

Équilibre Rédox des espèces multivalentes dans les verres nucléaires

O. Pinet

Département de **T**raitement et de **C**onditionnement des **D**échets
Service d' **E**tude du **C**omportement des **M**atériaux de conditionnement
Laboratoire de Développement des Matrices de Conditionnement

Effet du rédox sur la couleur des verres



$$\frac{Fe^{2+}}{Fe_{total}} = 80\%$$

$$\frac{Fe^{2+}}{Fe_{total}} = 50\%$$

$$\frac{Fe^{2+}}{Fe_{total}} = 10\%$$

Éléments chimiques dans les solution de PF actuellement vitrifiées

adjuvants de vitrification ≈ 6,6 g/L

Al

Produits de Fission ≈ 51 g/L

Se	Rb	Sb	Sr
Te	Y	Cs	Zr
Ba	Nb	La	Mo
Ce	Tc	Pr	Ru
Rh	Pd	Nd	Pm
Sm	Eu	Gd	Ag
Cd	Sn	Tb	Dy

effluents basiques ≈ 19 g/L

Na

actinides ≈ 1,5 g/L

U Np Pu Am Cm

produits de corrosion et de dégradation ≈ 27,3 g/L

Fe Cr Ni P

Fines de cisailage ≈ 1,4 g/L

Zr

Éléments chimiques dans les solution de PF actuellement vitrifiées

adjuvants de vitrification $\approx 6,6$ g/L

Al

Produits de Fission ≈ 51 g/L

Se	Rb	Sb	Sr
Te	Y	Cs	Zr
Ba	Nb	La	Mo
Ce	Tc	Pr	Ru
Rh	Pd	Nd	Pm
Sm	Eu	Gd	Ag
Cd	Sn	Tb	Dy

effluents basiques ≈ 19 g/L

Na

actinides $\approx 1,5$ g/L

U	Np	Pu	Am	Cm
produits de corrosion et de dégradation $\approx 27,3$ g/L				
Fe	Cr	Ni	P	
Fines de cisailage $\approx 1,4$ g/L				
Zr				

Impacts du rédox sur la vitrification des déchets

sur le procédé de vitrification :

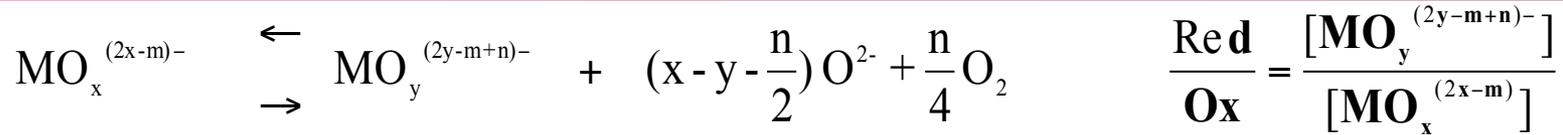
Éviter certains phénomènes de moussage,
Améliorer l'homogénéité du bain de verre...

sur le verre final :

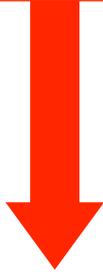
Augmenter le taux d'incorporation de certains
éléments,
Améliorer la durabilité chimique...

réduction de volume accrue,
appliquer la vitrification à une
gamme élargie de déchets.

Modélisation thermodynamique des équilibres rédox



$$\log \frac{\text{Red}}{\text{Ox}} = \frac{nF}{2,3.RT} E_{0M} - \log \beta_M + (y-x+\frac{n}{2}) \log a(\text{O}^{2-}) - \frac{n}{4} \log f_{\text{O}_2}$$



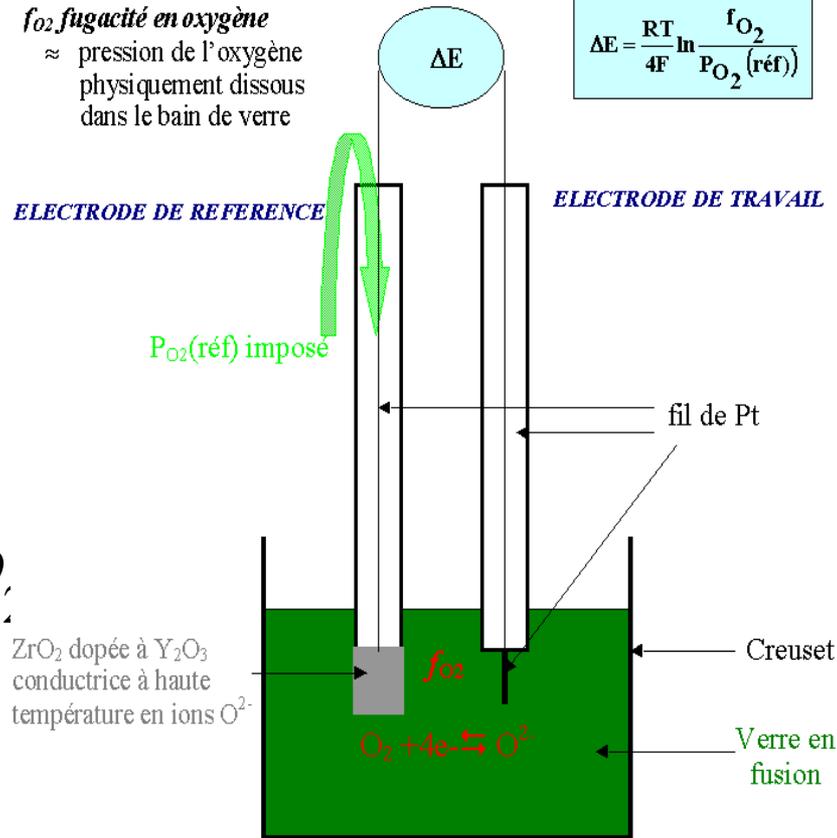
Des modèles numériques établis pour chaque couple rédox:

$$\log \frac{\text{Red}}{\text{Ox}} = A - \frac{B}{T} - C.\Lambda - D.\log f_{\text{O}_2}$$

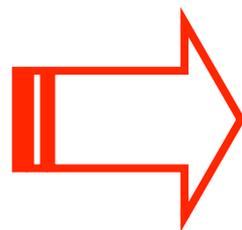
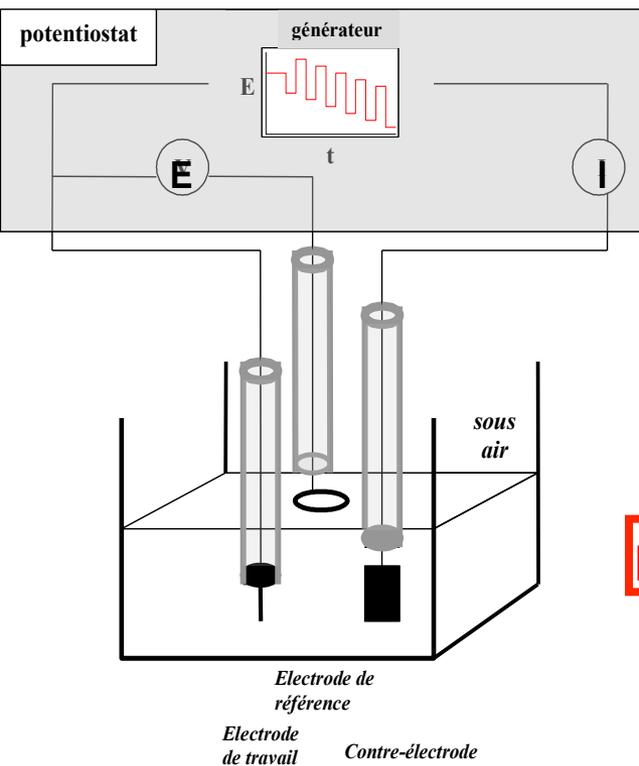
f_{O2} fugacité en oxygène
 ≈ pression de l'oxygène physiquement dissous dans le bain de verre

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{f_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}(\text{réf})}$$

accessible par des mesures électrochimiques



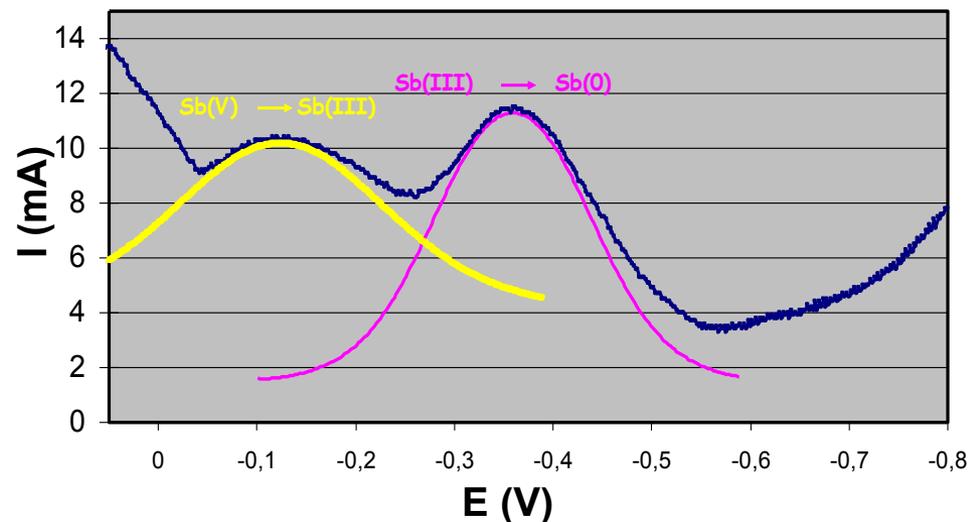
Utilisation de la voltampérométrie à vagues carrées pour modéliser les équilibres rédox



permet



Verre avec de l'antimoine



- de déterminer les potentiels caractéristiques des couples rédox dans les verres
- d'estimer l'état rédox des espèces multivalentes par mesure de f_{O_2} dans le verre fondu
- de modéliser le comportement rédox des verres

