



Vitrocéramiques pour le confinement de déchets

D. Caurant

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris
Chimie-ParisTech, Paris

*Nucléation et Cristallisation des Matériaux Vitreux,
Ile d'Oléron, 13-17 mai 2013*

Gestion des déchets



Mise en décharge



Incinération



Verre



Recyclage

Métal, plastique
Papier

DECHETS

Déchets toxiques



REFION



Verre de REFION

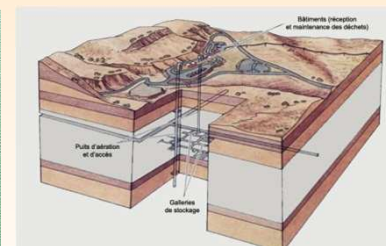
Inertage

+ mise en décharge (ciment)
ou valorisation
(verres, vitrocéramiques)

Déchets radioactifs



Verre nucléaire



Stockage géologique

Confinement

(verres, vitrocéramiques, céramiques)
+ isolement de la biosphère
(pas de valorisation)

Plan de l'exposé

1/ Les déchets hautement radioactifs:

- Origine des déchets et nécessité du confinement
- Confinement dans des vitrocéramiques:
Les isoler durablement de la biosphère

2/ Les déchets minéraux toxiques:

- Origine des déchets et nécessité du confinement
- Confinement dans des vitrocéramiques:
Les inertier et produire des matériaux valorisables

Plan de l'exposé

1/ Les déchets hautement radioactifs:

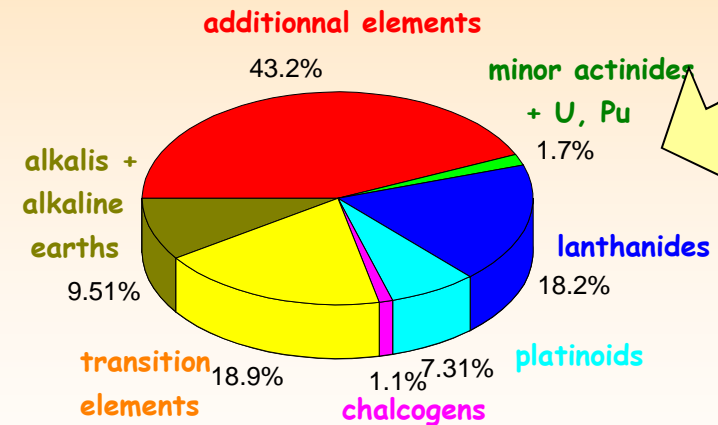
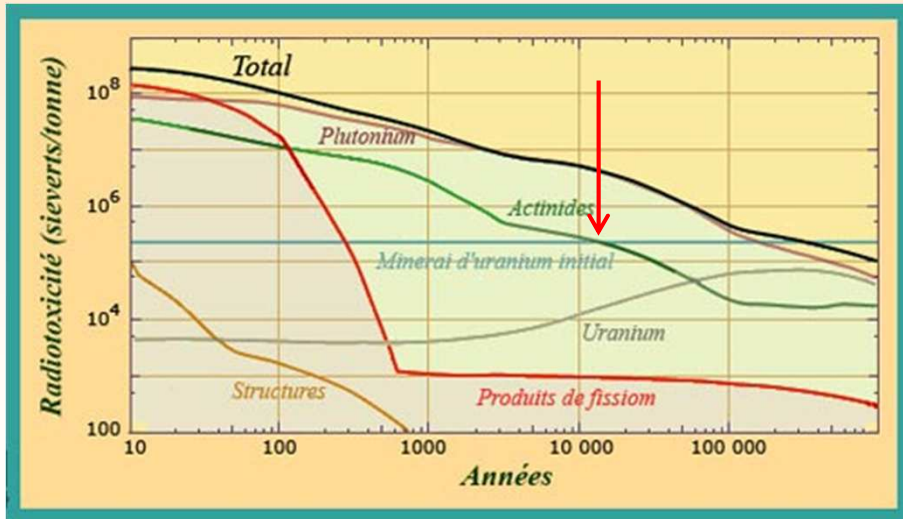
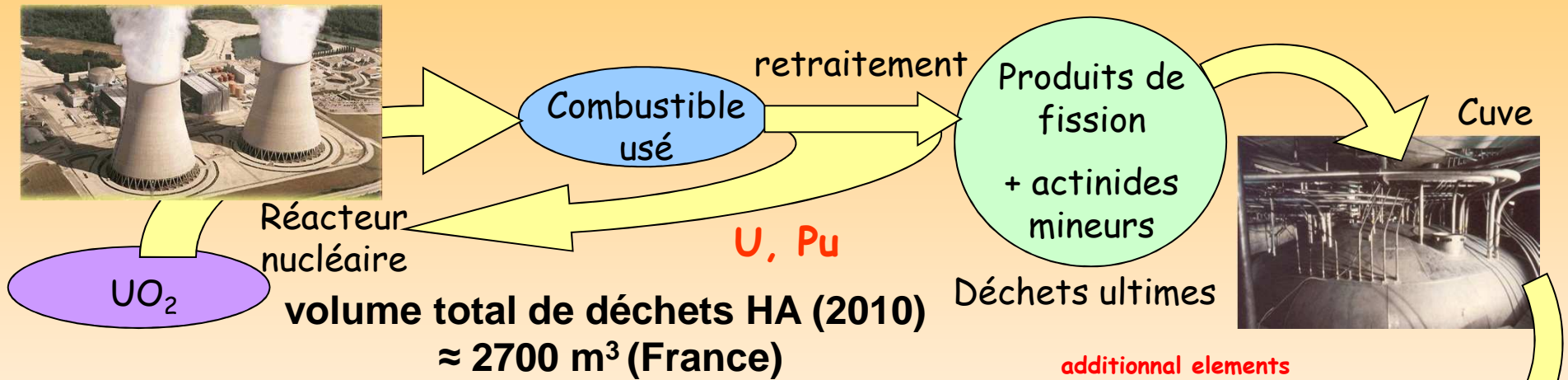
- **Origine des déchets et nécessité du confinement**
- **Confinement dans des vitrocéramiques:**
Les isoler durablement de la biosphère

2/ Les déchets minéraux toxiques:

- **Origine des déchets et nécessité du confinement**
- **Confinement dans des vitrocéramiques:**
Les inertier et produire des matériaux valorisables

Cas des déchets radioactifs civils et militaires

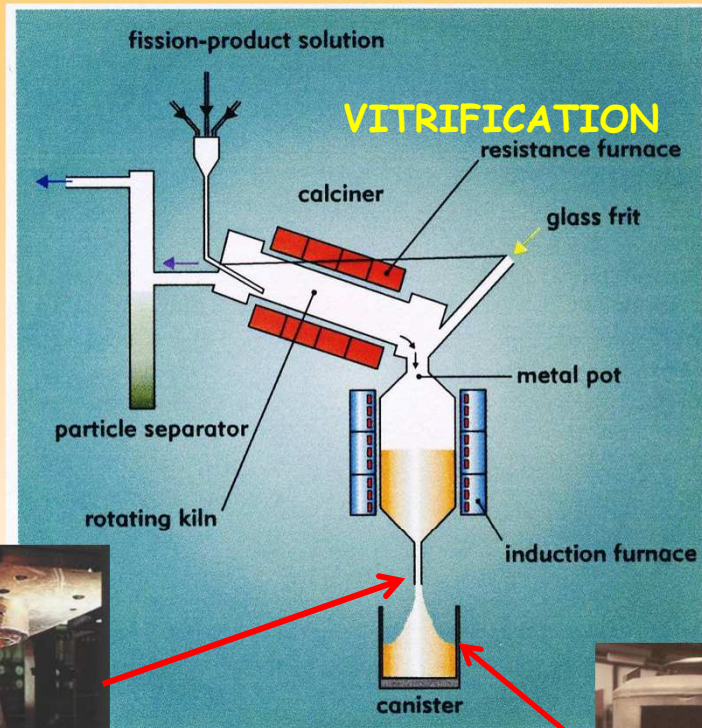
→ **Origine:** Retraitement des combustibles nucléaires usés



Exemple de composition (wt%) d'une solution de déchets (UOX1)

→ **But:** Isoler à très long terme de la biosphère les déchets hautement radioactifs dans des matrices très durables:

Verres, Céramiques, Vitrocéramiques

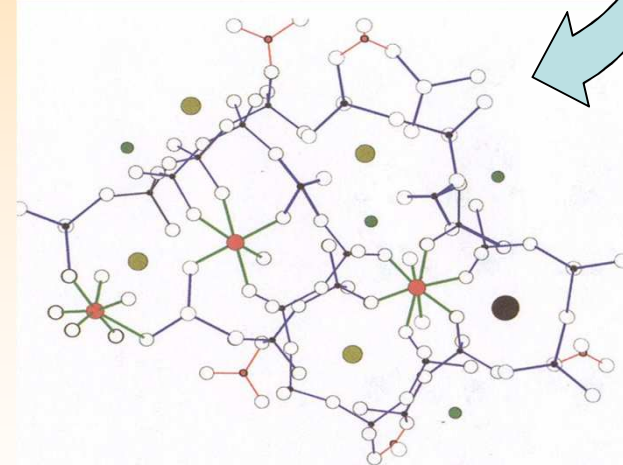


Coulée du verre

Volume total de colis (2011):
 ≈ 10 000 m³ (France)



Colis de verre



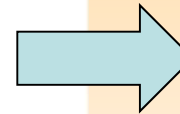
Dissolution des déchets au sein du réseau vitreux

EXEMPLE DE COMPOSITION D'UNE SOLUTION DE PRODUITS DE FISSION
(Retraitement trois ans après déchargement du réacteur)

| Produits de fission en g.t ⁻¹ U | | Actinides en g.t ⁻¹ U | |
|--|--------|---|-------|
| Se | 54,68 | U | 1 454 |
| Rb | 352 | Np | 433 |
| Sr | 831,2 | Pu | 36 |
| Y | 461,8 | Am | 371 |
| Zr | 3 598 | Cm | 25 |
| Nb | 0 | | |
| Mo | 3 335 | Eléments additionnels g.t ⁻¹ U | |
| Tc | 814,5 | Na | 9 722 |
| Ru | 2 156 | Fe | 6 000 |
| Rh | 485,2 | Ni | 960 |
| Pd | 1 251 | Cr | 1 020 |
| Ag | 76,61 | P | 365 |
| Cd | 77,5 | Zr | 1 000 |
| In | 1,48 | | |
| Sn | 51,09 | | |
| Sb | 10,35 | | |
| Te | 472,6 | | |
| Cs | 3 589 | | |
| Ba | 1 601 | | |
| La | 1 205 | | |
| Ce | 2 338 | | |
| Pr | 1 109 | | |
| Nd | 4 014 | | |
| Pm | 65,94 | | |
| Sm | 797 | | |
| Eu | 130,10 | | |
| Gd | 76,76 | | |
| Tb | 1,87 | | |
| Dy | 0,90 | | |

- solution de produits de fission : combustible eau légère,
- taux de combustion du combustible : 33 000 MWj.t⁻¹,
- puissance d'irradiation : 30 MWj.t⁻¹,

**Exemple de composition de solution de déchets
de retraitement de combustible utilisé (UOX1)
3 ans après déchargement**



**Pas de formateur de
verre dans la
composition
des déchets**



**Nécessité d'ajouter
une fritte de verre
SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Na₂O-CaO**

Plan de l'exposé

Les déchets hautement radioactifs:

- Origine des déchets et nécessité du confinement
- **Confinement dans des vitrocéramiques:**
Les isoler durablement de la biosphère

Les déchets minéraux toxiques:

- Origine des déchets et nécessité du confinement
- Confinement dans des vitrocéramiques:
Les inertier et produire des matériaux valorisables

Le confinement des déchets hautement radioactifs dans des vitrocéramiques: *Les isoler durablement de la biosphère*

1/ Les matrices vitrocéramiques de confinement pour déchets radioactifs non-séparés:

- Matrices vitrocéramiques produites par TT de verres
- Matrices vitreuses partiellement cristallisées lors du refroidissement depuis l'état fondu

2/ Les matrices vitrocéramiques de confinement spécifique pour déchets radioactifs séparés à vie longue:

- Matrices vitrocéramiques produites par TT de verres
- Matrices vitrocéramiques produites par frittage

Le confinement des déchets hautement radioactifs dans des vitrocéramiques: *Les isoler durablement de la biosphère*

1/ Les matrices vitrocéramiques de confinement pour déchets radioactifs non-séparés:

- **Matrices vitrocéramiques produites par TT de verres**
- **Matrices vitreuses partiellement cristallisées lors du refroidissement depuis l'état fondu**

2/ Les matrices vitrocéramiques de confinement spécifique pour déchets séparés à vie longue:

- **Matrices vitrocéramiques produites par TT de verres**
- **Matrices vitrocéramiques produites par frittage**


Les matrices vitrocéramiques de confinement pour déchets radioactifs non-séparés

Matrices vitrocéramiques produites par traitement thermique de verres

- Les premières études dans les années 1970 (Allemagne)

But: Cristalliser partiellement (N + C) les verres nucléaires pour améliorer leurs propriétés mécaniques, leur stabilité thermique et leur durabilité chimique.

Systèmes: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ et $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$


celsiane ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) fresnoite ($\text{BaTiSi}_2\text{O}_8$) → (Ba, Sr)

+ phases mineures:

pyrochlore ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$)
scheelite (BaMoO_4)
pollucite ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_7$) } → (Ln, Mo, Cs)

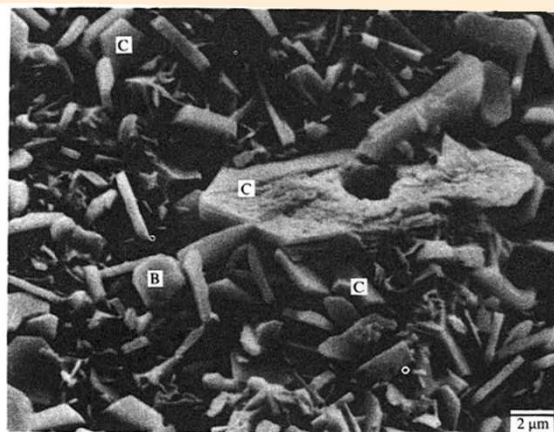


Figure 1. Scanning electron micrograph of celsian glass ceramic B1/3 after crystallising at 850° C for 20 h. Fracture surface etched in 1% hydrofluoric acid showing celsian (C) and Ba scheelite (B)

(Hayward 1988)

Amélioration des propriétés mécaniques
mais pas de la durabilité chimique

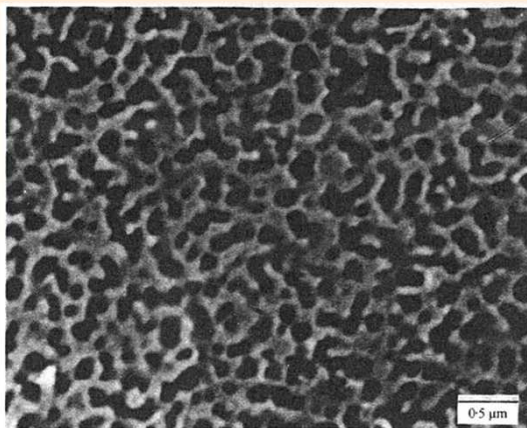
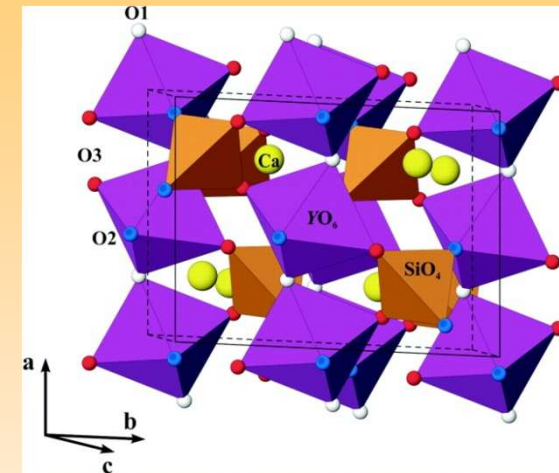
- Etudes sur les vitrocéramiques à base de titanite CaTiSiO_5 dans les années 1980 (Canada)

But: Matrice de confinement pour déchets issus du retraitement de combustible CANDU (non réalisé...)

