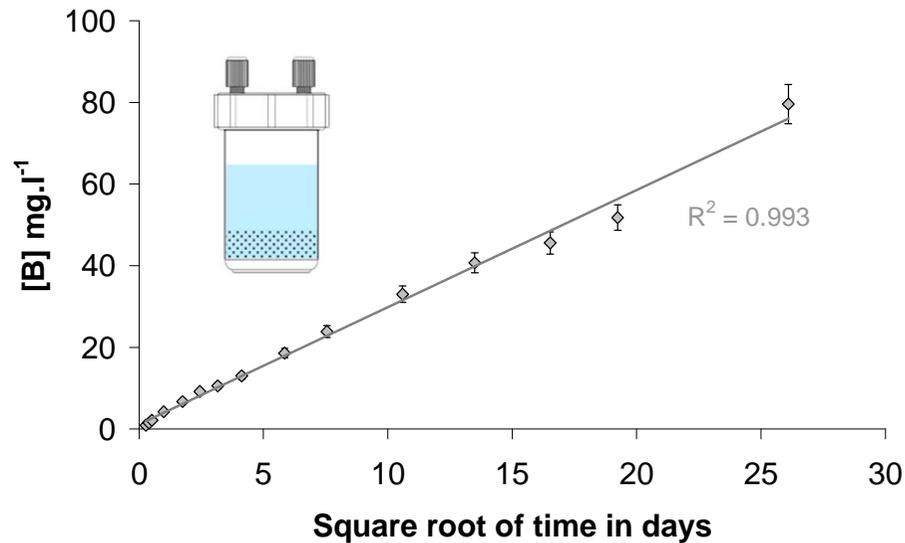
Régime transitoire du réacteur tant que : $t < \sim 3 \cdot (\text{temps de séjour} = V / Q)$

Altération en système ouvert : Paramètre clef : le rapport Q/S

$$D_{PRI} = k' [OH^-]^{-n'} e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

✓ Système **fermé** & solution saturée

SON 68 glass, 80 cm⁻¹, Si = 100 mg.L⁻¹ in KOH pH_{90 C} = 9



New insight into the residual rate of borosilicate glasses: effect of S/V and glass composition, S. Gin, P. Frugier, P. Jollivet, F. Bruguier, E. Curti, IJAGS 2014

D_{PRI} (90 C, pH = 9)

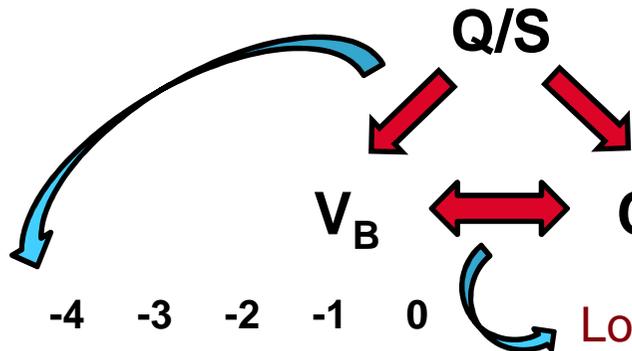
$6E-23 \sim D_{Li} > D_{Na} \sim D_B \sim 3E-23 \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

Seconde loi de Fick appliquée à un milieu semi-infini à coefficient de diffusion constant

$$e_i = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_i t}$$

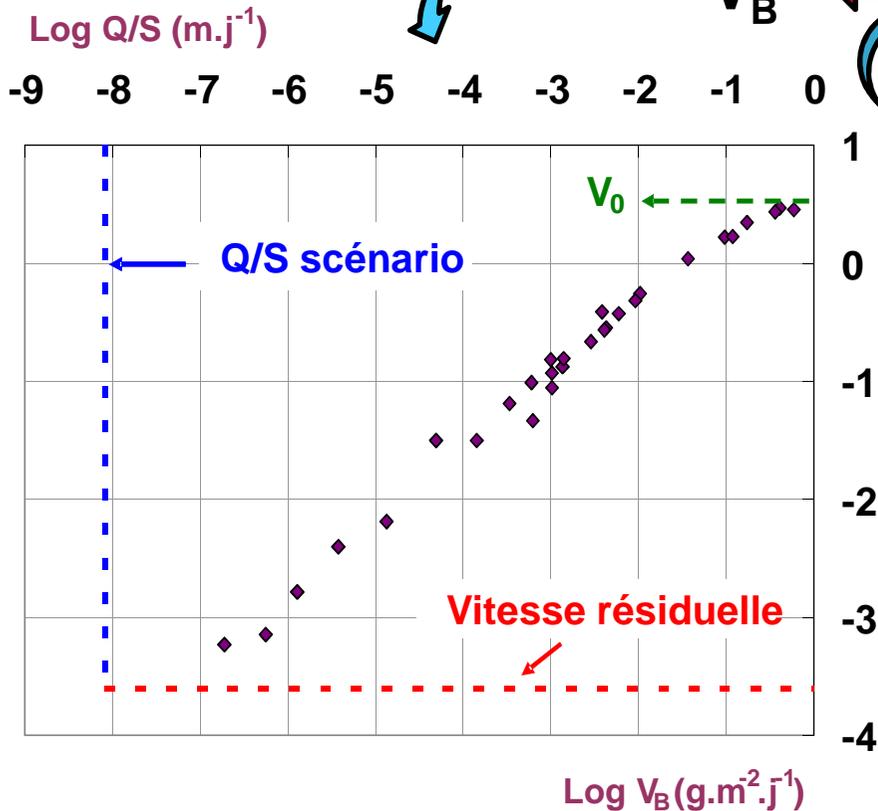
$$\left(1 - \frac{Q_{PRI}}{K_{PRI}}\right)$$

