



Vitrocéramiques pour le confinement de déchets

D. Caurant

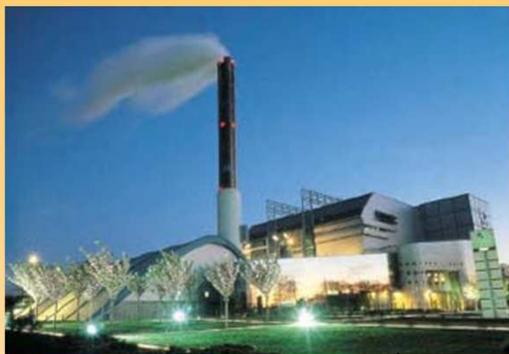
Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris
Chimie-ParisTech, Paris

*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



REFIOM



Verre de REFIOM

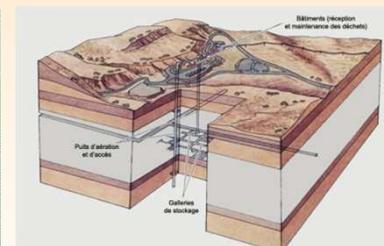
Inertage

+ 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:

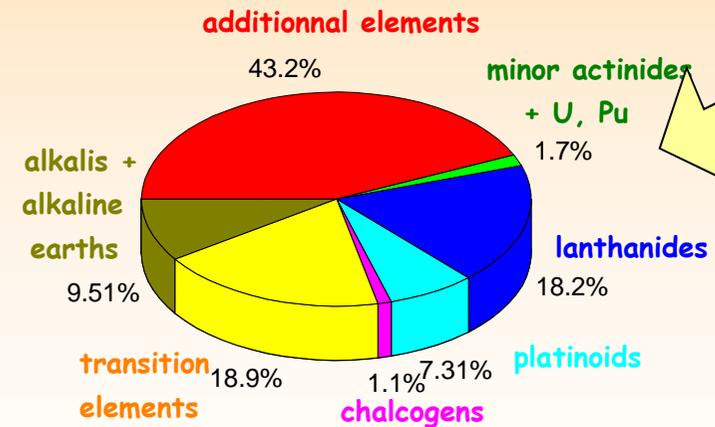
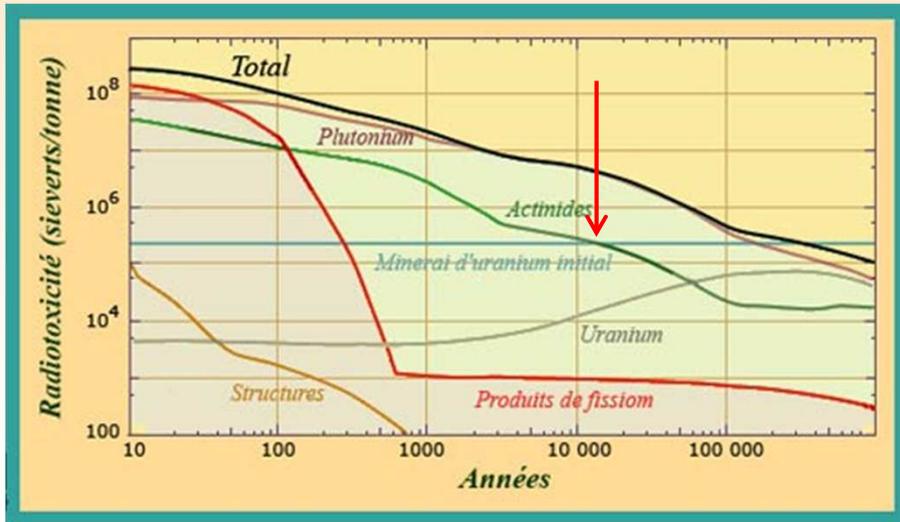
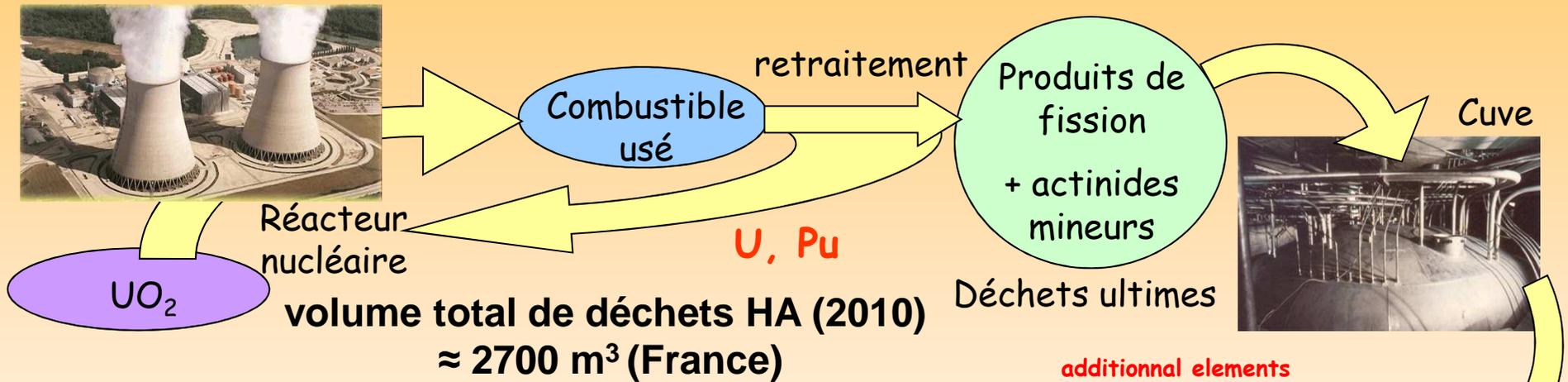
- **Origine des déchets et nécessité du confinement**
- **Confinement dans des vitrocéramiques:**
Les isoler durablement de la biosphère