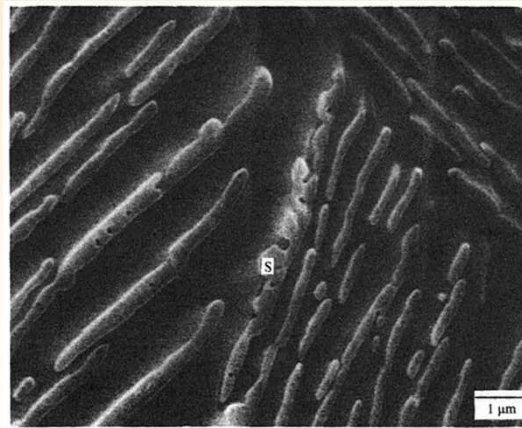
Phase visée: Titanite (sphène) CaTiSiO_5
Durable, analogue naturel, stable/site

Accueil: Zr^{4+} , Ln^{3+} , An^{3+} , Sr^{2+} (sites Ca, Ti)
 $(\text{Ca}^{2+}, \text{Ln}^{3+})(\text{Ti}^{4+}, \text{Al}^{3+})\text{SiO}_5$

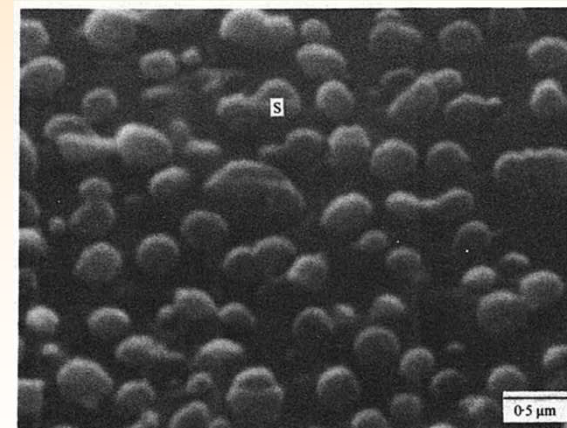
Système: SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - TiO_2 - Na_2O



*verre précurseur
(décomposition spinodale)
(Hayward 1988)*



*verre sans déchets
1h 1050 C*



*verre avec déchets
1h 1050 C*

Le confinement des déchets hautement radioactifs dans des vitrocéramiques: *Les isoler durablement de la biosphère*

1/ Les matrices vitrocéramiques de confinement pour déchets radioactifs non-séparés:

- **Matrices vitrocéramiques produites par TT de verres**
- **Matrices vitreuses partiellement cristallisées lors du refroidissement depuis l'état fondu**

2/ Les matrices vitrocéramiques de confinement spécifique pour déchets séparés à vie longue:

- **Matrices vitrocéramiques produites par TT de verres**
- **Matrices vitrocéramiques produites par frittage**

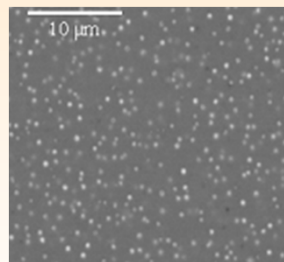
Les matrices vitrocéramiques de confinement pour déchets radioactifs non-séparés

Matrices vitreuses partiellement cristallisées lors du refroidissement depuis l'état fondu

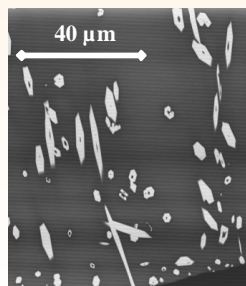
But: Incorporer des concentrations importantes de déchets dans les colis de verre pour réduire la quantité de colis dans les colis de verre pour réduire la quantité de colis

→ Problèmes de solubilité pour certains éléments (force champ élevée: $\text{Ln}^{3,4+}$, $\text{An}^{3,4+}$, Zr^{4+} , Mo^{6+} ...)

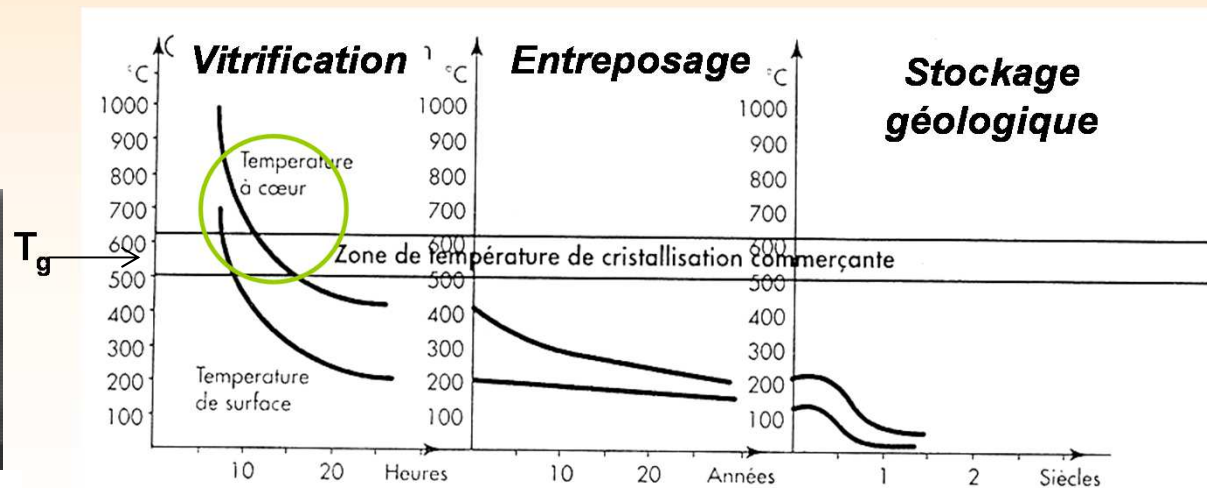
→ Risques de cristallisation et/ou de séparation de phase au cours du refroidissement de la fonte



déchets riches en Mo



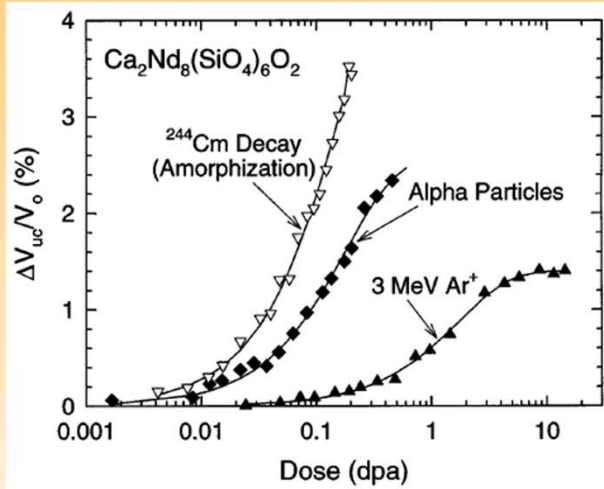
déchets riches en Ln



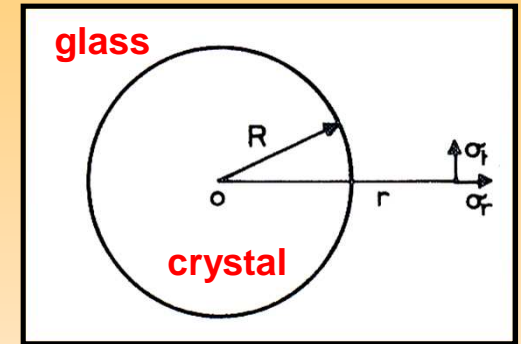
refroidissement des colis de verre après coulée

→ Nécessité de contrôler la nature et la taille des cristaux:

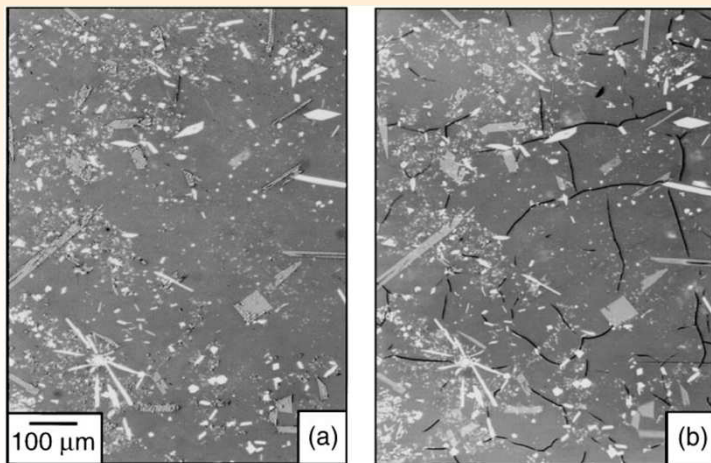
- Impact possible sur la tenue à l'auto-irradiation (alpha):
Risques de fracturation (amorphisation + gonflement + contraintes)



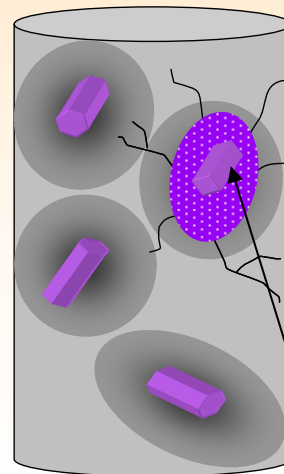
| Phase | Swelling |
|---|----------|
| SiO ₂ (quartz) | 17.5% |
| ZrSiO ₄ (natural) | 18.4 |
| (Zr, Pu)SiO ₄ | 16.6 |
| Ca ₂ Nd ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂ | 9.4 |
| CaPuTi ₂ O ₇ | 5.5 |
| Ca(Zr, Pu, Cm)Ti ₂ O ₇ | 6.0–7.1 |
| (Gd, Cm) ₂ Ti ₂ O ₇ | 5.1–6.5 |
| PuO ₂ | 0.97 |



↓ Gonflement



Temps (dose α) (Weber et al. 1998)
Verre + cristaux dopés ²⁴⁴Cm



$$\sigma_r = -2\sigma_t = -\frac{1}{3} \frac{\frac{\Delta V}{V}}{\left(\frac{1+\nu_1}{2E_1} + \frac{1-2\nu_2}{E_2} \right)} \left(\frac{R}{r} \right)^3$$

(Swain 1980)

**Les contraintes évoluent en R³
⇒ Les grosses particules peuvent induire une fracturation de la matrice vitreuse quand la dose augmente**

- Impact possible de la cristallisation partielle sur la durabilité chimique:

→ si durabilité dégradée de la matrice vitreuse résiduelle (ex: néphéline)

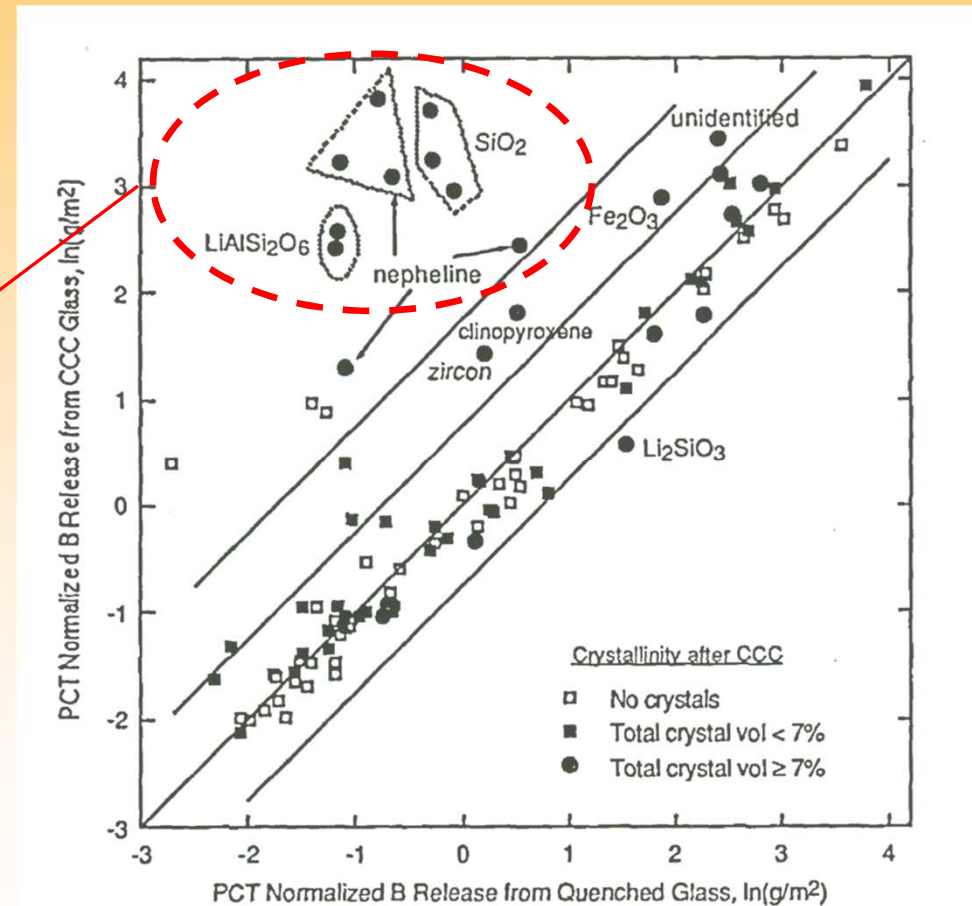
→ si phases cristallines peu durables (ex: molybdates alcalins, Na_2MoO_4)

**Effet de la cristallisation
de phases riches en (Si, Al)
sur la lixiviation de B
dans des verres
borosilicatés**

Néphéline $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$)



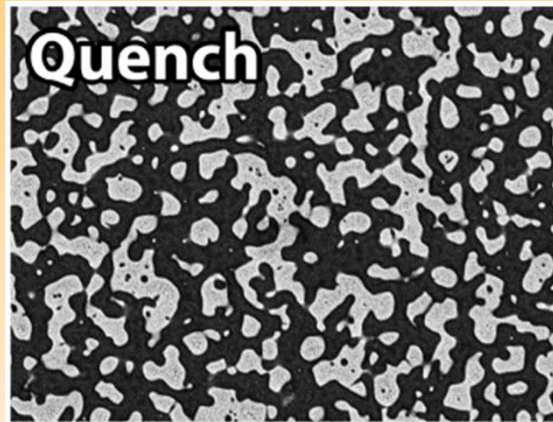
appauvrissement du verre
de 3 moles
de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ par mole
de Na_2O extraite