✓ Système **ouvert** & solution partiellement renouvelée

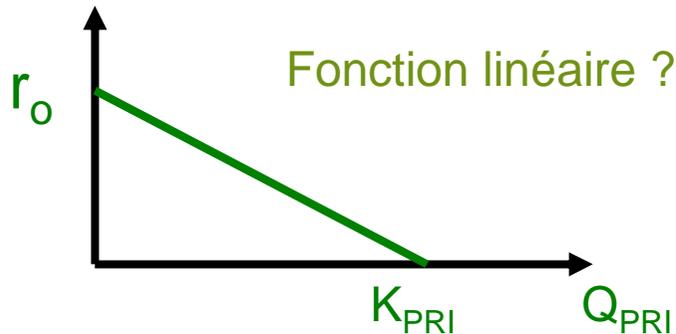


Composition de la solution

Loi de vitesse : lien entre la composition de la solution et la cinétique de dissolution



Vitesse

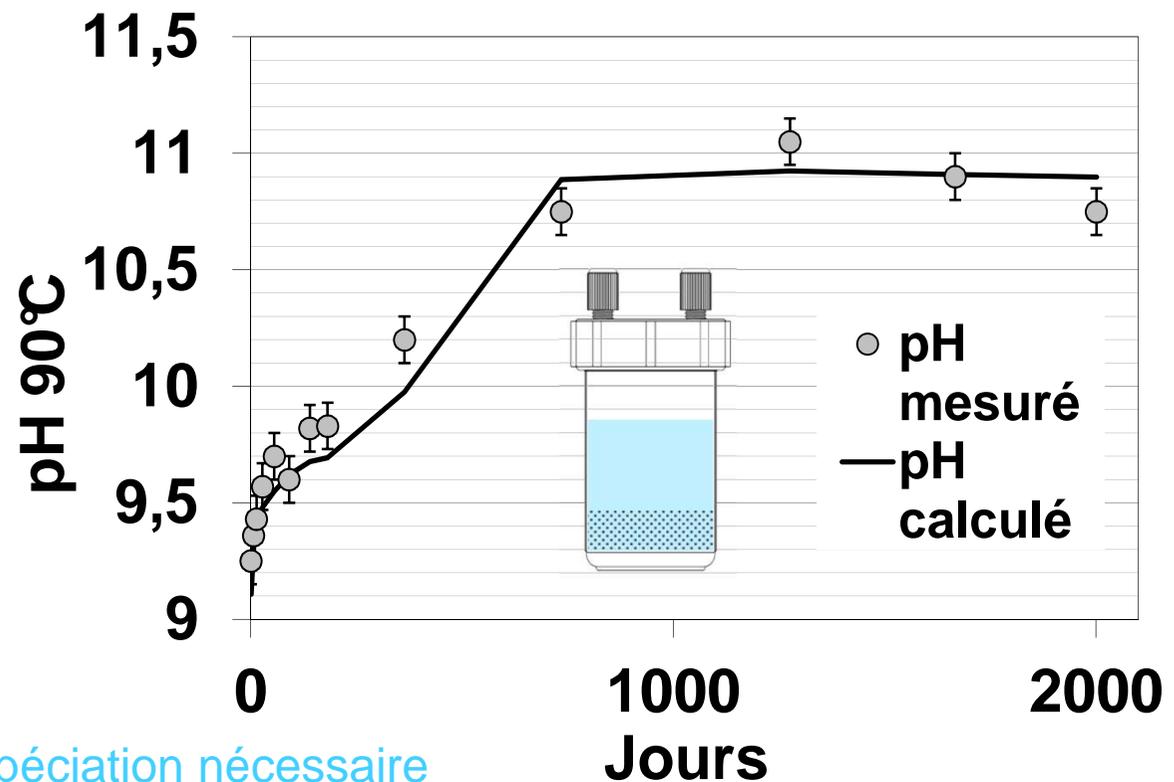


Mémo : l'existence d'une réaction retour de **condensation** du minéral qui se dissout est consubstantielle au formalisme en $(1-Q/K)$.