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

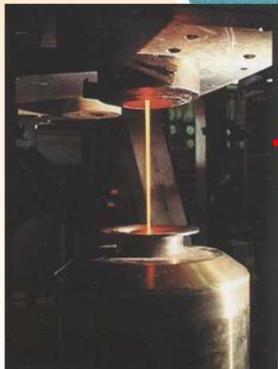
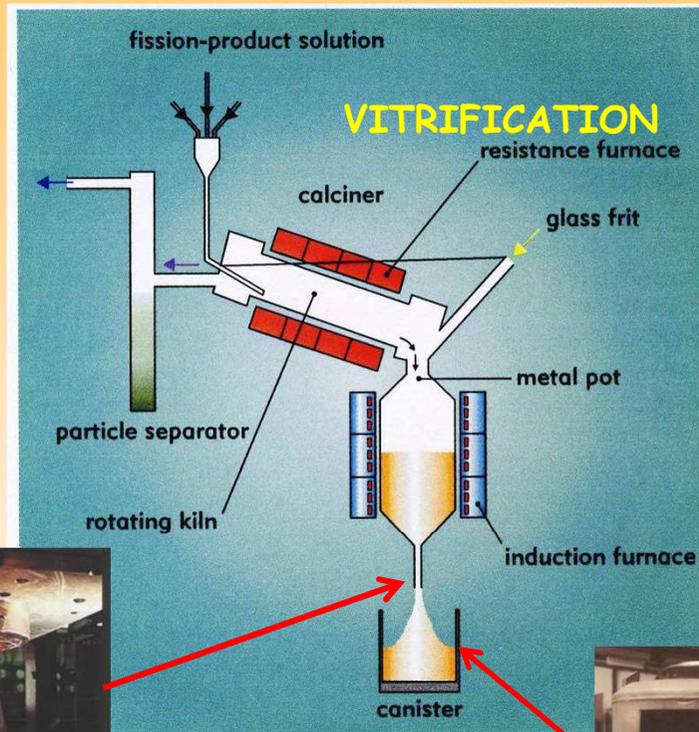
→ **Origine:** Retraitement des combustibles nucléaires usés



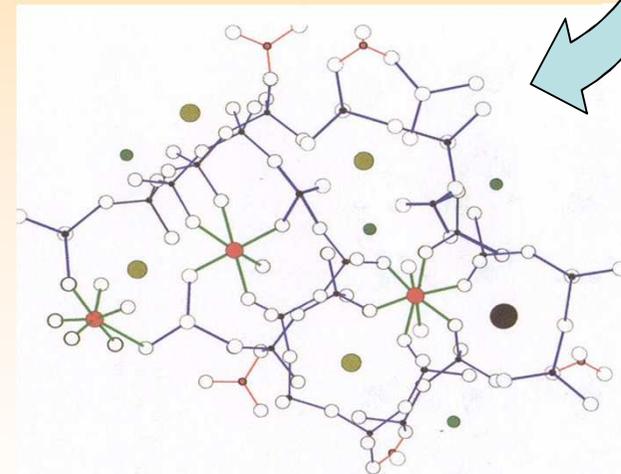
Exemple de composition (wt%) d'une solution de déchets (UOX1)

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

Verres, Céramiques, Vitrocéramiques



Coulée du verre



Dissolution des déchets au sein du réseau vitreux

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



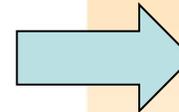
Colis de verre

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

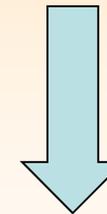
Produits de fission en g.t ⁻¹ U		Actinides en g.t ⁻¹ U	
Se	54,68	U	1 454
Rb	352	Np	433
Sr	831,2	Pu	36
Y	461,8	Am	371
Zr	3 598	Cm	25
Nb	0		
Mo	3 335	Eléments additionnels g.t ⁻¹ U	
Tc	814,5	Na	9 722
Ru	2 156	Fe	6 000
Rh	485,2	Ni	960
Pd	1 251	Cr	1 020
Ag	76,61	P	365
Cd	77,5	Zr	1 000
In	1,48		
Sn	51,09		
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**

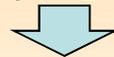
Les matrices vitrocéramiques de confinement pour déchets radioactifs non-séparés

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)

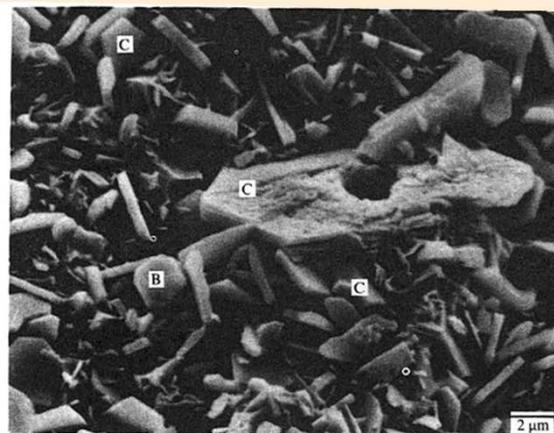


Figure 1. Scanning electron micrograph of celsian glass ceramic B1/3 after crystallising at 850° C for 20 h. Fracture surface etched in 1% hydrofluoric acid showing celsian (C) and Ba scheelite (B)

(Hayward 1988)

+ 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)

Amélioration des propriétés mécaniques
mais pas de la durabilité chimique

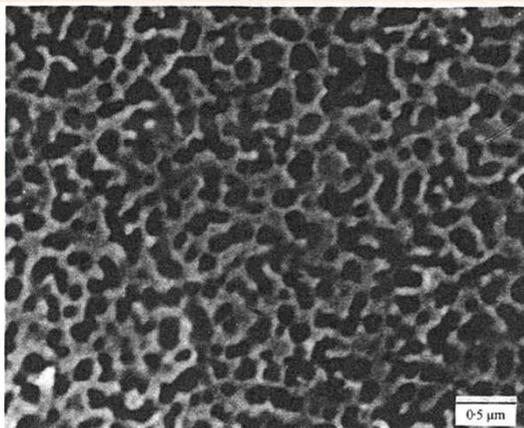
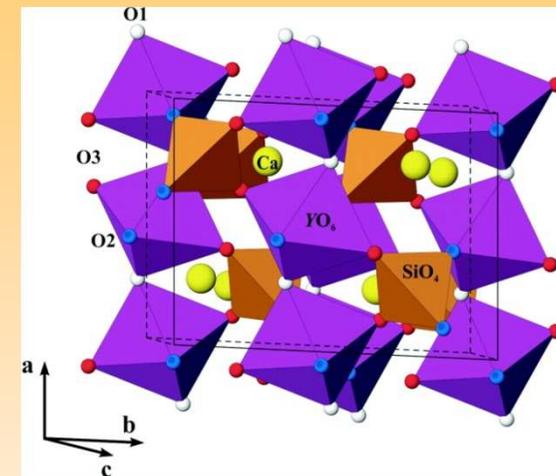
- Etudes sur les vitrocéramiques à base de titanite CaTiSiO_5 dans les années 1980 (Canada)