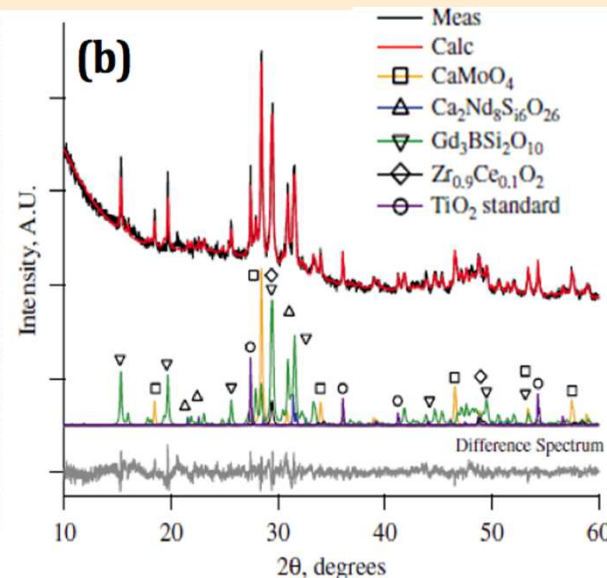
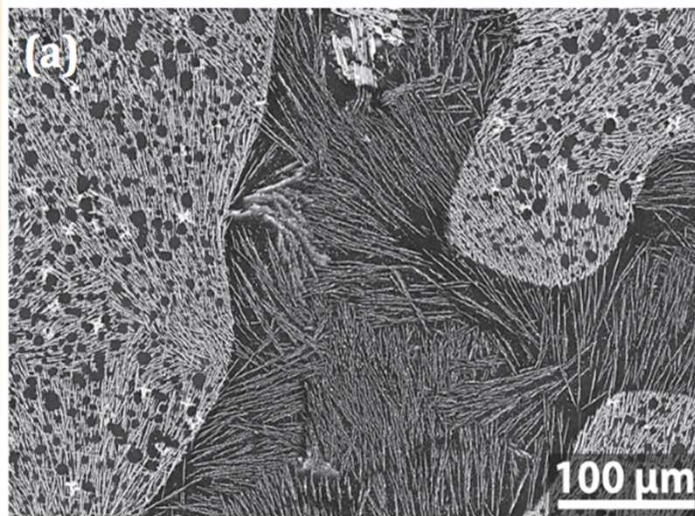
*Libération de bore dans l'eau (7 jours à 90 C) à partir
de verres complètement amorphes ou partiellement cristallisés
(Kim et al. 1995)*

Quelques exemples de verres partiellement cristallisés:

- Matrices aluminoborosilicatées envisagées pour confiner de forts % en masse de déchets nucléaires civils après extraction des actinides (USA)



| Additive/sample identification | GC5.86-42 |
|--------------------------------|-----------|
| Al ₂ O ₃ | 5.3 |
| B ₂ O ₃ | 12.3 |
| SiO ₂ | 52.1 |
| MoO ₃ | 3.7 |
| RO | 9.6 |
| R ₂ O | 7.0 |
| Ln ₂ O ₃ | 5.5 |
| ZrO ₂ | 3.3 |
| Others | 1.2 |
| Total | 100.0 |
| Waste loading, mass% | 42 |



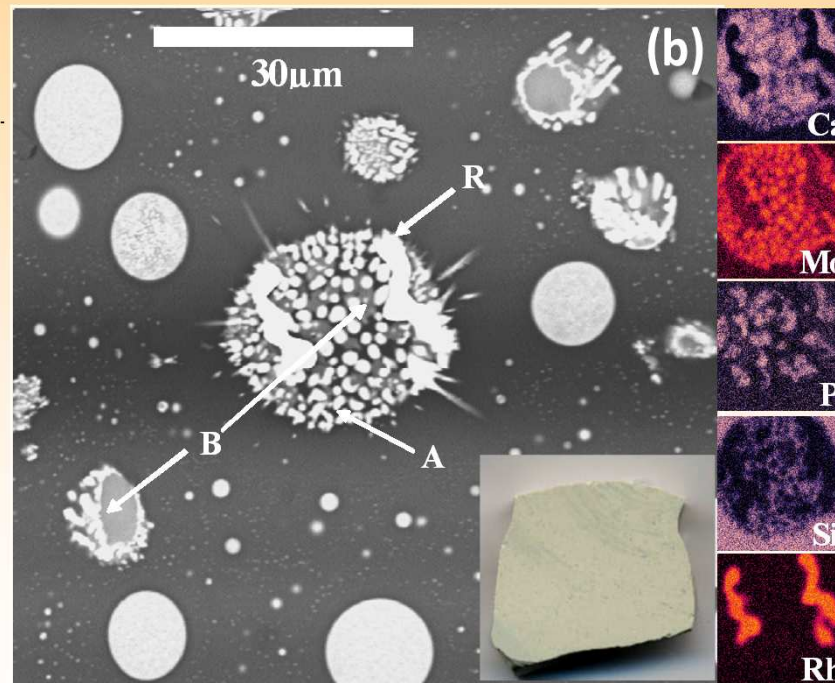
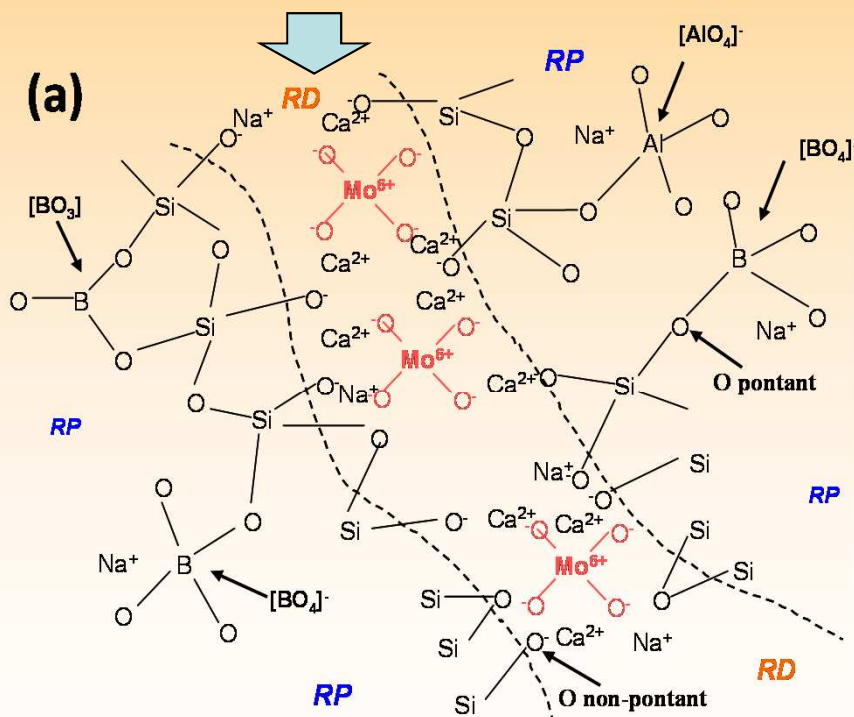
| Identification | GC5.86-42% |
|---|------------|
| Oxyapatite (Ca ₂ Ln ₈ Si ₆ O ₂₆) | 2 |
| Cerianite (Ce _x Zr _{1-x} O ₂) | 1 |
| Ln ₃ (BSiO ₆)(SiO ₄) | 17 |
| Powellite (CaMoO ₄) | 8 |
| Glass | 72 |
| Total | 100 |

% masse

Refroidissement lent de la fonte (Crum et al. 2012)

- Matrices aluminoborosilicatées pour confiner des déchets riches en Mo (Mo^{6+}):
 - sédimentation en fond de cuves (GB)
 - solutions issues du retraitement de combustible UMo (Fr)
 - solutions issues du retraitement de combustible à haut taux de combustion (Fr)

Mo^{6+} peu soluble dans les verres silicatés



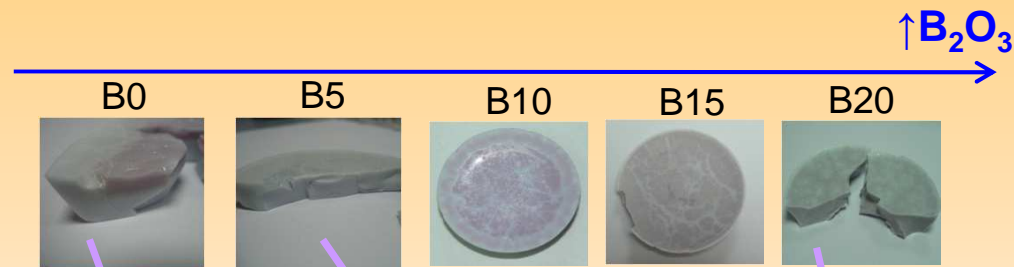
Verre UMo (Caurant et al. 2009)

Impératif d'éviter la cristallisation de Na_2MoO_4 (incorporation Cs radioactif)

Contrôle de la nature des molybdates qui cristallisent

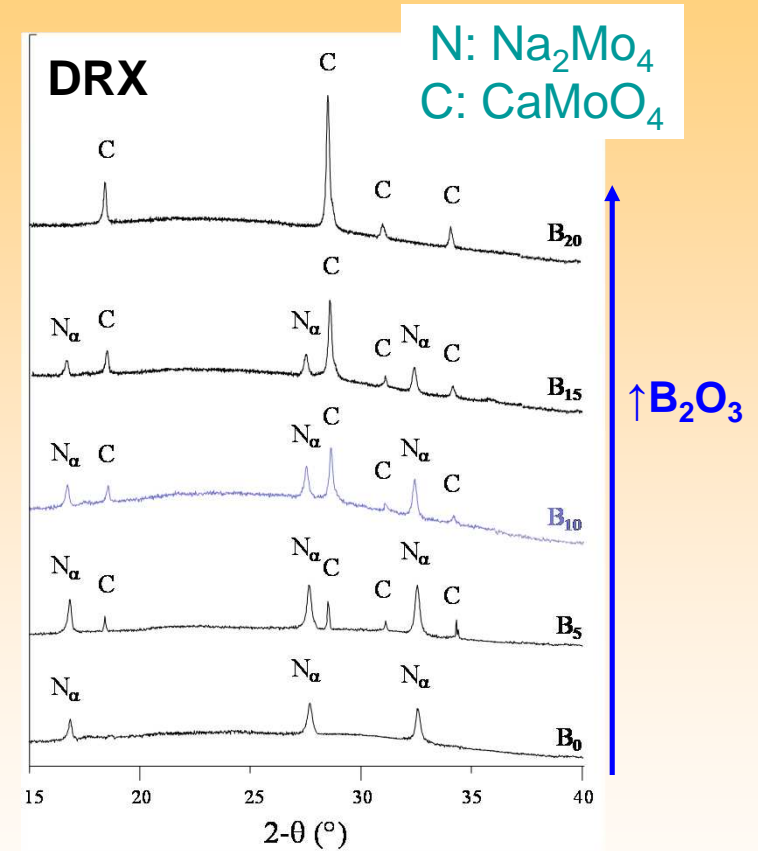
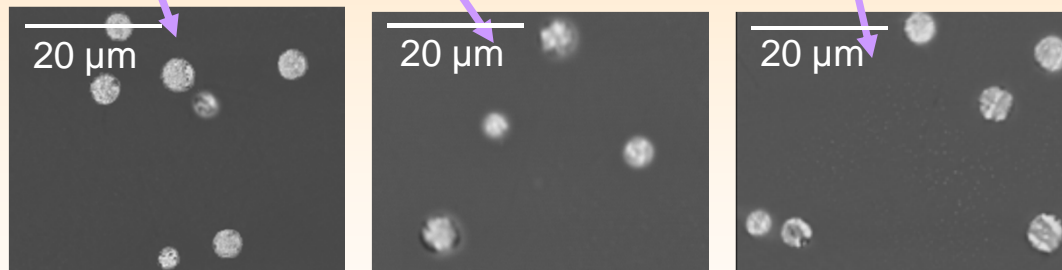
→ Fort effet de la teneur en B_2O_3

Système: $SiO_2-B_2O_3-Na_2O-CaO-MoO_3$



refroidissement de la fonte 1 C/min

MEB

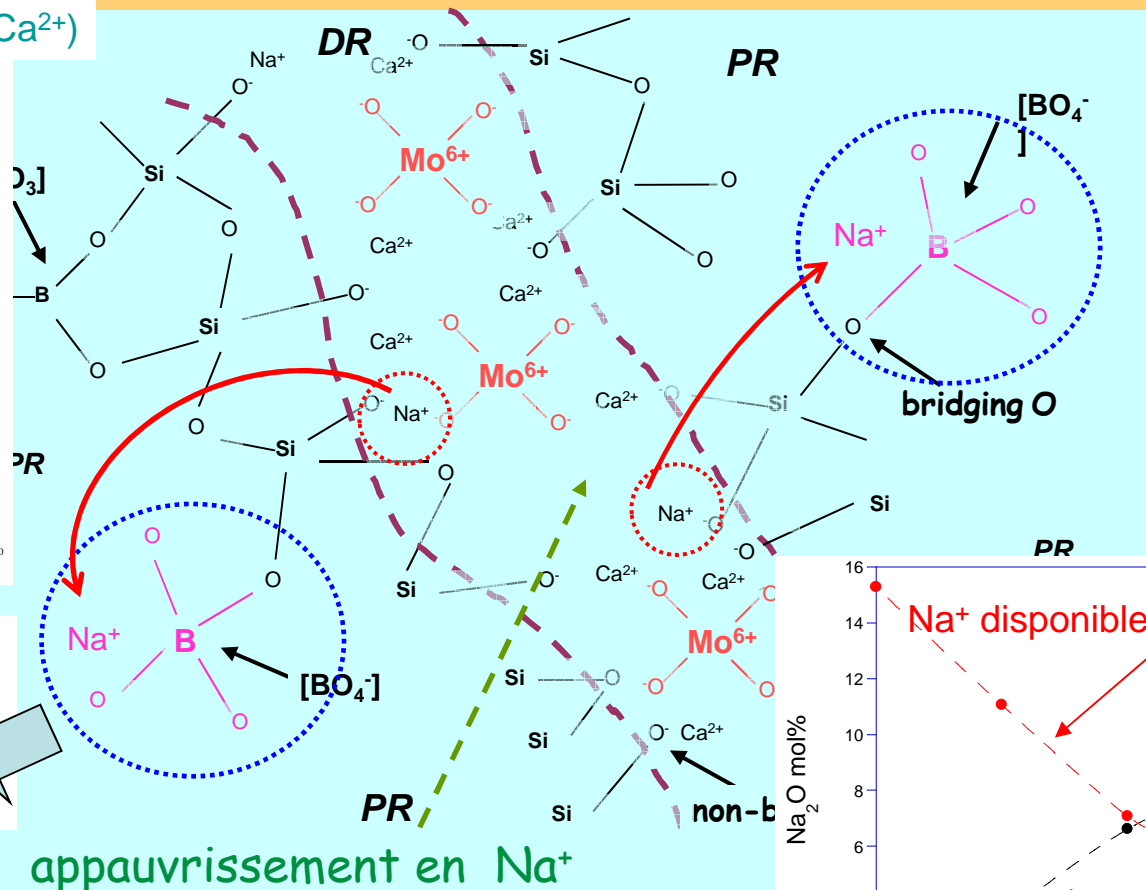
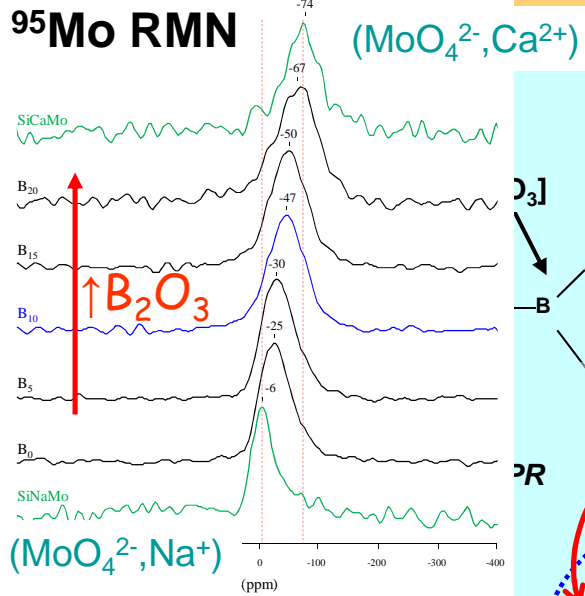