- ✓ Il faut **doser l'intégralité des éléments dissous !**
- ✓ **Valider les mesures de pH** : L'**électroneutralité** de la solution permet parfois de recalculer le pH de la solution avec autant de précision que la mesure expérimentale et peut alors mettre en évidence des pollutions (carbonates, anions organiques...)

$\text{OH}^- = \text{cations} - \text{anions}$

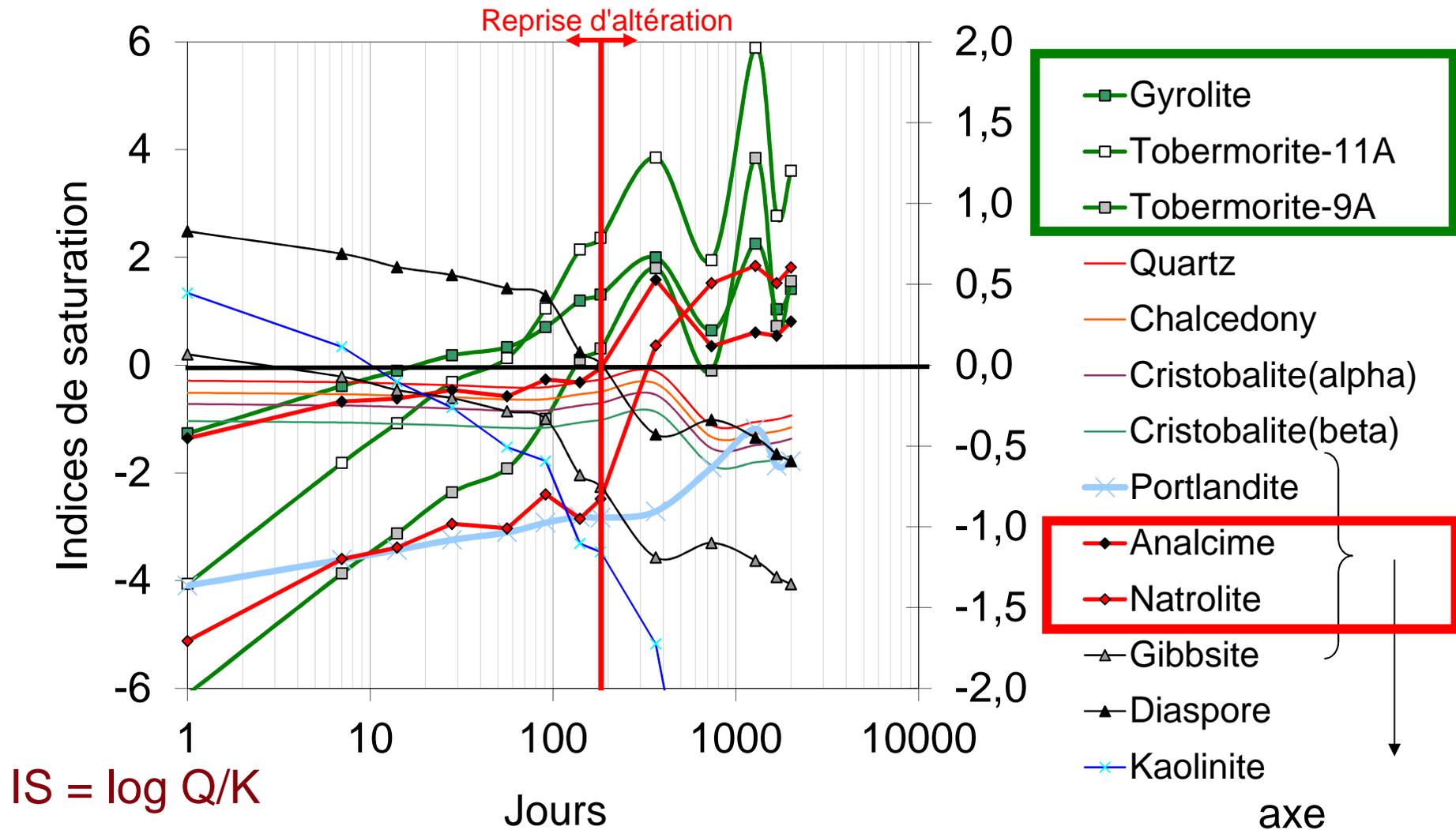
Verre FR1
(Si, Na, Al, Ca),
S/V = 70 cm⁻¹
90°C
Eau initialement
pure