Modélisation des équilibres rédox: 3 approches considérées

$$\log \frac{Red}{Ox} = \frac{nF}{2,3.RT} E_{0M} - \log \beta_M + (y - x + \frac{n}{2}) \log a(O^{2-}) - \frac{n}{4} \log f_{O_2}$$

1

2

3

Modèle considéré	$\log \frac{Red}{Ox} = \frac{n}{4} (\log f_{O_2 \text{ caractéristique}} - \log f_{O_2})$	$\log \frac{Red}{Ox} = A - B \log f_{O_2}$	$\log \frac{Red}{Ox} = A - \frac{B}{T} - C.A - \frac{n}{4} \log f_{O_2}$
Constante à déterminer	Log($f_{O_2 \text{ caractéristique}}$) dépend de Composition, T (°C)	A, B dépendent de Composition, T (°C)	A, B, C
Précision	*	****	***
Couples rédox traités	36 couples	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ [*]
Origine des données expérimentales	Voltampérométrie, Titration chimique, Spectrométrie (Rüssel et al., Baucke et al., Schreiber et al., Pinet et al.)	Potentiométrie, Titration chimique (Pinet et al.)	Voltampérométrie [*] Titration chimique (Kress et al., Pinet et al. [*])

Modélisation des équilibres rédox: 3 approches considérées

$$\log \frac{Red}{Ox} = \frac{nF}{2,3.RT} E_{0M} - \log \beta_M + (y - x + \frac{n}{2}) \log a(O^{2-}) - \frac{n}{4} \log f_{O_2}$$

Modélisation des équilibres rédox: 3 approches considérées

$$\log \frac{Red}{Ox} = \frac{nF}{2,3.RT} E_{0M} - \log \beta_M + (y - x + \frac{n}{2}) \log a(O^{2-}) - \frac{n}{4} \log f_{O_2}$$

1

2

3

Modèle considéré	$\log \frac{Red}{Ox} = \frac{n}{4} (\log f_{O_2 \text{ caractéristique}} - \log f_{O_2})$	$\log \frac{Red}{Ox} = A - B \log f_{O_2}$	$\log \frac{Red}{Ox} = A - \frac{B}{T} - C.A - \frac{n}{4} \log f_{O_2}$
Constante à déterminer	Log($f_{O_2 \text{ caractéristique}}$) dépend de Composition, T (°C)	A, B dépendent de Composition, T (°C)	A, B, C
Précision	*	****	***
Couples rédox traités	36 couples	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ [*]
Origine des données expérimentales	Voltampérométrie, Titration chimique, Spectrométrie (Rüssel et al., Baucke et al., Schreiber et al., Pinet et al.)	Potentiométrie, Titration chimique (Pinet et al.)	Voltampérométrie [*] Titration chimique (Kress et al., Pinet et al. [*])

définition de $\log(f_{\text{O}_2\text{caractéristique}})$

$$\log \frac{\text{Red}}{\text{Ox}} = \frac{n}{4} (\log f_{\text{O}_2\text{caractéristique}} - \log f_{\text{O}_2})$$

$$\log f_{\text{O}_2} > \log f_{\text{O}_2\text{caractéristique}} \quad \Rightarrow \quad \frac{\text{Red}}{\text{Ox}} < 1$$

$$\log f_{\text{O}_2} < \log f_{\text{O}_2\text{caractéristique}} \quad \Rightarrow \quad \frac{\text{Red}}{\text{Ox}} > 1$$

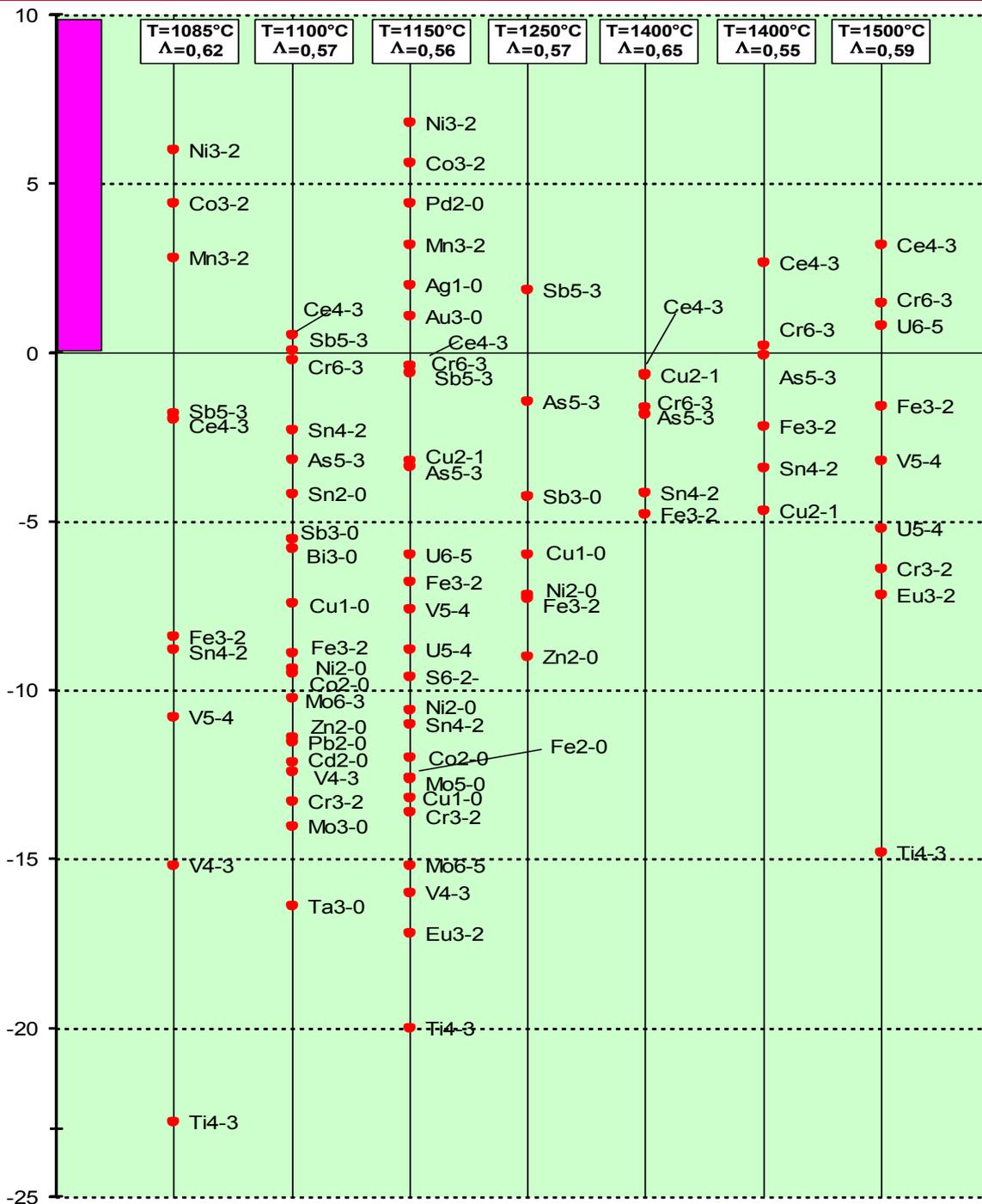
$f_{\text{O}_2\text{caractéristique}}$ dépend:

- 1- du couple rédox considéré,
- 2- de la température de mesure,
- 3- de la basicité du verre.



Pour une température et une basicité de verre données, on peut construire une échelle des couples rédox en fonction de $f_{\text{O}_2\text{caractéristique}}$.

