

## Formulation de verres de confinement et recherche de base associée

O. Pinet, S. Schuller, M. Neyret, E. Régnier, H. Nonnet, J.L. Dussossoy

CEA- Marcoule  
DTCD-LCV SECM/LDMC

# Le traitement des combustibles usés



Uranium (4%  $^{235}\text{U}$ ) : 500 kg



Uranium (0,9%  $^{235}\text{U}$ ) : 475 kg

Pu : 5kg

PF : 20 kg



*recyclables*

*Fabrication de nouveau combustible*



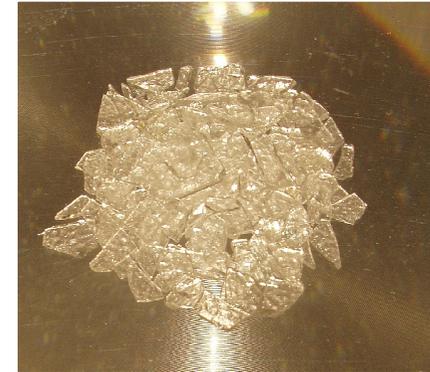
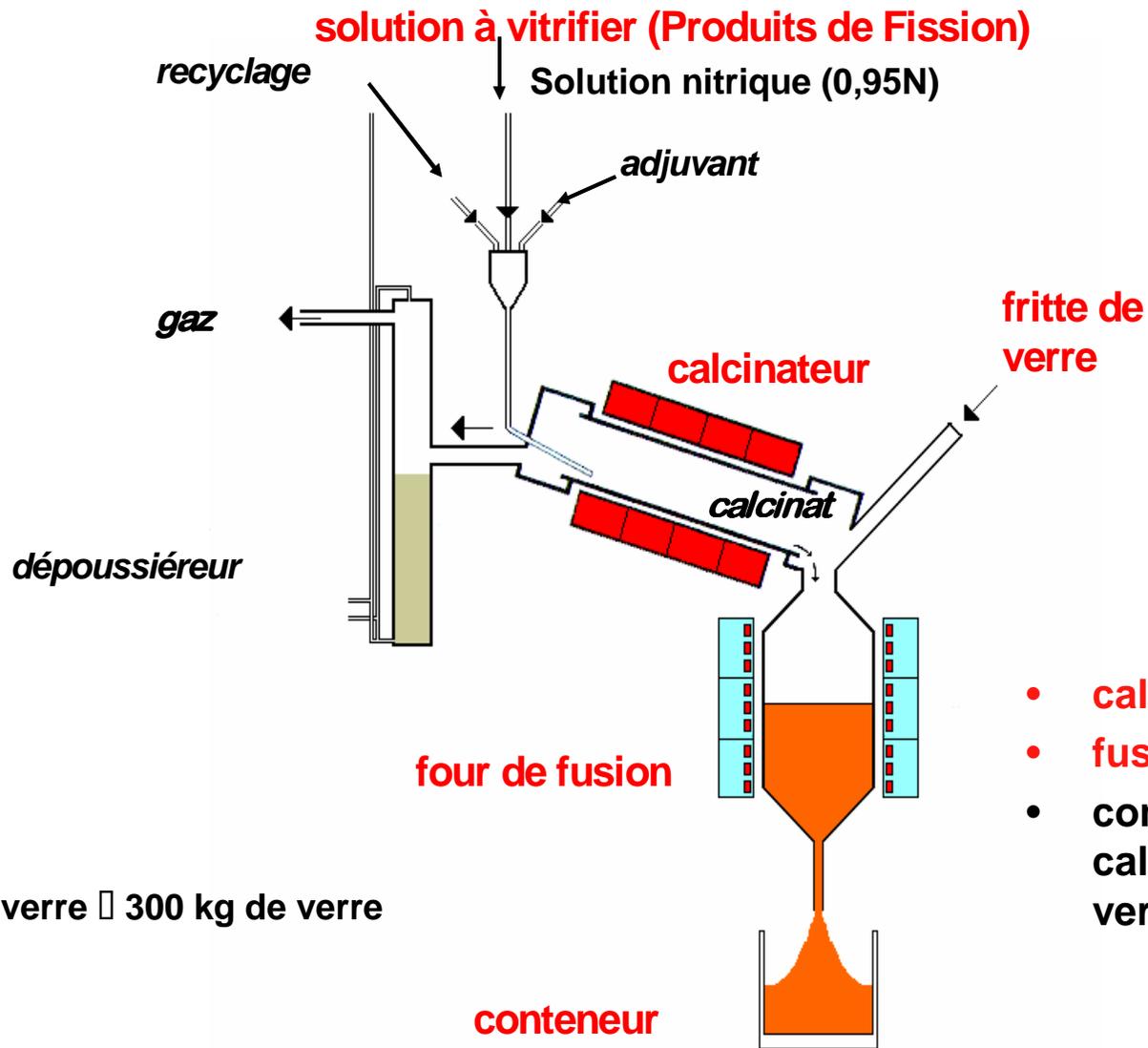
Conteneur de verre