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

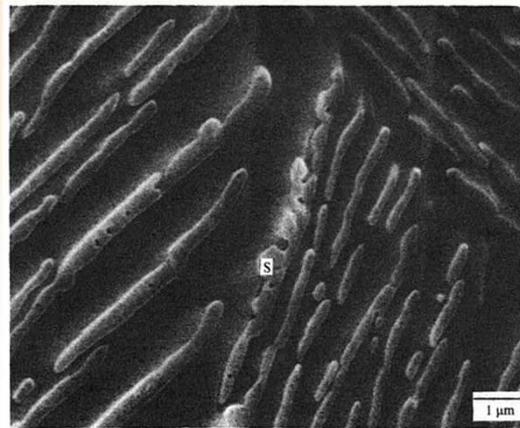
Phase visée: Titanite (sphène) CaTiSiO_5
Durable, analogue naturel, stable/site

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

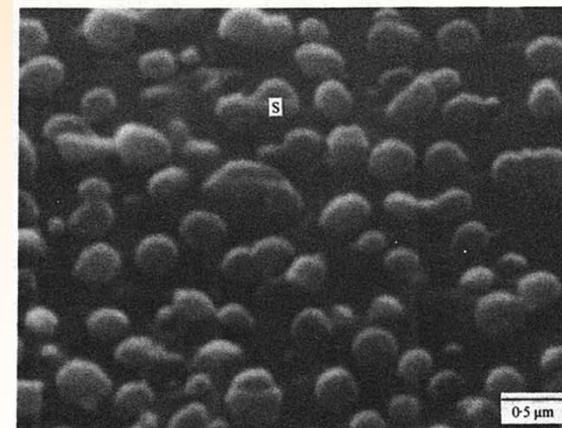
Système: SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - TiO_2 - Na_2O



*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**

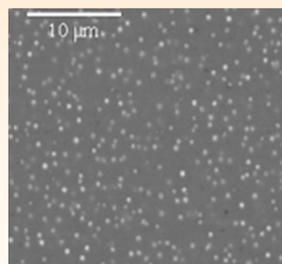
Les matrices vitrocéramiques de confinement pour déchets radioactifs non-séparés

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

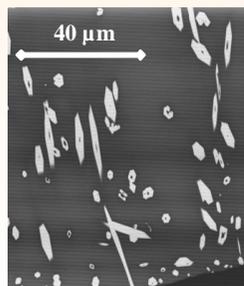
But: Incorporer des concentrations importantes de déchets dans les colis de verre pour réduire la quantité de colis dans les colis de verre pour réduire la quantité de colis

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

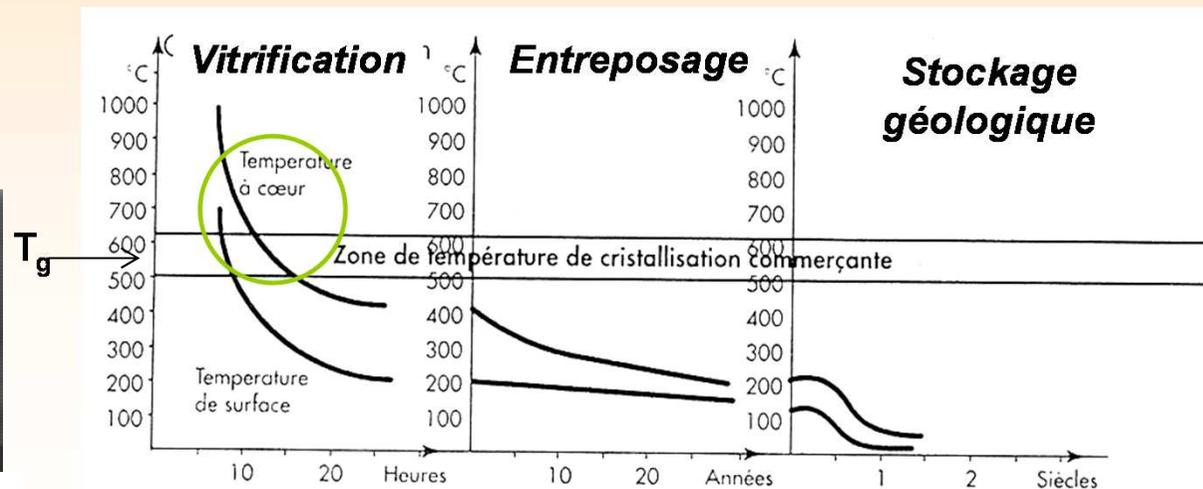
→ Risques de cristallisation et/ou de séparation de phase au cours du refroidissement de la fonte