Log(f_{02} caractéristique)



Modélisation des équilibres rédox: 3 approches considérées

$$\log \frac{Red}{Ox} = \frac{nF}{2,3.RT} E_{0M} - \log \beta_M + (y - x + \frac{n}{2}) \log a(O^{2-}) - \frac{n}{4} \log f_{O_2}$$

1

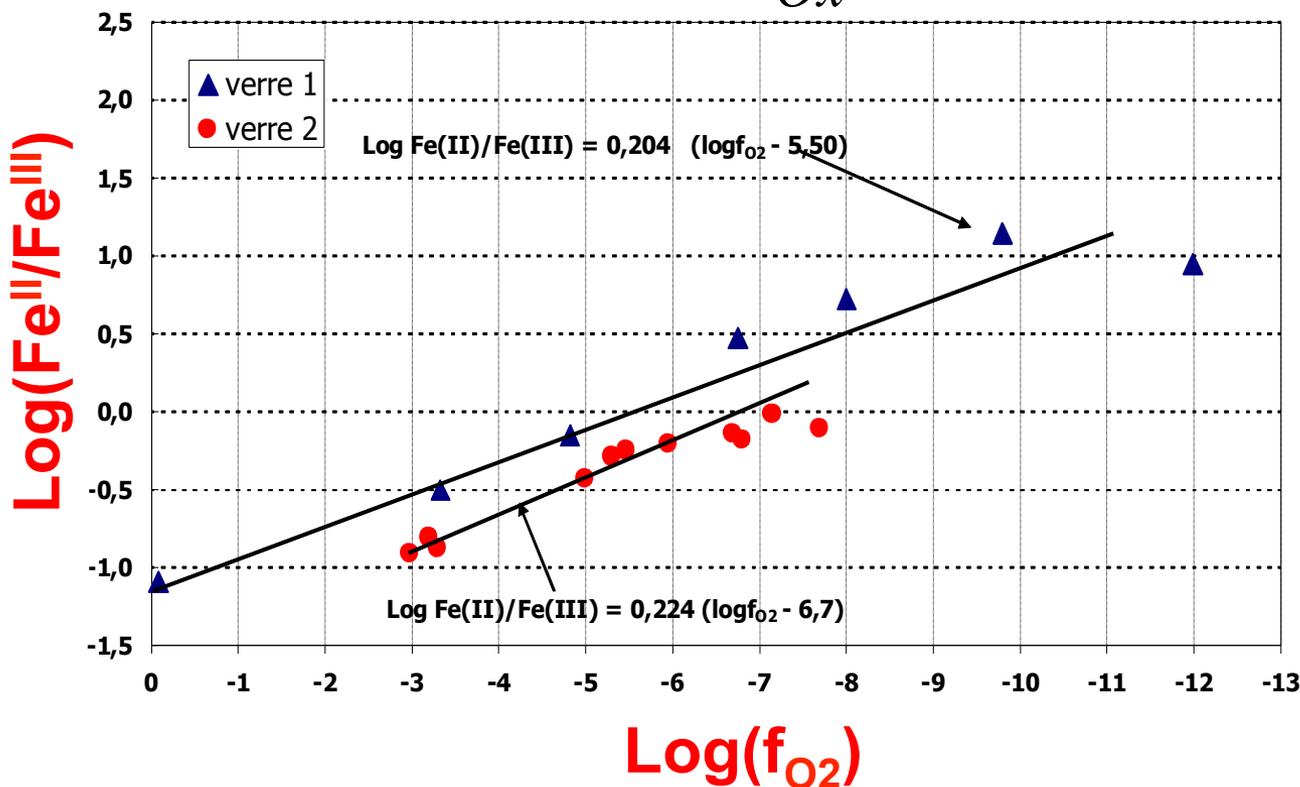
2

3

Modèle considéré	$\log \frac{Red}{Ox} = \frac{n}{4} (\log f_{O_2 \text{ caractéristique}} - \log f_{O_2})$	$\log \frac{Red}{Ox} = A - B \log f_{O_2}$	$\log \frac{Red}{Ox} = A - \frac{B}{T} - C.A - \frac{n}{4} \log f_{O_2}$
Constante à déterminer	Log($f_{O_2 \text{ caractéristique}}$) dépend de Composition, T (°C)	A, B dépendent de Composition, T (°C)	A, B, C
Précision	*	****	***
Couples rédox traités	36 couples	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ [*]
Origine des données expérimentales	Voltampérométrie, Titration chimique, Spectrométrie (Rüssel et al., Baucke et al., Schreiber et al., Pinet et al.)	Potentiométrie, Titration chimique (Pinet et al.)	Voltampérométrie [*] Titration chimique (Kress et al., Pinet et al. [*])

Approche 2 : modèle « linéaire »

$$\log \frac{Red}{Ox} = A - B \log f_{O_2}$$

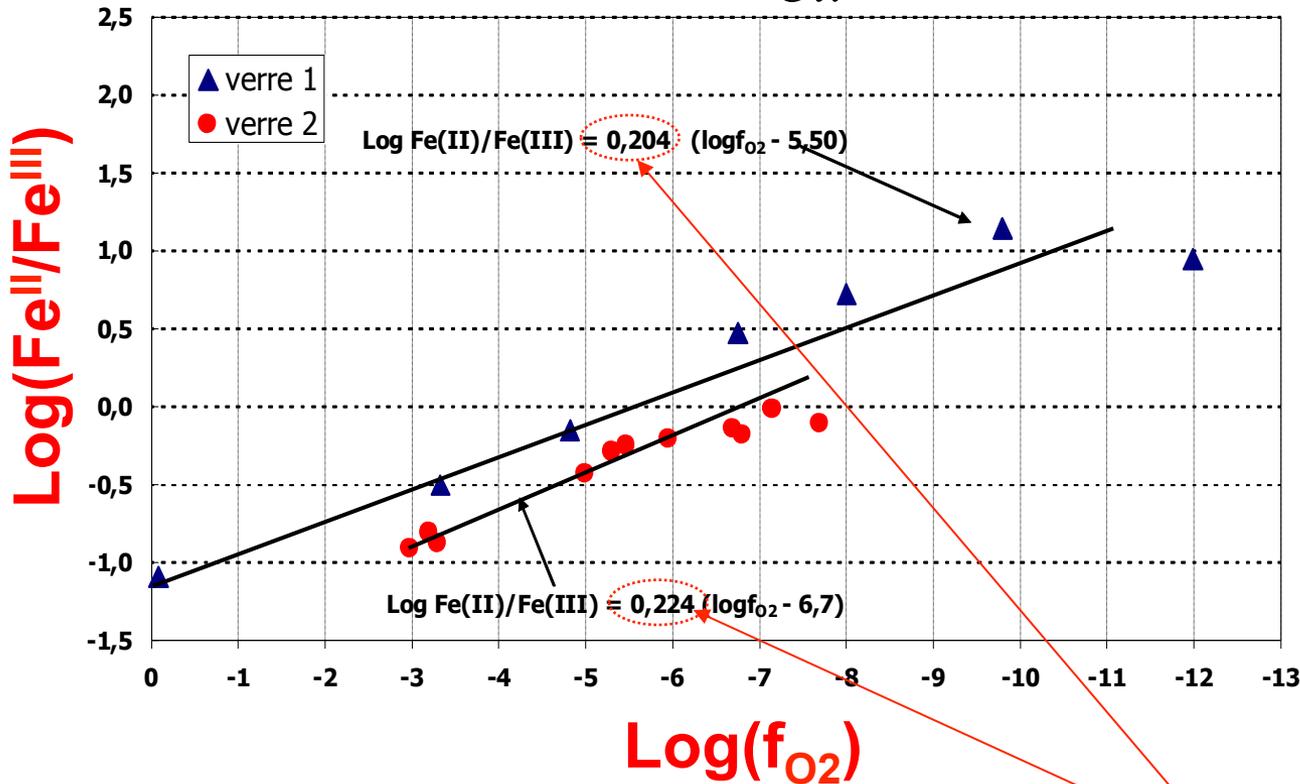


à 1200°C

% massique	Verre 1	Verre 2
SiO ₂	56,28	46,50
B ₂ O ₃	17,16	18,50
Na ₂ O	6,88	20,00
Al ₂ O ₃	4,28	10,00
Li ₂ O	2,43	
ZnO	2,07	
CaO	5,2	
ZrO ₂	0,70	
Fe ₂ O ₃	4,39	5,00
autres	0,61	
total	100	100
basicité optique Λ	0,530	0,552

Approche 2 : modèle « linéaire »

$$\log \frac{Red}{Ox} = A - B \log f_{O_2}$$



% massique	Verre 1	Verre 2
SiO ₂	56,28	46,50
B ₂ O ₃	17,16	18,50
Na ₂ O	6,88	20,00
Al ₂ O ₃	4,28	10,00
Li ₂ O	2,43	
ZnO	2,07	
CaO	5,2	
ZrO ₂	0,70	
Fe ₂ O ₃	4,39	5,00
autres	0,61	
total	100	100
basicité optique Λ	0,530	0,552

