



energie atomique • énergies alternatives

Journées conjointes USTV-GDR Verres

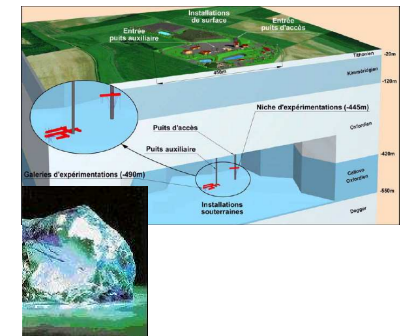
Rennes les 8 et 9 décembre 2011

"Le verre et la vitrification dans la problématique globale du nucléaire"

Etienne Y. Vernaz,

Directeur de Recherche

**Commissariat à l'Énergie Atomique
et aux énergies alternatives
CEA - Marcoule**



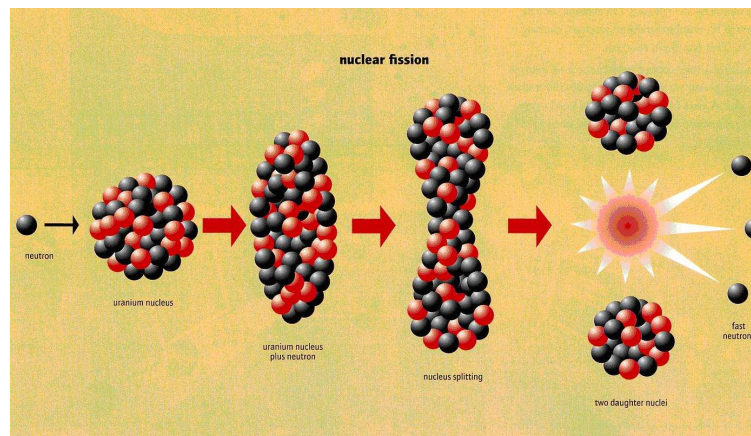
Découverte de la fission en 1938



énergie atomique • énergies alternatives

❖ Découverte de la fission par Lise Meitner et Otto Hahn

- fragmentation du noyau de l'uranium en deux noyaux plus légers (Baryum identifié)



- Libération d'une énorme quantité d'énergie : 200 Mev !



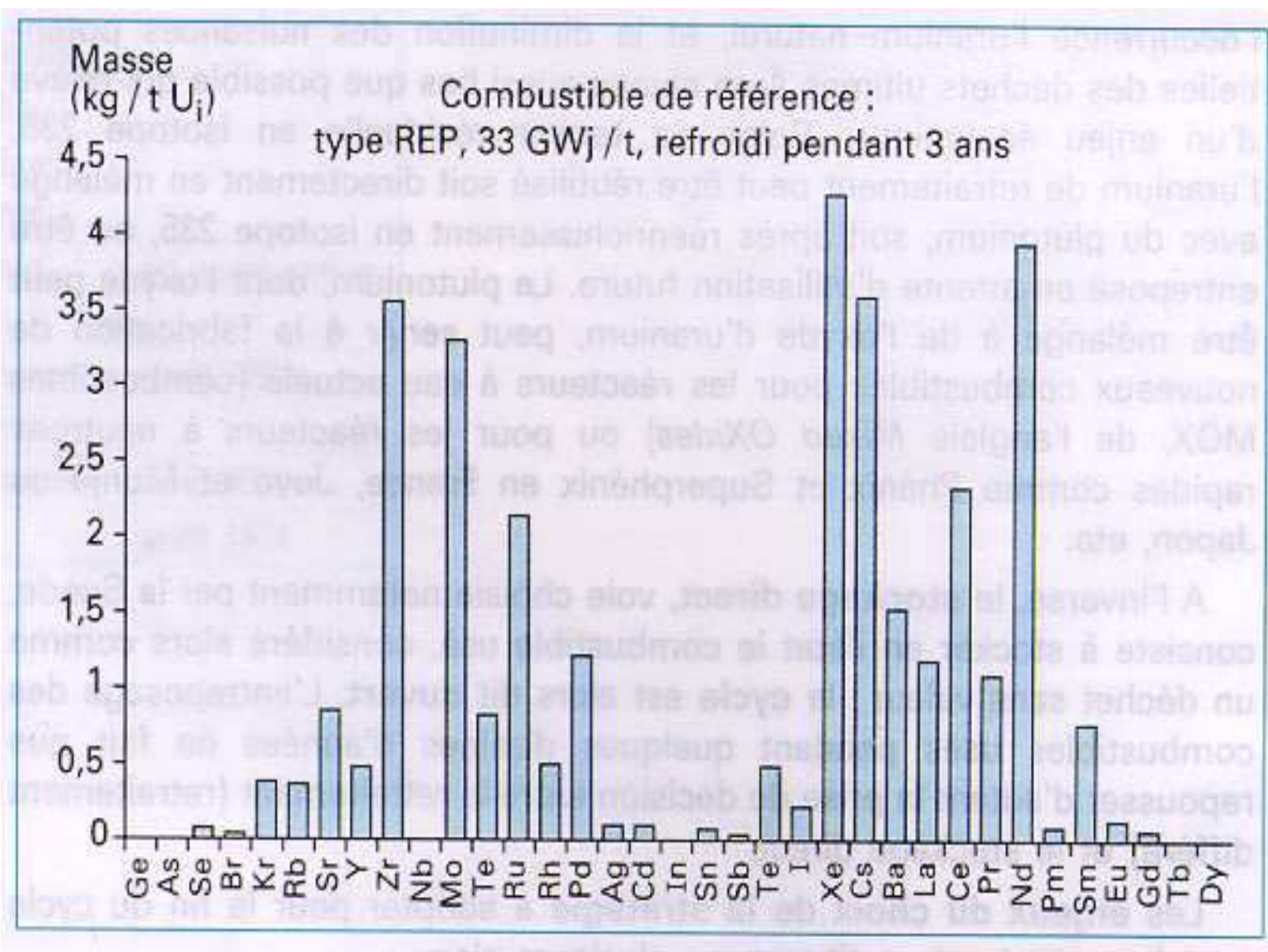
Lise Meitner et Otto Hahn*

* prix Nobel de chimie de 1944

Masse des éléments chimiques constituant les produits de fission



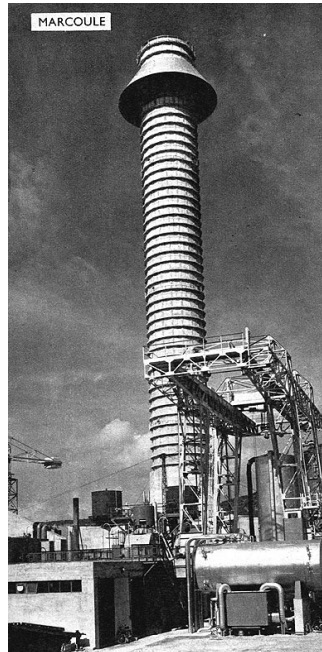
énergie atomique • énergies alternatives



Marcoule, berceau du programme militaire français !



énergie atomique • énergies alternatives



← Les premiers réacteurs UNGG



UP1 : La première usine de retraitement



← Les premières cuves de produits de fission (PF)

Complexité d'une solution de produits de fission issue du retraitement d'un combustible REP

Produits de Fission = 42.33 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	In	Sn	Tb
	Dy		

Alliages métalliques = 4.69 g/l				
Ru	Mo	U	Rh	Tc
	Pd	Sn	Sb	
Actinides = 3.37 g/l				
U	Np	Am	Pu	Cm
Produits de corrosion et d'addition = 27.33 g/l				
Fe	Na	Cr	Ni	P

Naissance de la Vitrification dans les années 50

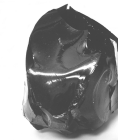


énergie atomique • énergies alternatives

- ❖ Les solutions de Produits de Fission (PF) représentaient le principal déchet radioactif
- ❖ Il était inconcevable de conserver ces solutions des dizaines de milliers d'années
- ❖ La première idée, en Angleterre et en France, a été de les transformer en **matériaux cristallisés**
... but mais cette idée est vite apparue irréaliste.
- ❖ L'idée de faire un verre a été retenue au Canada et en France à la fin des années 50.
- ❖ Premier verre actif réalisé à Saclay par Roger Bonniaud en **1957**



Mica-phlogopite



**Une nouvelle application du verre était née :
les verres de confinement.**

Puis à la recherche de procédés industriels :

Les Pilotes « Gulliver » et « Piver » à Marcoule

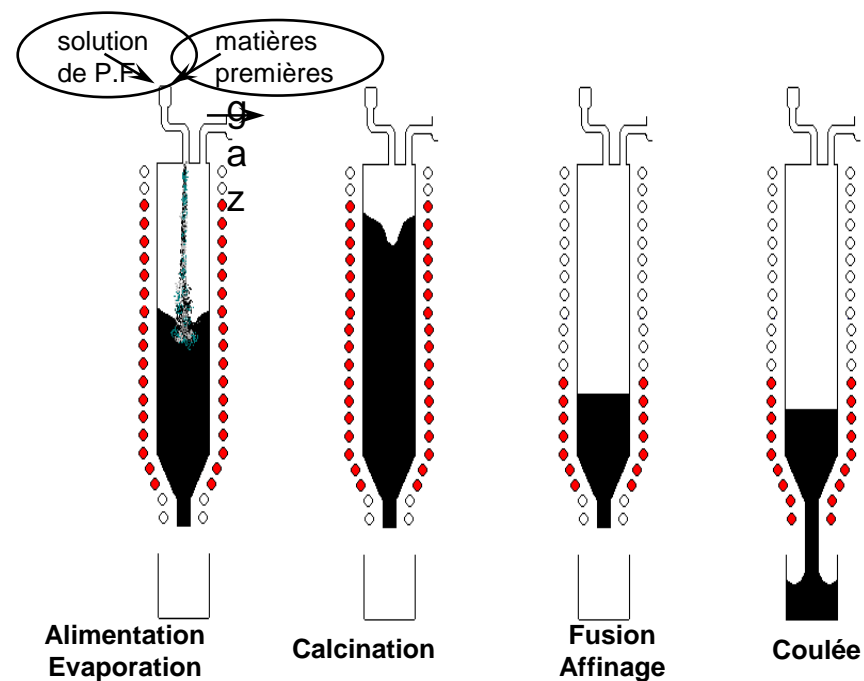
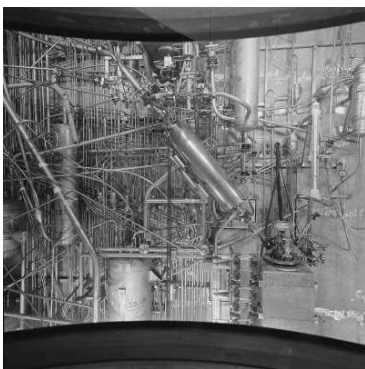
❖ Gulliver (1964 à 1967)

- procédé par cuisson en pot réfractaire après imprégnation ;
 - 170 kg de verre très actifs sont produits



❖ Piver (1969 à 1980)

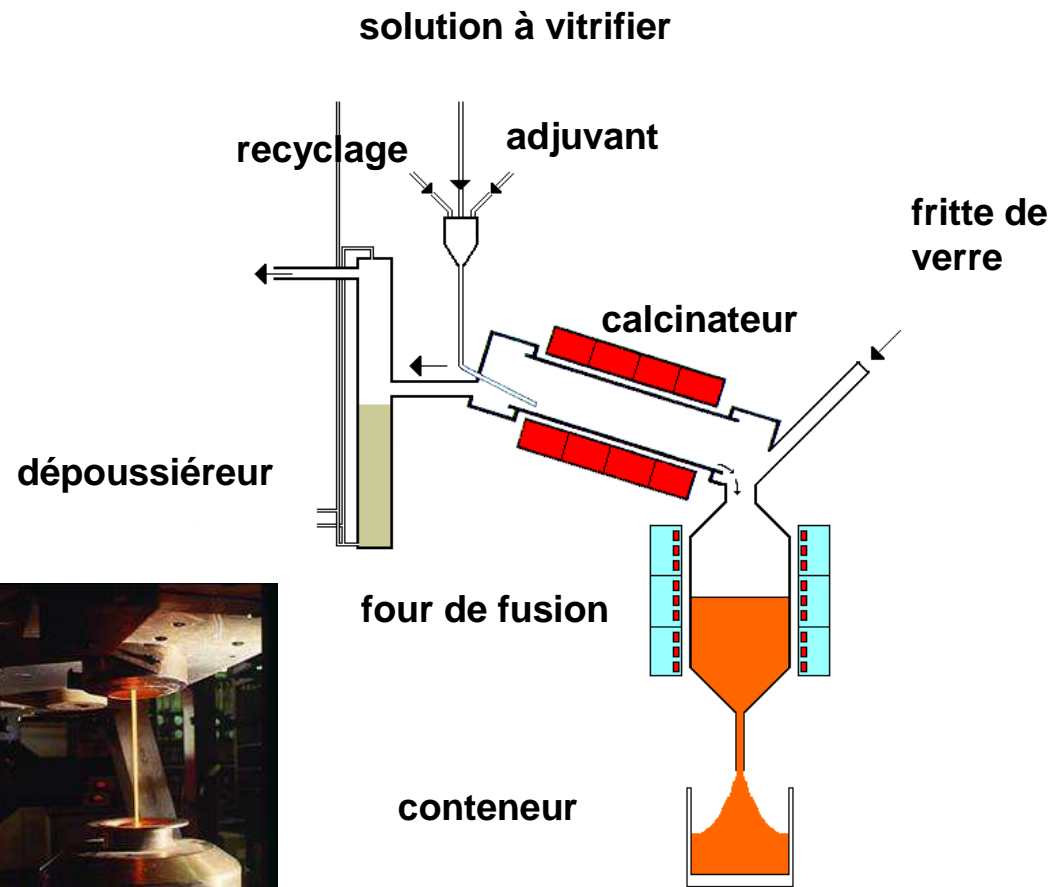
- Procédé semi-industriel en pot métallique chauffé par induction
 - 25 m³ de solution H.A
 - 13 tonnes de verre
 - 4 millions de curies