Conditionnement

Verre



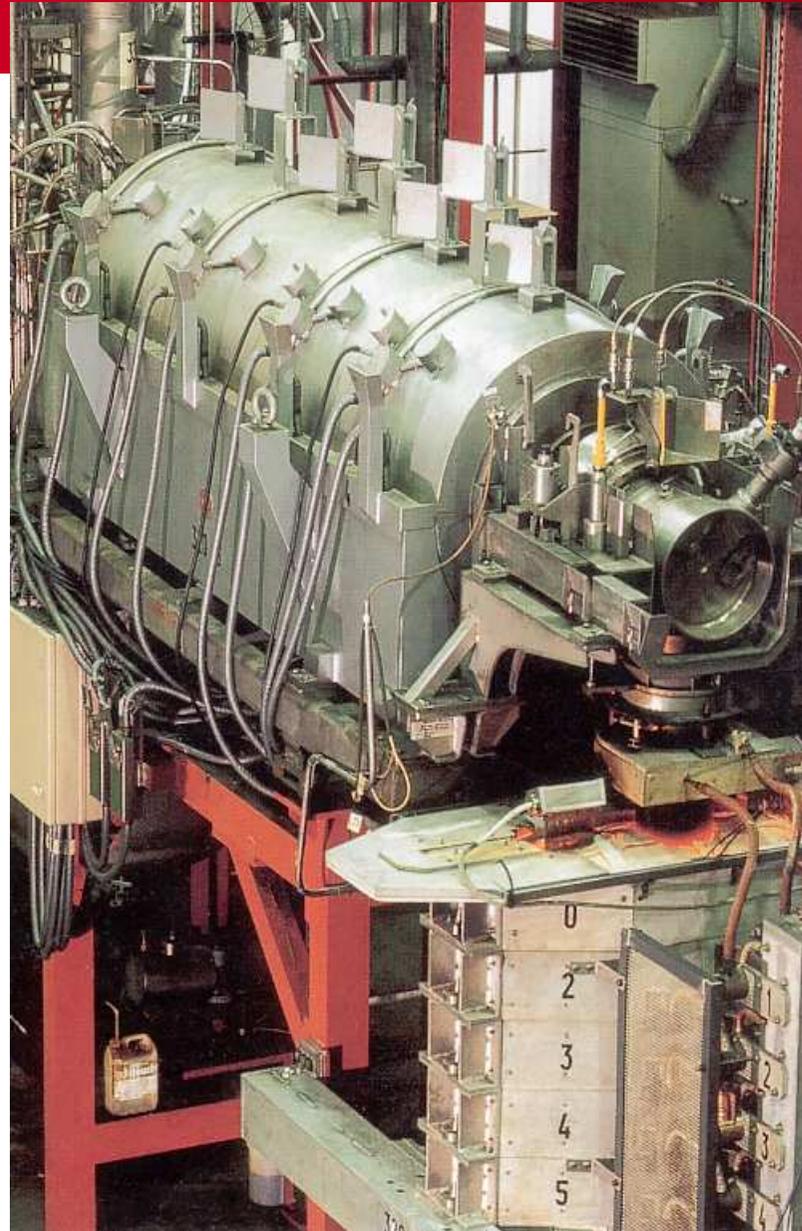


110 L de verre □ 300 kg de verre

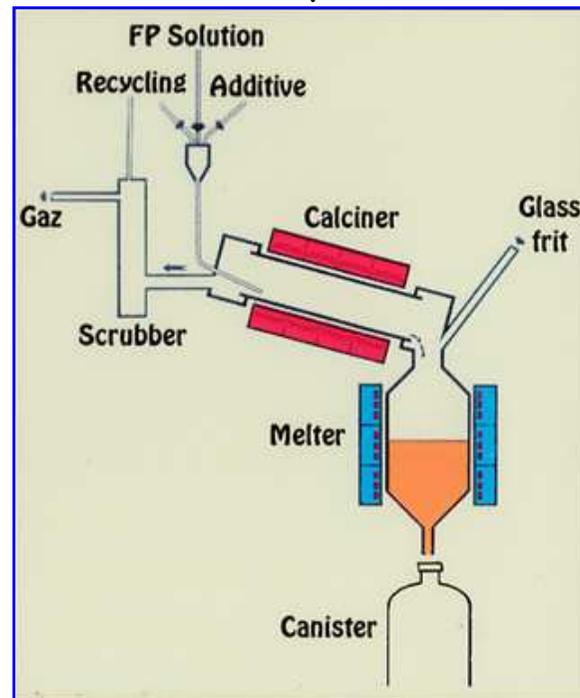
- **calcination 400 °C**
- **fusion à 1100 °C**
- **composition fixée par le calcinat et la fritte de verre**

# Calcinateur de PF et four de vitrification

*(prototype  
CEA)*

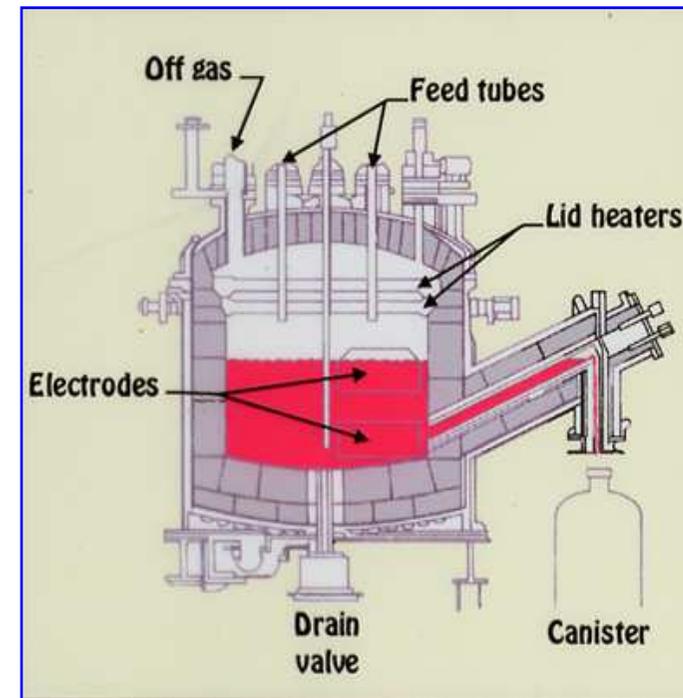


## Procédé français en 2 étapes



France, UK

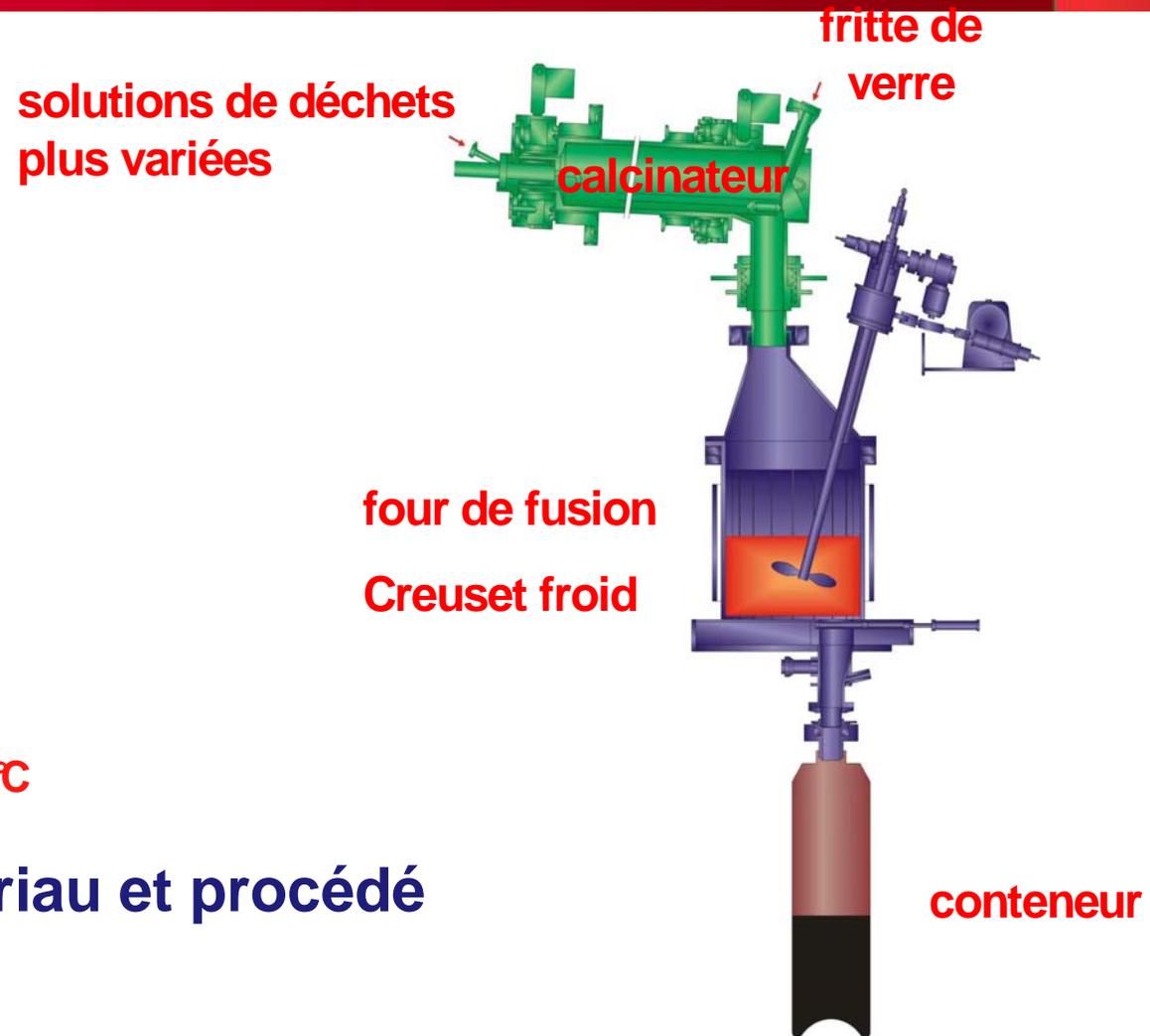
## Four céramique à alimentation liquide



USA, Russie, Japon, Allemagne

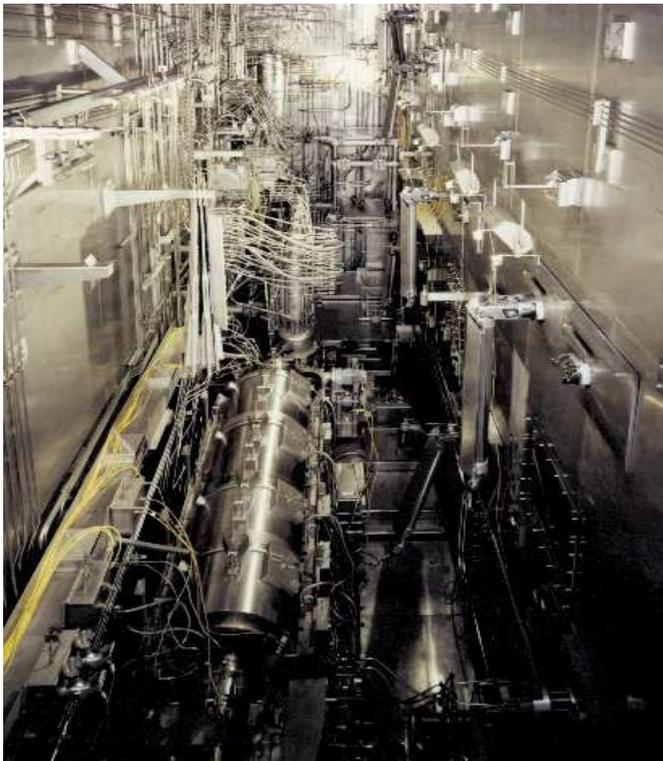
### Mise en actif :