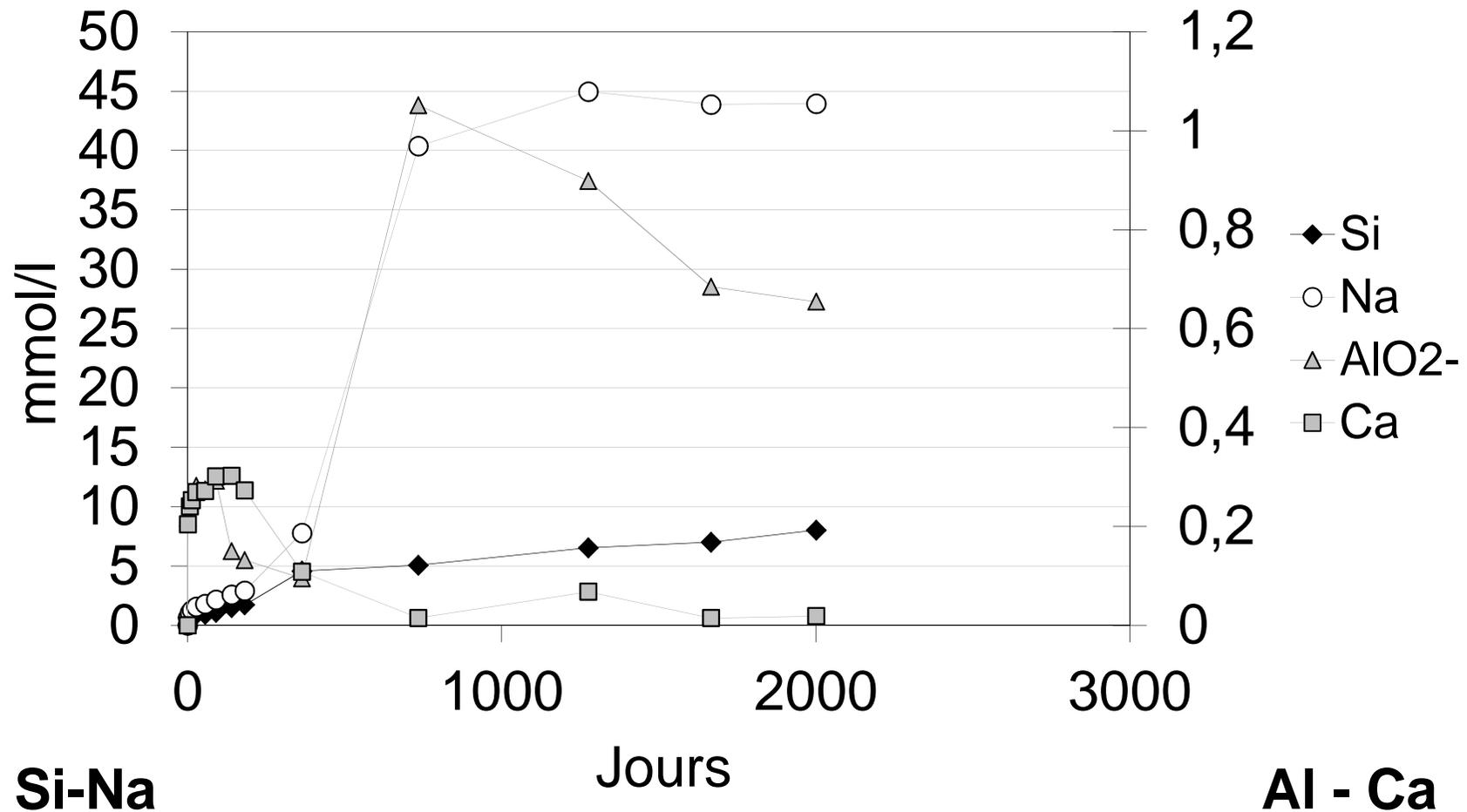


Utilisation d'un logiciel de spéciation nécessaire

Ex : **CHESS** : <http://hr.geosciences.ensmp.fr/modelisation/chess>

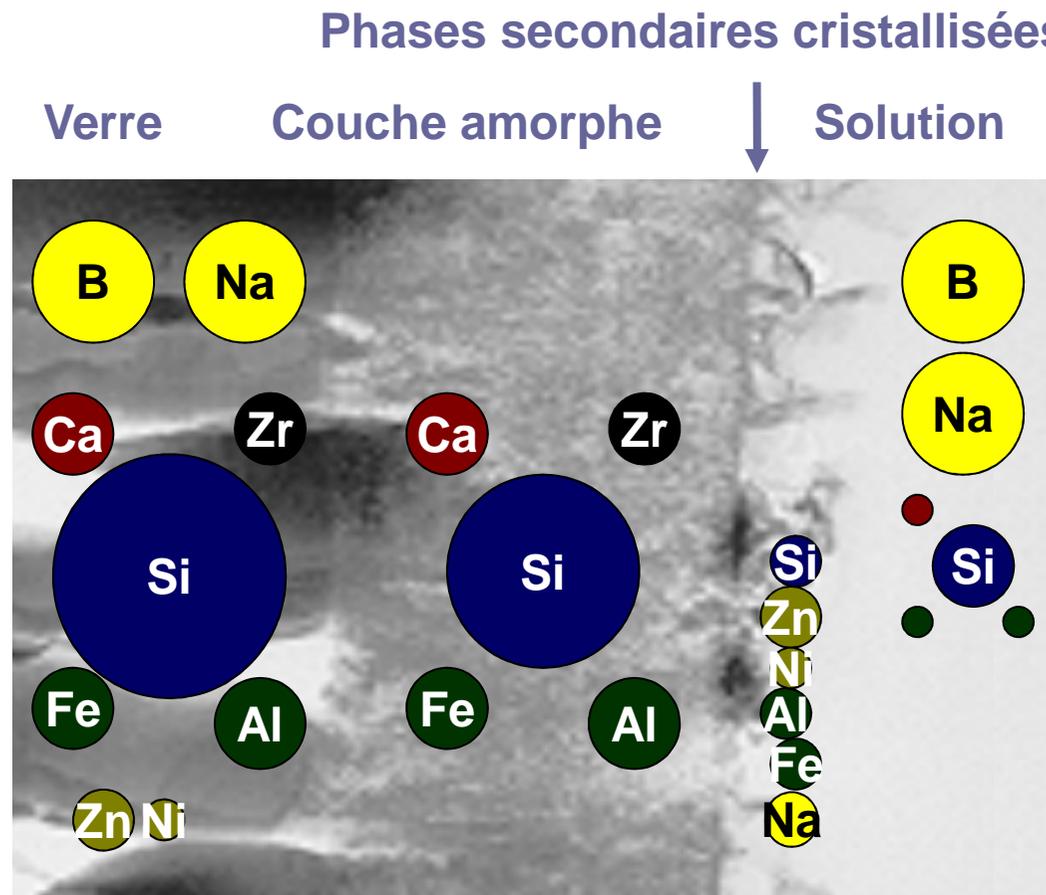
✓ **Etat de saturation de la solution vis-à-vis des phases minérales**





- ✓ Le diagnostic géochimique : un outil indispensable à la compréhension des données d'altération.

La répartition des éléments majeur entre les différents produits d'altération est une étape dans la prédiction du rôle des éléments, qu'ils proviennent du verre ou de la solution.



Cf. P Jollivet