Procédé Continu de Vitrification



énergie atomique • énergies alternatives



Mise en actif par Areva :

▪ En 1978 de l'Atelier de Vitrification de Marcoule (AVM)



En 1989 de l'Atelier de Vitrification de La Hague (AVH)

▪ démarrage de R7 en 1989, puis de T7 en 1992



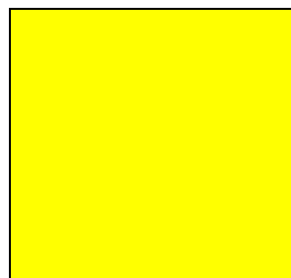
La Vitrification : une clef pour le recyclage du combustible nucléaire usé



énergie atomique • énergies alternatives



Après 4 ans en réacteur, le combustible usé contient :



94 % d'uranium



1 % plutonium



5 % autres
(Produits de fission et actinides mineurs)

Vitrification La Hague

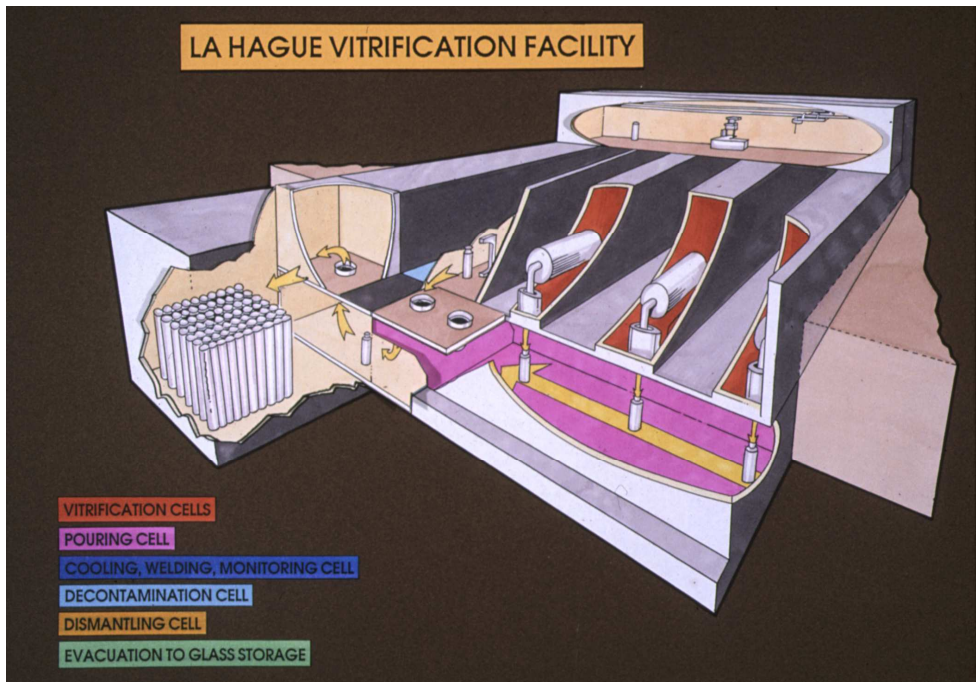


energie atomique • énergies alternatives

6 lignes de vitrification à la Hague:

- 3 à R7
- 3 à T7

Hot cells vitrification lines



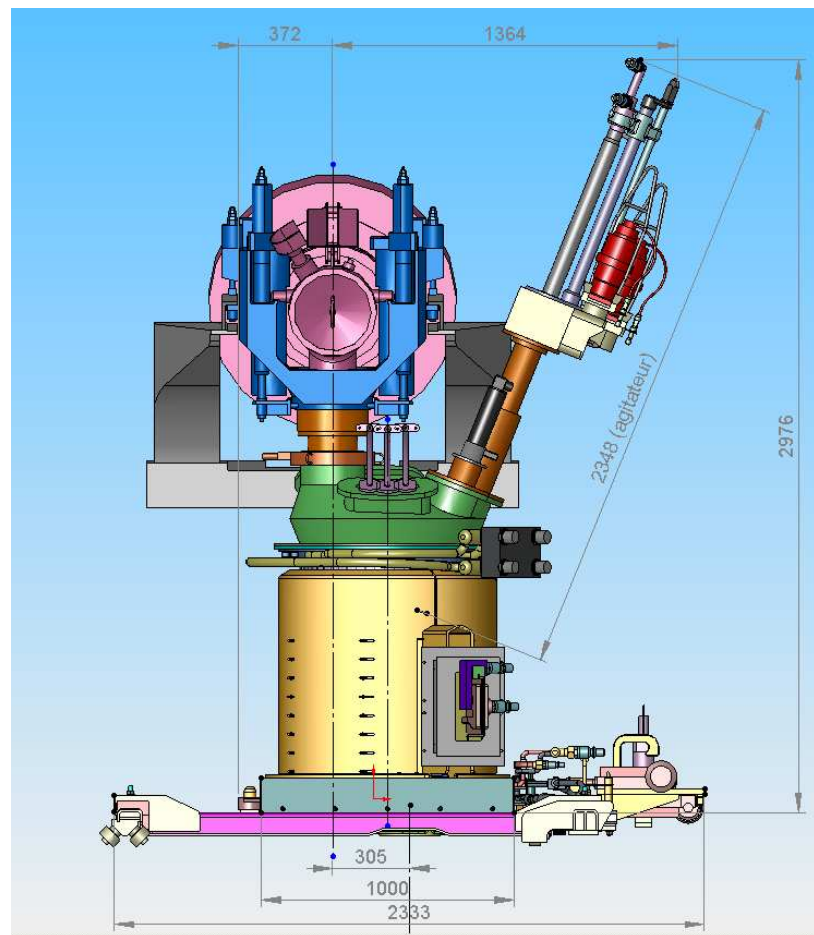
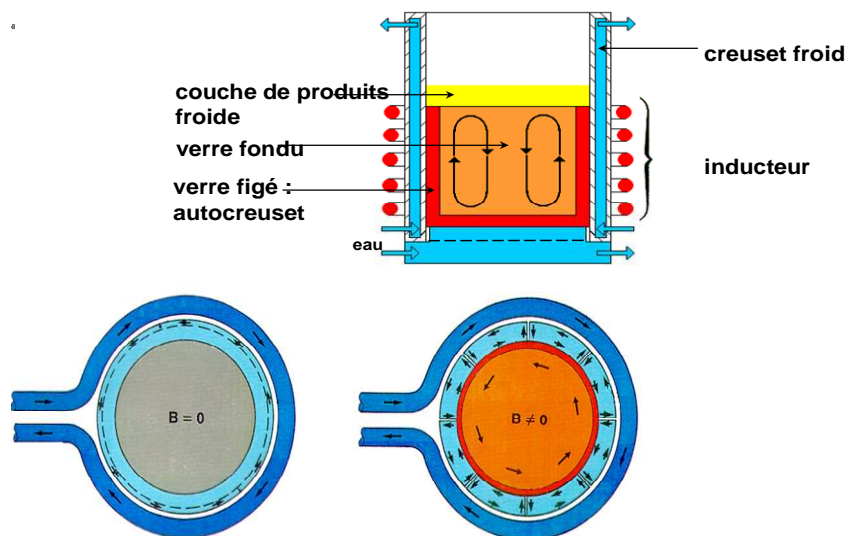
La vitrification en creuset froid



énergie atomique • énergies alternatives

Implantation réussie d'un creuset froid à La Hague en avril 2010.

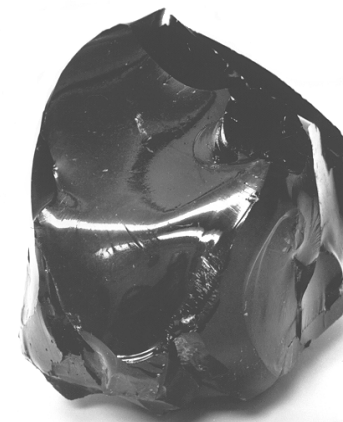
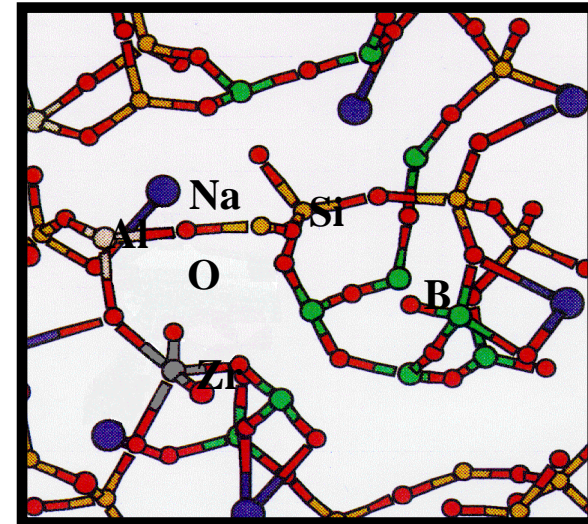
- Augmentation de capacité
- Fusion de verres non réalisable en creuset chaud



Un véritable confinement à l'échelle atomique et non un enrobage!



énergie atomique • énergies alternatives



Le colis de déchets vitrifiés



énergie atomique • énergies alternatives

Données pour 1 conteneur

Puissance thermique ~ 2 kw

Activité moyenne $\beta\gamma$: 16 000 TBq

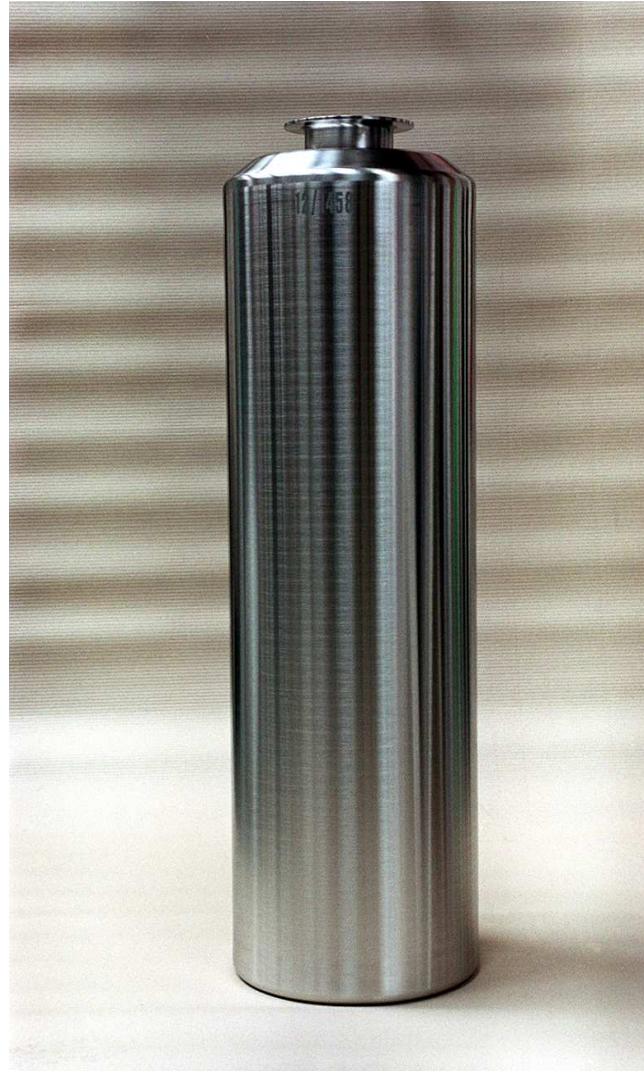
(au moment de la coulée)

Activité moyenne α : 230 TBq

Contamination surfacique < 4Bq. cm⁻²

Déchet C

* Spécifications approuvées internationalement



Volume de verre » 150 litres

Poids net de verre » 400 kg

Hauteur 1,3 m

Diamètre 0,43 m

Entreposé en puits ventilé

En moyenne 0,7 conteneur par t U

L'entreposage des verres (déchets C)



énergie atomique • énergies alternatives



à Marcoule



à La Hague

Bilan des Ateliers de Vitrification français



énergie atomique • énergies alternatives

Fin 2010

	MARCOULE	LA HAGUE	
	UP1 - AVM	UP2 - R7	UP3 - T7
date de mise en service	1978	1989	1992
volume de solution ajustée (m³)	2 685	8 571	6 263
masse de verre produit (t)	1 133	3 324	2 888
nombre de conteneurs produits	3 146	8 383	7 262
activité β γ vitrifiée (10⁶ TBq)	17	127	116