- en 1978 de l'atelier de vitrification de Marcoule (AVM)
- en 1989 et 1992 des ateliers de vitrification de la Hague



- fusion  $>1200\text{ °C}$

⇒ une R&D matériau et procédé

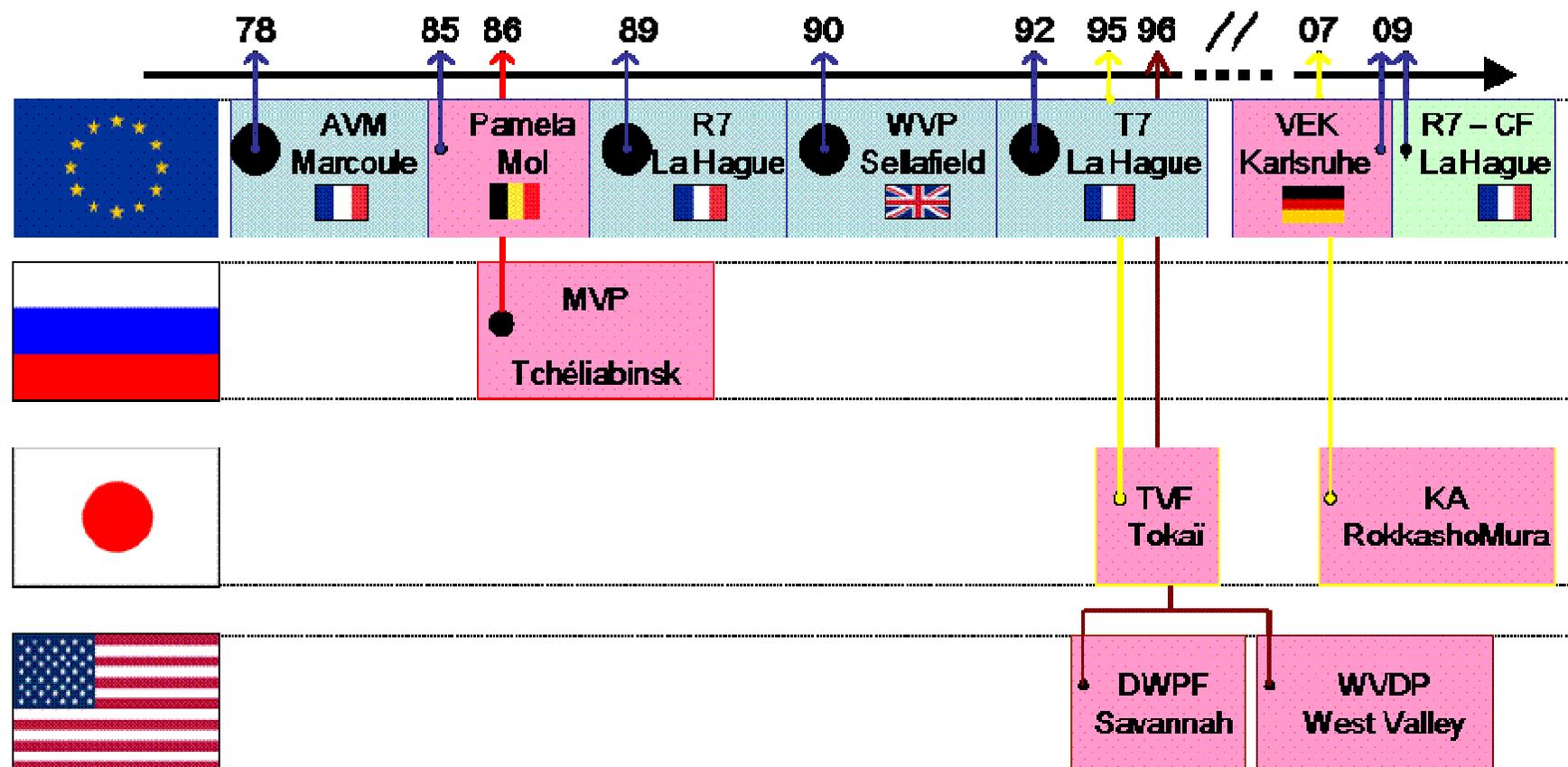
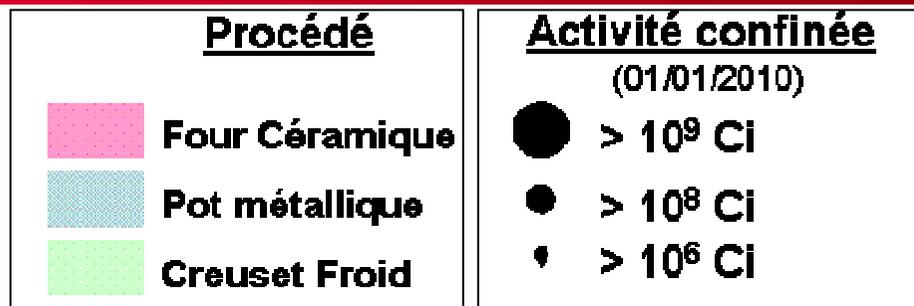


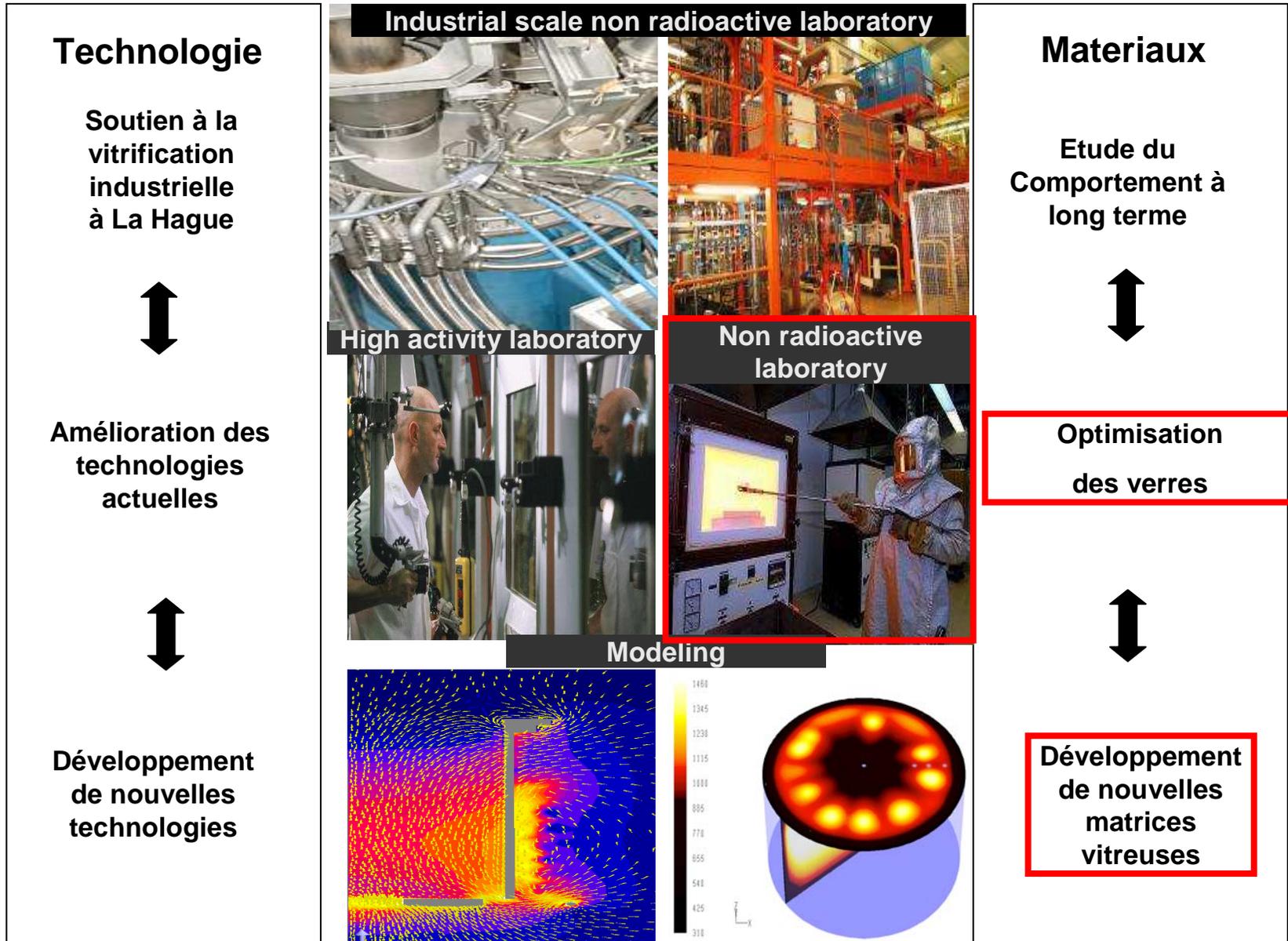
**La Hague**  
(vue sur le calcinateur)