- ✓ Apporter des éléments entrant dans la composition de la **couche amorphe** peut diminuer la vitesse.
- ✓ Apporter des éléments entrant dans la composition des **phases secondaires cristallisées** peut entretenir l'altération.

Partir de systèmes simples

**Verres
simples**

**Eau pure
à \neq pH,T**

**Sans
minéraux**

Milieu homogène

Arriver aux systèmes de complexité croissante

**Verres
industriels**

**Composition
spécifique**

**Avec
minéraux de
site**

**Transport
convecto-diffusif**

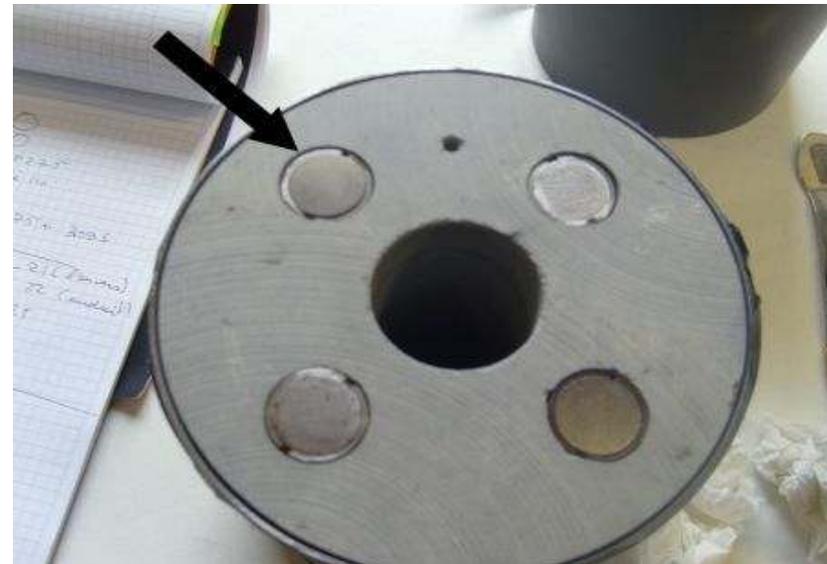
EXPÉRIENCES INTÉGRALES (EXEMPLES)