Magnin et al. (2011)

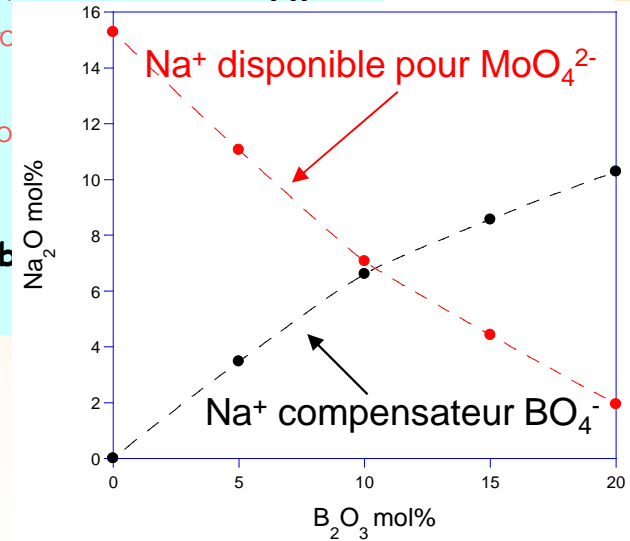
séparation de phase + cristallisation de molybdates

Effet de $[B_2O_3]$ sur la distribution des cations modificateurs

Magnin et al. (2011)



^{11}B RMN



Collab. T. Charpentier

**B₂O₃ (oxyde acide)
 réagit préférentiellement
 avec Na₂O
 (plus basique que CaO)**

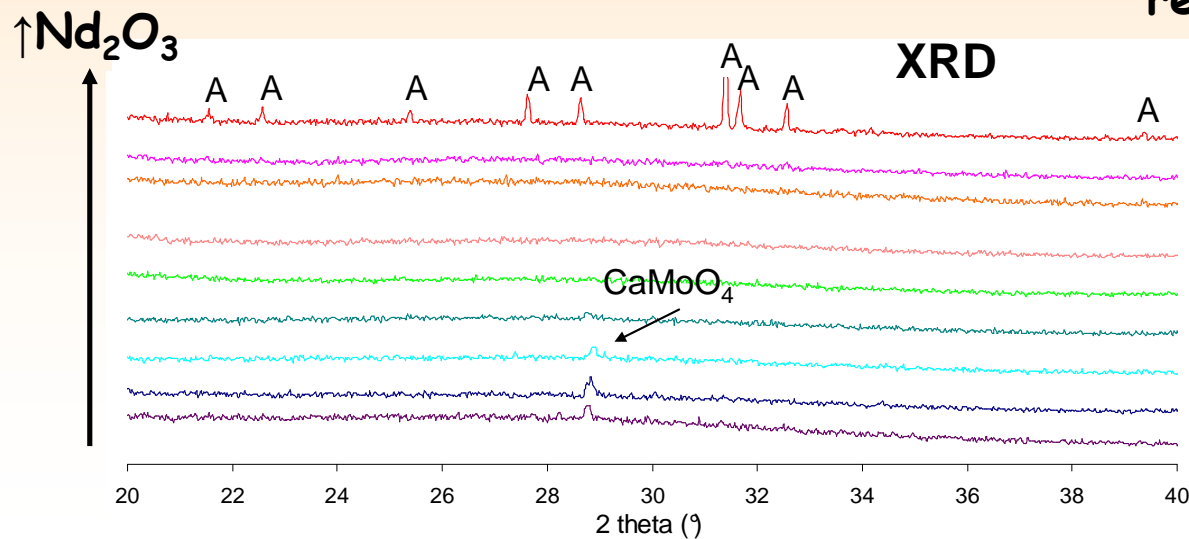
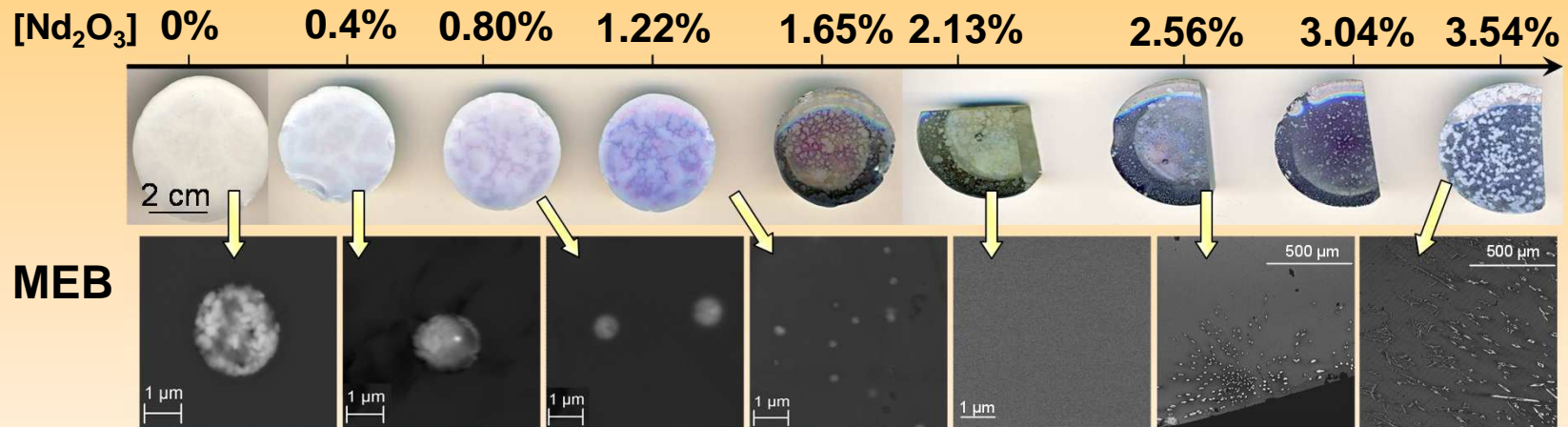
➔ **Enrichissement en Ca²⁺
 dans les régions dépolymérisées**

➔ **Cristallisation préférentielle de CaMoO₄**

Bloquer la cristallisation des molybdates

→ Fort effet de la teneur en oxydes de terres rares

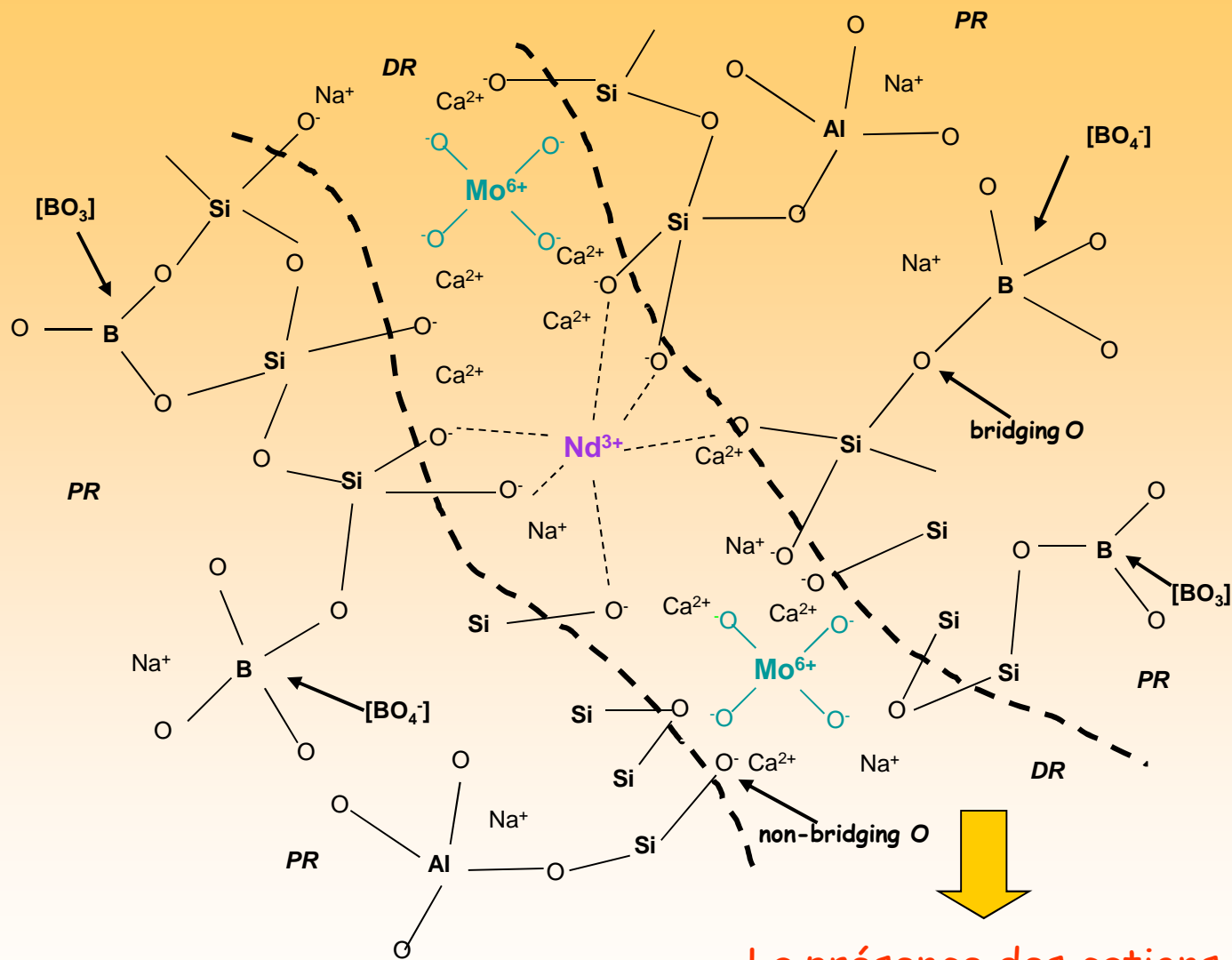
Système: $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$



refroidissement à 1 C/min

⇒ Nd₂O₃ accroît
la solubilité
des entités molybdates
dans le réseau vitreux

N. Chouard et al. (2011)



N. Chouard et al. (2011)

La présence des cations Nd^{3+}
a un effet dispersant
sur les entités MoO_4^{2-}

- Matrices aluminoborosilicatées pour confiner des déchets riches en Ln:

→ solutions issues du retraitement de combustible à haut taux de combustion (Fr)

Contrôle de la solubilité des terres rares: fort effet de la teneur en Al_2O_3

Système: $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O-CaO-MoO_3-Ln_2O_3$

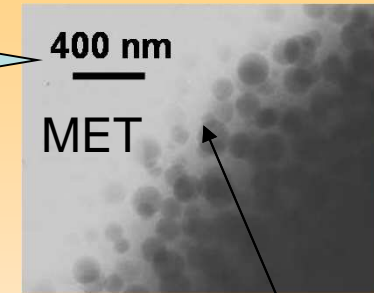
Refroidissement
fonte
(6 C/min)



R100 R87 R75
↑ cristallisation apatite
 $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$

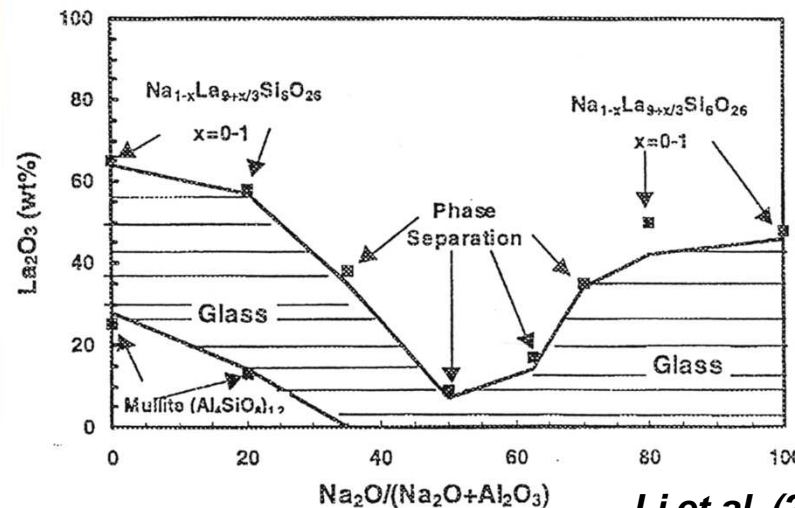
R50
séparation
de phase

R35
↑ solubilité Nd

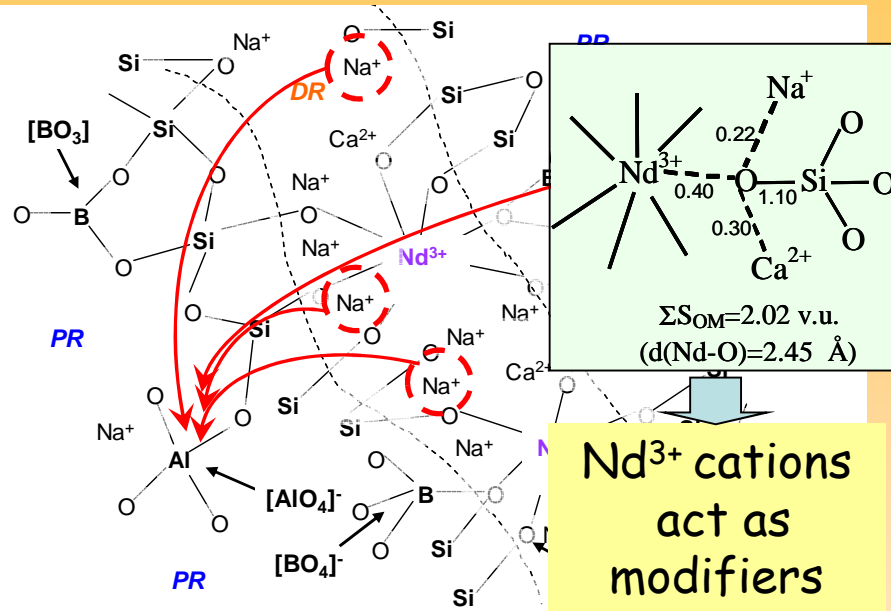


riche en Nd

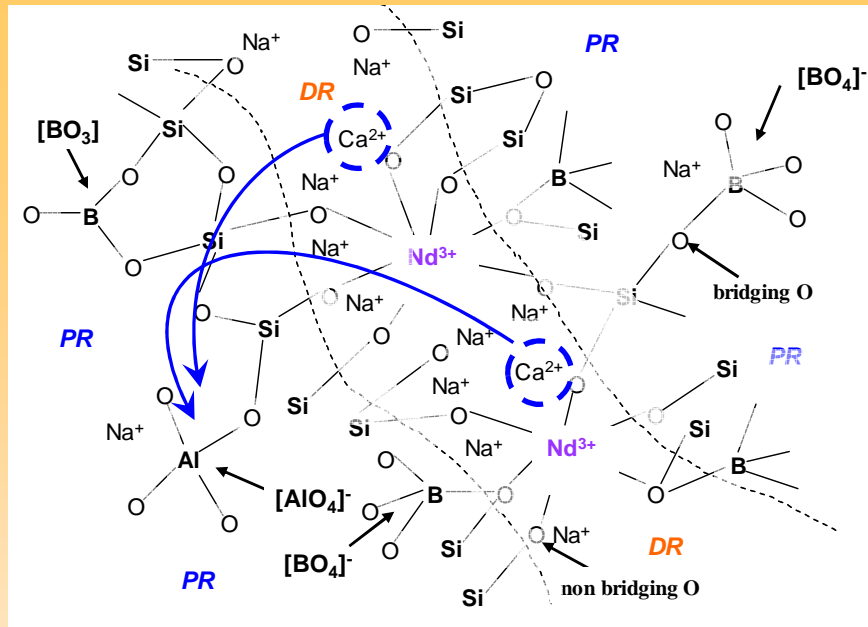
Bardez et al. (2005)