Écart par rapport au coefficient théorique de 0,25 attendu

à 1200°C

Modélisation des équilibres rédox: 3 approches considérées

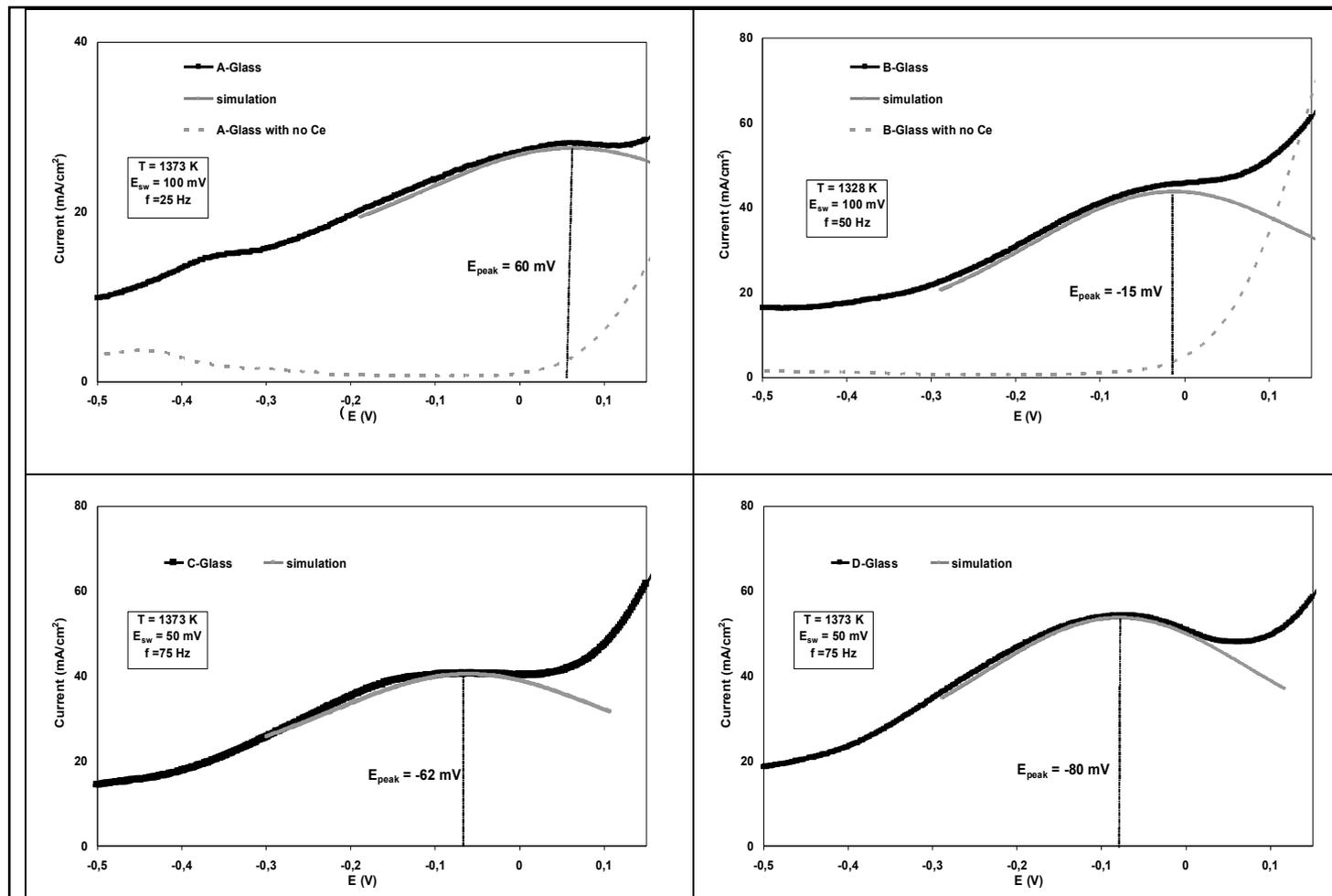
$$\log \frac{Red}{Ox} = \frac{nF}{2,3.RT} E_{0M} - \log \beta_M + (y - x + \frac{n}{2}) \log a(O^{2-}) - \frac{n}{4} \log f_{O_2}$$

1

2

3

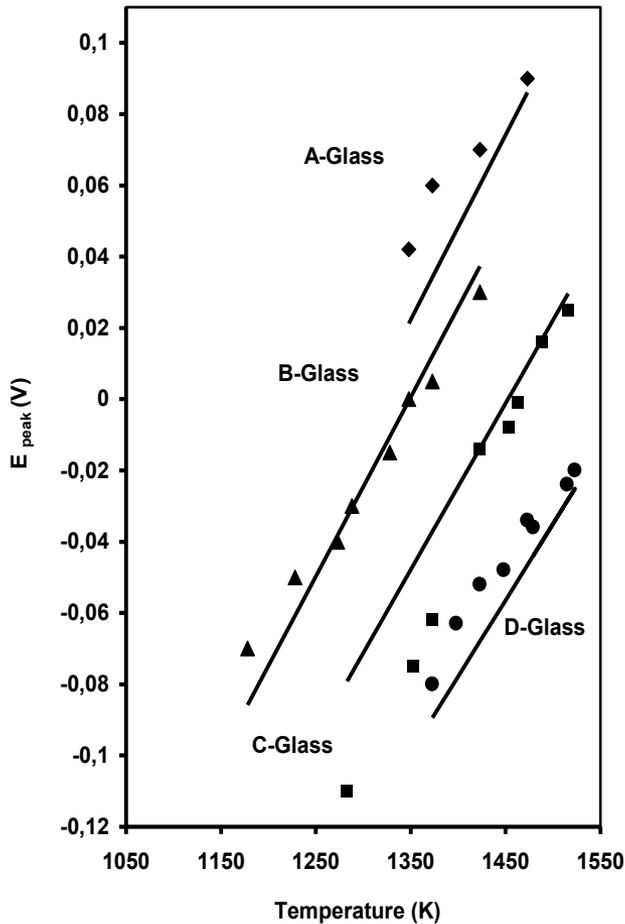
Modèle considéré	$\log \frac{Red}{Ox} = \frac{n}{4} (\log f_{O_2 \text{ caractéristique}} - \log f_{O_2})$	$\log \frac{Red}{Ox} = A - B \log f_{O_2}$	$\log \frac{Red}{Ox} = A - \frac{B}{T} - C.A - \frac{n}{4} \log f_{O_2}$
Constante à déterminer	Log($f_{O_2 \text{ caractéristique}}$) dépend de Composition, T (°C)	A, B dépendent de Composition, T (°C)	A, B, C Large domaine d'application en composition et température
Précision	*	****	***
Couples rédox traités	36 couples	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ [*]
Origine des données expérimentales (Expérimentateurs)	Voltampérométrie, Titration chimique, Spectrométrie (Rüssel et al., Baucke et al., Schreiber et al., Pinet et al.)	Potentiométrie, Titration chimique (Pinet et al.)	Voltampérométrie [*] Titration chimique (Kress et al., Pinet et al. [*])



Domaine étudié:

borosilicates et silicates fondus: $0,52 < \Lambda < 0,65$ et $900^{\circ}\text{C} < T < 1250^{\circ}\text{C}$

Modélisation de l'équilibre Ce^{3+}/Ce^{4+}



Modèle obtenu par l'étude électrochimique :

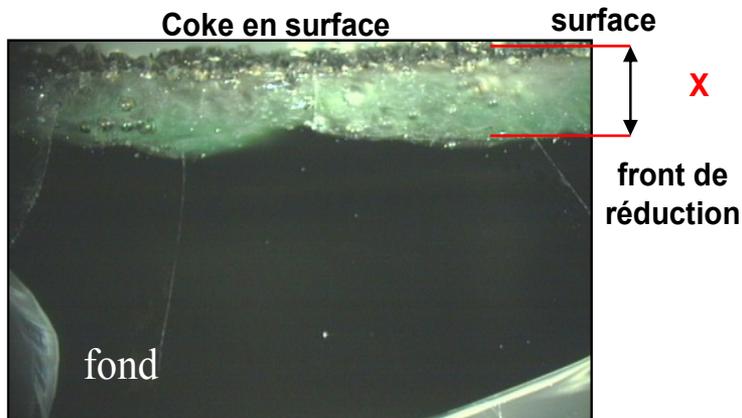
$$\log \left[\frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}} \right] = 4.319 - \frac{3328}{T} - 3.631 \cdot \Lambda - 0.25 \log f_{O_2}$$

Modèle de Schreiber		$\log \left(\frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}} \right) = -0.5 - 0.25 \log f_{O_2}$	$\log \left(\frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}} \right) = -0.1 - 0.25 \log f_{O_2}$
Température (K)		1358	1423
Λ		0,62	0,56
f_{O_2}		0,21 atm.	
$\frac{Ce^{3+}}{Ce_{(total)}}$ prévu	modèle de Schreiber	32 %	54 %
	notre modèle	37 %	56 %

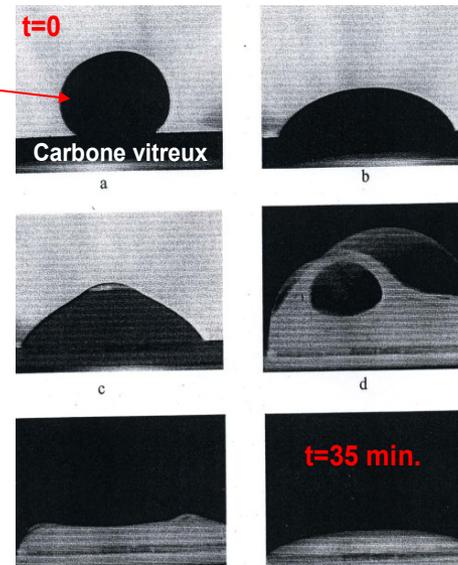
La cinétique des équilibres rédox

$$E_{\text{épaisseur de verre fondu équilibré}} = \sqrt{2 \cdot D_{\text{rédox}} \cdot t_{\text{équilibre}}}$$