déchets riches en Mo



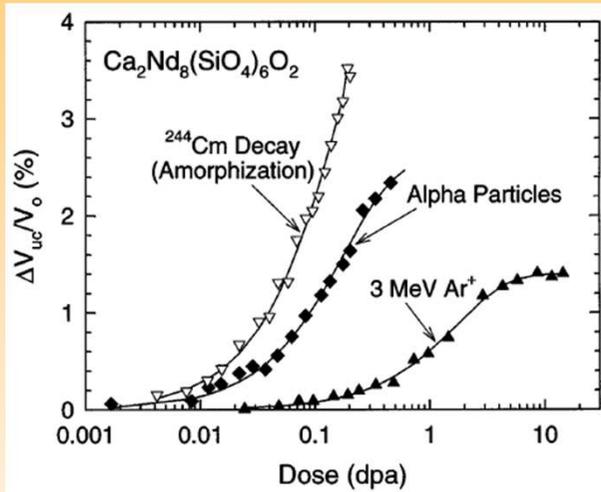
déchets riches en Ln



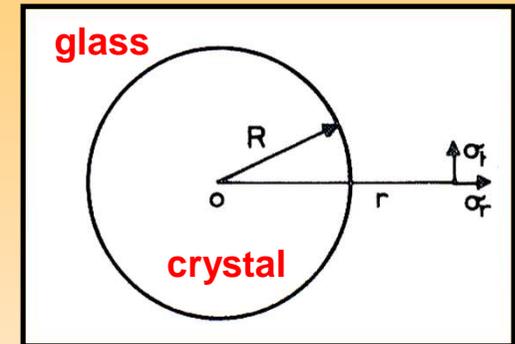
refroidissement des colis de verre après coulée

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

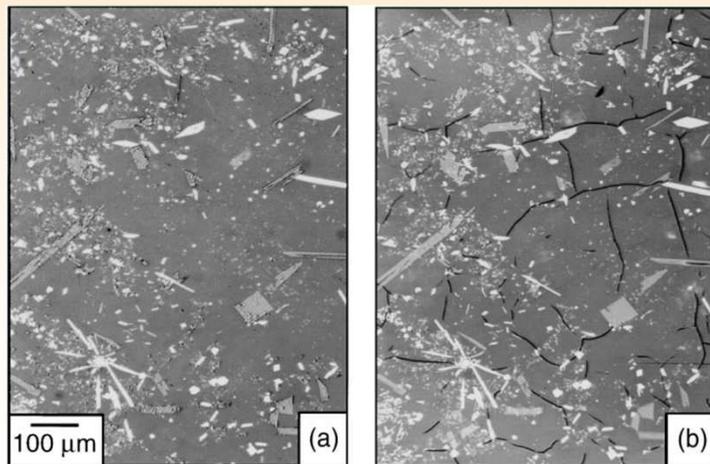
- Impact possible sur la tenue à l'auto-irradiation (alpha):
Risques de fracturation (amorphisation + gonflement + contraintes)



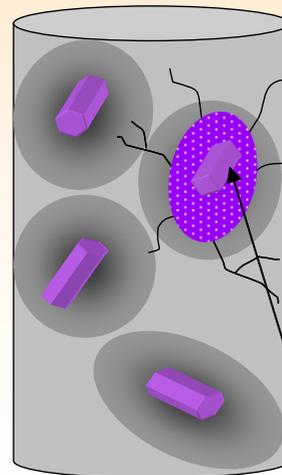
Phase	Swelling
SiO ₂ (quartz)	17.5%
ZrSiO ₄ (natural)	18.4
(Zr, Pu)SiO ₄	16.6
Ca ₂ Nd ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂	9.4
CaPuTi ₂ O ₇	5.5
Ca(Zr, Pu, Cm)Ti ₂ O ₇	6.0–7.1
(Gd, Cm) ₂ Ti ₂ O ₇	5.1–6.5
PuO ₂	0.97



↓ 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)

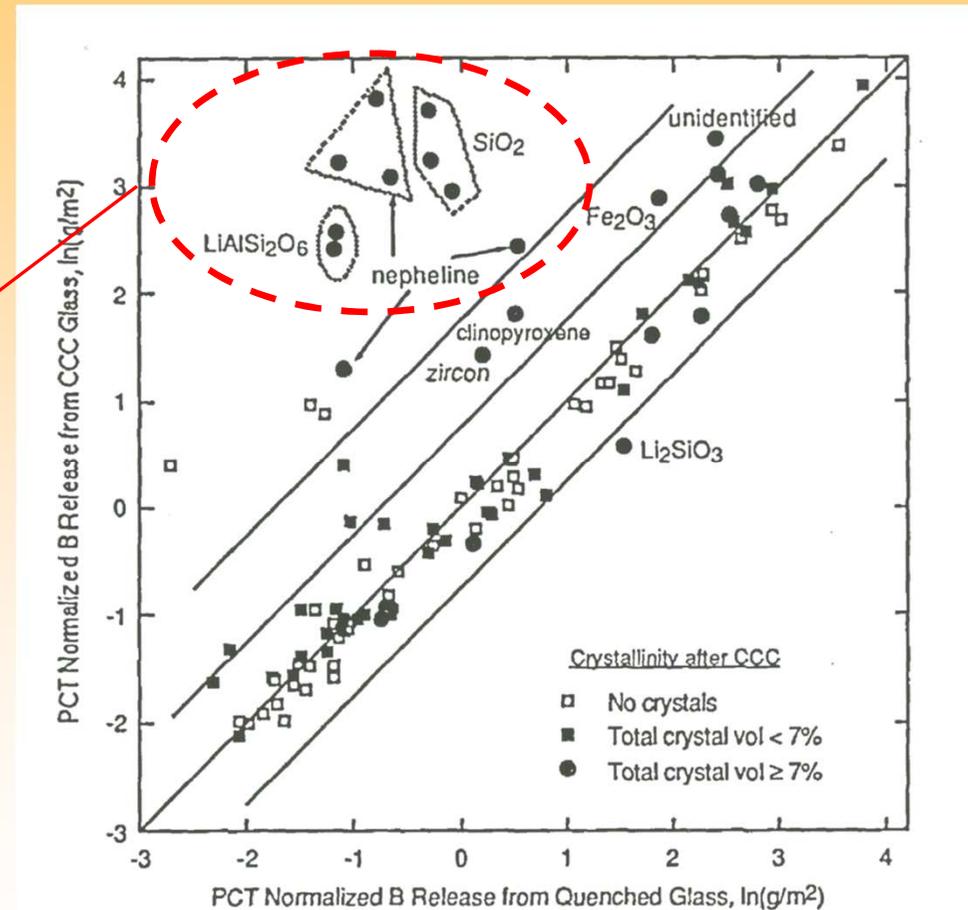
→ si phases cristallines peu durables (ex: molybdates alcalins, Na_2MoO_4)