**West Valley (US)-  
four céramique**

Légende:

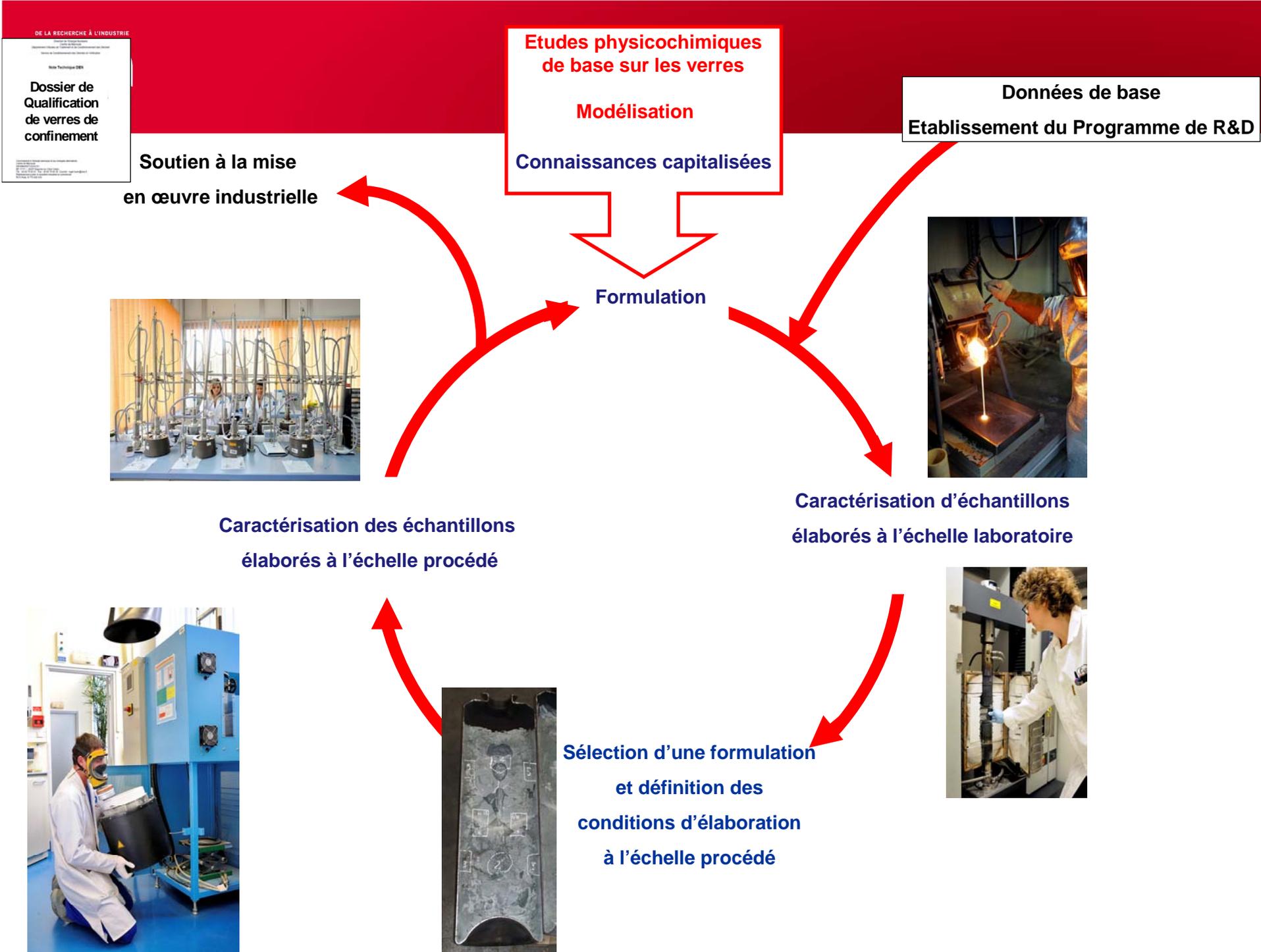






► Missions du Laboratoire d'étude et de Développement des Matrices de Conditionnement:

- Définir et caractériser des formulations de matrices innovantes pour des déchets actuels et à venir (HA & MA-VL surtout):
  - verres
  - céramiques
  - vitrocéramiques
  - composites « verre –métal »
  - Métalliques
- Soutenir la mise en œuvre sur procédé industriel des formulations proposées
- Acquérir les connaissances de base sur les verres nécessaires « en anticipation » aux questions industrielles à venir



## Taux de charge en déchet dans le verre final

Solubilité (Cr, Ru, Rh, Pd, Ce, Pu, SO<sub>4</sub>, Cl)  
Séparation de phase (Mo, SO<sub>4</sub>, Cl, P)  
Cristallisation (Mo, P, F, Mg, ...)

## Contraintes Technologiques

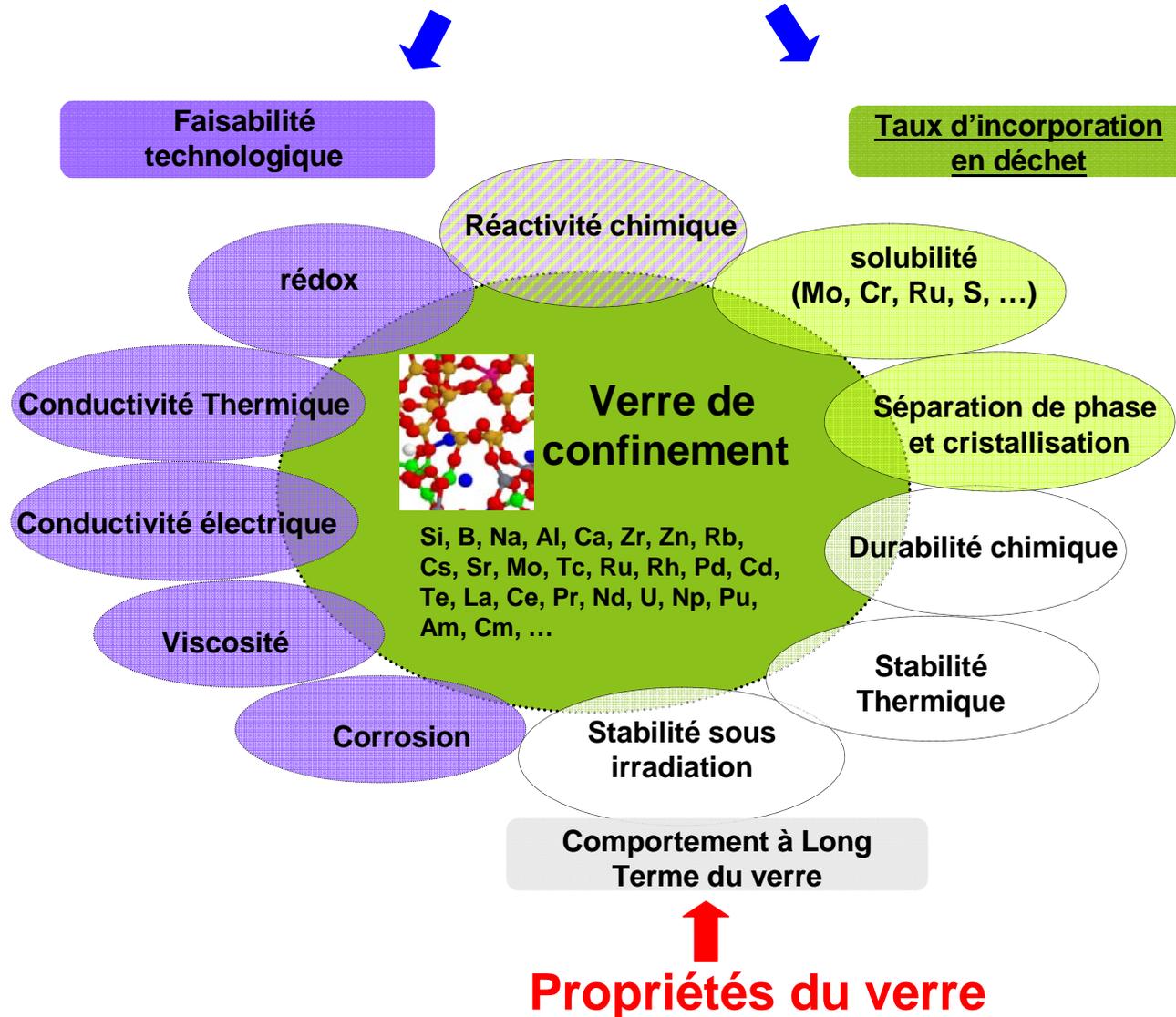
Température d'élaboration  
viscosité, réactivité, temps de séjour  
conductivité électrique et thermique  
Additifs nécessaires, rédox