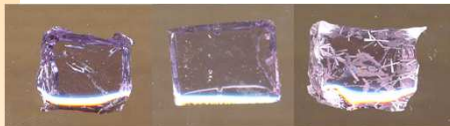
Li et al. (2000)



**Nd³⁺ cations
act as
modifiers
near NBOs**

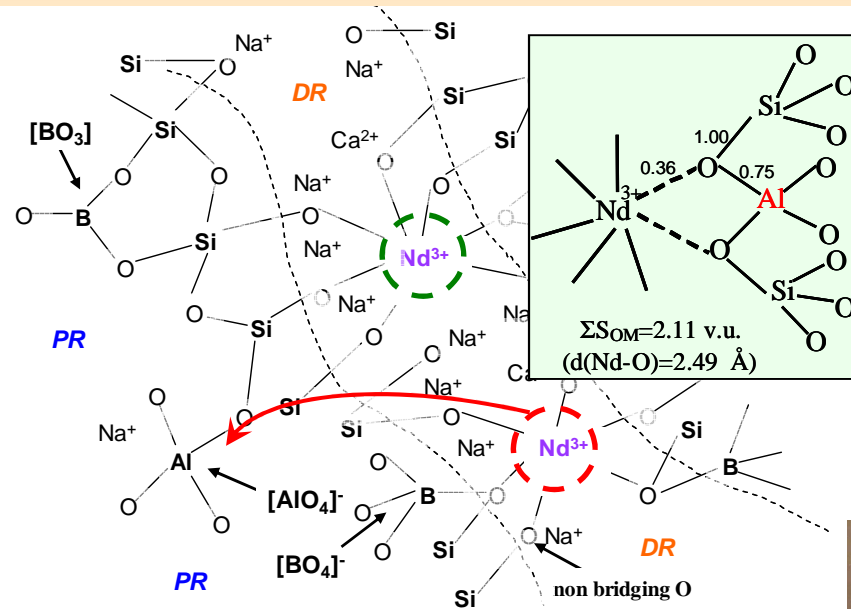


**Nd³⁺
devient
compensateur
de charge près
des entités (AlO₄)⁻**

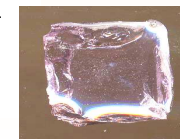


R100 R87 R75

Apatite ($Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$)



R50



R35

Le confinement des déchets hautement radioactifs dans des vitrocéramiques: *Les isoler durablement de la biosphère*

1/ Les matrices vitrocéramiques de confinement pour déchets radioactifs non-séparés:

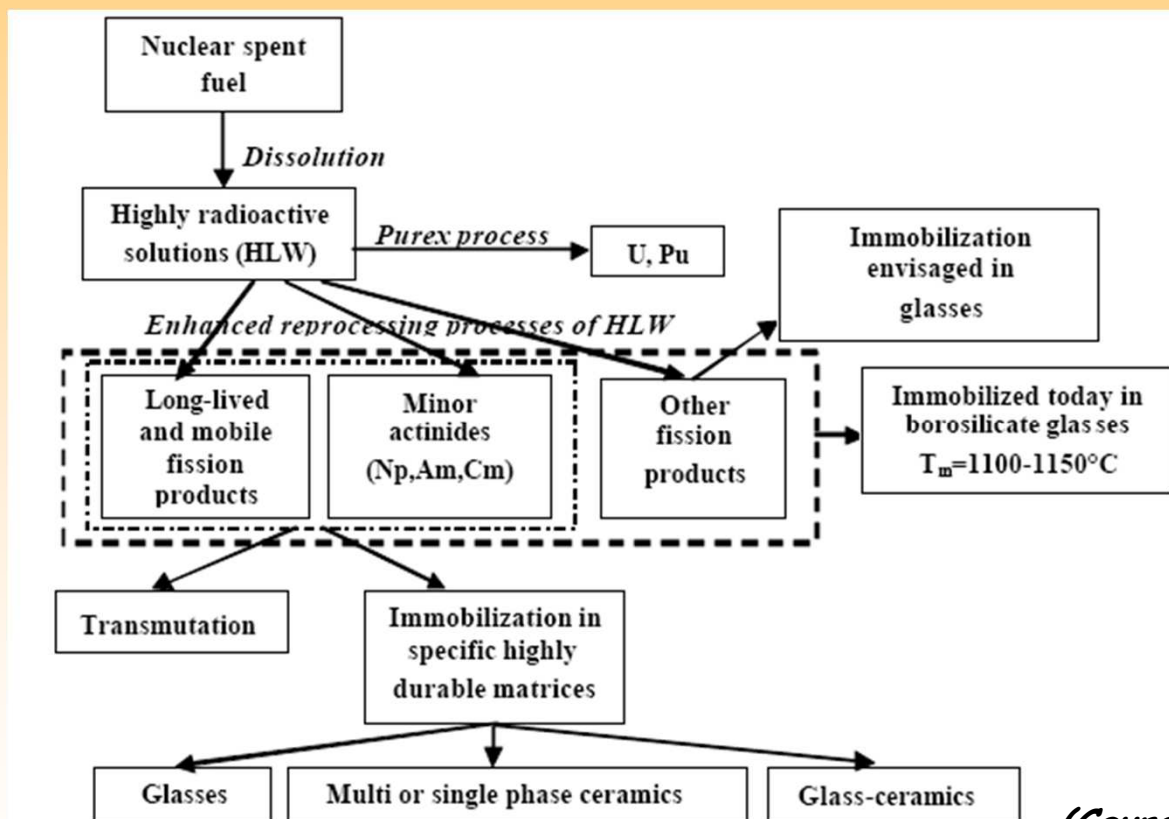
- **Matrices vitrocéramiques produites par TT de verres**
- **Matrices vitreuses partiellement cristallisées lors du refroidissement depuis l'état fondu**

2/ Les matrices vitrocéramiques de confinement spécifique pour déchets séparés à vie longue:

- **Matrices vitrocéramiques produites par TT de verres**
- **Matrices vitrocéramiques produites par frittage**

Les matrices vitrocéramiques de confinement spécifique pour déchets séparés à vie longue

Quels déchets à vie longue? → An: Actinides mineurs, Pu



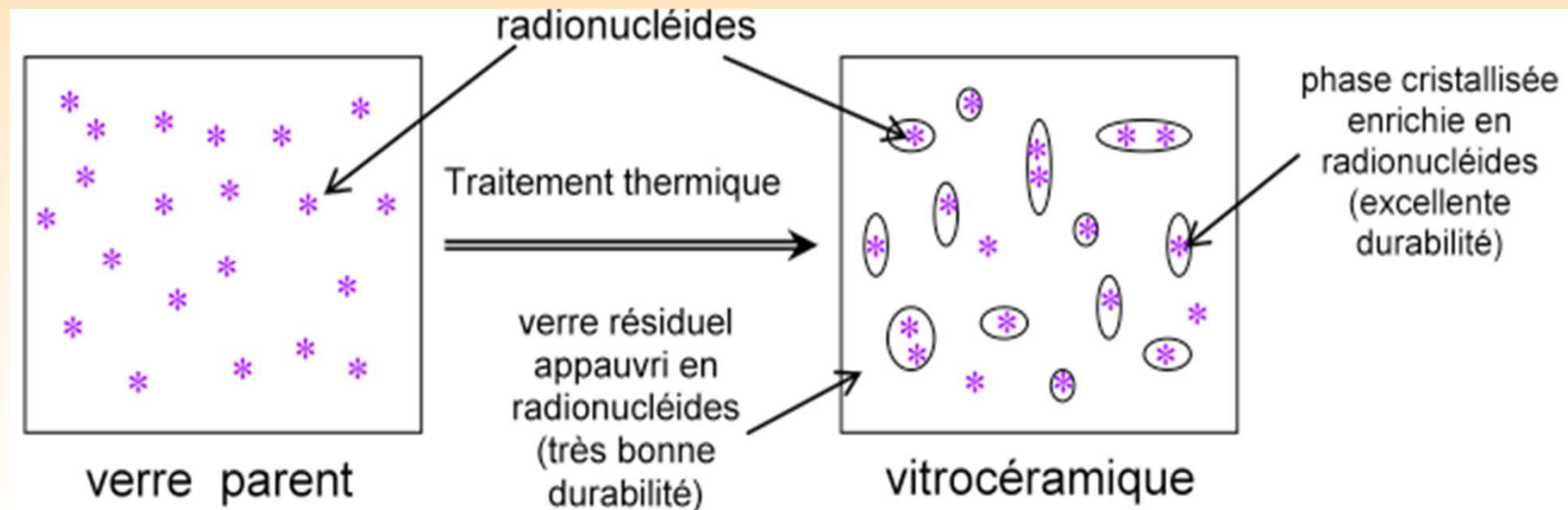
(Caurant et al. 2009)

Cas du retraitement poussé des déchets:
séparation et immobilisation de certains radionucléides à vie longue

Les matrices vitrocéramiques de confinement spécifique pour déchets séparés à vie longue

Matrices vitrocéramiques produites par traitement thermique de verres

But: Préparer un verre contenant les déchets (An) et par traitement thermique (N + C) induire leur incorporation au sein des cristaux d'une phase hautement durable (double barrière de confinement)



Exemple des matrices vitrocéramiques à base de zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$

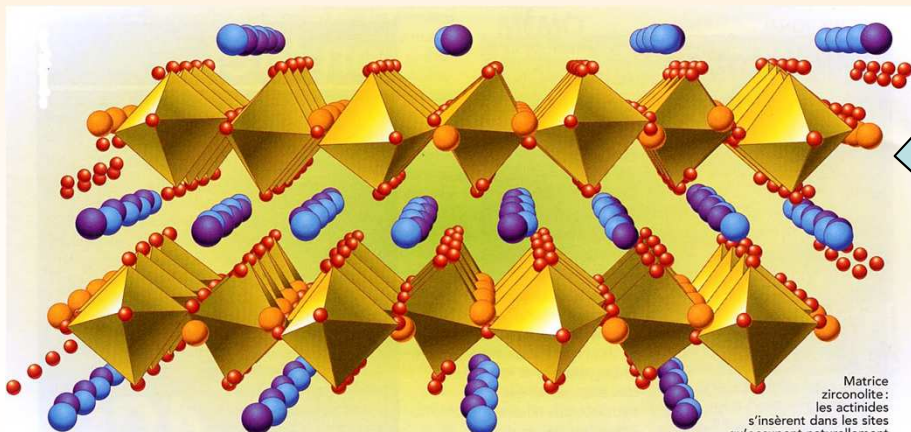
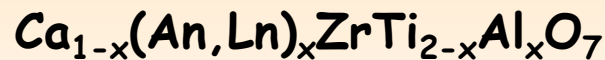
Verre de base : aluminosilicate de calcium (Fillet et al. 1997)

| Oxyde | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | TiO_2 | ZrO_2 | Na_2O |
|------------|----------------|-------------------------|--------------|----------------|----------------|-----------------------|
| % massique | 43,16 | 12,71 | 20,88 | 13,25 | 9,00 | 1,00 |
| % molaire | 48,84 | 8,48 | 25,33 | 11,28 | 4,97 | 1,10 |

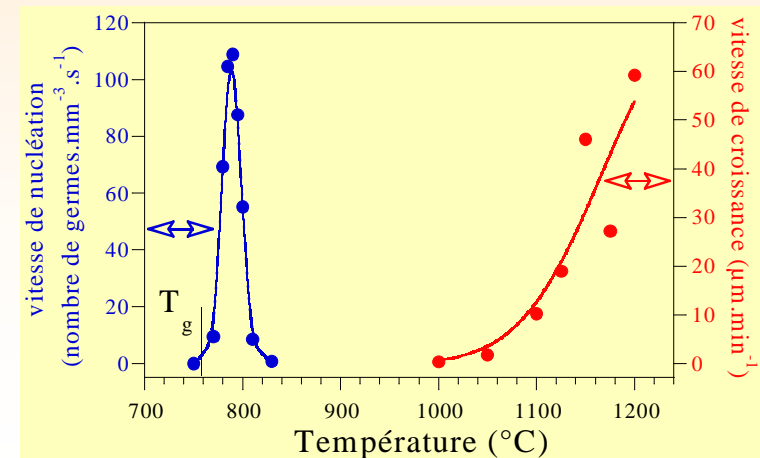
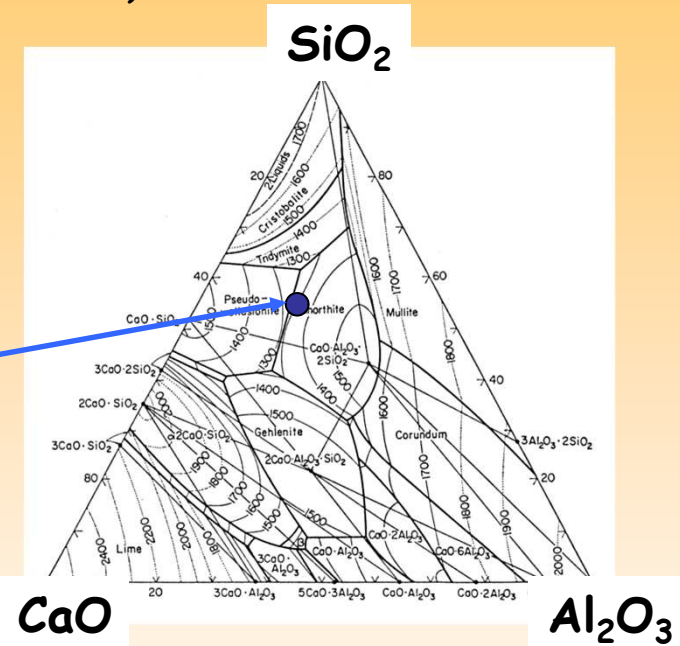
Vitrification aisée

Bonne durabilité chimique

Accueil des Ln et An:

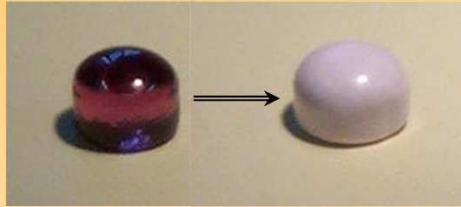


Matrice zirconolite: les actinides s'insèrent dans les sites qu'occupent naturellement le calcium (violet) et le zirconium (bleu clair); autres constituants, le titane (billes orange) et l'oxygène (rouge).