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

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



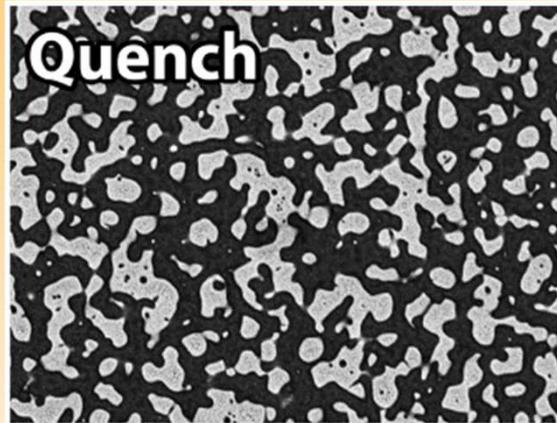
appauvrissement du verre
de 3 moles
de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ par mole
de Na_2O extraite



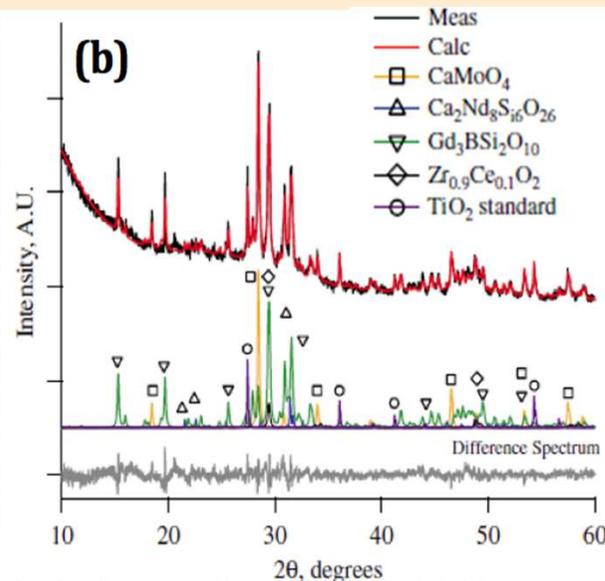
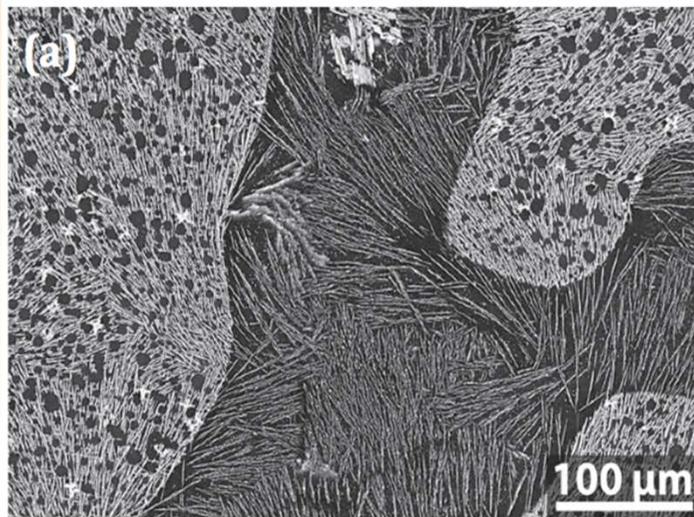
*Libération de bore dans l'eau (7 jours à 90 C) à partir
de verres complètement amorphes ou partiellement cristallisés
(Kim et al. 1995)*

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



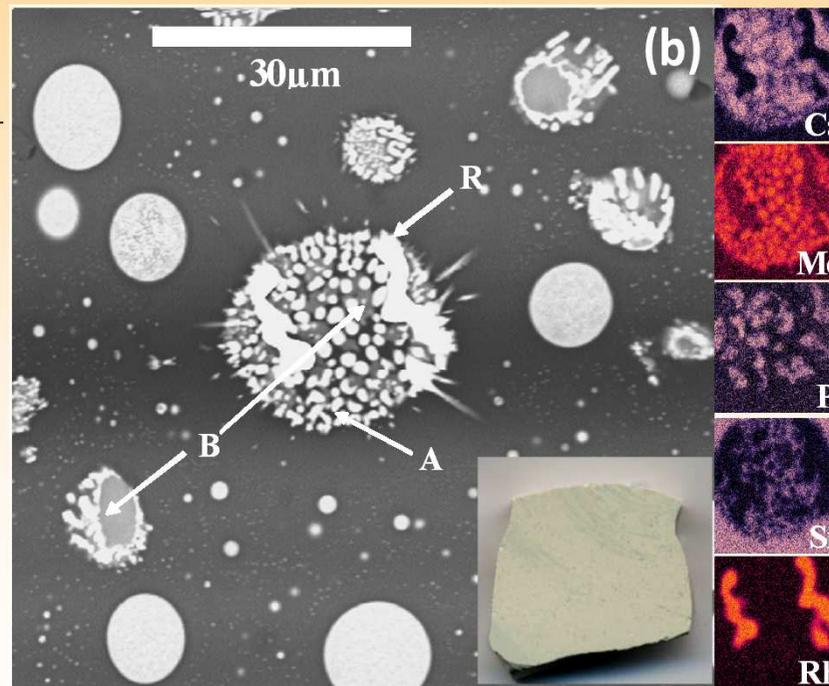
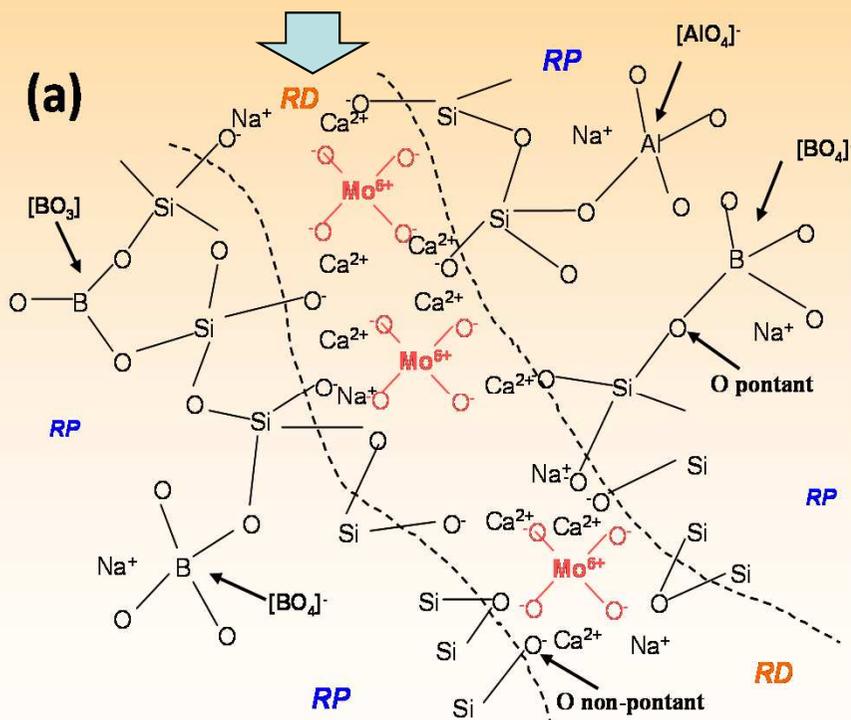
Identification	GC5.86-42%
Oxyapatite (Ca ₂ Ln ₈ Si ₆ O ₂₆)	2
Cerianite (Ce _x Zr _{1-x} O ₂)	1
Ln ₃ (BSiO ₆)(SiO ₄)	17
Powellite (CaMoO ₄)	8
Glass	72
Total	100