## Performances du verre

Entreposage et stockage  
Stabilité Thermique  
Durabilité Chimique  
Resistance à l'auto-irradiation

## Propriétés du "verre fondu"



Elargir la gamme des déchets accessibles à la vitrification

Contribuer à améliorer les performances des procédés de vitrification

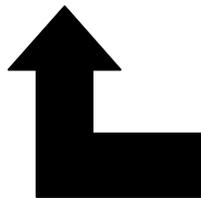
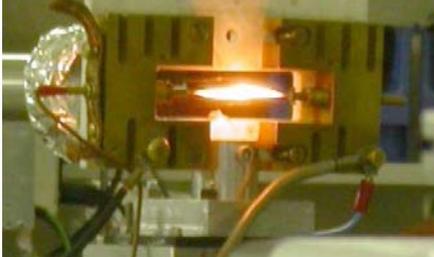


### recherches appliquées

- solubilité des éléments,
- forme physique et composition des adjuvants de vitrification,
- propriétés physiques des verres (conductivité électrique, comportement rhéologique, conductivité thermique),
- formulations alternatives aux verres borosilicates



*Expérience de spectroscopie à haute température de Suivi cinétique du rédox*



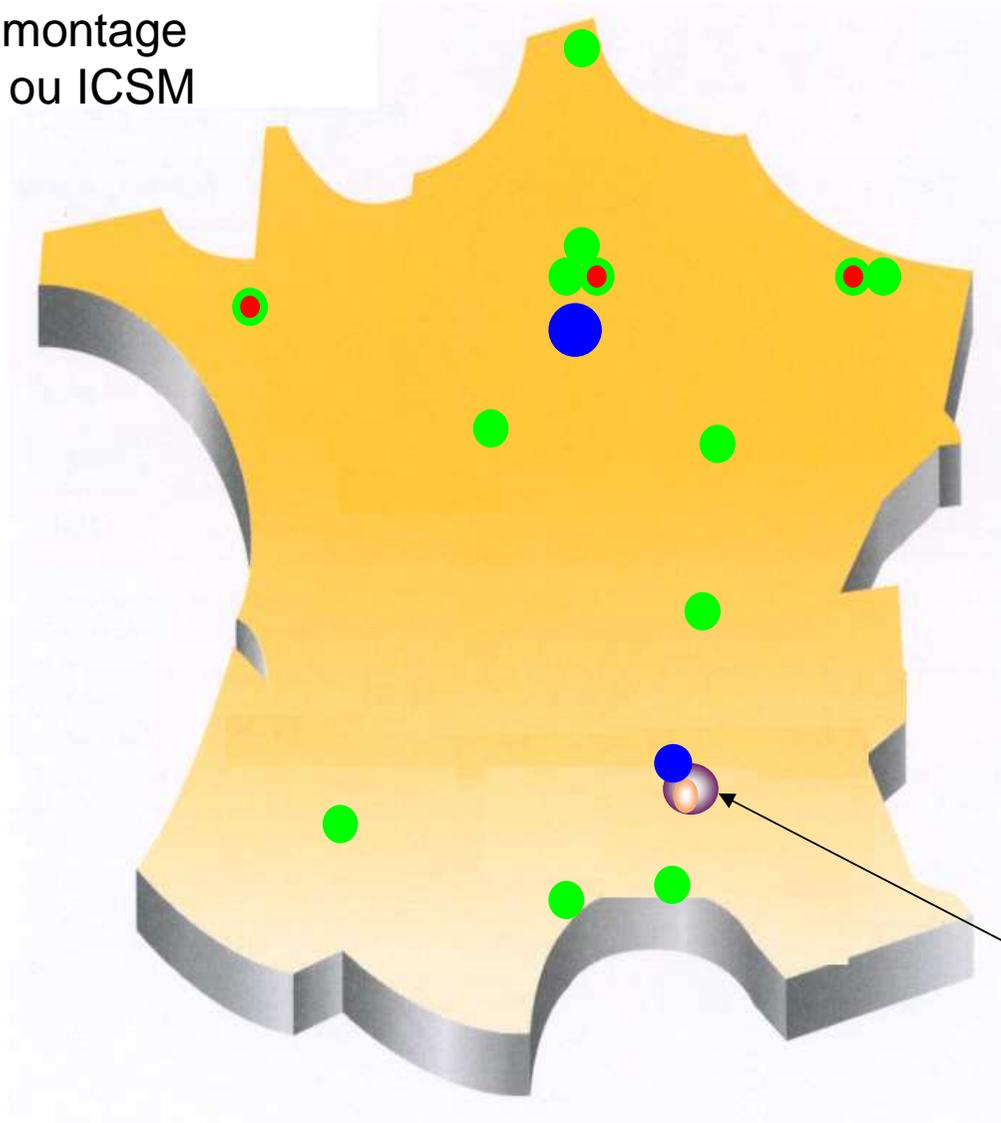
### recherches académiques

- les propriétés thermochimiques des oxydes fondus
- les phénomènes de cristallisation et de séparation de phase dans les verres,
- la cinétique chimique à haute température
- études structurales

- en cours
- en cours de montage
- interne CEA ou ICSM

● Etats-Unis - DOE

● AIEA



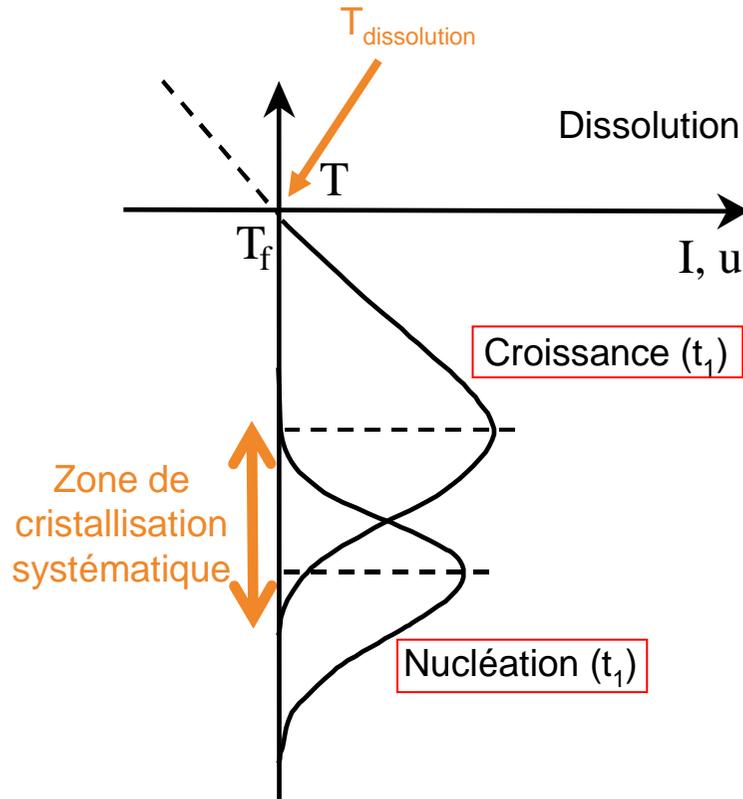
**MARCOULE**

# Contribution à la recherche académique sur les verres

- Cristallisation dans les verres et séparation de phase
- Equilibres rédox dans les verres
- Mesures de propriétés physiques des verres fondus:
  - + électrochimie,
  - + comportement rhéologique,
  - + résistivité électrique,
  - + conductivité thermique.