Soit au total :

- ✓ **18 791 conteneurs**
- ✓ **7 345 tonnes de verre (2670 m³)**
- ✓ **243 10⁶ TBq (6,6 10⁹ Ci)**

La spécificité du nucléaire : une énergie très concentrée



énergie atomique • énergies alternatives

❖ Combustible classique (énergie chimique) :

Énergie produite de l'ordre de :



Soit quelques "électrons-volts" par atome brûlé

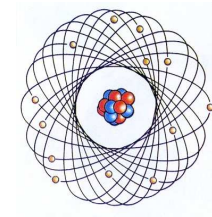


❖ Combustible nucléaire (énergie nucléaire)

Énergie produite de l'ordre de :

Uranium fissionné \rightarrow 2 « Produits de fission » + 200 MeV/atome

Soit quelques millions "d'électrons-volts" par atome fissionnés



Perspectives



énergie atomique • énergies alternatives

- ❖ **à cours et moyen terme : Améliorer les capacités de la vitrification notamment par l'usage du creuset froid à induction directe**

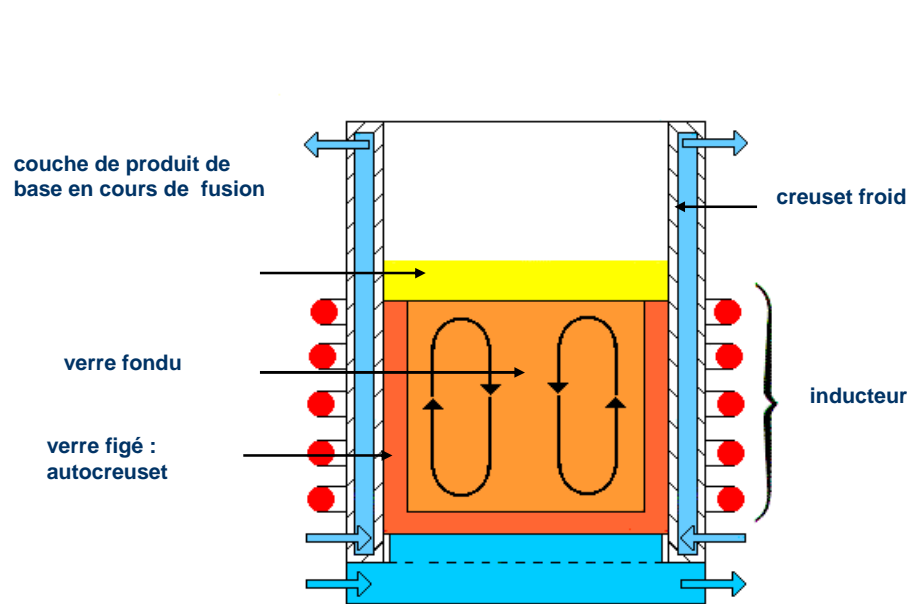
- ❖ **A moyen ou long terme : Diminuer le volume des déchets de moyenne activité à vie longue , notamment par la technique d'incinération/vitrification**

Vitrification en creuset froid - technologie

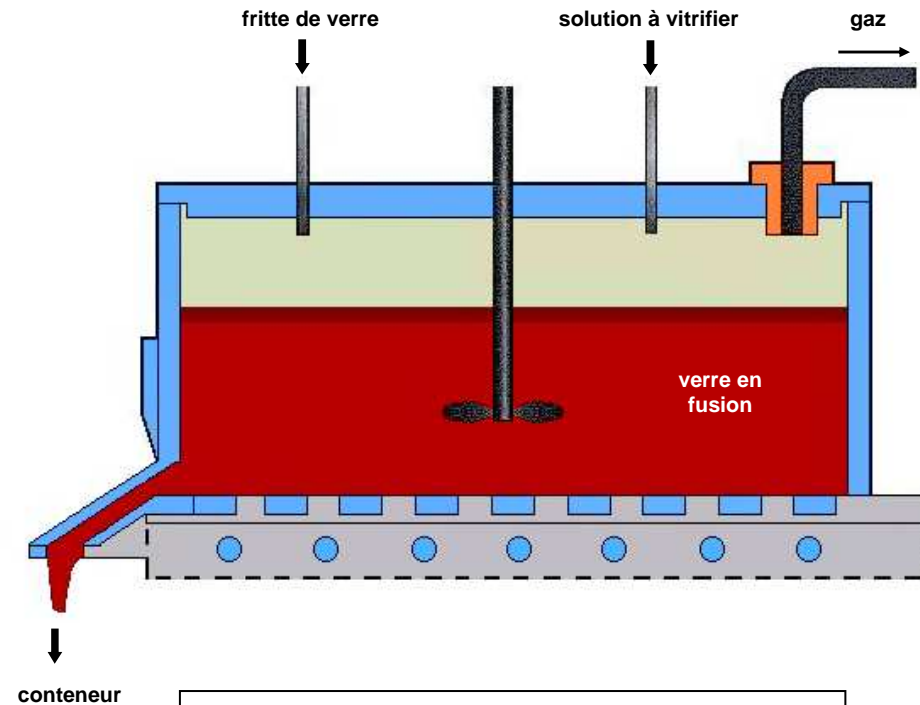


énergie atomique • énergies alternatives

- Chauffage du verre par induction directe ($f = 100$ à 300 kHz)
- Structure du creuset métallique sectorisée et refroidie



Creuset froid classique

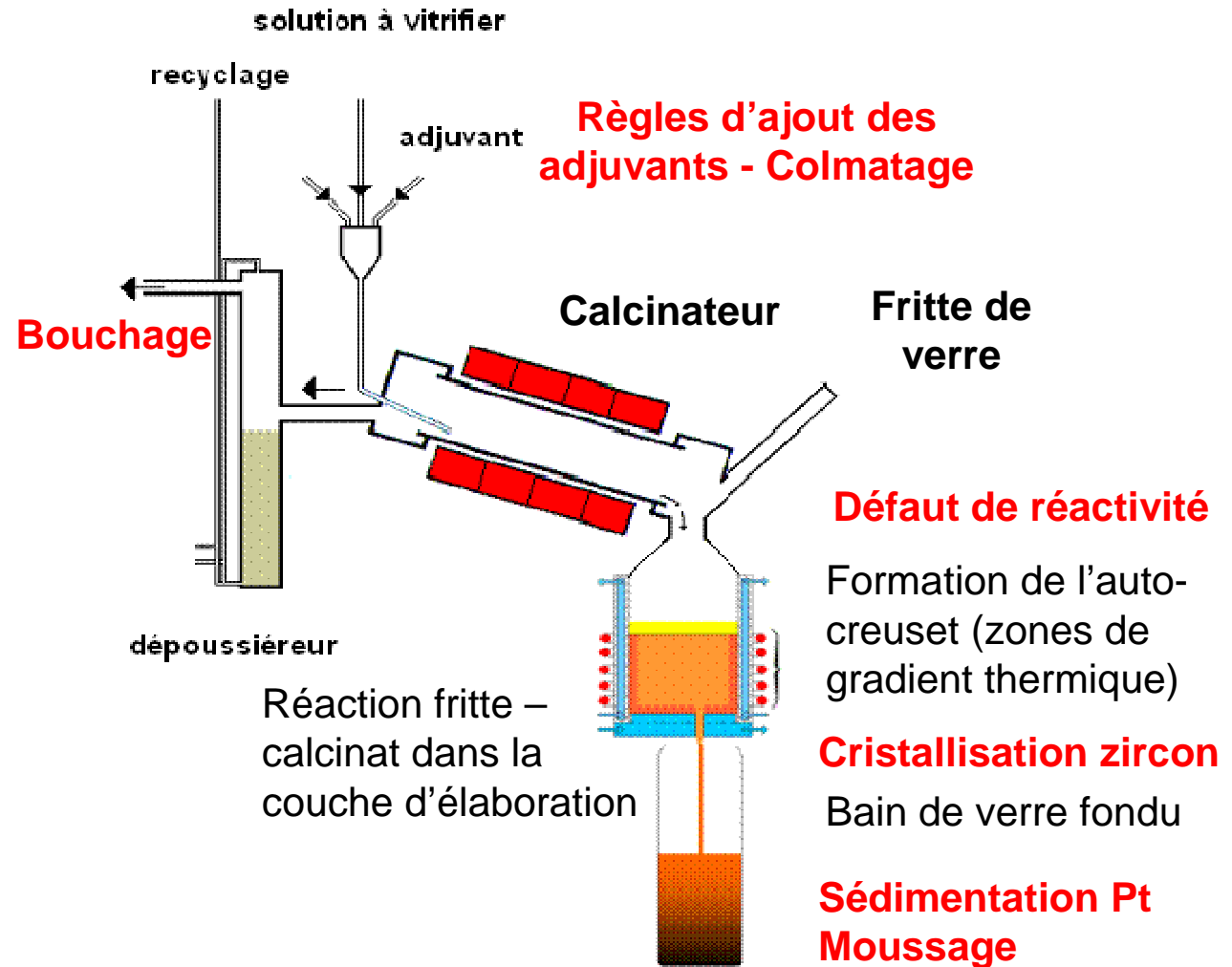
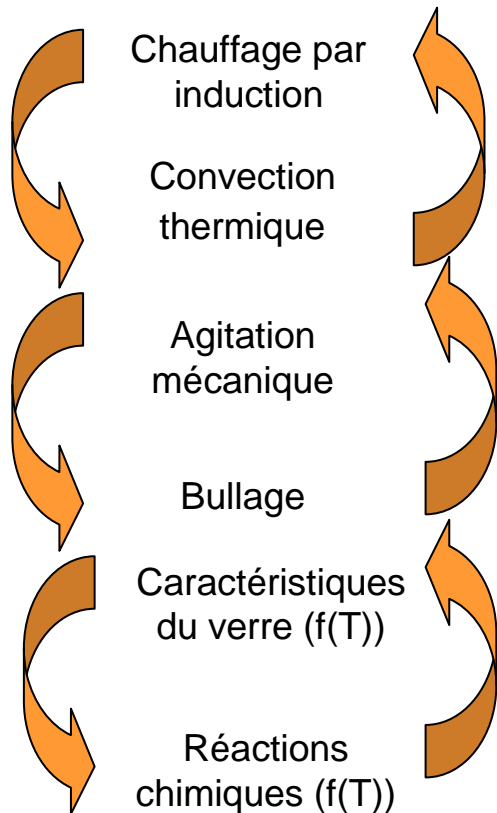


Creuset froid avancé
Diamètre supérieur à 1m

Recherches sur le procédé de vitrification



énergie atomique • énergies alternatives



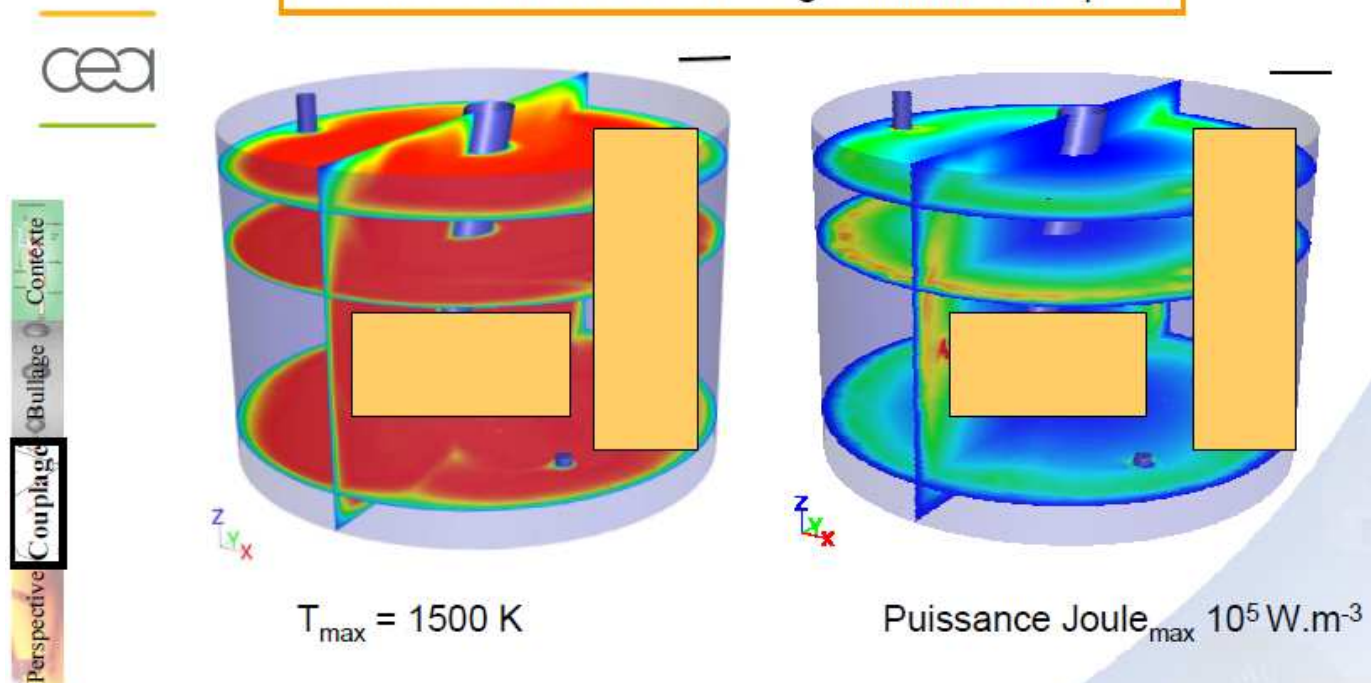
Modélisation des fours de fusion



énergie atomique • énergies alternatives

Modélisation numérique thermo-hydrodynamique et inductive d'une fonte verrière élaborée en creuset froid