% 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



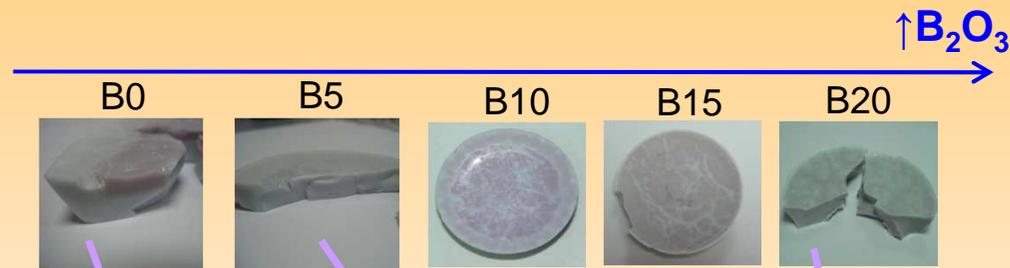
Verre UMo (Caurant et al. 2009)

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

Contrôle de la nature des molybdates qui cristallisent

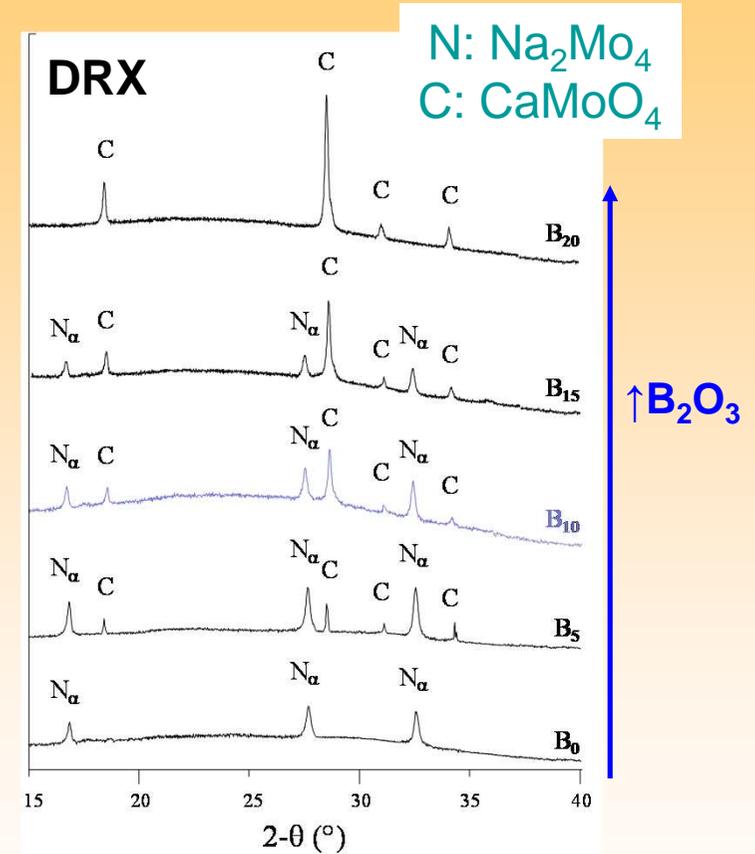
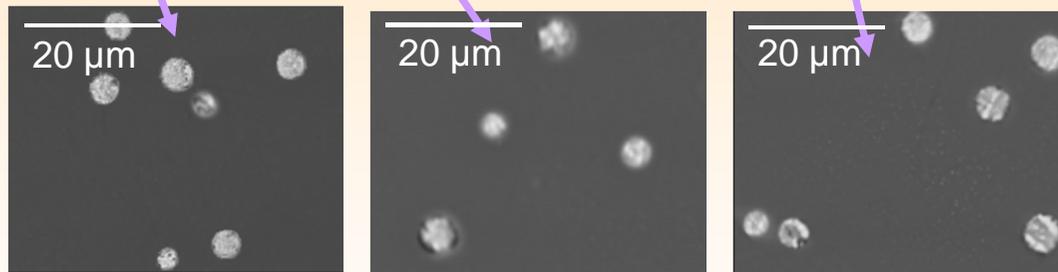
→ Fort effet de la teneur en B_2O_3