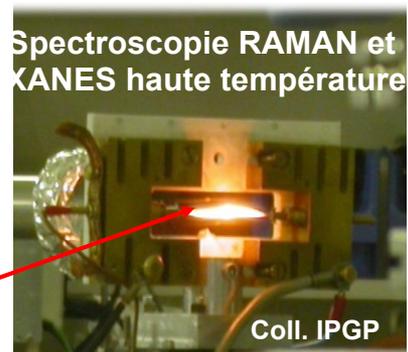
Des montages expérimentaux originaux ont conduit à déterminer $D_{\text{rédox}}$ dans les silicates et borosilicates fondus



Bille de verre
Ø 6 mm

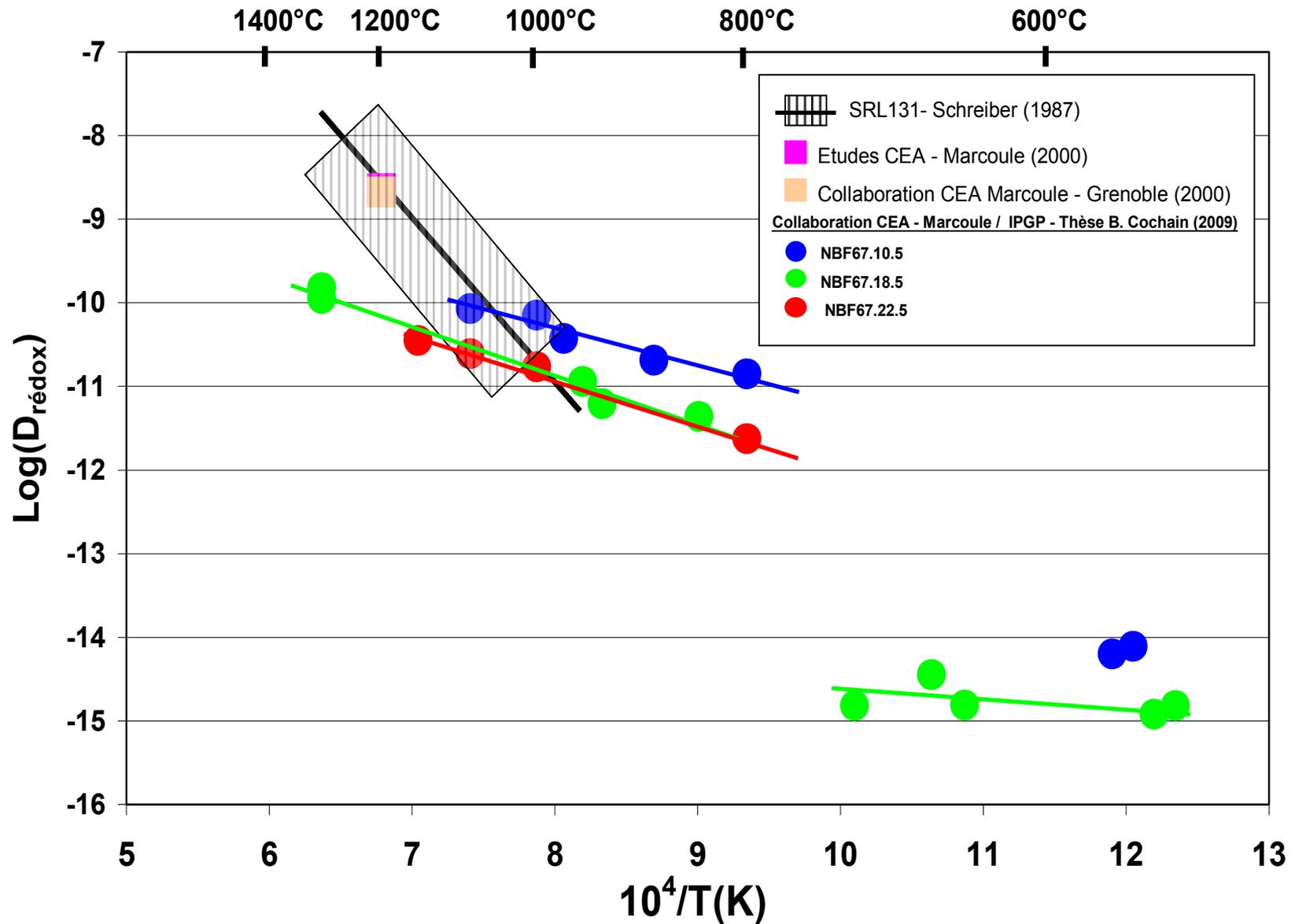


Coll. CEA-Grenoble



filament chauffé, percé au centre (Ø = 1 mm)

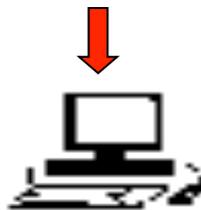
$D_{\text{rédox}}$ dans les borosilicates fondus



Mise au point d'un modèle mathématique prédictif de l'état rédox du verre de confinement.

Données d'entrée

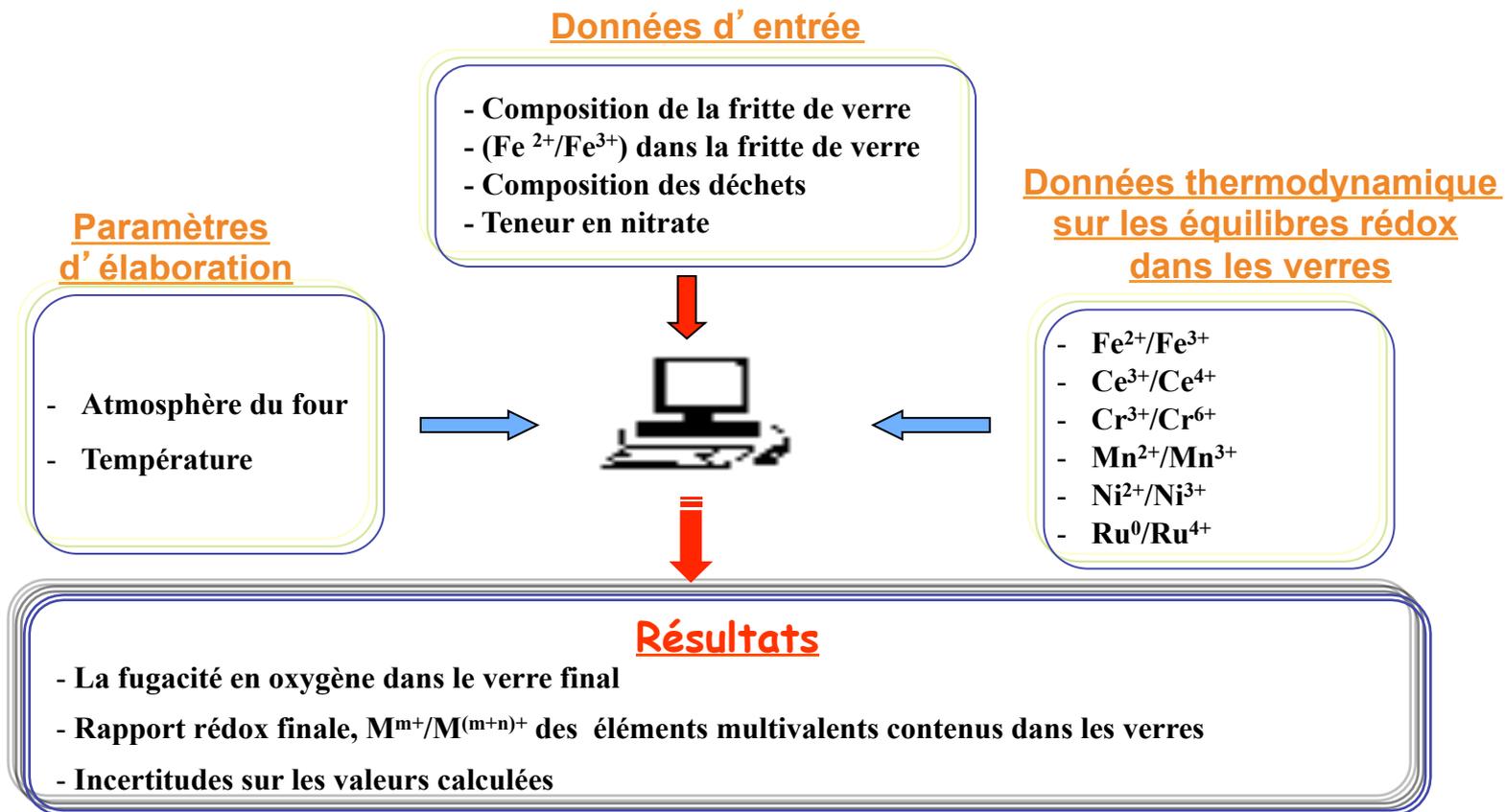
- Composition de la fritte de verre
- ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) dans la fritte de verre
- Composition des déchets
- Teneur en nitrate