Résultats sur un cas avec agitation mécanique



→ Température bien homogène

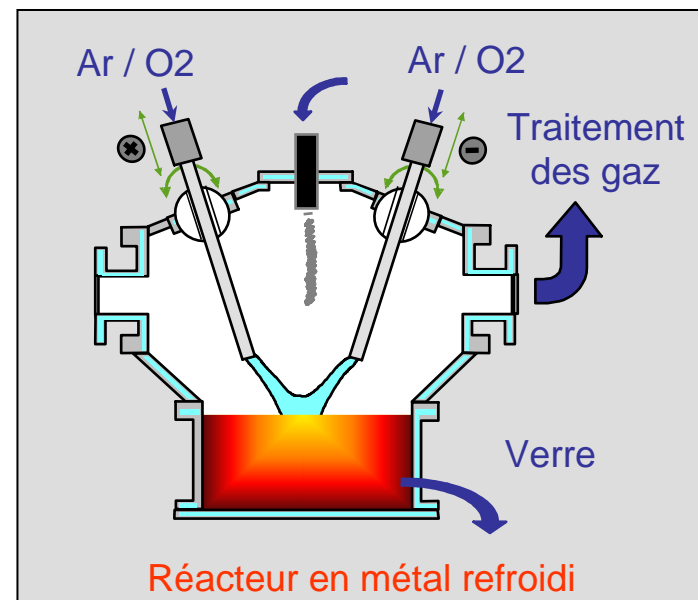
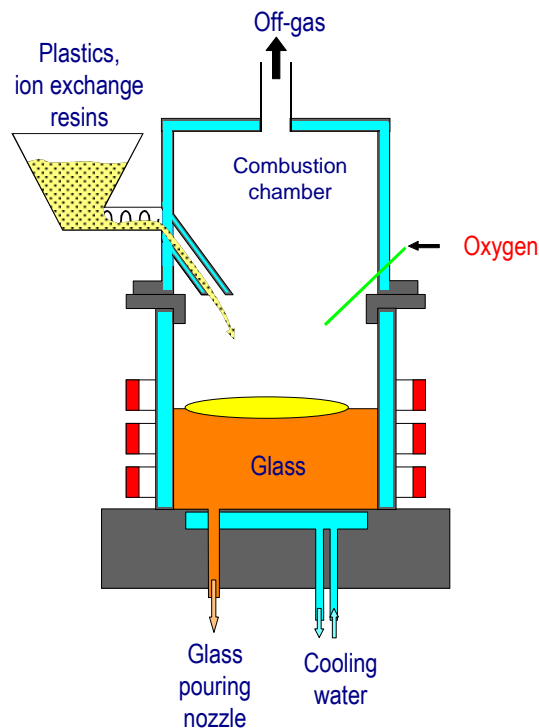
Accès à toutes les données thermiques

Thèse Emilien Sauvage 2008

Application à l'incinération vitrification



énergie atomique • énergies alternatives



- **Incinération à l'oxygène**

- Vitrification des cendres en creuset froid classique
- Application aux déchets technologiques organiques faciles à oxyder
- Installation active en construction en Corée pour des déchets de réacteurs

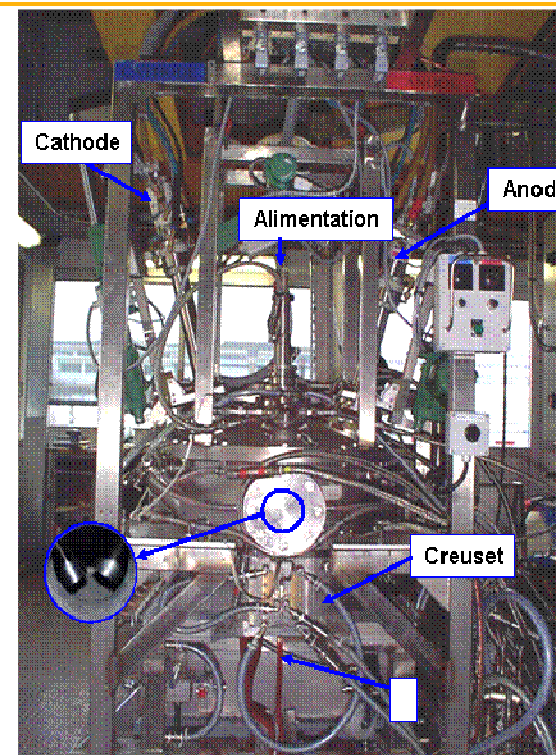
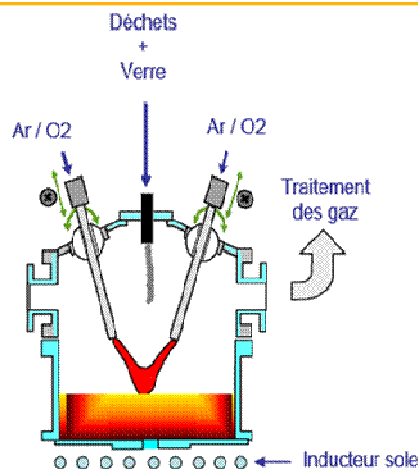
- **Incinération en milieu plasma d'oxygène**

- Vitrification des cendres en creuset froid avancé
- Application aux déchets difficiles à oxyder (REI par ex)

Recherche en vue de la nucléarisation du procédé SHIVA



énergie atomique • énergies alternatives



Conclusions des campagnes d'essais réalisées sur ce pilote :

- SHIVA est en mesure de traiter une très grande variété de déchets (REI, boues sulfatées,..) en intégrant les déchets organiques chlorés et des déchets mixtes (câbles)

Derniers développements :

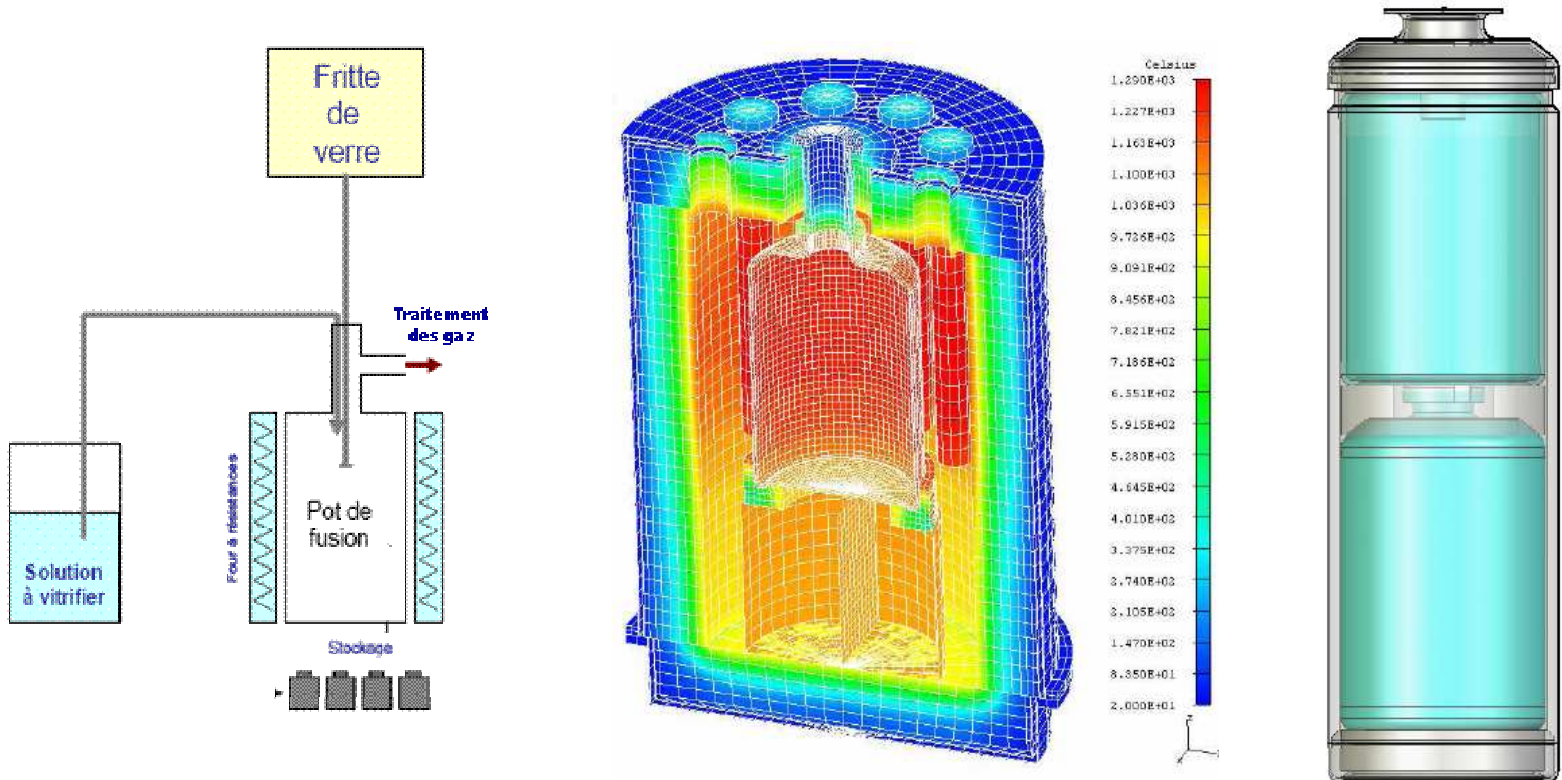
- Fiabilisation et nucléarisation des torches à plasma endurantes associées à des pilotages adaptés des électrodes,
- Modification de la géométrie et de l'alimentation des filtres électrostatiques pouvant aujourd'hui avoir des efficacités supérieures à 99% sur de longues périodes
- Pilotage à distance du procédé

IN CAN MELTING



énergie atomique • énergies alternatives

Développement d'un procédé « In can melter » pour les petits volumes de déchets : utilisation du conteneur final comme creuset de traitement.



Science de la formulation des verres de confinements



énergie atomique • énergies alternatives

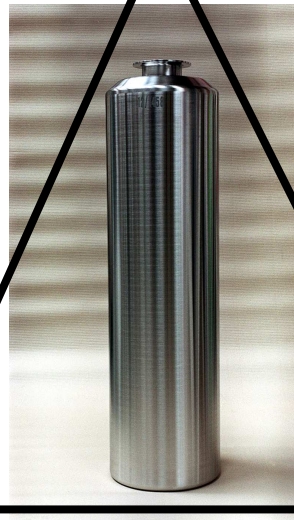
La formulation d'un verre de déchet est un compromis

Capacité à incorporer tous les éléments dans la structure

Solubilité (Cr, Ru, Rh, Pd, Ce, Pu, SO₄, Cl)
Séparation de phase (Mo, SO₄, Cl, P)
Dévitrification (Mo, P, F, Mg, ...)
Maximisation de la charge en déchet

Contraintes Technologiques

Facilité d'élaboration
Température de fusion
Viscosité, réactivité, temps de séjour
Conductivité électrique et thermique
Additifs nécessaires



Performances du verre

Entreposage et stockage
Stabilité Thermique
Durabilité Chimique
Résistance à l'auto-irradiation
Propriétés Mécaniques

Laboratoire de Développement des Matériaux de Conditionnement



énergie atomique • énergies alternatives

Concerne la R&D Matériau pour le confinement de déchets radioactifs:

- de Haute Activité à Vie Longue
- de Moyenne Activité à Vie Longue

Verre



Vitrocristallin



Céramique



Matrice Mixtes

Métal/Verre



La Chimie des matrices de confinement

/ Les enjeux de la R&D du futur sur les verres



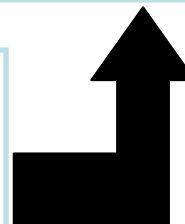
énergie atomique • énergies alternatives

Innovier pour élargir la gamme des déchets accessibles à la vitrification ou aux procédés de confinement par fusion:

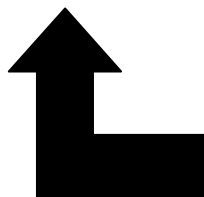
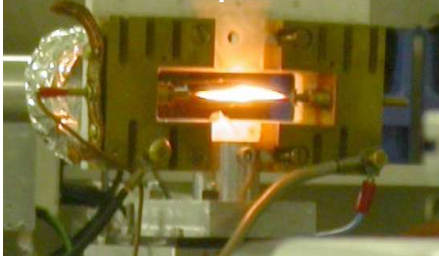
- Solutions de Produits de Fission à hauts taux de charge (HA),
- Solutions de décontamination (MA-VL)
- Déchets mixtes organiques /métalliques (MA- VL)
- Solutions de Fines (MA-VL)
- ^{129}I ...