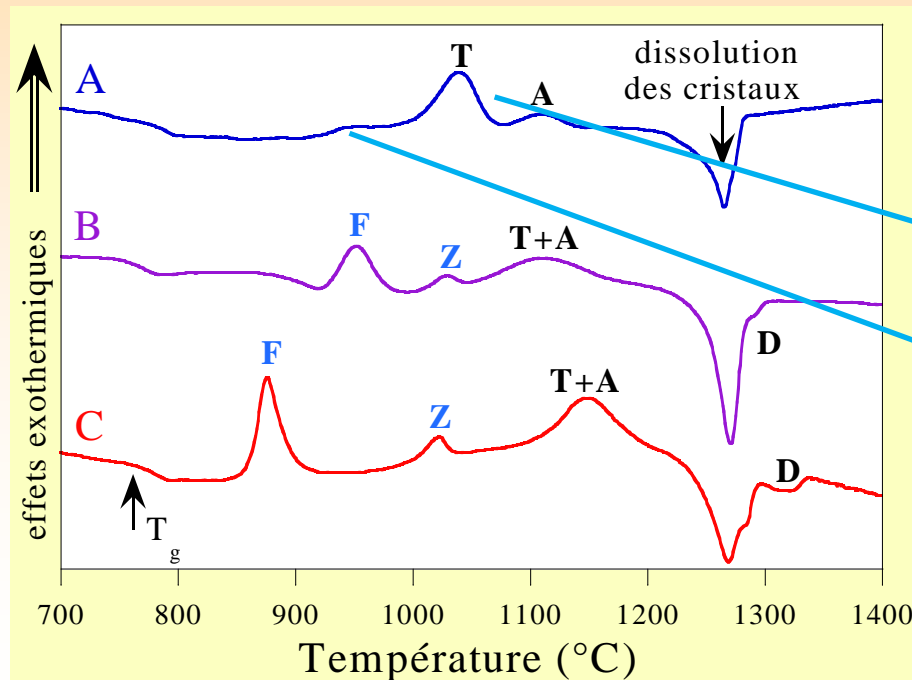
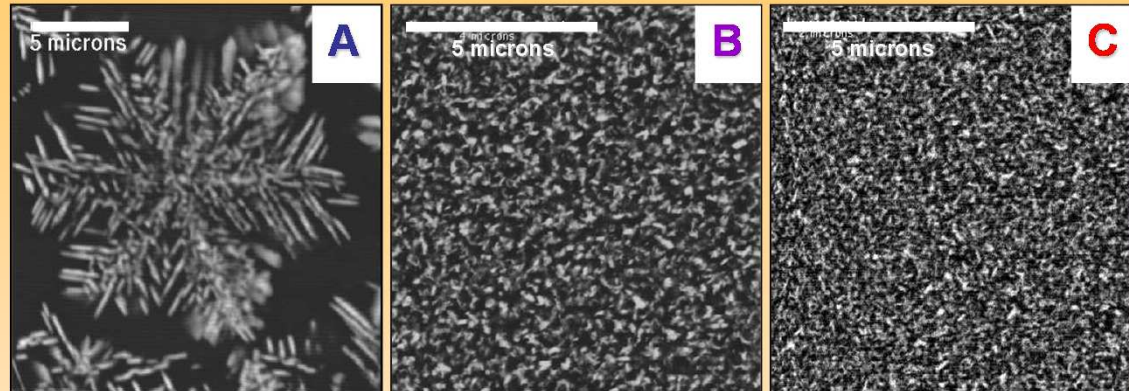


Effet de la teneur en ZrO_2 et TiO_2

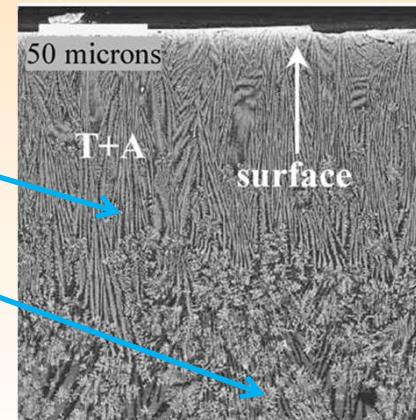
Fusion 1550-1650°C $T_n = 810^\circ\text{C}$ $T_c = 1050^\circ\text{C}$



(Loiseau et al. 2003)



$(ZrO_2, TiO_2) \uparrow$

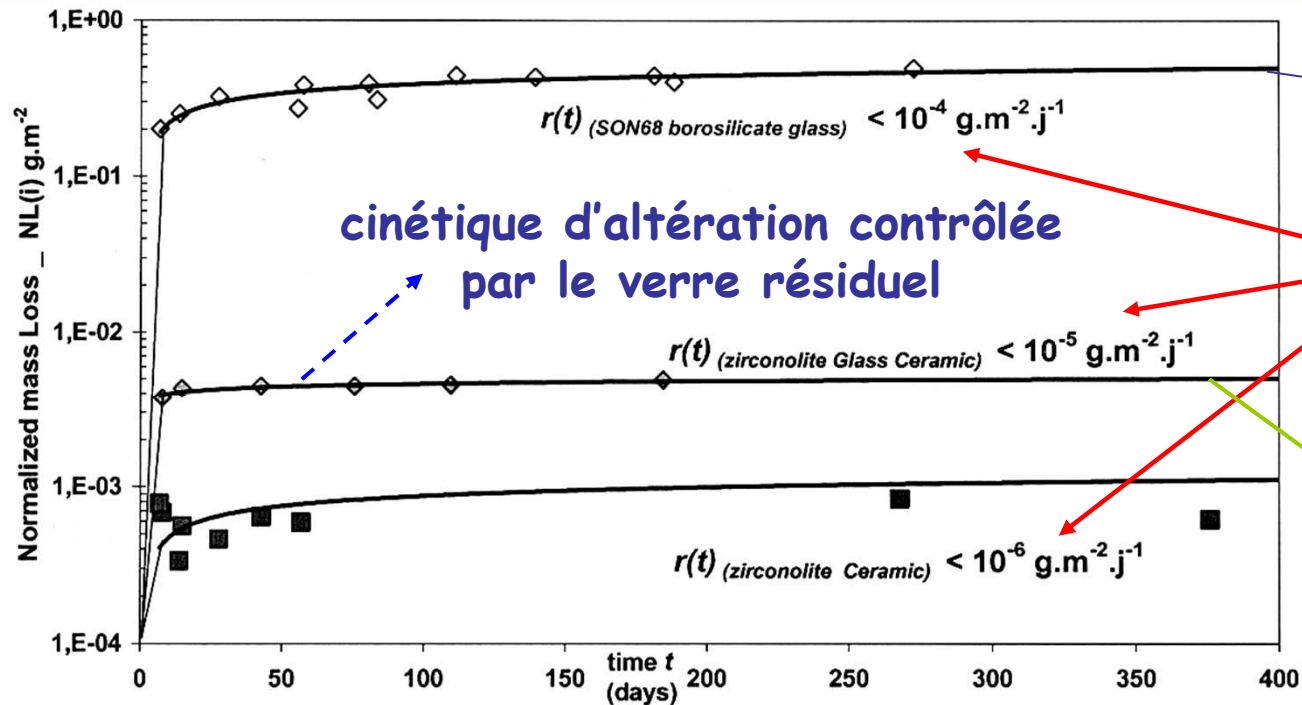


stable (T)

métastable (Z)

- F** : phase « précurseur » de structure fluorine
- Z** : transformation irréversible (organisation) fluorine \rightarrow zirconolite

Lixiviation des vitrocéramiques à base de zirconolite



50-100 fois plus de verre SON68 altéré que pour la vitrocéramique

Vitesse de dissolution à long terme

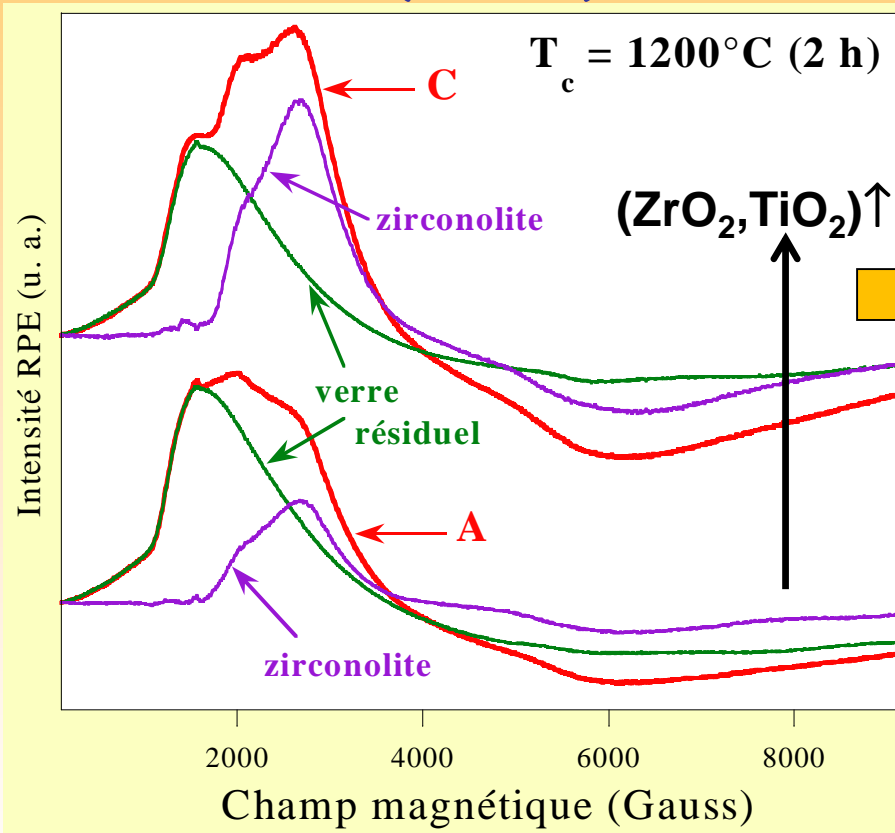
en 10 000 ans $\approx 3,6 \mu\text{m}$ de matrice altérée

Figure 3. Long-term alteration Normalized mass Losses $NL(i)$ and alteration rates $r(t)$ of zirconolite ceramics, glass-ceramics and borosilicate glass versus time in static mode at 90°C and high S/V ratios. (from [14])

(Leturcq et al. 2000)

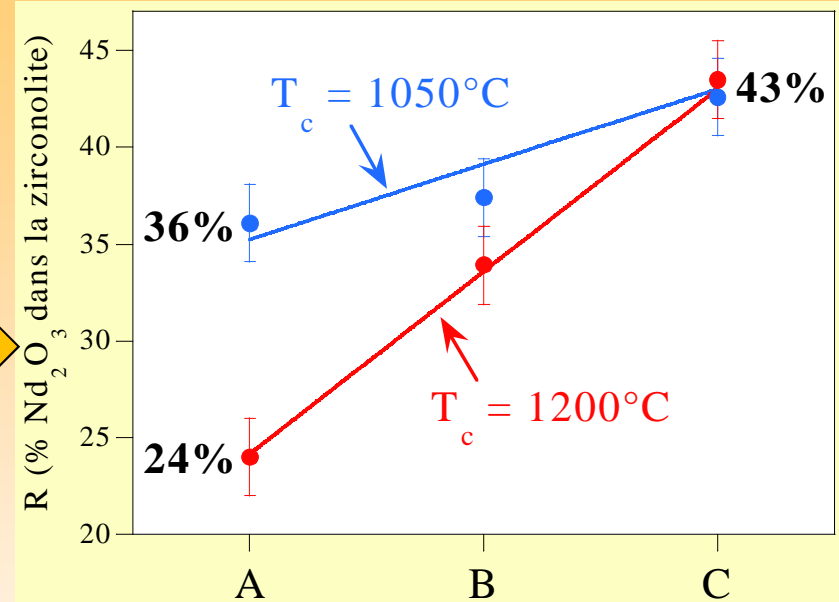
Incorporation des ions Nd^{3+} dans les cristaux de zirconolite

RPE (T=12 K)



(Loiseau et al. 2003)

Quantification



Compositions A \rightarrow C : R \nearrow
(augmentation du pourcentage
volumique de cristaux de
zirconolite)

Problème: il reste quand même une fraction importante de simulant (Nd) des actinides mineurs dans le verre résiduel

Le confinement des déchets hautement radioactifs dans des vitrocéramiques: *Les isoler durablement de la biosphère*

1/ Les matrices vitrocéramiques de confinement pour déchets radioactifs non-séparés:

- **Matrices vitrocéramiques produites par TT de verres**
- **Matrices vitreuses partiellement cristallisées lors du refroidissement depuis l'état fondu**

2/ Les matrices vitrocéramiques de confinement spécifique pour déchets séparés à vie longue:

- **Matrices vitrocéramiques produites par TT de verres**
- **Matrices vitrocéramiques produites par frittage**

Les matrices vitrocéramiques de confinement spécifique pour déchets séparés à vie longue

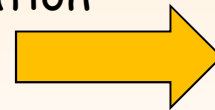
Matrices vitrocéramiques produites par frittage

Exemple des matrices vitrocéramiques à base de pyrochlore $(Ln, An)_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$

But: Préparer séparément la phase cristalline durable (pyrochlore) avec les An incorporés dans sa structure et la disperser par encapsulation dans une matrice vitreuse à basse T.

La phase cristalline:

- pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$
- bonne capacité d'incorporation des actinides
- très bonne résistance à l'auto-irradiation alpha



Les déchets:

- confinement du Pu
- déchets riches en actinides provenant du retraitement du Pu

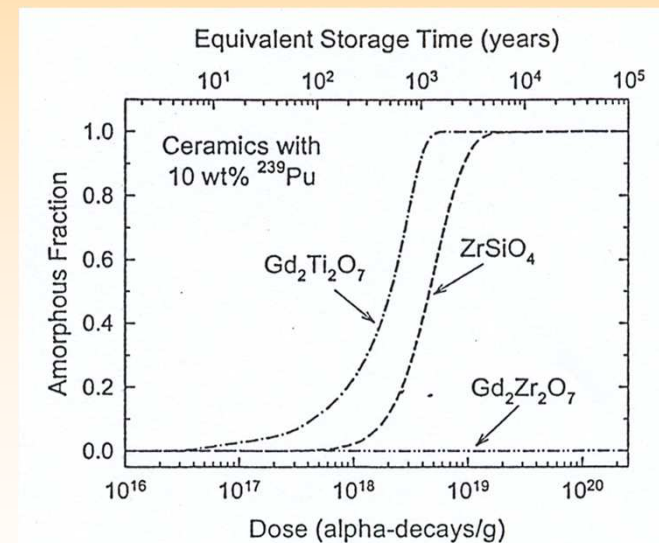


Fig. 7. Predicted amorphization dependence on time and dose in ceramics containing 10 wt% ²³⁹Pu [5].