P détermination de courbes de nucléation croissance dans les verres

Round Robin test –  
températures de liquidus - ICG



| Participant  | Glass A: ARG-1 |        |        | Glass B: Zr-9 |       |      | Glass C: AmCm-19 |          |        |
|--------------|----------------|--------|--------|---------------|-------|------|------------------|----------|--------|
|              | GF             | UT     | CF     | GF            | UT    | CF   | GF               | UT       | CF     |
| PNNL         | 1033±2         | 1038±6 | O.S.   | 947±2         | 965±5 | O.S. | -                | 1225±5   | O.S.   |
| SRNL         | -              | 1024±5 | -      | -             | -     | -    | -                | 1214±5   | -      |
| INL          | 1065±2         | 1046±2 | -      | 966±3         | 956±3 | -    | -                | -        | -      |
| Monarch      | -              | 1034±4 | -      | -             | 970±3 | -    | -                | -        | -      |
| CEA          | -              | 1036±2 | -      | -             | -     | -    | -                | 1230±2   | -      |
| NNL          | -              | 1042±2 | -      | -             | -     | -    | -                | 1230±1.5 | -      |
| U. Modena    | -              | 1035±5 | 1042±5 | -             | -     | -    | -                | -        | 1239±5 |
| U. Sheffield | -              | -      | 1035±5 | -             | -     | -    | -                | -        | 1225±5 |
| ICT          | -              | O.S.   | -      | -             | -     | -    | -                | O.S.     | -      |
| VSL          | -              | O.S.   | -      | -             | -     | -    | -                | O.S.     | -      |
| Average      | 1048.8         | 1036.3 | 1038.5 | 956.7         | 963.5 | -    | -                | 1224.5   | 1232   |
| St. Dev.     | -              | 6.8    | -      | -             | 7.4   | -    | -                | 7.7      | -      |

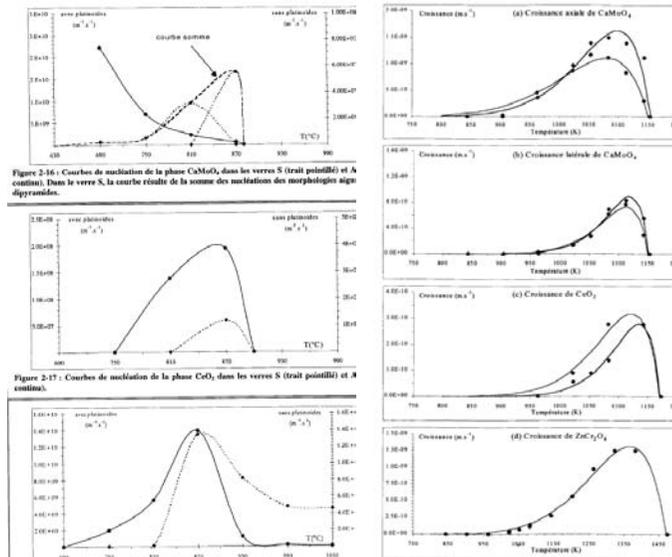
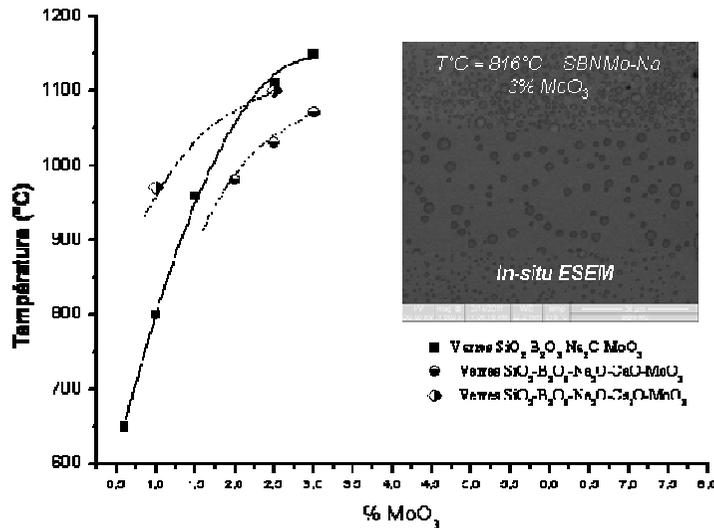


Figure 2-16 : Courbes de nucléation de la phase CaMoO<sub>4</sub> dans les verres S (trait pointillé) et A (continu). Dans le verre S, la courbe résulte de la somme des nucléations des morphologies aiguës et pyramidales.

Figure 2-17 : Courbes de nucléation de la phase CeO<sub>2</sub> dans les verres S (trait pointillé) et A (continu).

Thèse X. Orhac  
-Coll. Univ.  
Montpellier II –  
verre  
borosilicate  
d'intérêt  
nucléaire

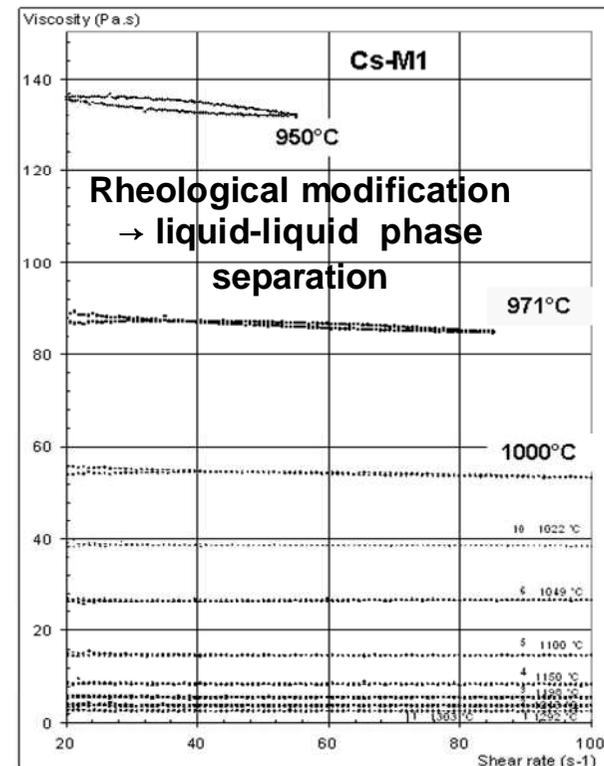
## Cas de verres au molybdène



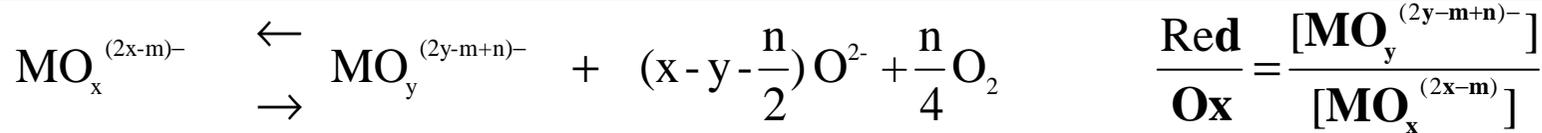
- Coll. Univ. de Lyon
- Coll. ICSM
- Coll. Univ. Marseille

ESEM  
→ μRaman  
→ HRTEM  
→ NMR

Via des mesures spectroscopiques



Via des mesures rhéologiques



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



**Des modèles généraux  
ont été établis pour de  
nombreux couples  
rédox**

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

*f<sub>O<sub>2</sub></sub> fugacité en oxygène*  
≈ pression de l'oxygène  
physiquement dissous  
dans le bain de verre