Des recherches appliquées

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



Expérience de spectroscopie à haute température de Suivi cinétique du rédox



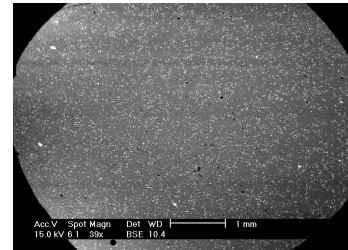
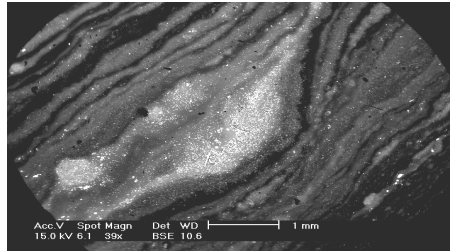
Une recherche fondamentale dans le domaine des hautes températures

- les propriétés thermochimiques des oxydes fondus
- les phénomènes de cristallisation dans les verres,
- la cinétique chimique à haute température

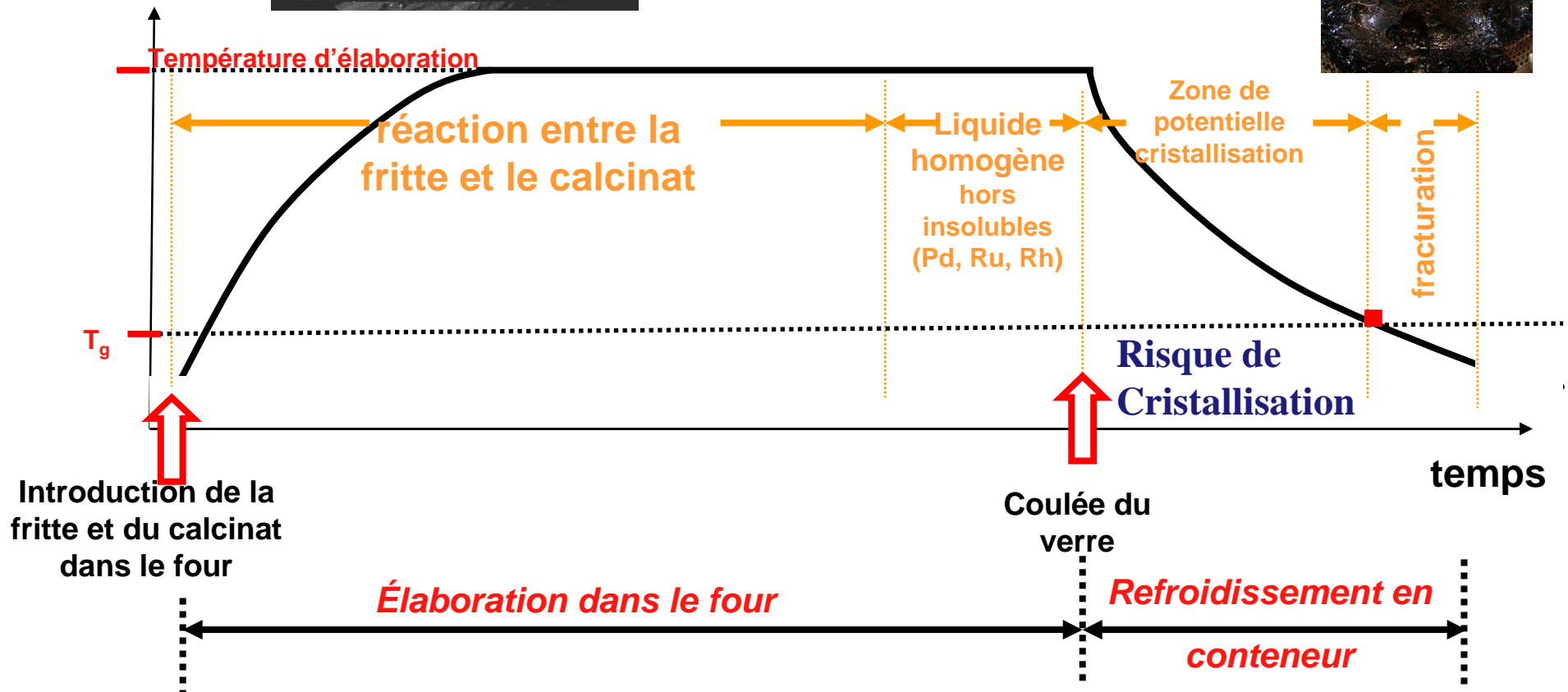
Etudes des intermédiaires réactionnels



énergie atomique • énergies alternatives



Température



Données expérimentales nécessaires à la modélisation



énergie atomique • énergies alternatives

⇒ Courbes de nucléation et de croissance pour chaque type de cristal susceptible d'apparaître dans l'auto-creuset.

⇒ $C_p(T)$, L_f , T_f pour chaque type de cristal.

⇒ + données concernant la matrice vitreuse

Données acquises par X. Orlhac, 2000 :
courbes de nucléation / croissance

Verre Uox de référence

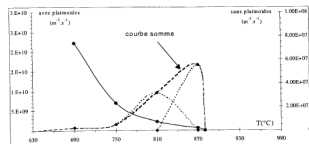


Figure 2-16 : Courbes de nucléation de la phase CaMoO_4 dans les verres S (trait pointillé) et A (trait continu). Dans le verre S, la courbe résulte de la somme des nucléations des morphologies aiguilles et déprimées.

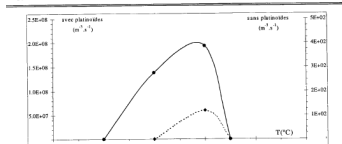


Figure 2-17 : Courbes de nucléation de la phase Cr_2O_3 dans les verres S (trait pointillé) et A (trait continu).

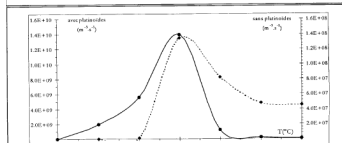


Figure 2-18 : Courbes de nucléation de la phase ZnCr_2O_4 dans les verres S (trait pointillé) et A (trait continu).

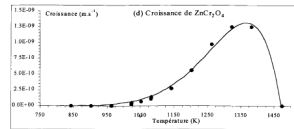
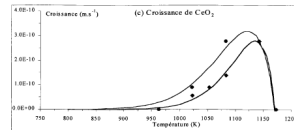
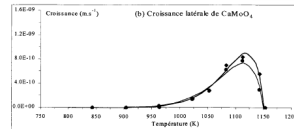
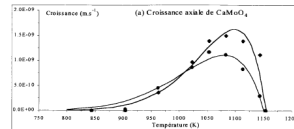
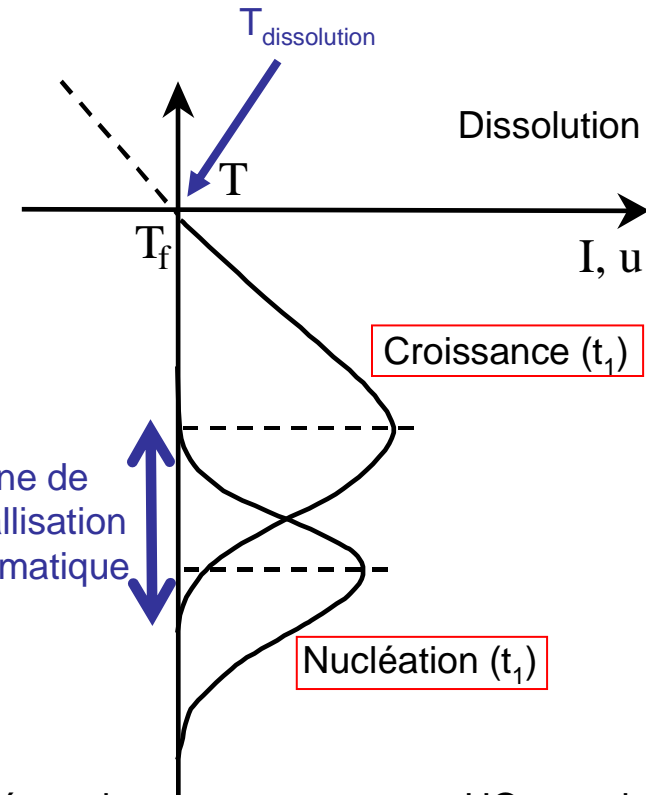


Figure 2-10 : Courbes de croissance cristalline (a) : CaMoO_4 axiale, (b) : CaMoO_4 latérale, (c) : Cr_2O_3 , (d) : ZnCr_2O_4 . Points expérimentaux et ajustement par la méthode des moindres carrés (dosage et trait noir = verre S, cercle et trait rouge = verre A).



➔ Démarche en cours sur verre UOx nominal
➔ Le couplage de ces données avec la thermique au bord des parois doit permettre une modélisation des phénomènes de cristallisation dans l'autocreuset

Préparation et caractérisations des verres

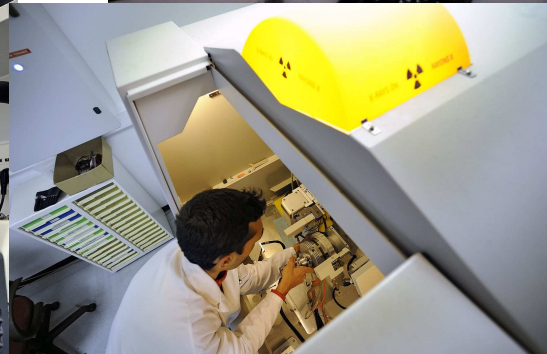
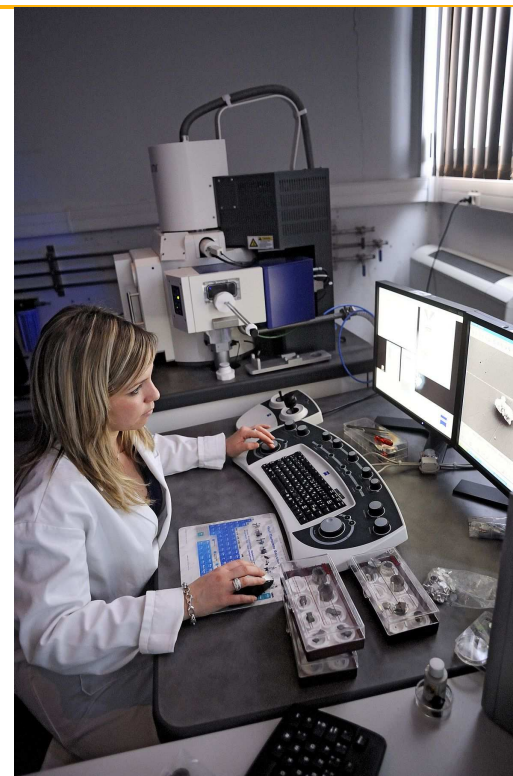
cea

énergie atomique



Mesure des propriétés physiques :

Masse volumique,
Conductivité électrique
Conductivité thermique,
Viscosité
Homogénéité
Cristallisations ou insolubles