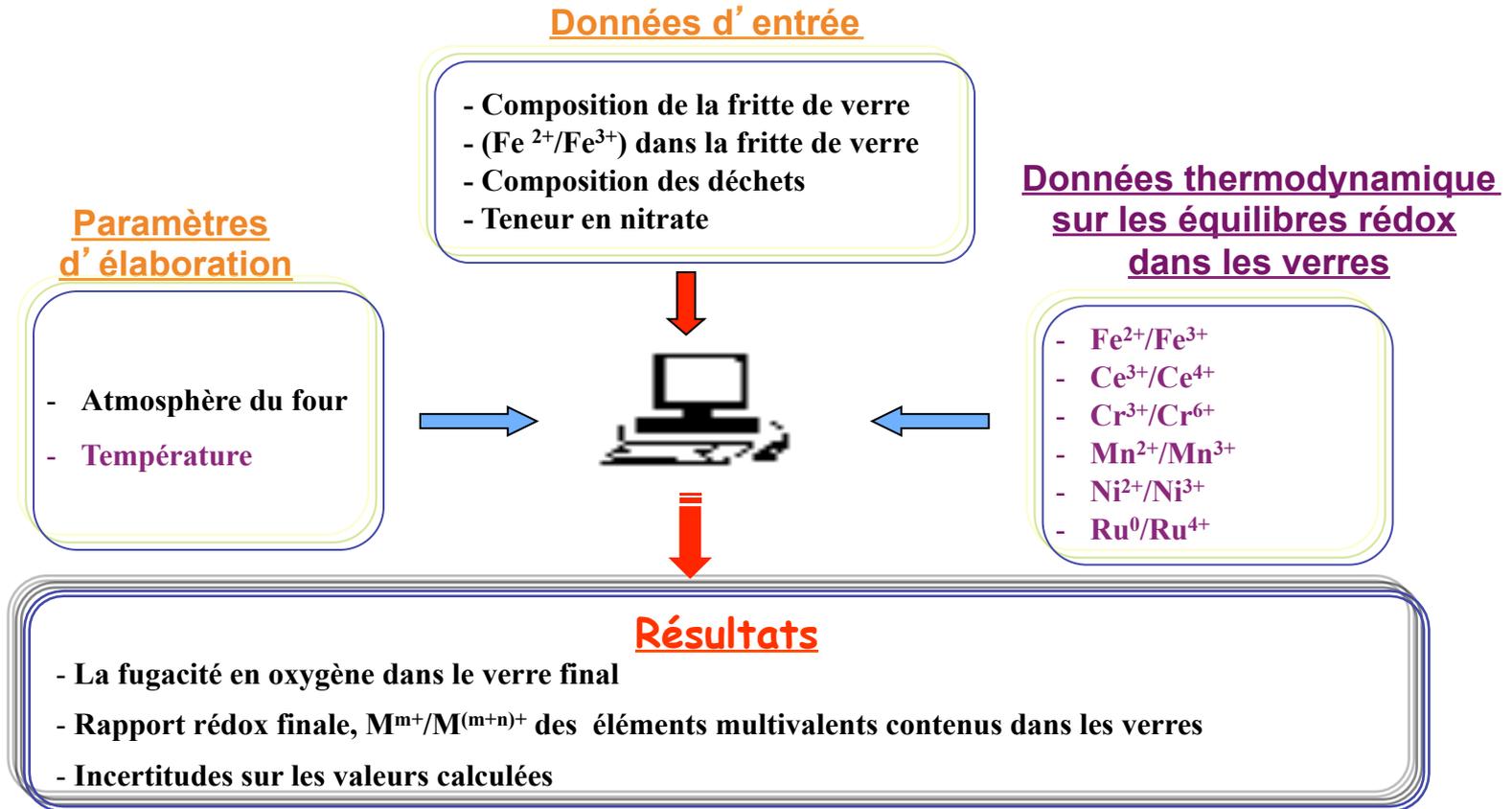
Résultats

- La fugacité en oxygène dans le verre final
- Rapport rédox finale, $\text{M}^{m+}/\text{M}^{(m+n)+}$ des éléments multivalents contenus dans les verres
- Incertitudes sur les valeurs calculées

Mise au point d'un modèle mathématique prédictif de l'état rédox du verre de confinement.

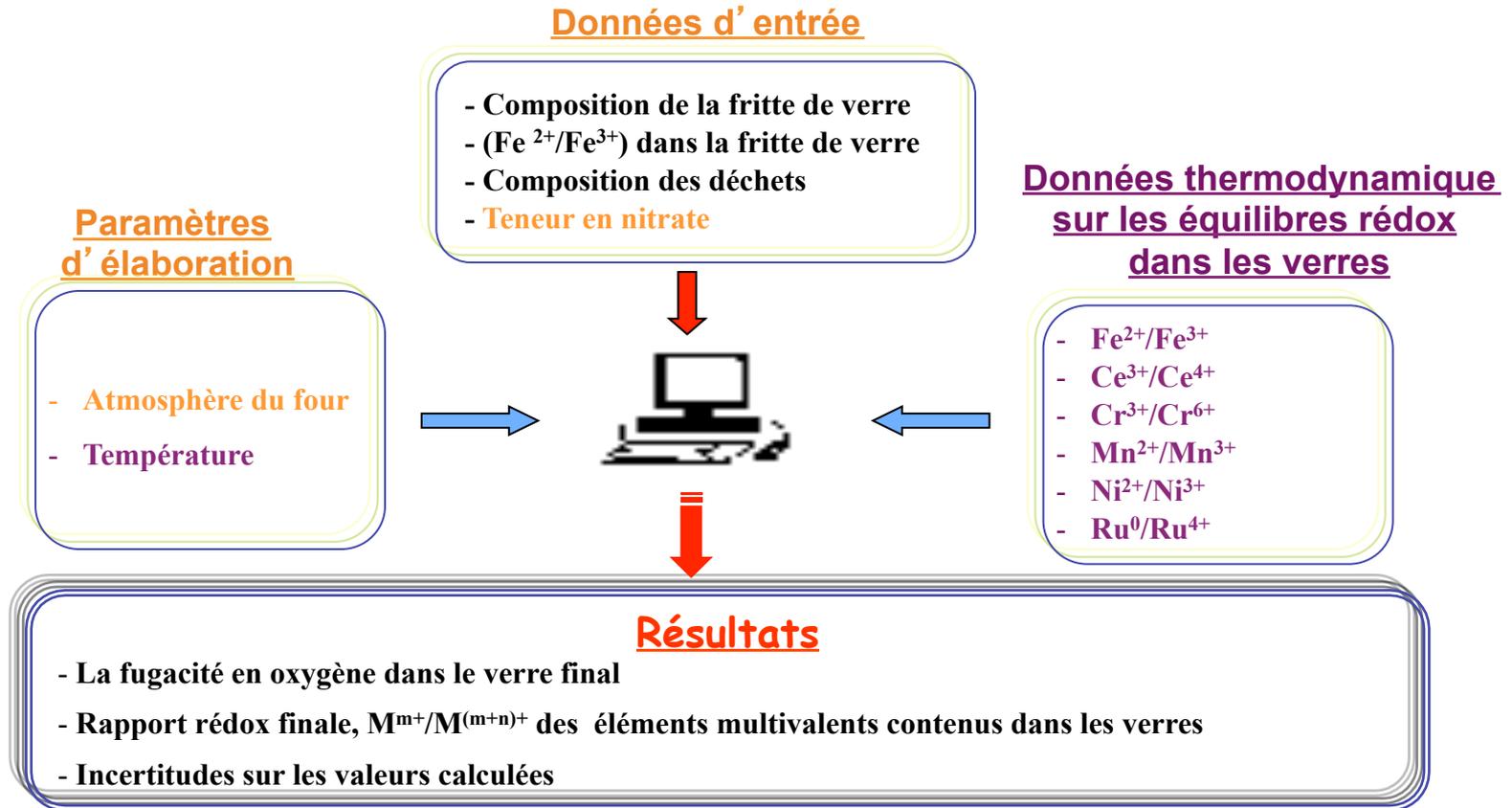


Mise au point d'un modèle mathématique prédictif de l'état rédox du verre de confinement.



→ Modèle essentiellement basé sur les constantes d'équilibres thermodynamiques des espèces rédox dissoutes dans le verre

Mise au point d'un modèle mathématique prédictif de l'état rédox du verre de confinement.



→ Prends en compte de façon empirique des réactions rédox de second ordre cinétiquement limitées

Mise au point d'un modèle mathématique prédictif de l'état rédox du verre de confinement.