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



refroidissement de la fonte 1 C/min

MEB



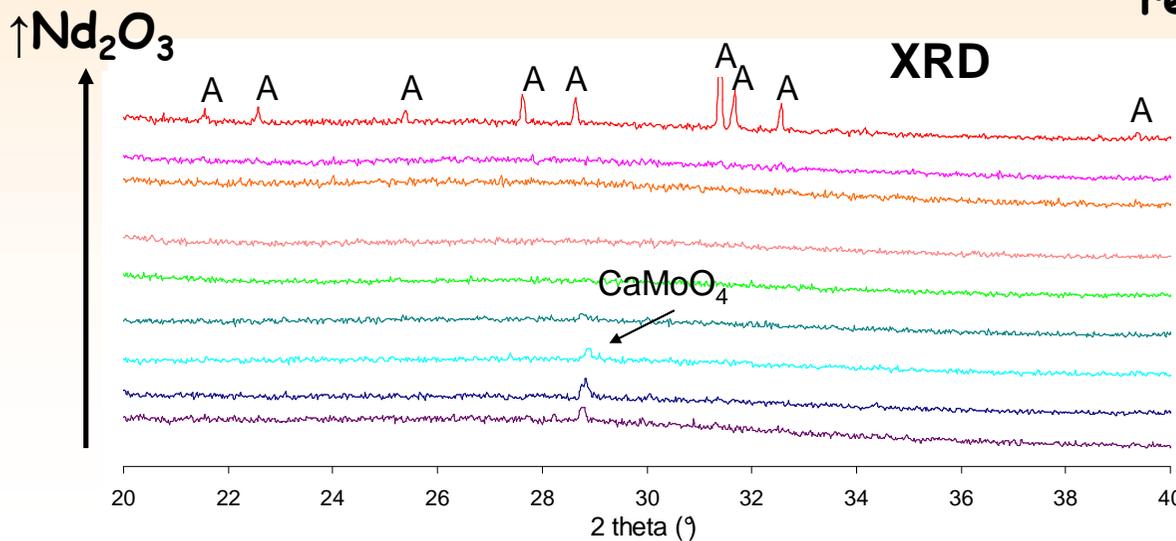
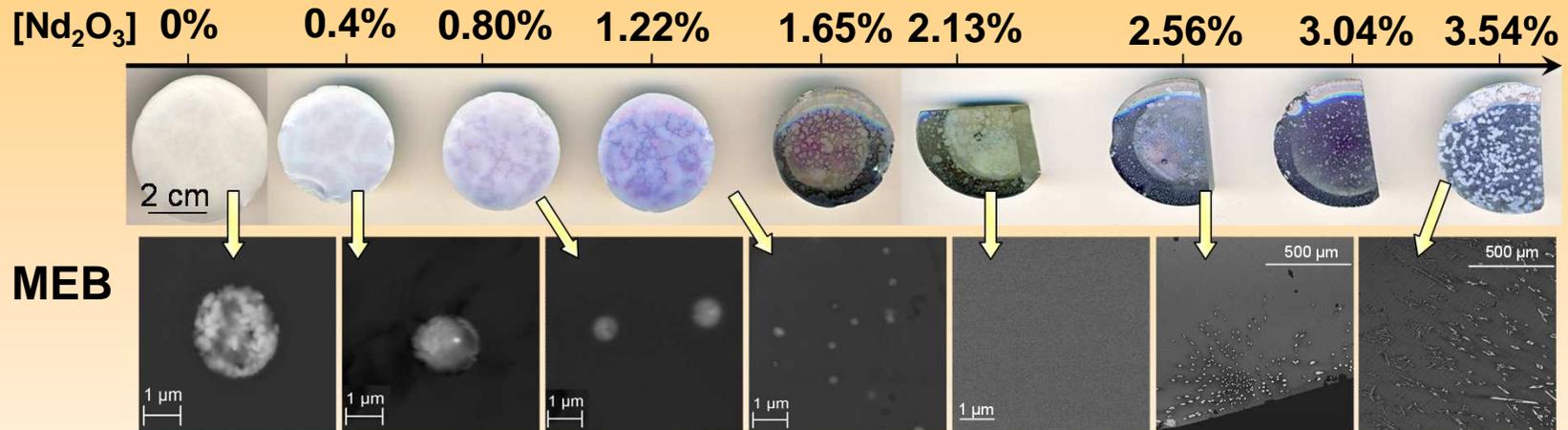
Magnin et al. (2011)