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

ELECTRODE DE REFERENCE

ELECTRODE DE TRAVAIL

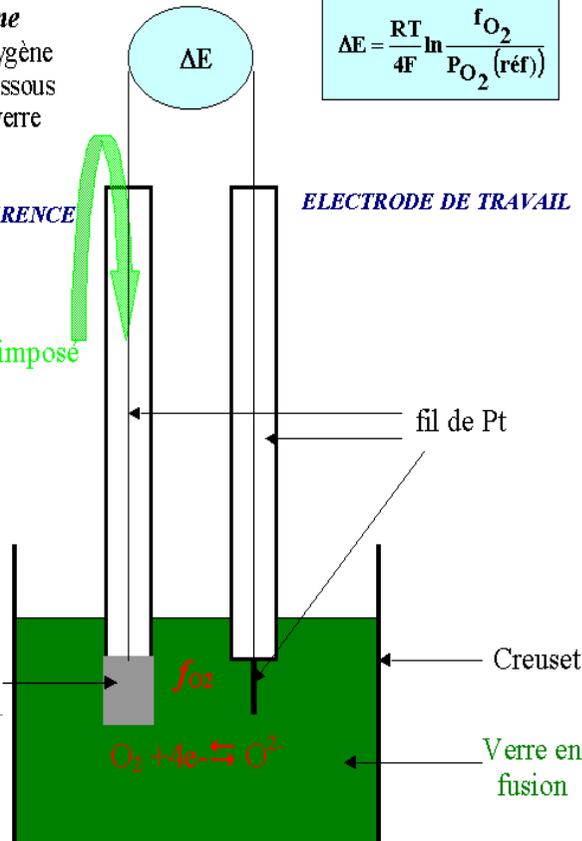
P<sub>O<sub>2</sub></sub>(réf) imposé

fil de Pt

ZrO<sub>2</sub> dopée à Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
conductrice à haute  
température en ions O<sup>2-</sup>

Creuset

Verre en  
fusion



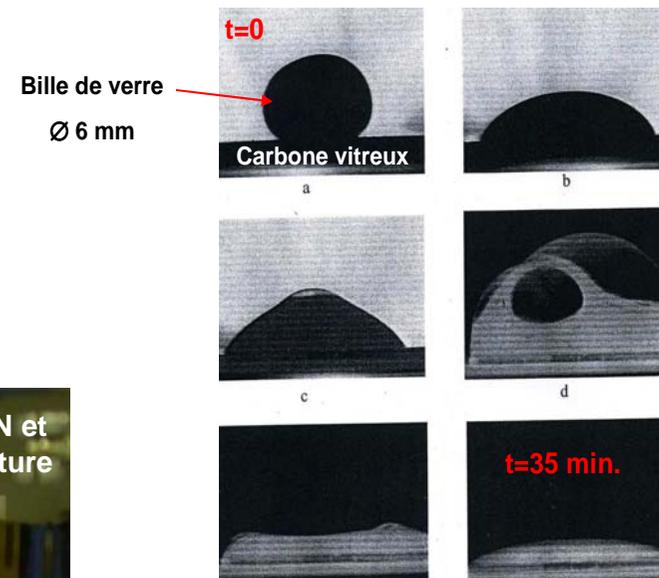
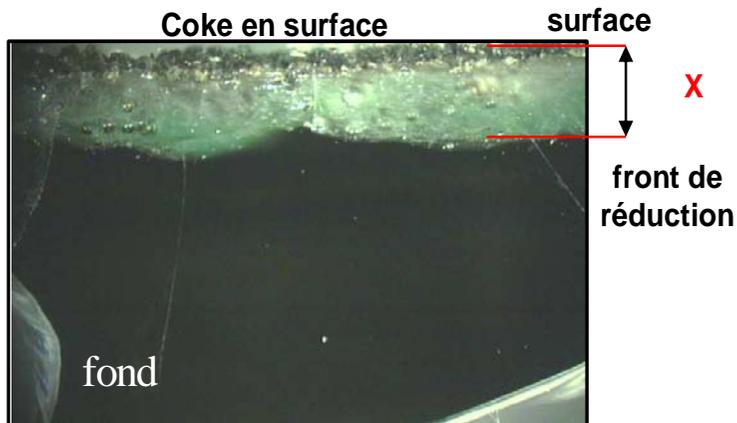
**Mesures  
électrochimiques**



Coll. Université de  
Louvain la Neuve  
(Belgique)

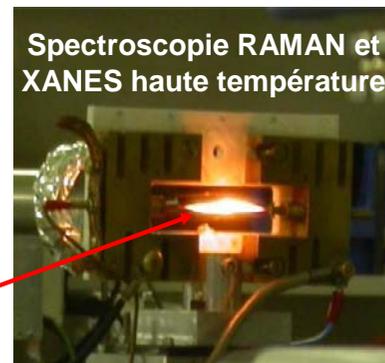
$$\text{Épaisseur de verre fondu équilibré} = \sqrt{2 \cdot D_{\text{rédox}} \cdot t_{\text{équilibre}}}$$

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

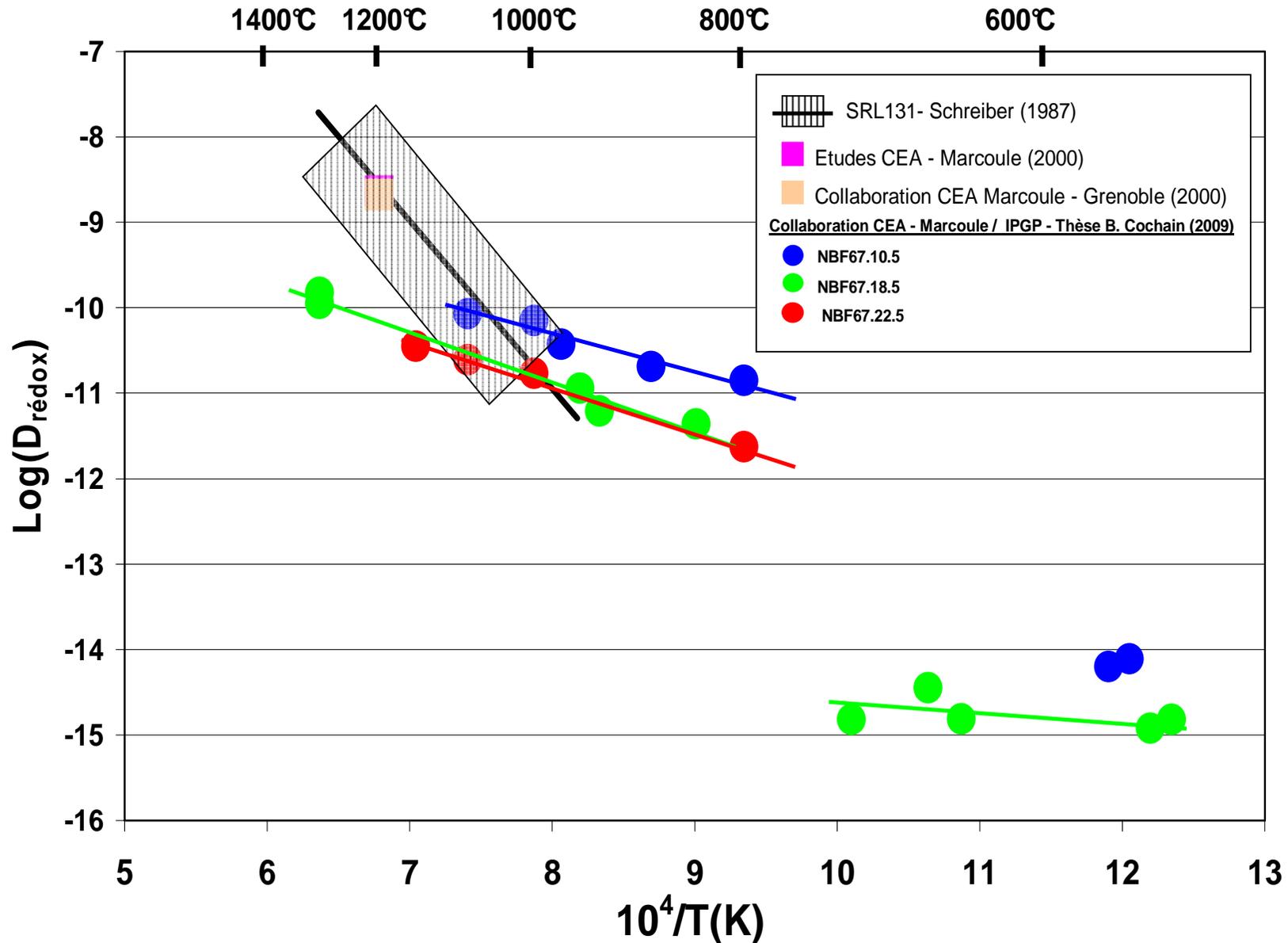


Coll. CEA- Grenoble

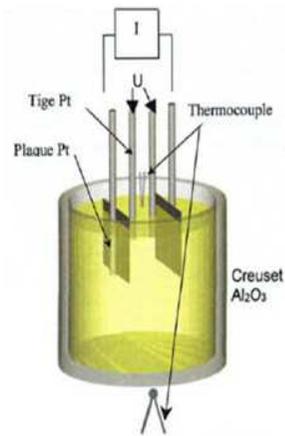
filament chauffé, percé au centre (Ø = 1 mm)