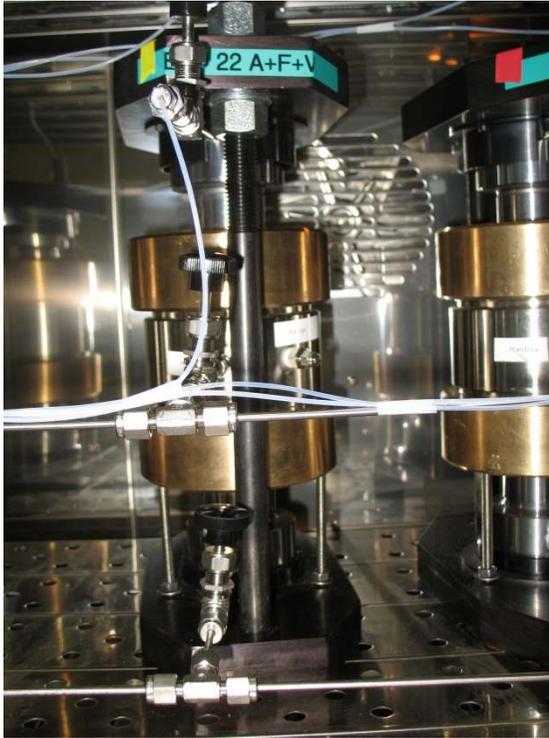
Cellules de diffusion : Couplage chimie-transport

*Debure M., De Windt L., Frugier P., Gin S., HLW glass dissolution in the presence of magnesium carbonate: Diffusion cell experiment and coupled modeling of diffusion and geochemical interactions, **JNM, 2013***

Contact direct
Couplage verre-argile

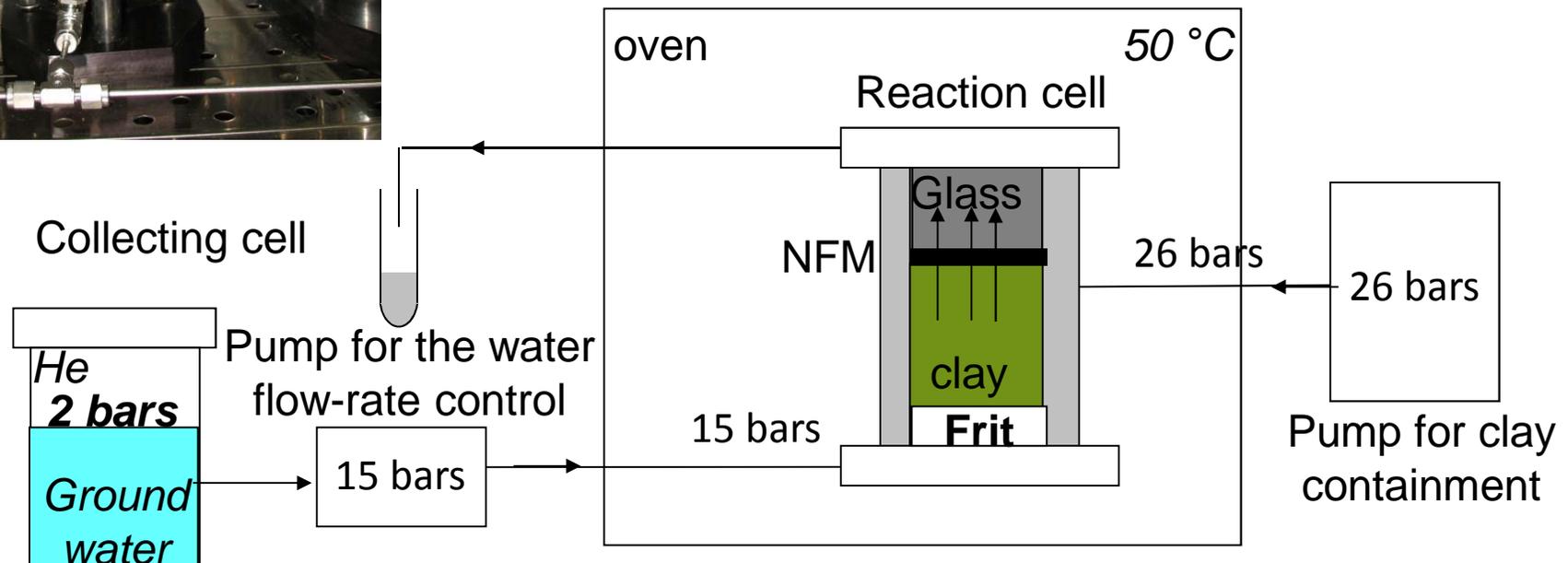


EXPÉRIENCES INTÉGRALES (EXEMPLES)



integrated experiments:

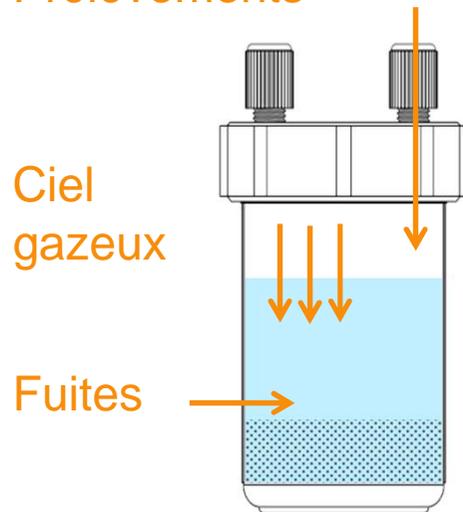
e.g. Glass-iron/magnetite-clay : solution renewal at only 2ml/month (mainly diffusive transport), anoxic



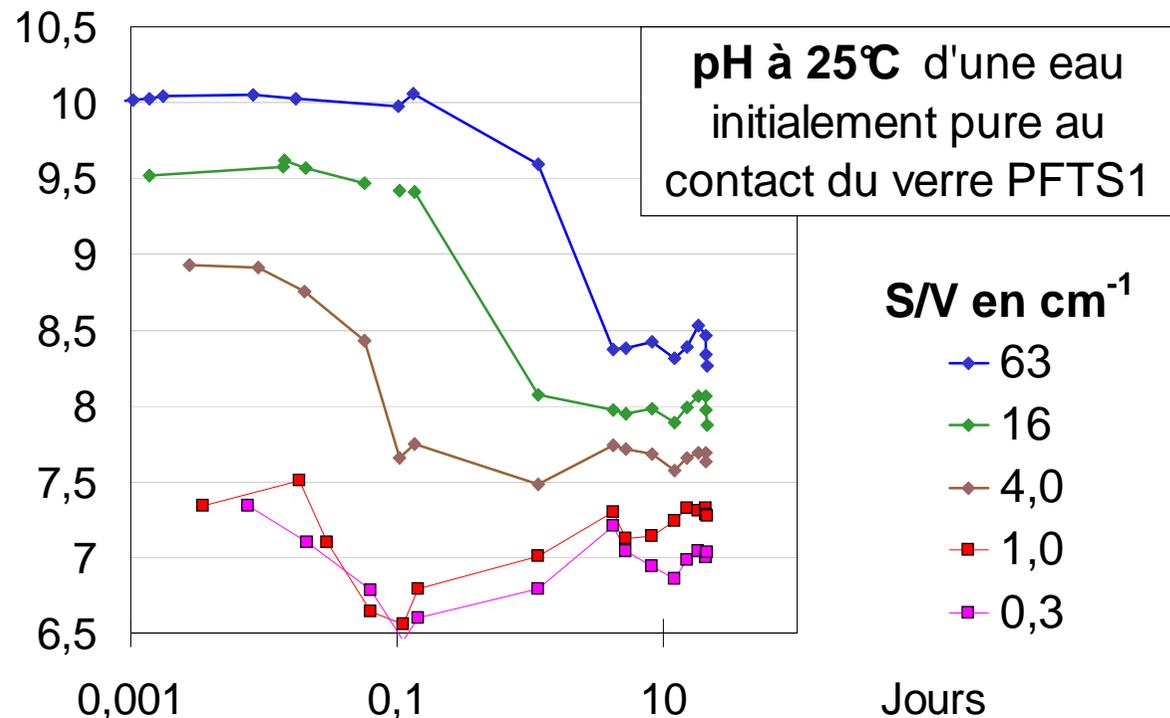
Effet des carbonates sur le pH des solutions

Exemple d'une expérience en réacteur téflon à 25 C

Prélèvements



entrée de CO_2 proportionnelle à la perte en eau car les flux sont proportionnels aux gradients des pression partielle.



...effet d'autant plus marqué que la température est basse
 ⇒ Boîte à gants à atmosphère contrôlée, réacteur étanches...