(Ewing et al. 2004)

La phase vitreuse:

verre à bas point de fusion

(silicate de plomb, borosilicate de sodium)

Elaboration et microstructure du composite:

1/Mélange fritte de verre + poudre de pyrochlore

2/Pressage à froid ou à chaud

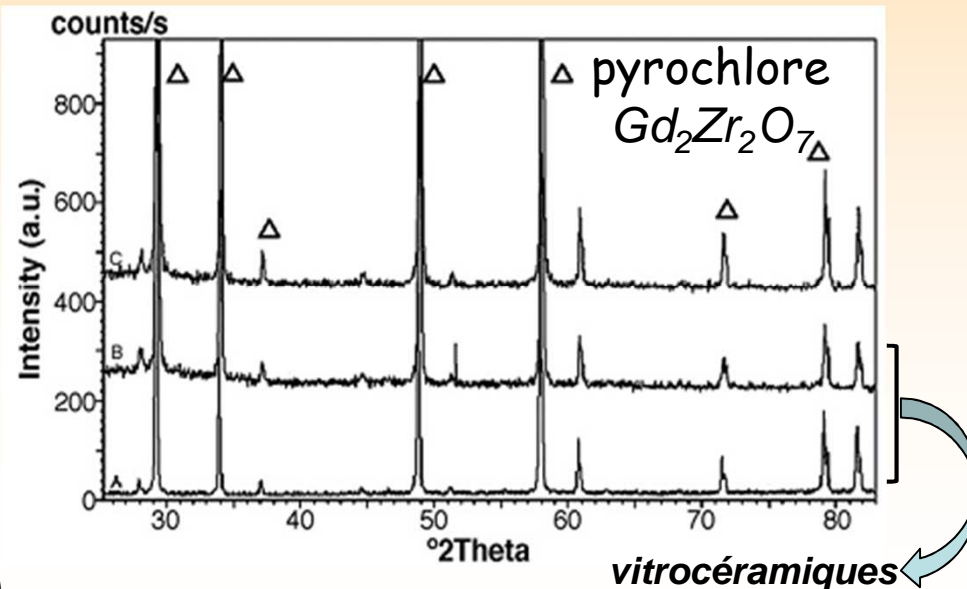
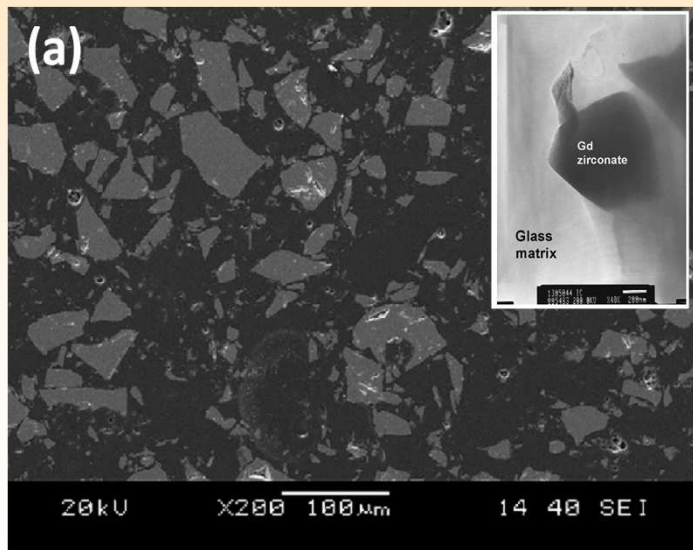
3/Frittage naturel à basse température ($T < 620\text{ C}$)

($T_{\text{frittage composite}} < T_{\text{cristallisation vitrocéramiques}} (> 1000\text{ C})$

$< T_{\text{frittage céramique pyrochlore}} (\approx 1200\text{ C})$)

⇒ Obtention de composites bien frittés avec 40 vol% de pyrochlore

(pas de réaction pyrochlore-verre ni de cristallisation du verre)



620 C 2h, 30% vol pyrochlore ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)
+ verre borosilicaté (Boccaccini et al. 2007)

Plan de l'exposé

Les déchets hautement radioactifs:

- Origine des déchets et nécessité du confinement
- Confinement dans des vitrocéramiques:
Les isoler durablement de la biosphère

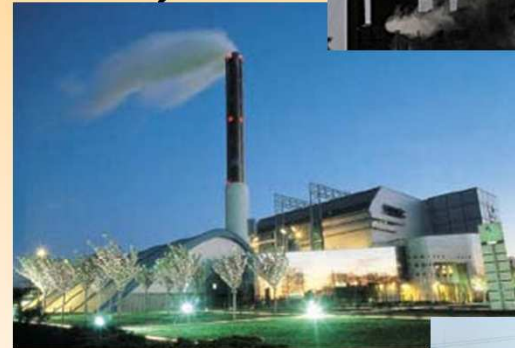
Les déchets minéraux toxiques:

- Origine des déchets et nécessité du confinement
- Confinement dans des vitrocéramiques:
Les inertier et produire des matériaux valorisables

Cas des déchets minéraux toxiques non radioactifs

→ Des origines variées:

- **Production d'énergie**
(cendres volantes des centrales au charbon)
Monde: 550 millions t/an (2006)
Chine: 375 millions t/an (2011)
- **Incinération de déchets**
(cendres REFIOM)
Monde: 25 millions t/an (2005)
- **Résidus de l'industrie métallurgique**
(scories et autres déchets)
- **Boues d'épuration et de dragage**



→ Des compositions variées mais souvent fortement silicatées

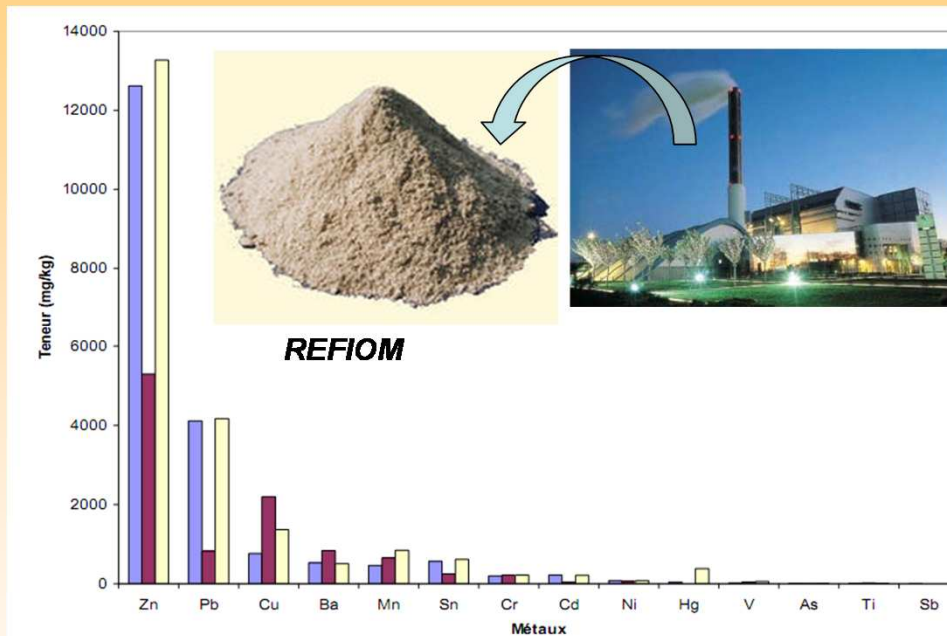
| Déchets (% masse) | Cendres d'incinération | Cendres de centrale au charbon | Scories métallurgie Fe | Boues d'épuration | Déchets hydrométallurgie Zn |
|---|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------|--------------------------------|
| SiO ₂ | 43,8 | 50,1 | 38,7 | 48,2 | 2,2 |
| Al ₂ O ₃ | 11,0 | 23,8 | 6,6 | 18,7 | 0,7 |
| CaO | 30,5 | 6,7 | 41,8 | 8,5 | 51,3 |
| MgO | 1,8 | 1,8 | 2,3 | 1,9 | - |
| Fe ₂ O ₃ | 2,9 | 9,7 | 0,6 | 8,5 | 0,1 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 2,6 | 2,9 | 1,2 | 1,5 | 0,1 |
| MO ^a | 4,9 | 0,1 | 5,9 | 1,1 | 14,5 |

(MO : ZnO + PbO + CuO + MnO + CdO)

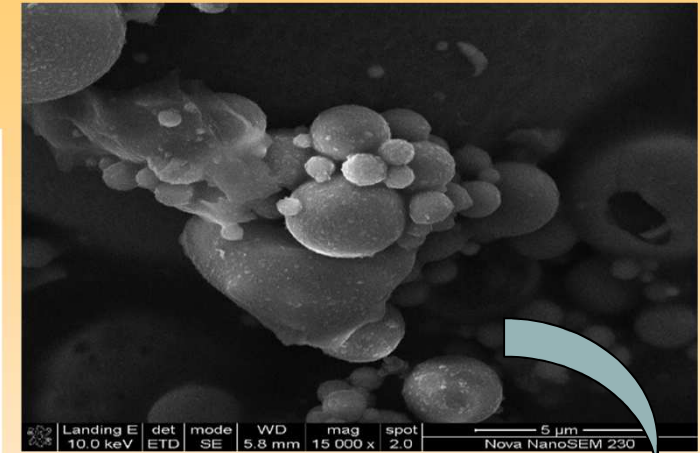
**Exemples de compositions de déchets industriels et ménagers toxiques
d'origines diverses**

→ Des teneurs pouvant être très élevées:

- en métaux lourds (Pb, Cd, Zn, Hg, Cu, U, Th...)
- en autres éléments très toxiques (Be, As, Sb)



Teneurs en métaux dans des REFION (Ile de France)
en mg/kg de matière sèche

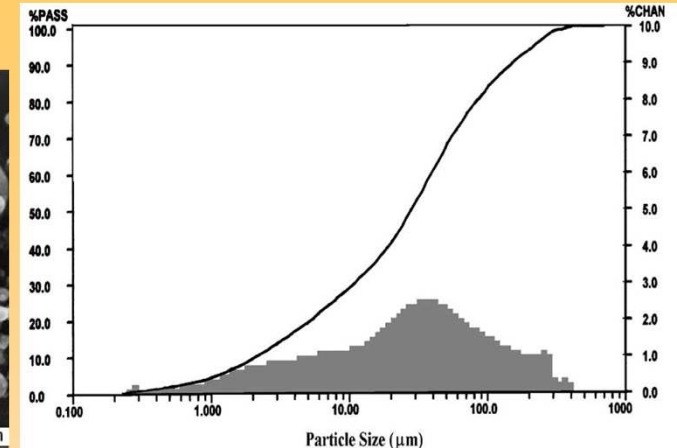
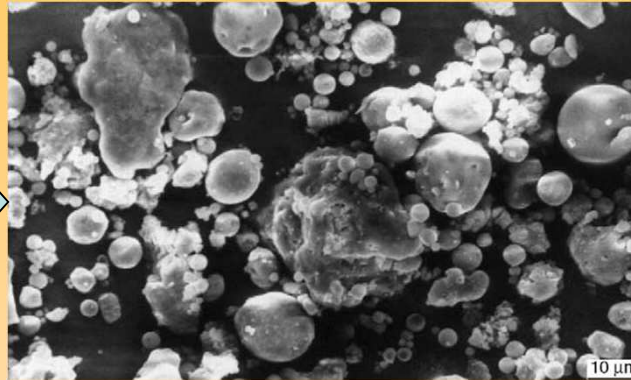


■ Cendres Volantes
■ Cendres sous chaudières
■ Gateau

| Heavy metals | Conc. (ppm) |
|--------------|-------------|
| As | 16.61 |
| Cd | 0.16 |
| Co | 5.45 |
| Cr | 72.97 |
| Cu | 18.76 |
| Mn | 148.10 |
| Mo | 18.31 |
| Ni | 13.94 |
| Pb | 24.38 |
| Sb | 0.54 |
| Se | 8.88 |
| Sr | 1696.00 |
| Ti | 2003.00 |
| V | 103.85 |
| Zn | 20.03 |

Cendres volantes de centrale au charbon
Afrique du Sud (Ayanda et al. 2012)

→ Se présentent sous forme pulvérulente



Cendres volantes de centrale au charbon (Erol et al. 2003)

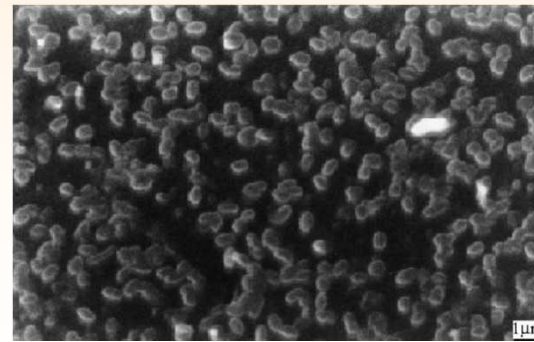
Cendres REFIO M (Cheng et al. 2004)

→ Risques importants de dissémination et de passage dans la biosphère

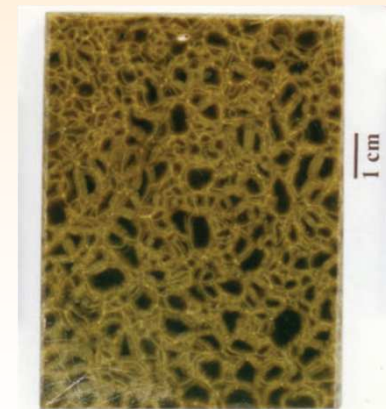
→ Nécessité de les **isoler par dissolution ou encapsulation dans une matrice durable** pour éviter leur dispersion brutale dans la biosphère (inertage).
Mise en décharge (mais coût élevé) ou recherche d'une **valorisation des matériaux** (verres, vitrocéramiques, adjuvants ciments).



Vitrocéramiques Slagsitall (années 1960)



Vitrocéramiques de cendres de centrale au charbon



Vitrocéramiques de cendres d'incinération

Plan de l'exposé

Les déchets hautement radioactifs:

- Origine des déchets et nécessité du confinement
- Confinement dans des vitrocéramiques:
Les isoler durablement de la biosphère

Les déchets minéraux toxiques:

- Origine des déchets et nécessité du confinement
- Confinement dans des vitrocéramiques:
Les inertier et produire des matériaux valorisables


Le confinement des déchets inorganiques toxiques dans des vitrocéramiques

Inerter et produire des matériaux valorisables

Intérêts de la vitrification (et de la vitrocéramisation):

- Eviter la dissémination des déchets dans la biosphère
- Réduire le volume et la surface spécifique des déchets
- Réduire la vitesse de relâchement des éléments toxiques
- Eviter les coûts de mise en décharge
- Réduire l'utilisation de matières premières naturelles
- Valoriser économiquement les déchets confinés (matériaux de construction, industries diverses, routes ...)

TCLP results for incinerator fly ash and quenched glass



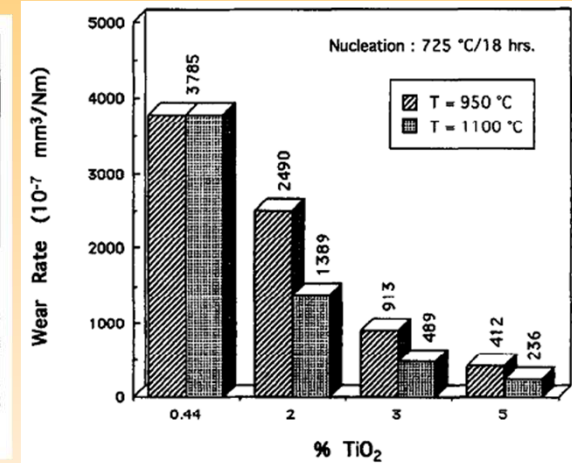
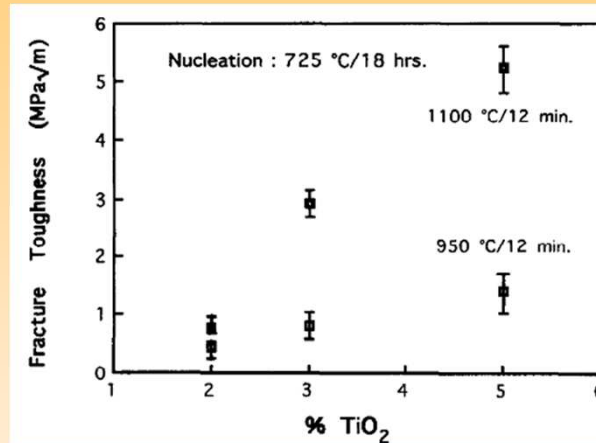
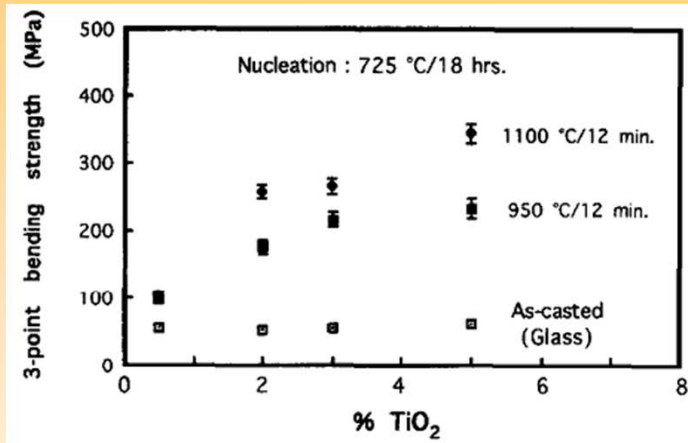
| Elements | Incinerator fly ash (mg/l) | Quenched glass leached (mg/l) |
|----------|----------------------------|-------------------------------|
| Zn | 25.6 | 6.9 |
| Cd | 16.9 | 0.2 |
| Pb | 2.5 | ND |
| Cu | 0.4 | ND |
| Cr | 20.3 | ND |

ND indicates not detected.