Coll. IPGP



## Principe de mesure



Mesure impédance complexe  $Z^*$  en fréquence pour chaque

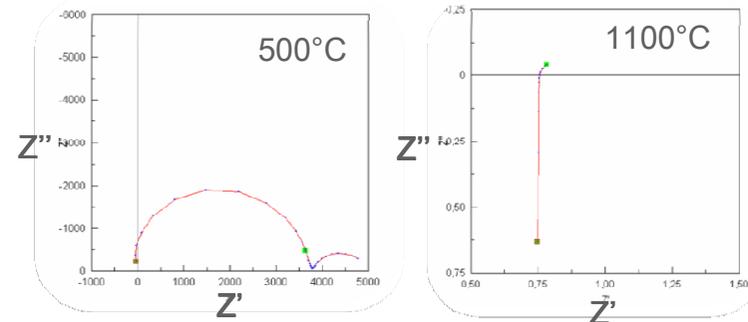
$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{K}{Z^*}$$

$K$  : coeff. de cellule ( $m^{-1}$ )

$\sigma$  : conductivité électrique ( $S/m$ )

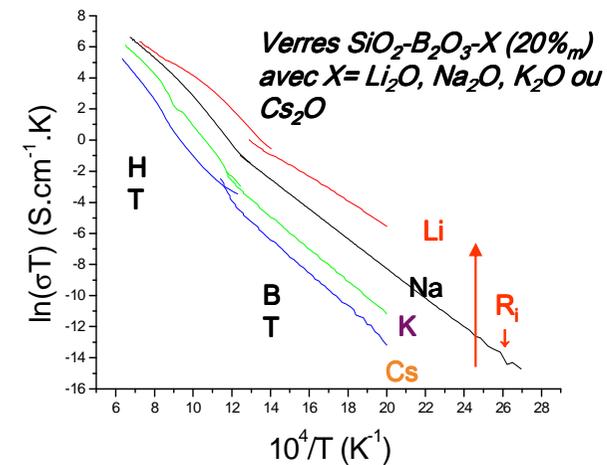
$\rho$  : résistivité électrique ( $\Omega.m$ )

Avec  $Z^* = Z' + jZ''$



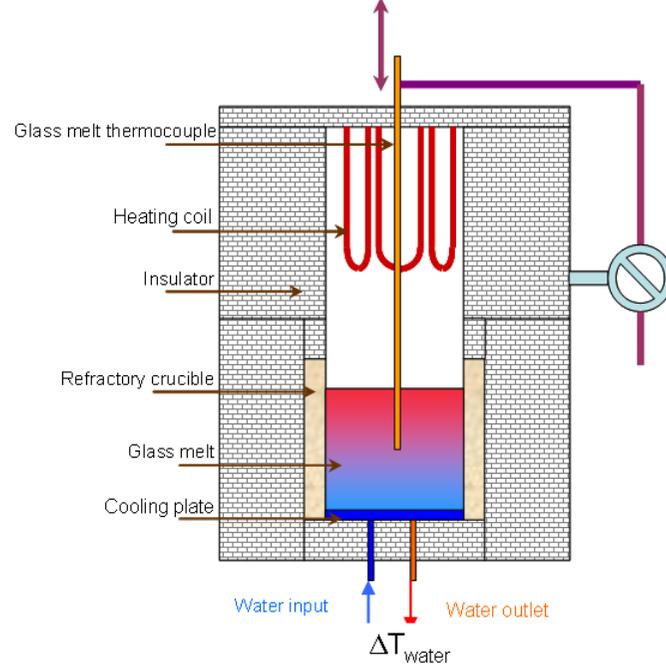
Coll. CEHMTI

- l'influence de différents éléments d'intérêt pour le verre nucléaire sur la résistivité électrique a été étudié (Fe vs rédox, alcalins, platinoïdes...)



⇒ Plus l'alcalin est gros, moins le verre est conducteur

## Principe de mesure



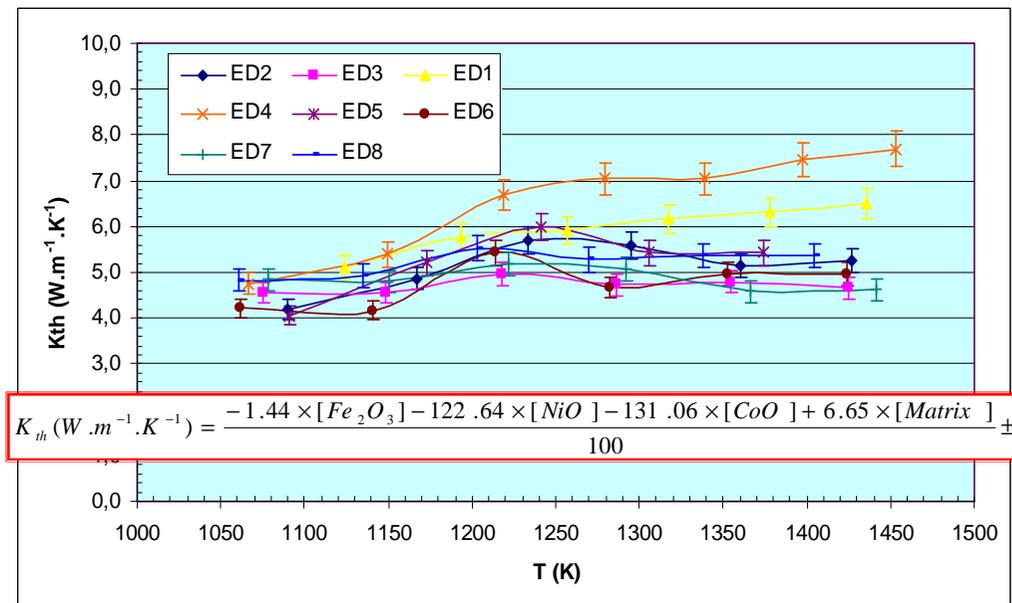
$$\begin{cases} P = \rho \cdot C_p \cdot Q \cdot \Delta T_{water} \\ \Phi_z = \frac{P}{S} = K_{th} \frac{\Delta T_{glass}}{\Delta z} \end{cases}$$

$$\Rightarrow K_{th} (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}) = \frac{\rho \cdot C_p \cdot Q \cdot \Delta T_{water}}{S} \frac{\Delta z}{\Delta T_{glass}}$$

Modélisation de la conductivité thermique par le biais d'un plan d'expérience sur un domaine ciblé de compositions d'intérêt

| Variable       | Component                      | Lower limit (% w) | Upper limit (% w) |
|----------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|
| X <sub>1</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0                 | 0.05              |
| X <sub>2</sub> | NiO                            | 0                 | 0.01              |
| X <sub>3</sub> | CoO                            | 0                 | 0.005             |
| X <sub>4</sub> | Matrix                         | 0.935             | 1.000             |

Total proportions [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]+[NiO]+[CoO]+ [matrix] = 1



### **La formulation des verres nucléaires s'appuie sur**

- + une capitalisation des données acquises depuis les années 60 sur le sujet
- + une collaboration étroite avec les autres axes de R&D (procédé, CLT, AREVA industriel partenaire)
- + le développement de recherches de base pertinentes
- + des aller / retours entre recherche appliquée et recherche académique
  - ⇒ grâce aux liens tissés dans la communauté verrière

# Sum 2013 GLASS

**2<sup>nd</sup> International Summer School  
on Nuclear Glass Wasteform:**  
Structure, Properties and Long-Term Behavior

**September 22 to 28, 2013  
in Balaruc (France)**