Comparaison des vitesses d'altération de deux matériaux

Point de vue :

La comparaison des vitesses d'altération entre deux matériaux n'a de sens que dans un scénario donné. Seul les couples matériau – scénario peuvent être comparés.

Corolaire 1 :

Juger les matériaux sur la base d'un unique test est dangereux.

Corolaire 2 :

Les protocoles ayant fait l'objet de normes en France ne figent pas les valeurs des paramètres d'expérimentation. Ceux-ci sont fonction du modèle et du scénario et sont choisis par l'expérimentateur.

Scénario



Tests d'altération & caractérisations



Construction d'un modèle



Validation du modèle



Utilisation du modèle →

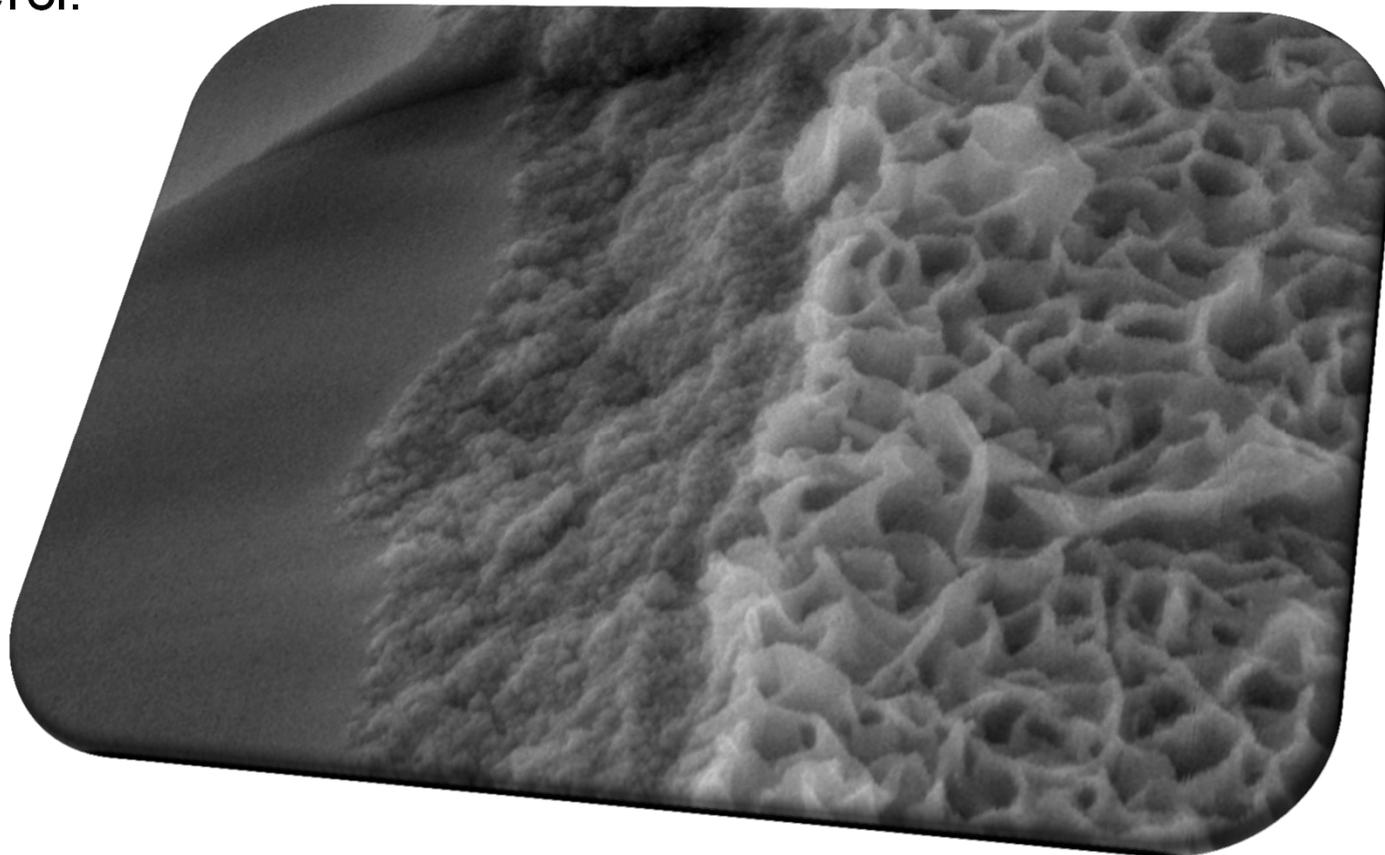
Calcul d'un terme source dans les conditions du scénario



Critère de qualité : valeur seuil de performance dans un test



Merci.



pierre.frugier@cea.fr