La chimie des matrices de confinement

cea

énergie atomique • énergies alternatives



Chimie des précurseurs

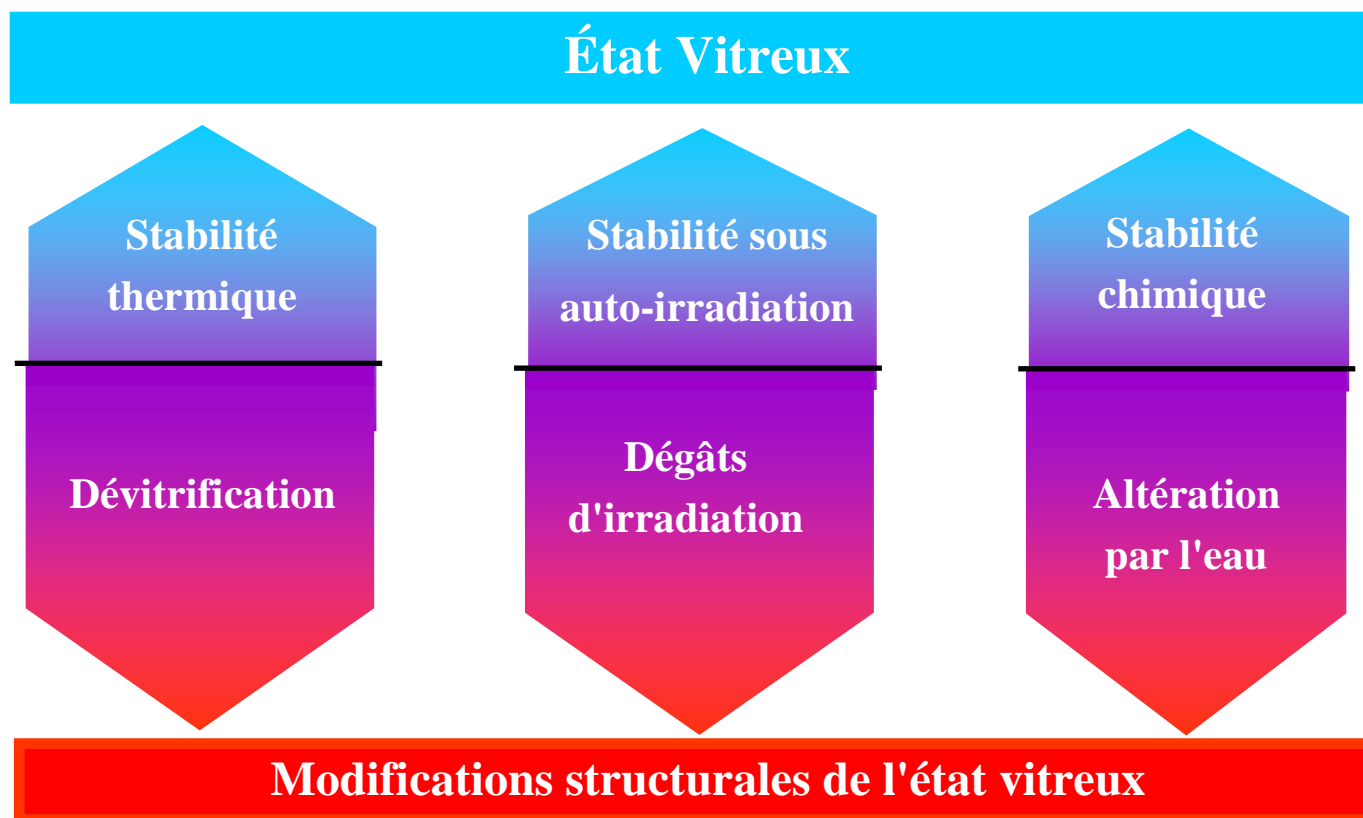
Lixiviation



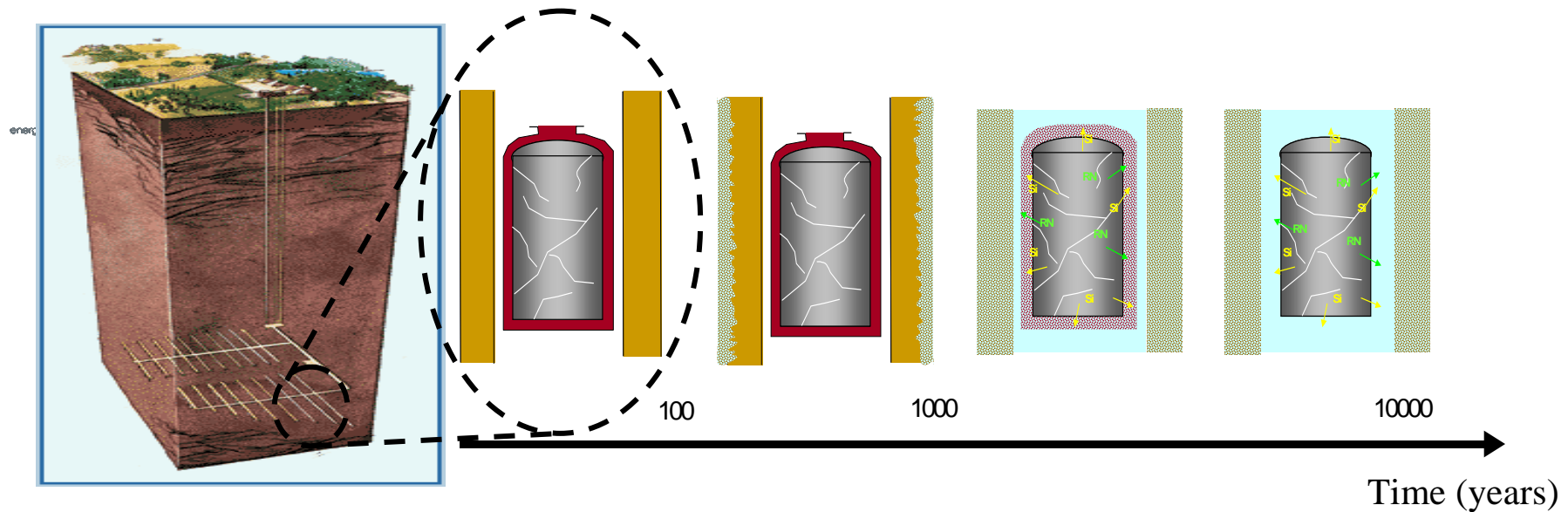
Etude du Comportement à Long terme (CLT)



énergie atomique • énergies alternatives



Contexte / Enjeux



Stockage géologique

Site de Meuse Haute-Marne

Prévision du relâchement des RN / Démonstration de sûreté du stockage (durée caractéristique : 1 Ma)

Phénoménologie : **Chimie** – **Hydrodynamique** – **Thermique** – **Mécanique** – **Radiologie** - **Biologie**

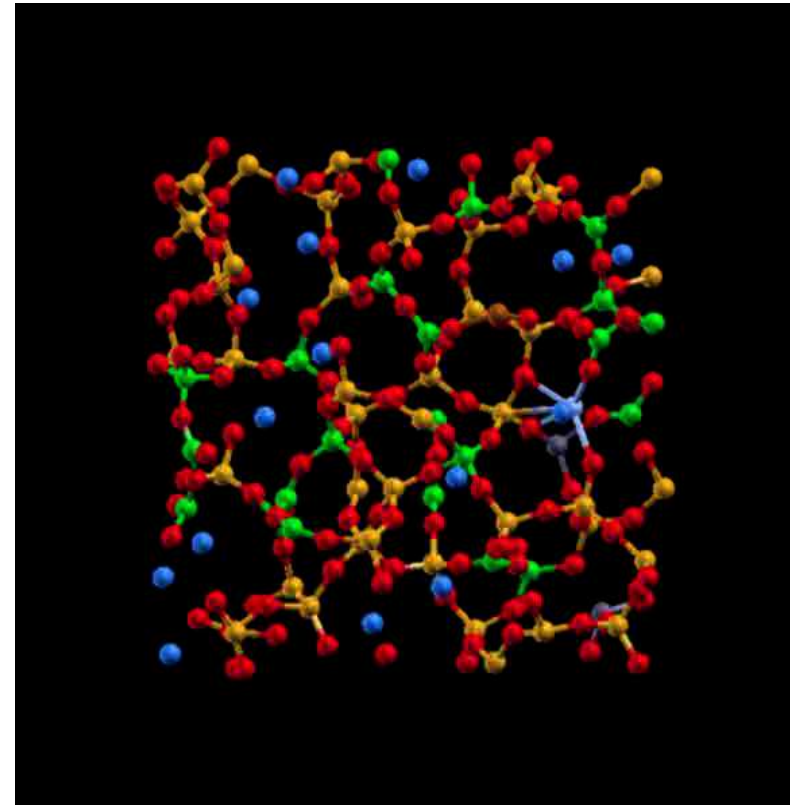
Impact significatif de la fonction de sûreté associée aux matrices de confinement si la durée de vie des colis est supérieure à 100 000 ans

Effet de l'auto-irradiation



énergie atomique • énergies alternatives

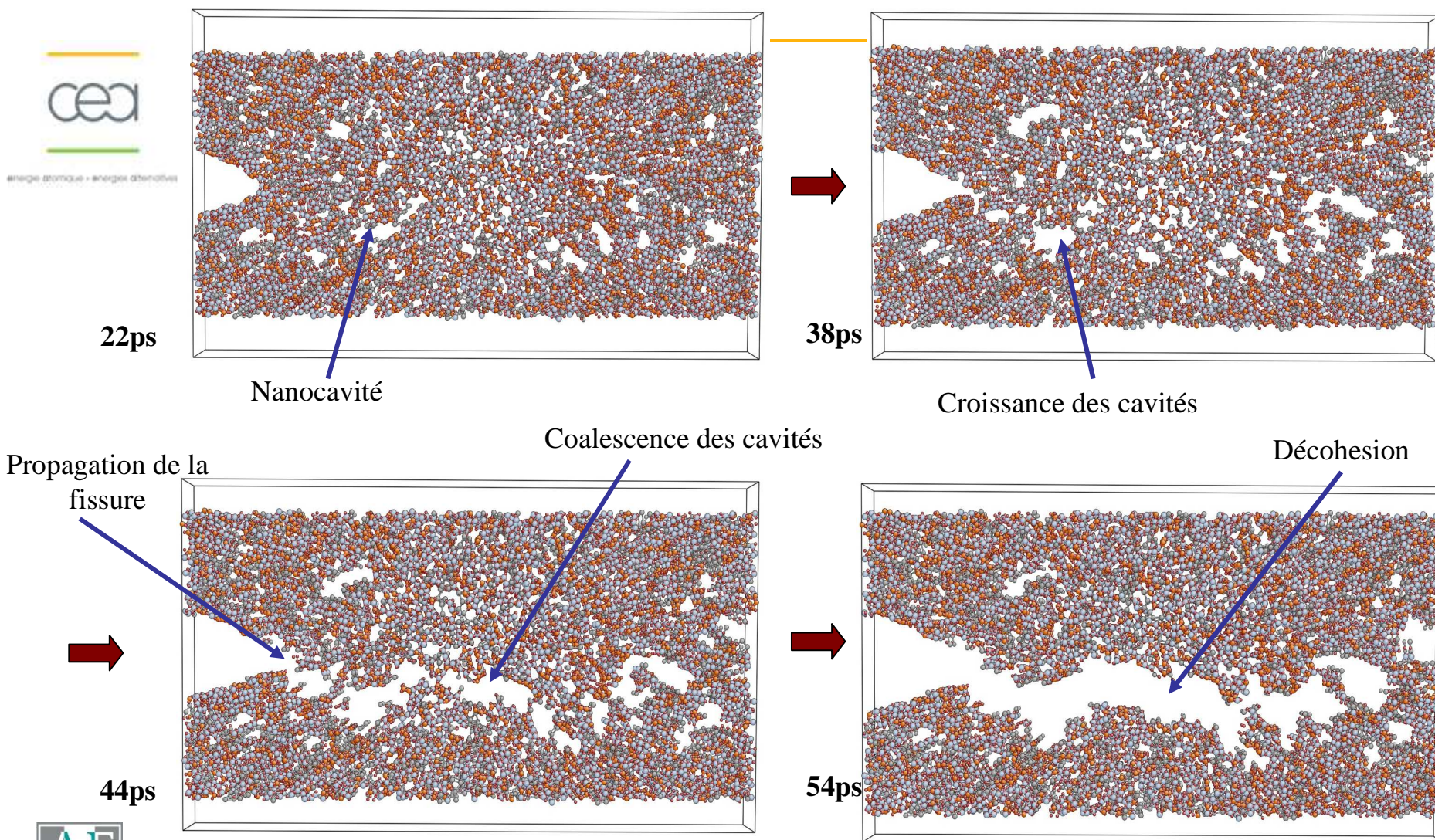
- ❖ Des verres dopés à 0,5 et 1,5% de ^{244}Cm ont été réalisés .
- ❖ Ils ont intégrés des doses allant jusqu'à 10^{19} α/g et simulant plus de 10 000 ans.



Le verre un matériau auto réparant !

Pas d'influence néfaste de l'auto-irradiation sur le comportement à long terme des verres nucléaires.