*Durabilité REFIOM et verres
(Cheng et al. 2004)*

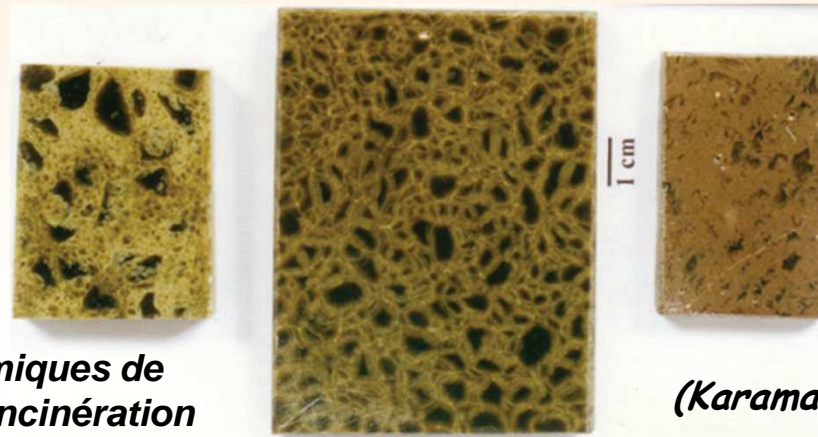
Intérêts de la vitrocéramisation:

- Amélioration des propriétés thermo-mécaniques / verres (ténacité, dureté, résistance abrasion, stabilité thermique)



Vitrocéramiques à base de scories de hauts-fourneaux en Turquie (Oveçoglu 1997)

- Obtenir des matériaux présentant un aspect visuel plus esthétique



Vitrocéramiques de cendres d'incinération

(Karamanov 2009)

Inconvénients de la vitrocéramisation:

- Une ou plusieurs étapes supplémentaires / vitrification (augmentation du coût)
- Peut affecter les propriétés chimiques (durabilité) / verres:

Suivant les cas amélioration ou dégradation / verre parent. Dépend de la nature des phases, de la composition du verre résiduel et la distribution des éléments toxiques entre les phases.

Préparation des vitrocéramiques:

Tout d'abord il faut fondre les déchets ...

| Déchets (% masse) | Cendres d'incinération | Cendres de centrale au charbon | Scories métallurgie Fe | Boues d'épuration | Déchets hydrométallurgie Zn |
|---|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------|----------------------|--------------------------------|
| SiO ₂ | 43,8 | 50,1 | 38,7 | 48,2 | 2,2 |
| Al ₂ O ₃ | 11,0 | 23,8 | 6,6 | 18,7 | 0,7 |
| CaO | 30,5 | 6,7 | 41,8 | 8,5 | 51,3 |
| MgO | 1,8 | 1,8 | 2,3 | 1,9 | - |
| Fe ₂ O ₃ | 2,9 | 9,7 | 0,6 | 8,5 | 0,1 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 2,6 | 2,9 | 1,2 | 1,5 | 0,1 |
| MO ^a | 4,9 | 0,1 | 5,9 | 1,1 | 14,5 |

(MO : ZnO + PbO + CuO + MnO + CdO)

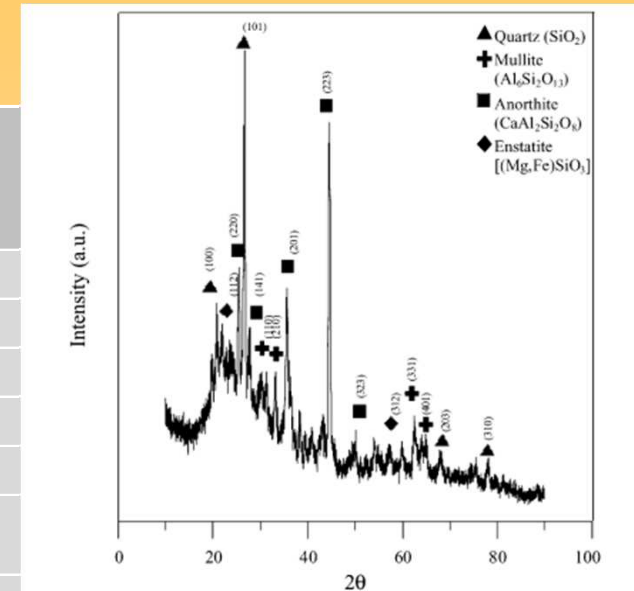


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Seyitömer thermal power plant fly ash.

(Erol et al. 2003)

Présence de teneurs élevées en SiO₂, Al₂O₃ et CaO

➔ Dans de nombreux cas la vitrification est possible sans ou avec peu d'ajouts (≠ déchets nucléaires): fusion + trempe → verre (four électrique, à plasma, creuset froid...)

Dans certains cas des ajouts sont nécessaires de:

- Calcin verrier (déchets) ou de sable pour faciliter la vitrification
- Na₂CO₃ pour faciliter la fusion
- CaCO₃ pour améliorer la durabilité
- Agents nucléants (TiO₂) pour faciliter la vitrocéramisation

Puis réaliser la vitrocéramisation ...

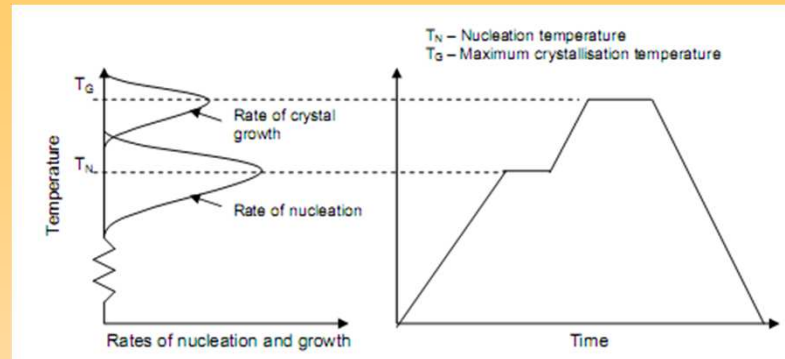
Suivant les cas (type et nature des déchets) **différentes méthodes de vitrocéramisation** peuvent être envisagées pour obtenir des vitrocéramiques cristallisées dans leur volume (nucléation initiée dans la masse):

- 1/ Vitrocéramisation par **nucléation + croissance à partir du verre**
- 2/ Vitrocéramisation par **cristallisation à partir de la fonte**
- 3/ Vitrocéramisation par **frittage d'une poudre de verre + cristallisation**

Les phases cristallines fréquemment observées:

- Gehlénite, Wollastonite, Anorthite (cf diagramme phase $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$)
- Diopside, Pyroxène, Cordiérite, Akermanite ... (présence MgO , Fe_2O_3)

1/ Vitrocéramisation par nucléation + croissance à partir du verre



(Rawlings et al. 2006)

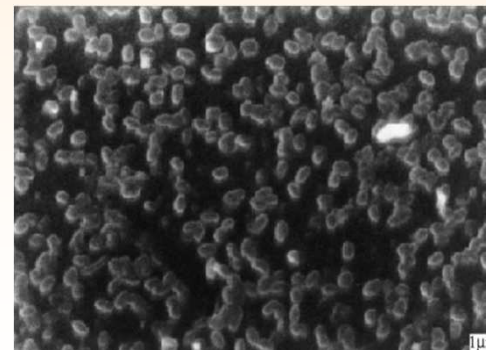
Exemple des vitrocéramiques Slagsitall (URSS) et Slagceram (GB)
(les premières vitrocéramiques à base de déchets, années 1960)

Scories de hauts-fourneaux + autres déchets + ajout $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$
→ wollastonite + anorthite



(Strnad 1986)

Autre exemple à partir de cendres volantes de centrales thermiques:



(Erol 2006)

Fusion 1550 C
(sans additif)



N 730 C

C 980 C

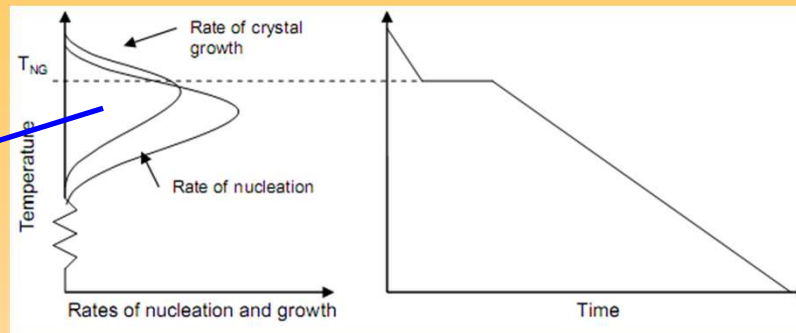


Diopside



2/ Vitrocéramisation par cristallisation à partir de la fonte (sans vitrifier) (petrurgic method)

recouvrement ←



(Rawlings et al. 2006)

Plus économique que de passer par l'état vitreux + réchauffage en 2 étapes

Exemple des vitrocéramiques Silceram (développées dès les années 1970, GB):
Scories issus de la métallurgie ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$) + autres déchets
($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ agents nucléants)

Fusion 1450 C



Formage

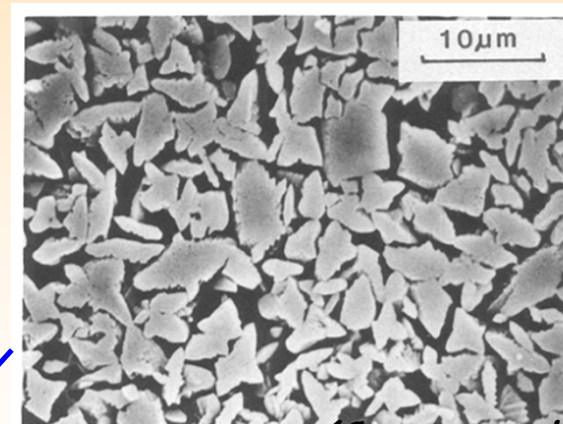


Maintien à 900-950 C (zone de recouvrement)

Forte cristallisation dans la masse:

Cristallisation hétérogène de pyroxène ($\text{Ca}_{1-x}(\text{Mg,Fe})_{1+x}(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$)

phase majoritaire à partir de particules de phase spinelle distribuées dans la masse (formées vers 1350 C).

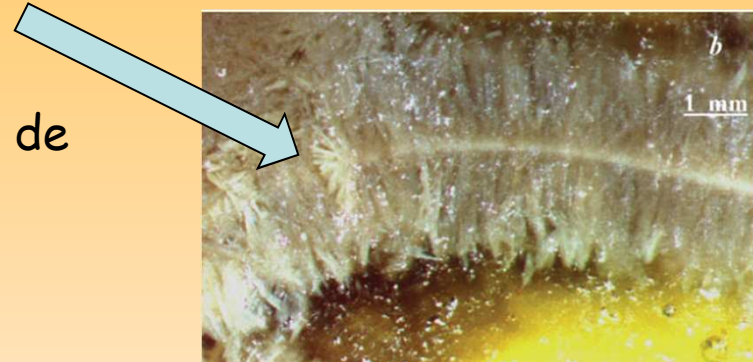


(Carter et al. 1988)

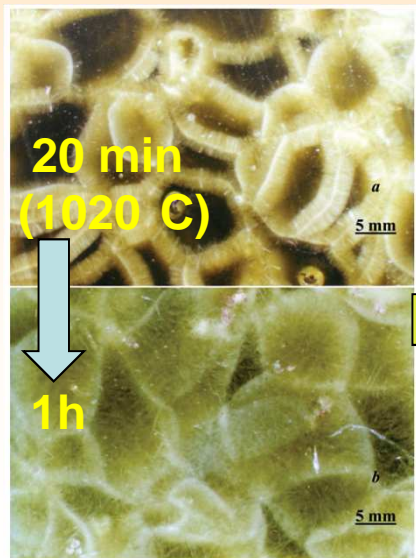
3/ Vitrocéramisation par frittage de poudres + cristallisation (sinter-crystallization)

Objectif: Former des cristaux dans la masse par cristallisation à la surface des grains de verre.

Principe: → préparation d'un verre à partir de déchets + broyage
→ compactage à froid
→ frittage puis cristallisation



Avantages: Pas nécessaire d'avoir un verre bien affiné (économique/N+C)
Pas d'ajouts d'agents nucléants



20 min
(1020 C)

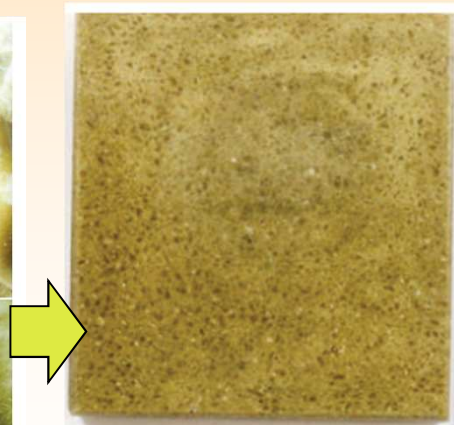
1h

a

b

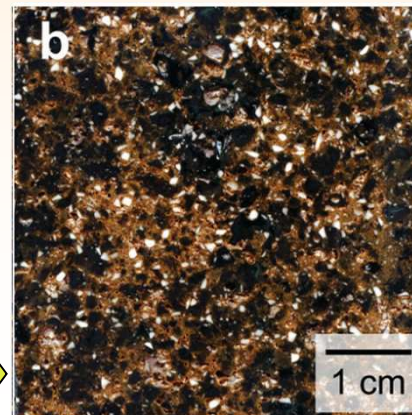
5 mm

5 mm



Aspect marbré

Fabrication de composites
(ajouts de poudres
réfractaires)



Plaques Neoparies (NEG)
(wollastonite)

(Karamanov 2009)

CONCLUSIONS

→ Beaucoup d'études réalisées sur les vitrocéramiques de confinement pour les déchets:

- soit pour les isoler de la biosphère (déchets radioactifs)
- soit pour les valoriser économiquement et du point de vue écologique (déchets toxiques non-radioactifs riches en métaux lourds)

→ Au niveau de la production industrielle:

Déchets toxiques pulvérulents d'origines diverses:

- Production industrielle dès les années 1960-70 (URSS, GB)
- Aujourd'hui beaucoup de recherches appliquées pour valoriser ces déchets en quantité croissante



Déchets hautement radioactifs:

- Pas de production de vitrocéramiques obtenues par traitement thermique
- Production actuelle et envisagée de verres partiellement cristallisés