❖ Démarche

Elaboration de verres suivant la méthode :

1- Fritte + une espèce multivalente (poudre d'oxyde):

Poudre d'Oxyde	% massiques étudiés	
	min	max
Fe ₂ O ₃	1	4
Ce ₂ O ₃	1	4
Cr ₂ O ₃	0,5	0,8
MnO ₂	0,5	2
RuO ₂	0,5	3
NiO	0,5	1

Traitement thermique

- Atm. d'élab. : air ou argon,
- T de fusion : 1200°C,
- affinage = 2 heures,

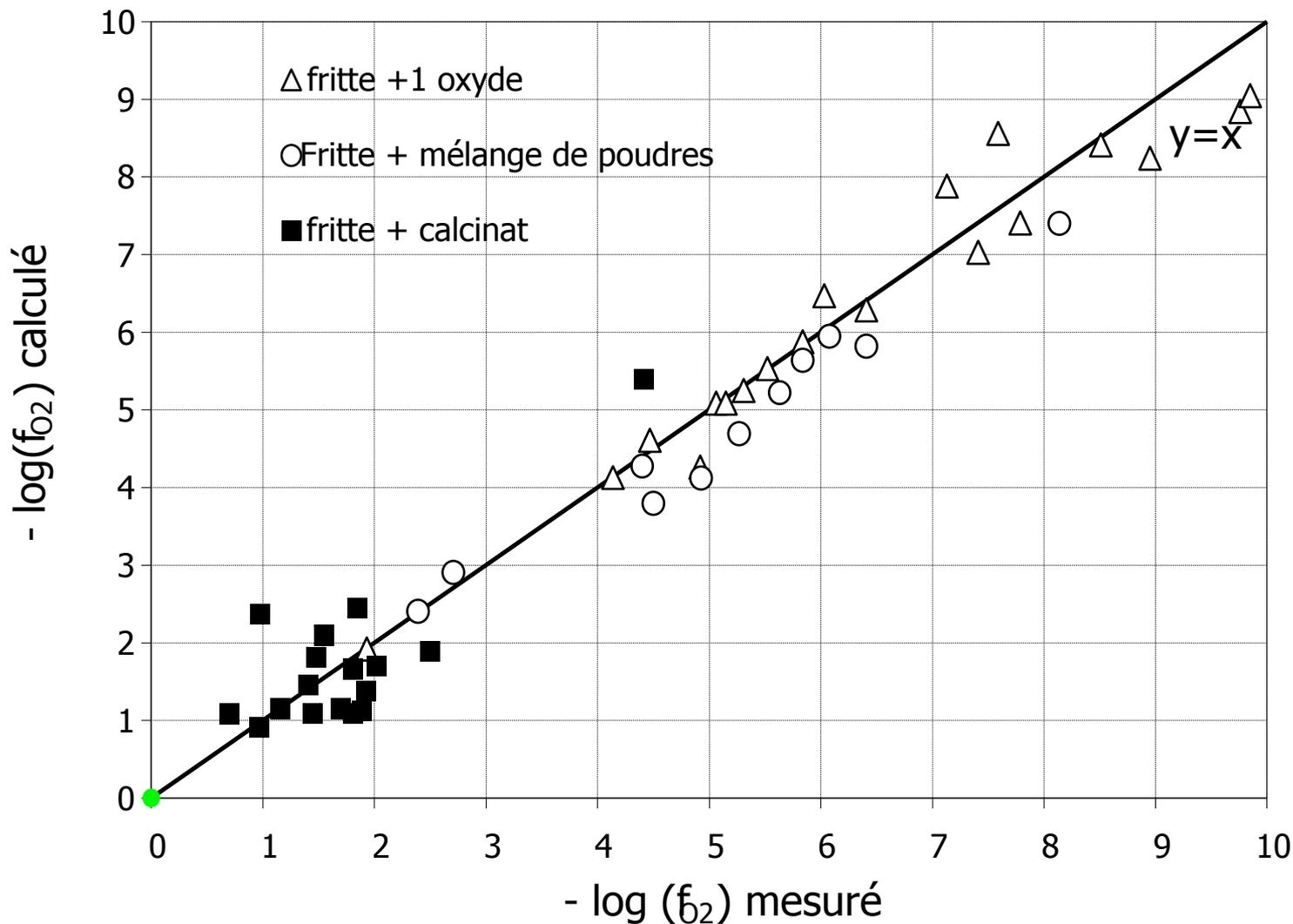
2- Fritte + un mélange d'espèces multivalentes (poudre d'oxyde ou nitrates)