Mécanismes de fracture (verre "irradié" de 100 000 atomes)



➔ thèse de Le-Hai KIEU soutenue le Vendredi 25 Novembre 2011

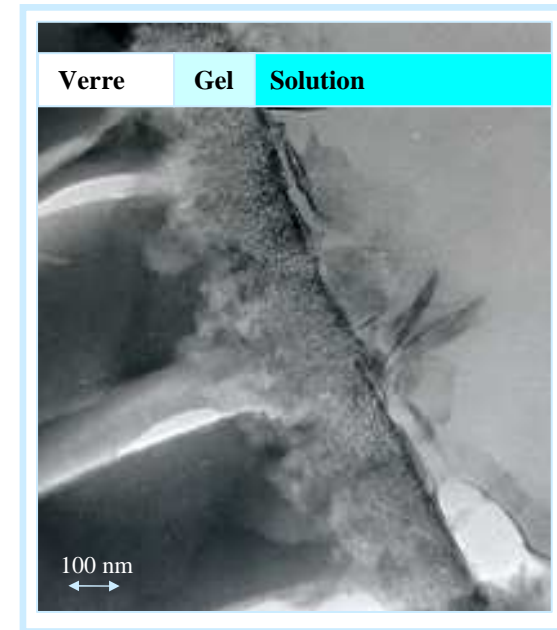
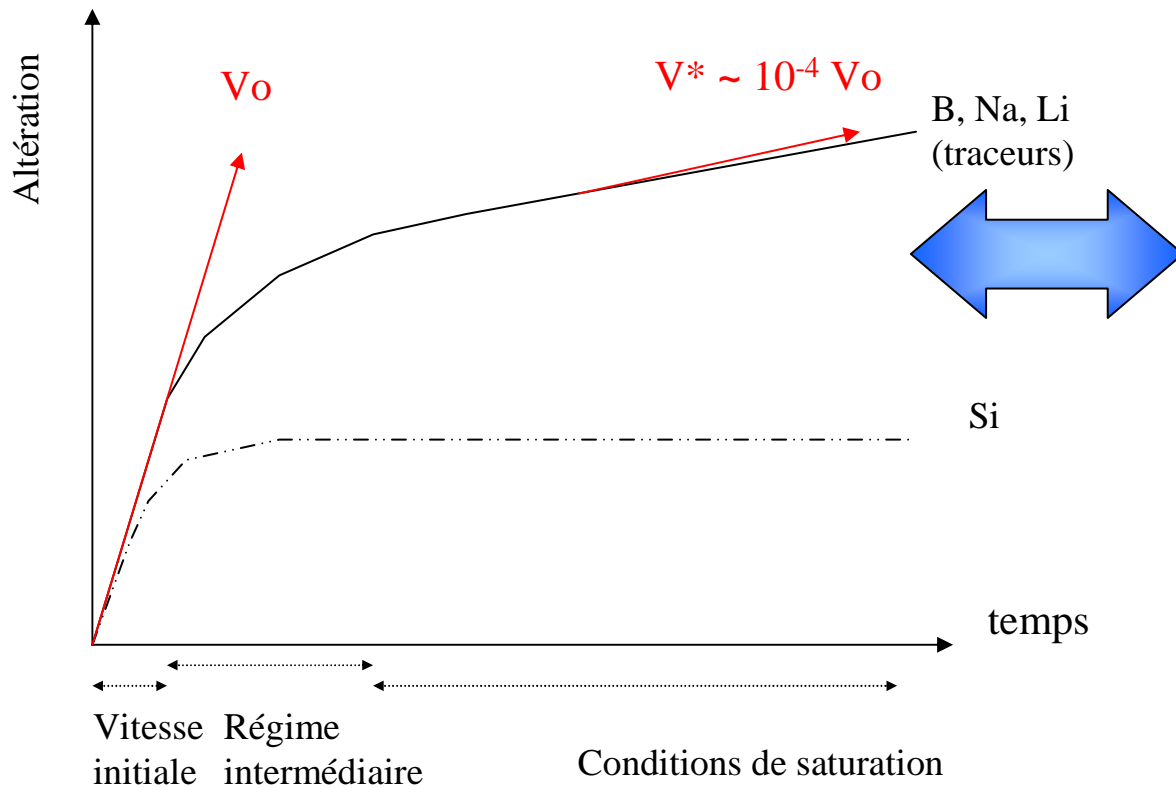


Cinétique d'altération par l'eau



energie atomique • énergies alternatives

E.Vernaz et Al. Journal of Nuclear Materials 298 (2001) 27-36

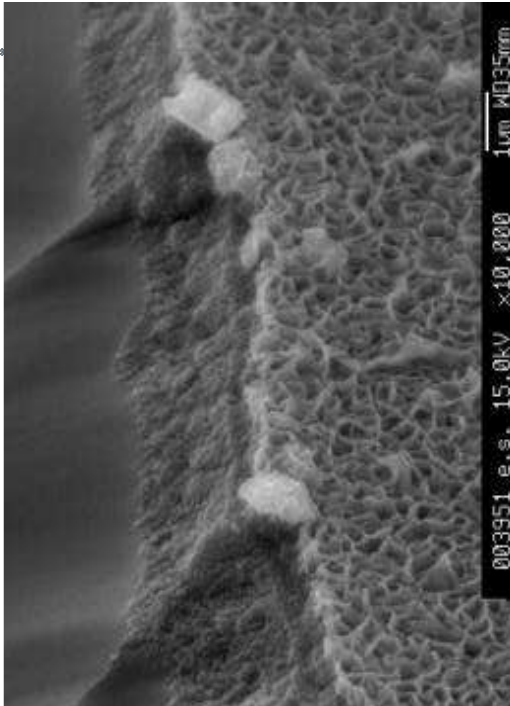


**Pour le verre R7T7
à 50°C et pH [8,9]
 $v^* < 5 \cdot 10^{-5} \mu\text{m/j}$
Soit $\sim 1 \text{ mm} / 10\ 000 \text{ ans}$**

Les études phénoménologiques

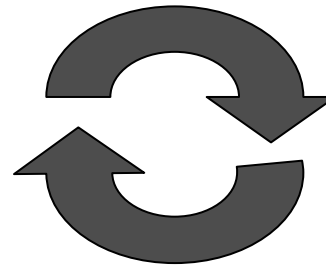
CEA Expérimentations & caractérisations

énergie atomique • énergies alternatives

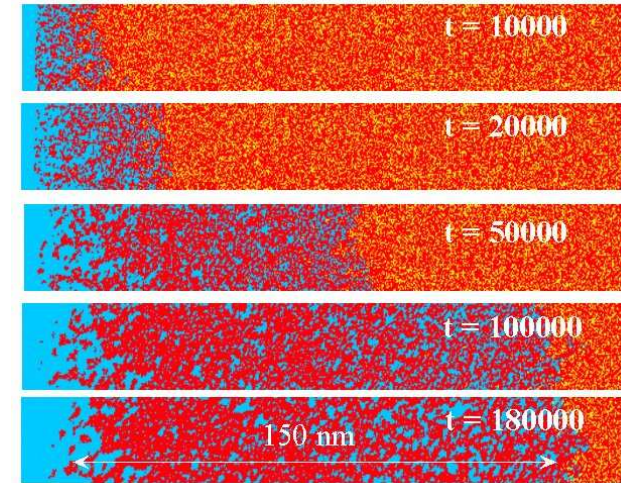


Verre R7T7 altéré 6 mois à 150°C

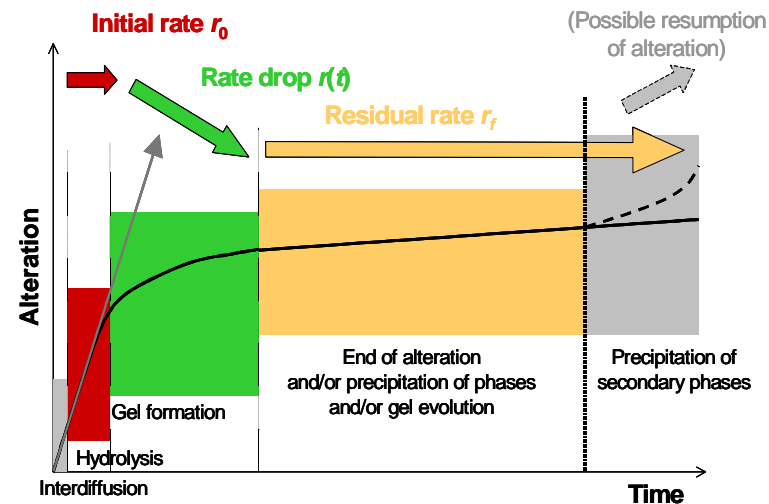
Identification et étude des étapes du processus de corrosion
Frugier et al., J. Nucl. Mater. (2008; 2009)



Modèles explicatifs & prédictifs



C. Cailleteau et al. Nature Mater. 7, 978-983 (2008)



Interactions Verre / fer / argile

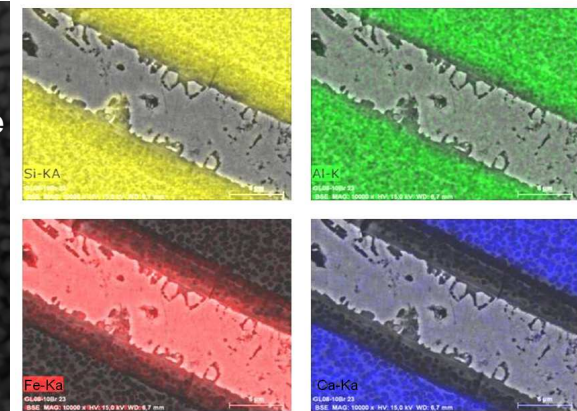
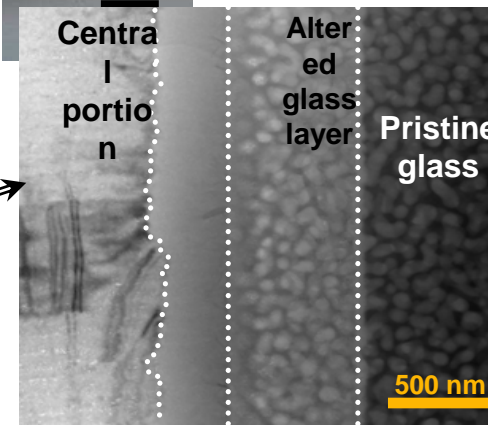
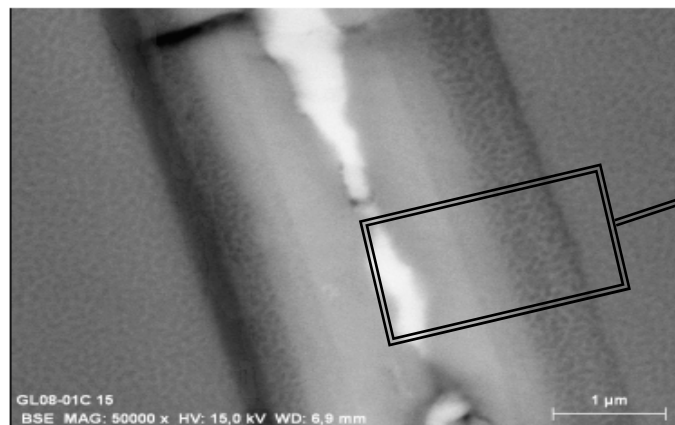
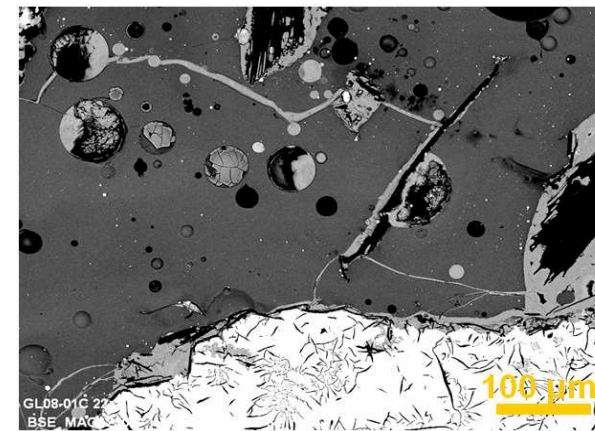
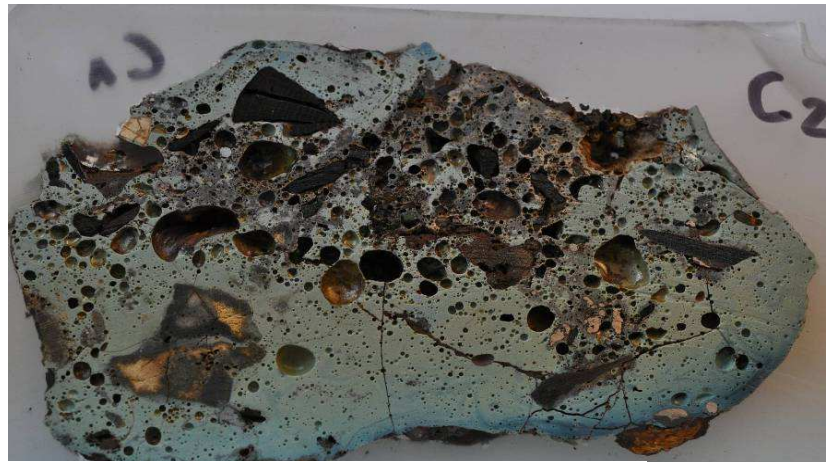


Parametric studies
In situ tests at Bure

PhD thesis: A. Michelin (2011)