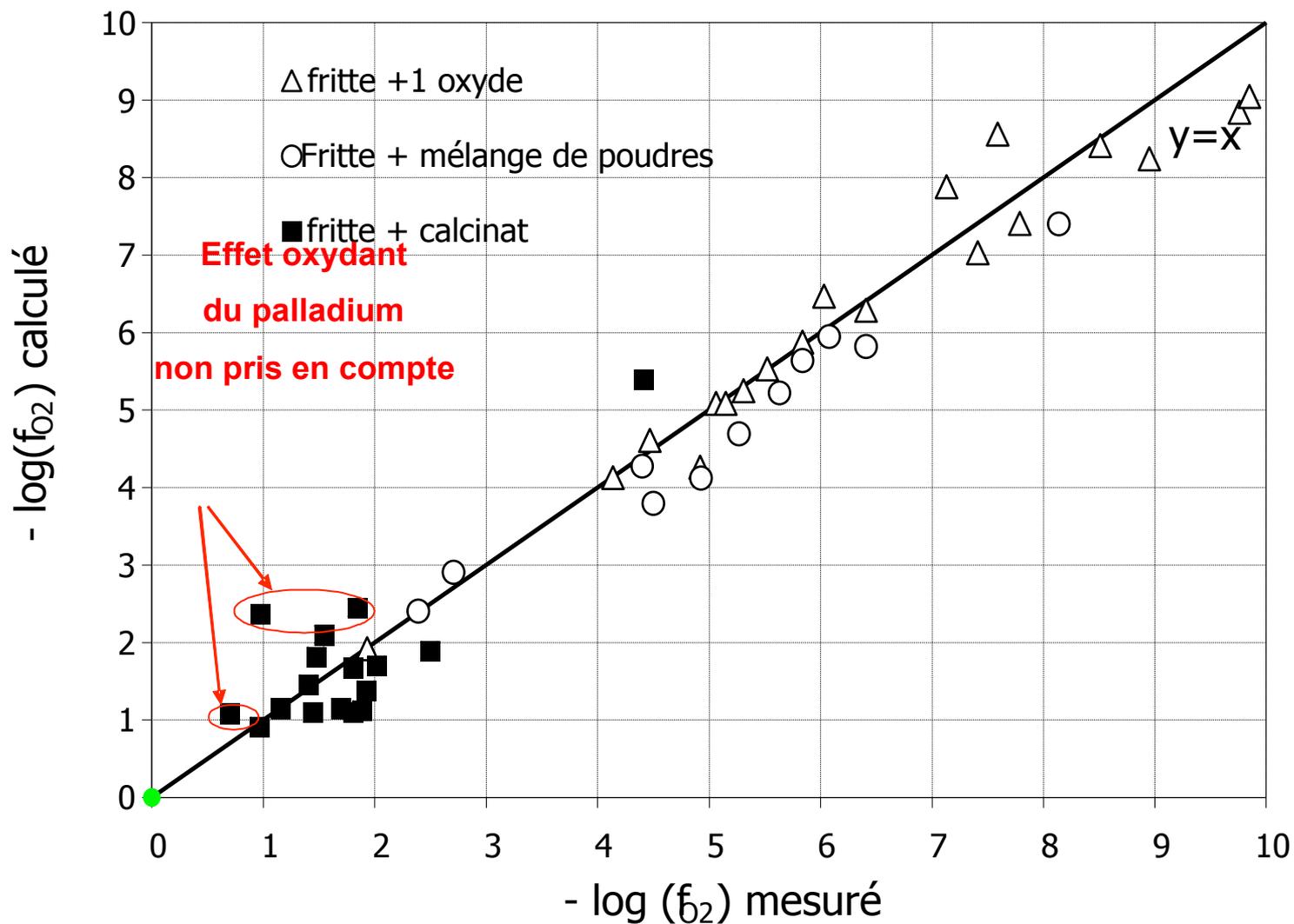
3- Fritte + calcinat simulé

Mesure de la f_{O_2} dans les verres par électrochimique

Modélisation de la f_{O_2} dans les verres

Comparaison des valeurs de f_{O_2} mesurées à celles modélisées.♪

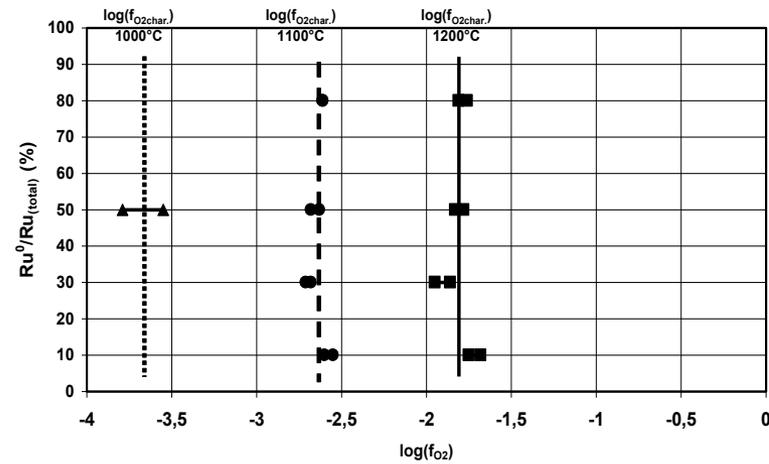
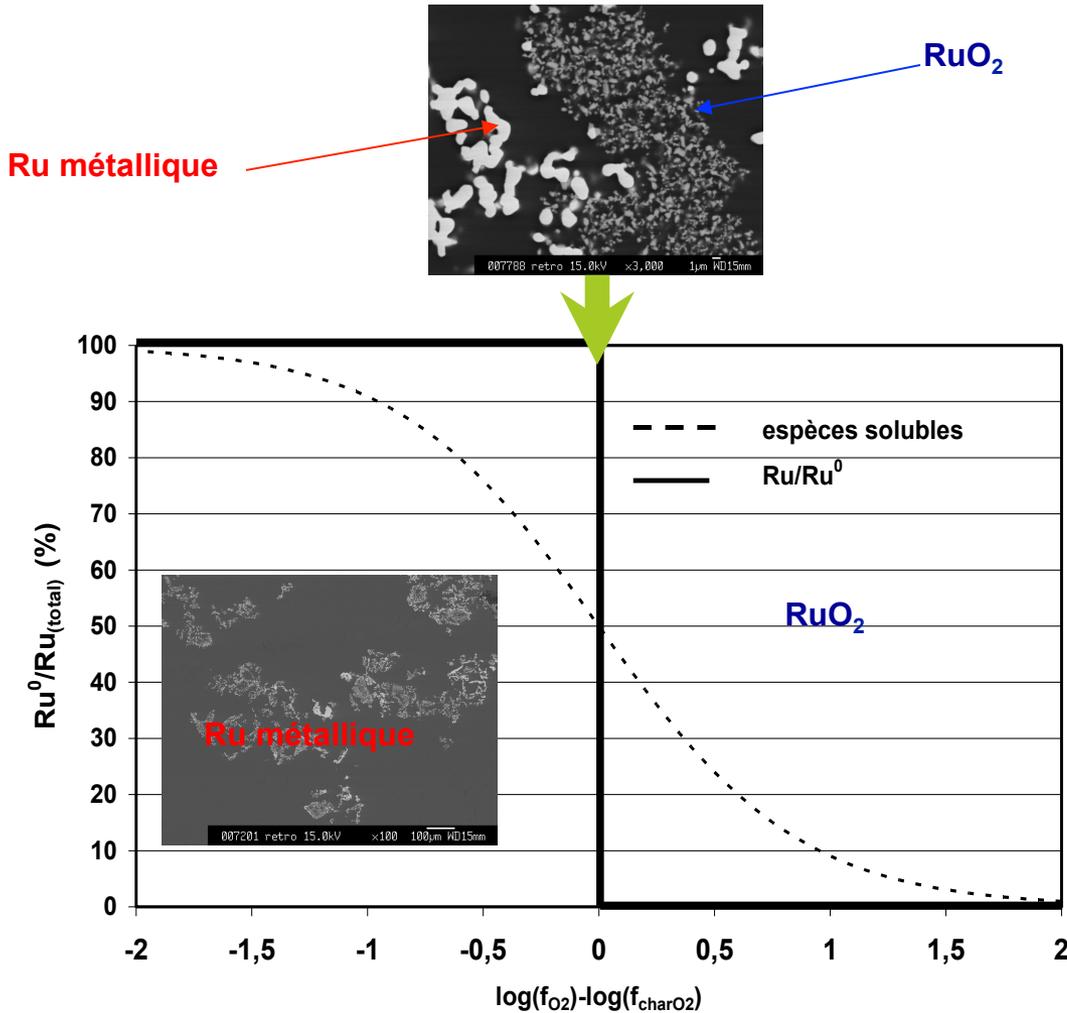




Modélisation des équilibres rédox:



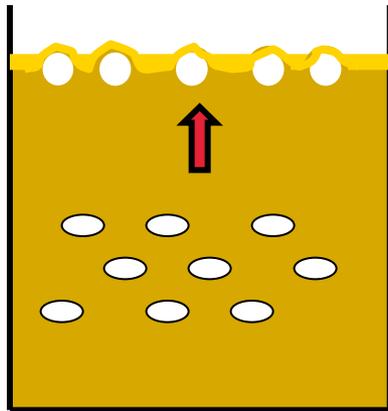
Cas des espèces insolubles: Ru, Pd, Te, Rh



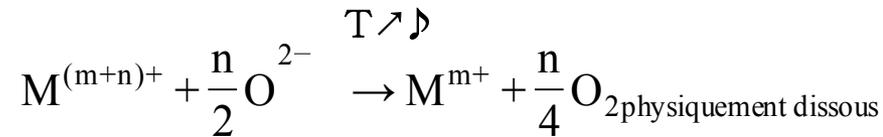
Les valeurs de f_{O2car} . Ont été déterminées

exemple d'impact du rédox sur la vitrification des déchets

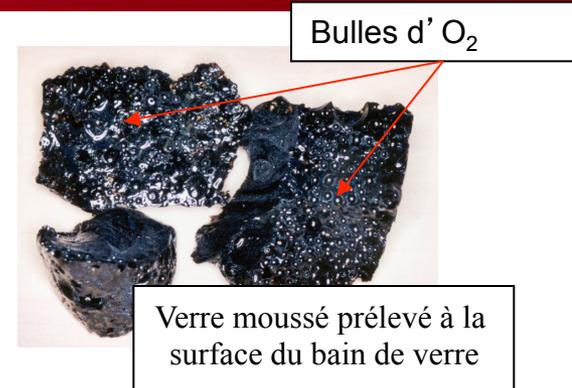
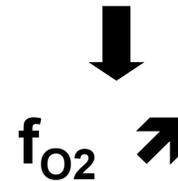
❖ Principe du phénomène de moussage



$$T_{\text{surface}} < T_{\text{coeur}} \rightarrow \eta_{\text{surface}} > \eta_{\text{coeur}}$$



$$f_{O_2} > P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$$



Espèces rédox : **Cérium ; Ruthénium ; Chrome ; Fer ; Manganèse ; Nickel**

Une voie de réduction des verres de PF adaptée au procédé industriel en actif :

la fritte réduite

	Fritte actuelle
SiO ₂	58,84
B ₂ O ₃	18,15
Na ₂ O	7,00
Al ₂ O ₃	4,28
Li ₂ O	2,56
ZnO	3,24
CaO	5,23
ZrO ₂	0,70



+

Calcinat

à 1200°C
f_{O₂} ≈ 1 atm.

fritte à pouvoir réducteur



fritte actuelle + Fe +II



+

Calcinat

à 1200°C
f_{O₂} ≈ 10⁻¹ atm.

Film

sur l'effet d'une augmentation de la
température

sur des Verres de PF simulés

[Cliquer en dessous](#)



Discussion

Cas 1 : Le verre contient un seul élément multivalent

La réaction se produisant au refroidissement est une réaction d'oxydation avec l'oxygène physiquement dissous dans le bain de verre :

Cette réaction est limitée par la quantité d'oxygène physiquement dissous dans le verre :

pour une fusion à $f_{O_2} \approx 0,2$ atm.

$$C_{O_2} \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1} [37]$$

pour un verre à 1% massique de Fe_2O_3

$$C_{Fe} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$$

Si la quantité en éléments multivalents est supérieure à quelques dixièmes de pourcentage massique, aucune modification de l'état rédox n'est à envisager au cours du refroidissement.

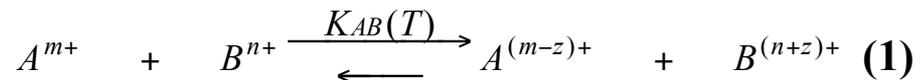
Cas 2 : Le verre contient plusieurs éléments multivalents

Dans un verre contenant plusieurs éléments, le rapport rédox d'un de ces éléments multivalents peut être modifié au cours du refroidissement.

D'après une théorie répandue :

Le rapport rédox des éléments multivalents dans le verre en fusion est identique à celui observé sur le même verre contenant un seul de ces éléments multivalents fusionné dans des mêmes conditions de fugacité en oxygène et de température.

Des réactions d'échange électronique se produisent au cours du refroidissement du fait des variations des constantes d'équilibre avec la température.



Le sens du déplacement de l'équilibre peut être prévu par le signe de l'enthalpie de réaction de (1)

$$\ln\left(\frac{K_{AB}(T_2)}{K_{AB}(T_1)}\right) = \frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Si effectivement la réaction est limitée par la diffusion, le rédox est « gelé » à une température T_{freezing} pouvant être inférieure au T_g et dépendant de la vitesse de refroidissement. [68], [75]

Quelques considérations qualitatives :

1-

La somme des charges portées par les éléments multivalents restent inchangées au cours du refroidissement.

2-

L'ordre des potentiels caractéristiques reste globalement inchangé avec la température.

3-

En introduisant une espèce rédox en quantité supérieure à celle de l'ensemble des éléments multivalents présents dans le verre, en se plaçant dans des conditions de fusion où le rapport rédox Red/OX de cette espèce majoritaire est proche de 1,



un effet tampon de l'état rédox est assuré et l'état rédox de tous les éléments multivalents contenus dans le verre reste qualitativement inchangé.