Examination of an archaeological analog

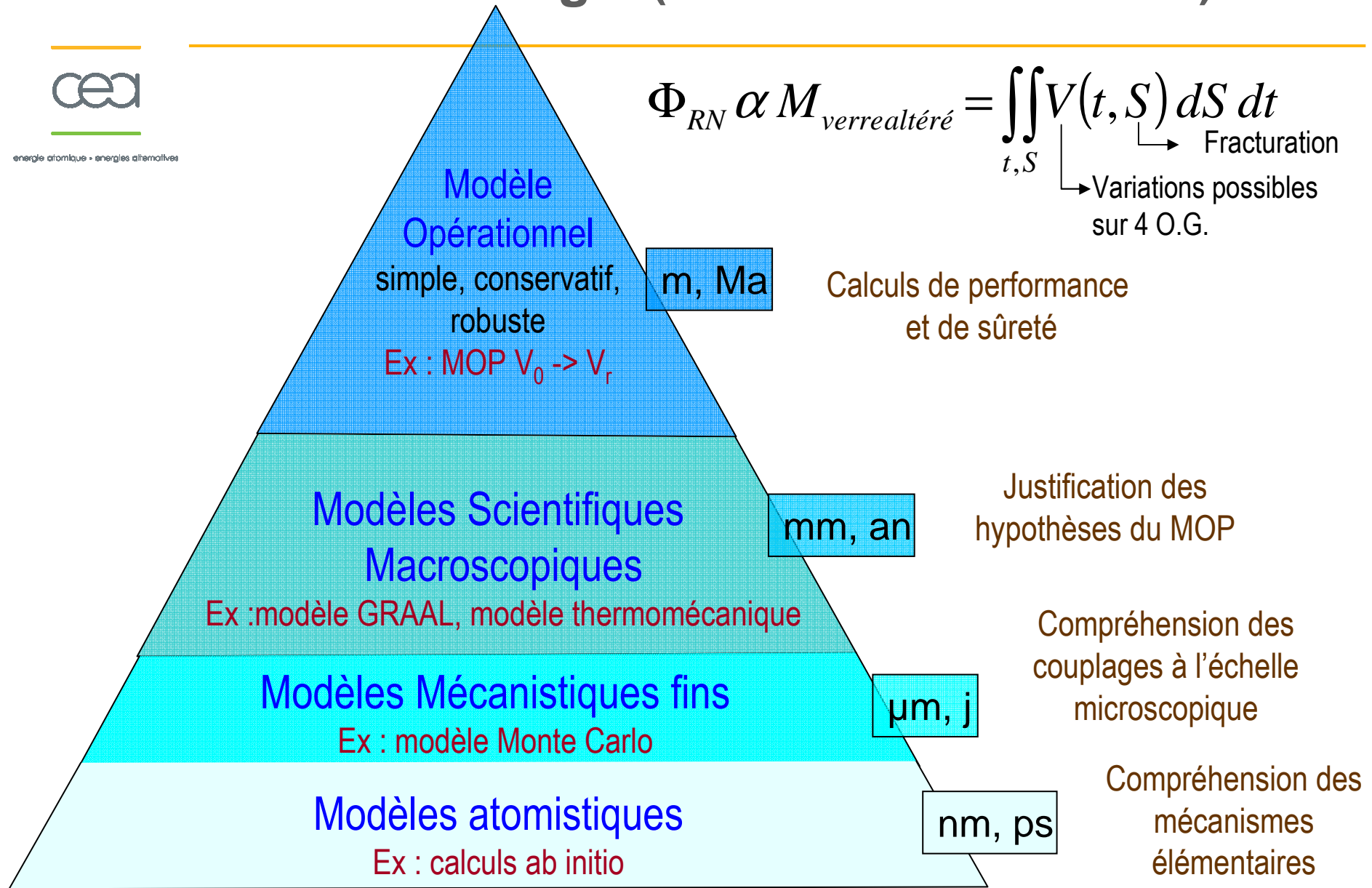
(slags, Glinet site 450 years old, clay medium)



Méthodologie (modélisation/simulation)



énergie atomique • énergies alternatives



Valider les ordres de grandeur avec des analogues



énergie atomique • énergies alternatives

Verre basaltique
altéré 1.4 Ma
en milieu argileux



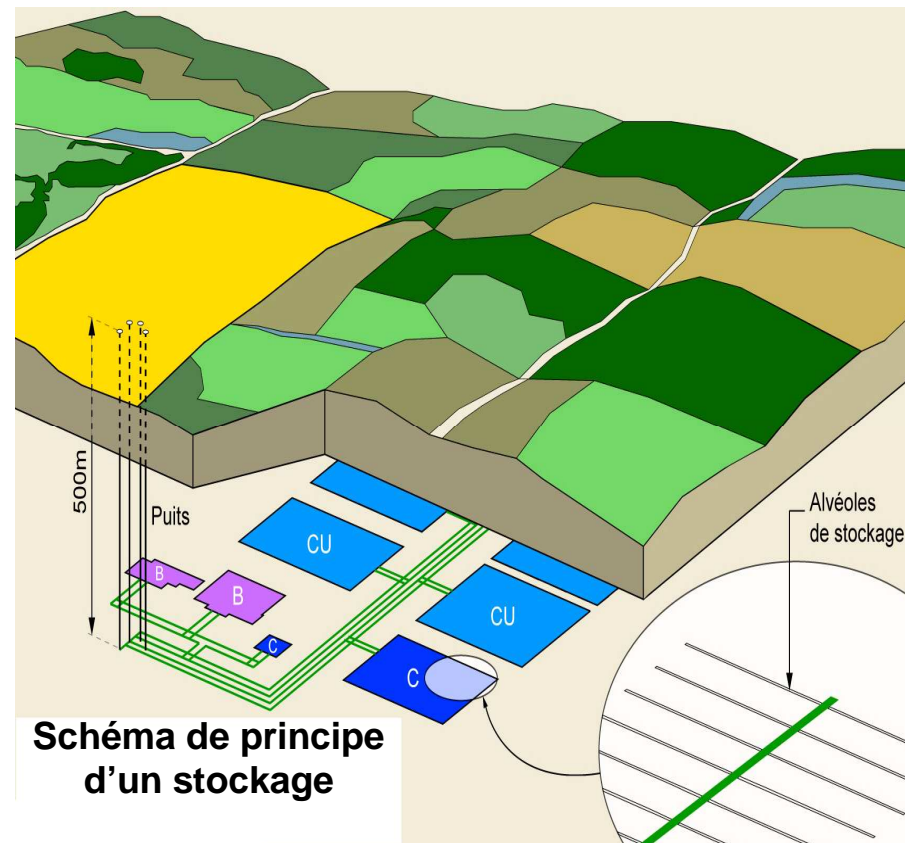
Église de Les Noés (10) :
vitrail (XVI^e siècle) - LRMH
G. Libourel et al, *La Recherche*, 1994

Stockage en couches géologiques profondes



énergie atomique • énergies alternatives

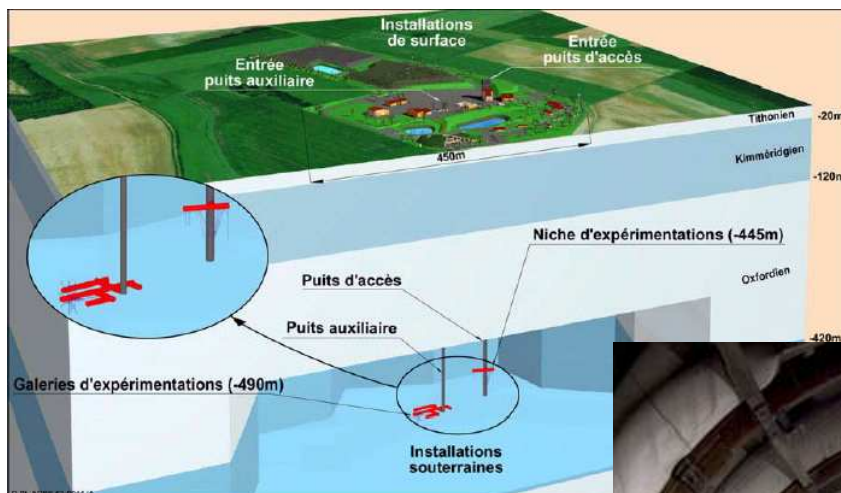
**Le stockage géologique est la voie de référence
pour la gestion définitive des déchets HA et MA-VL
Loi de Juin 2006**



Le Laboratoire ANDRA (LSR) de Meuse/Haute-Marne



énergie atomique • énergies alternatives



Coupe géologique 3D du site

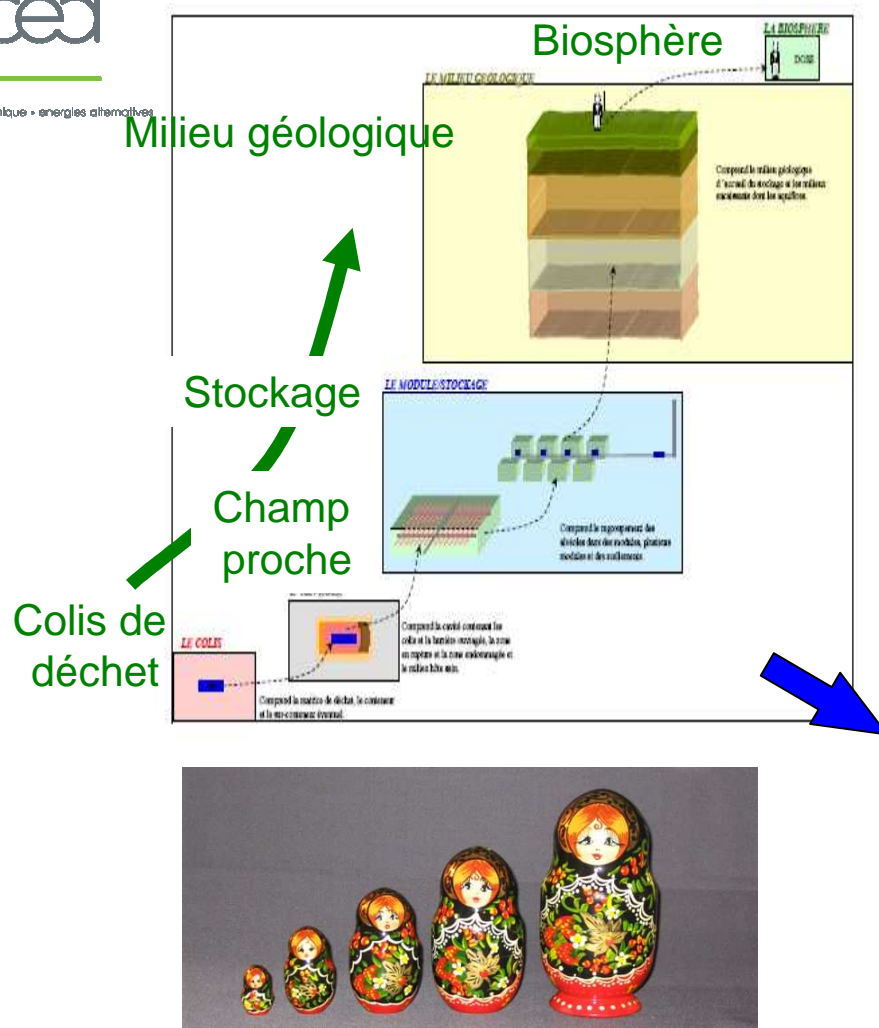


Un laboratoire à 500 m de profondeur dans une couche d'argile de 130 m d'épaisseur.

La sûreté du stockage géologique est démontrée



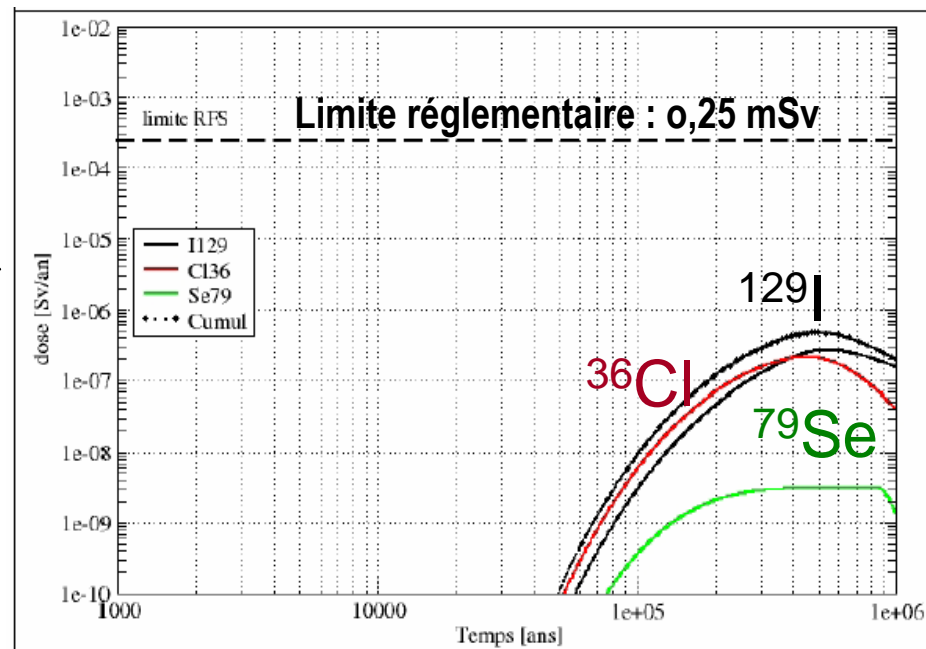
énergie atomique • énergies alternatives



Une approche intégrée en « poupées russes »

❖ Objectifs des études de sûreté

- Déterminer l'impact des RN critiques sur la population critique
- Approche conservatrice (majorante)
 - Scénario d'évolution normale
 - Scénarii altérés



Conclusions



énergie atomique • énergies alternatives

❖ **La vitrification des solutions de produits de fissions fonctionne en France de façon industrielle depuis 1978 :**

- Quelques 19 000 conteneurs ont été produits, (2700 m³)
vitrifiant plus de 2.5 10⁸ TBq

❖ **La vitrification des déchets : Un atout majeur pour le traitement recyclages des combustibles usés !**

- Plus de 50 ans de recherche et une activité encore croissante notamment en vue de vitrifier les déchets B
- Des réalisations industrielles qui fonctionnent en France et à l'étranger
- La référence mondiale pour le confinement des déchets de haute activité
- Une réussite française fortement sollicitée à l'export (UK, Corée, USA, Japon, ...)

❖ **Le très bon comportement à long terme du verre R7T7 est démontré et sert de référence pour les verres du futur .**