séparation de phase + cristallisation de molybdates

Bloquer la cristallisation des molybdates

→ Fort effet de la teneur en oxydes de terres rares

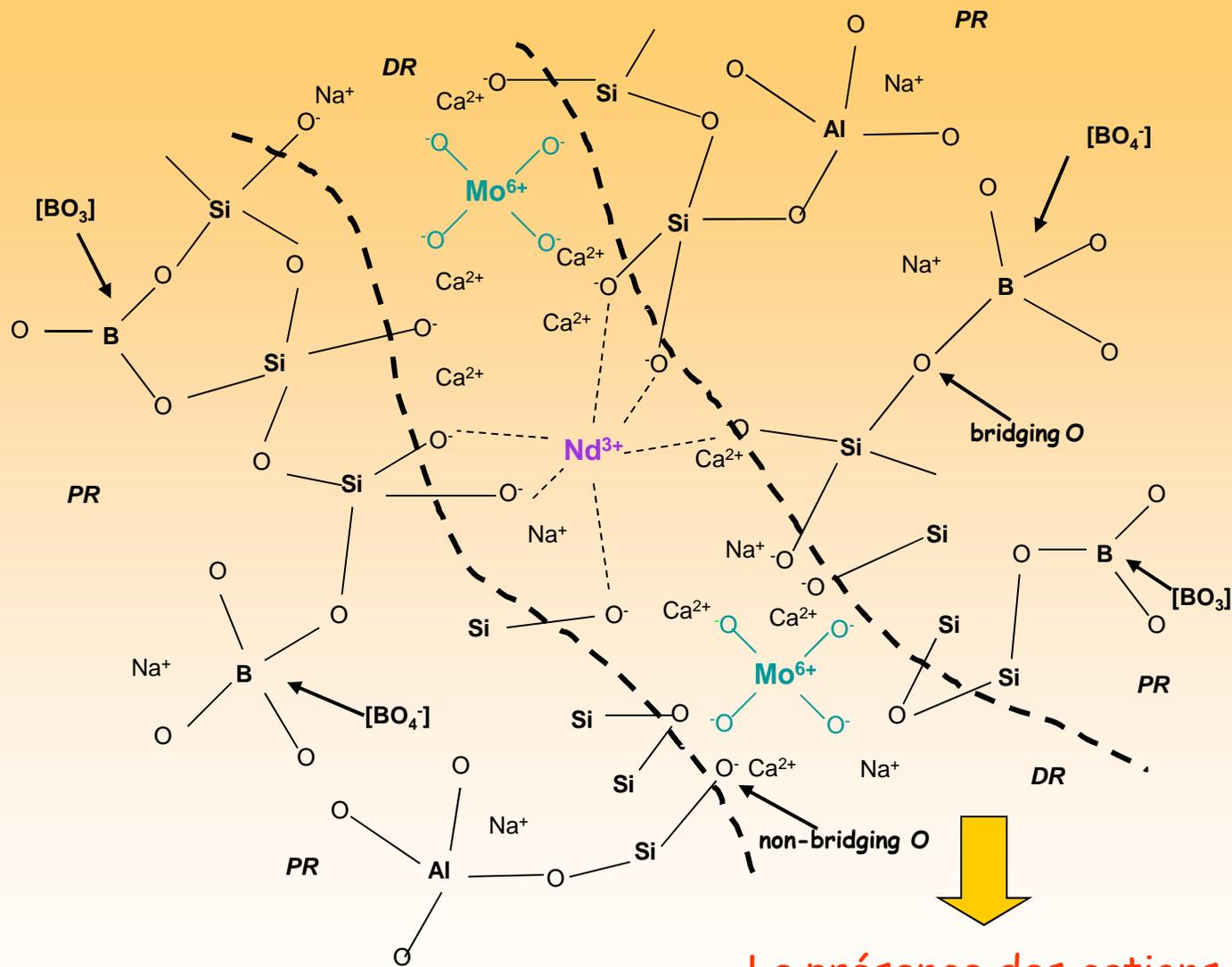
Système: $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$



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 Nd³⁺
a un effet dispersant
sur les entités MoO₄²⁻

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

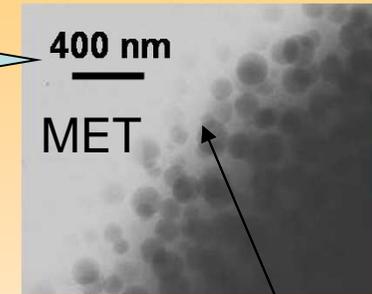
Refroidissement
fonte
(6 C/min)



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

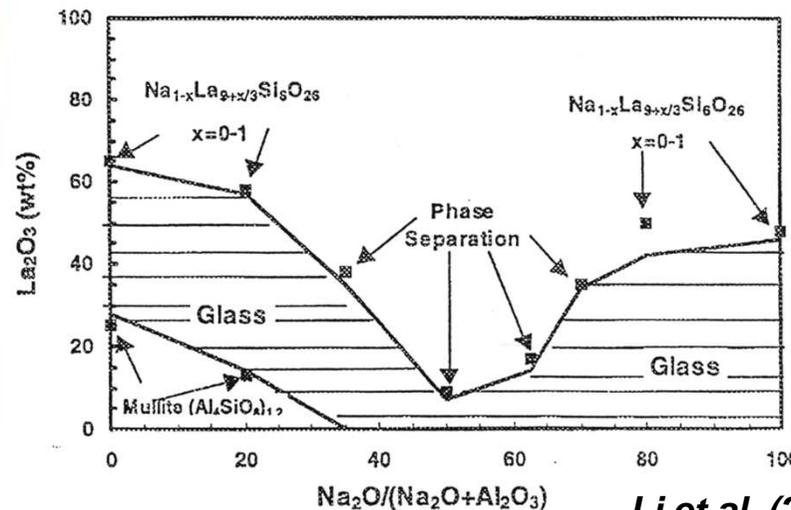
R50
séparation
de phase

R35
↑ solubilité Nd

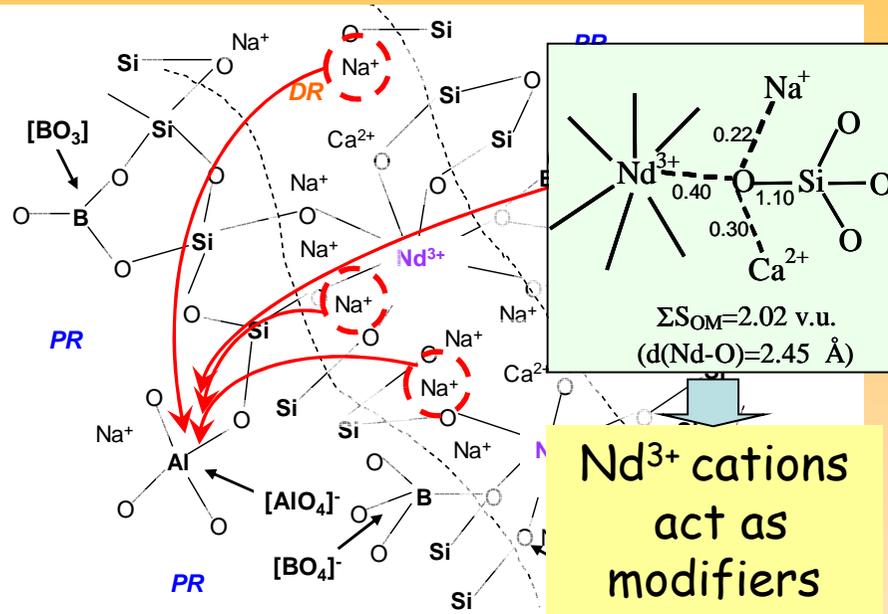


riche en Nd

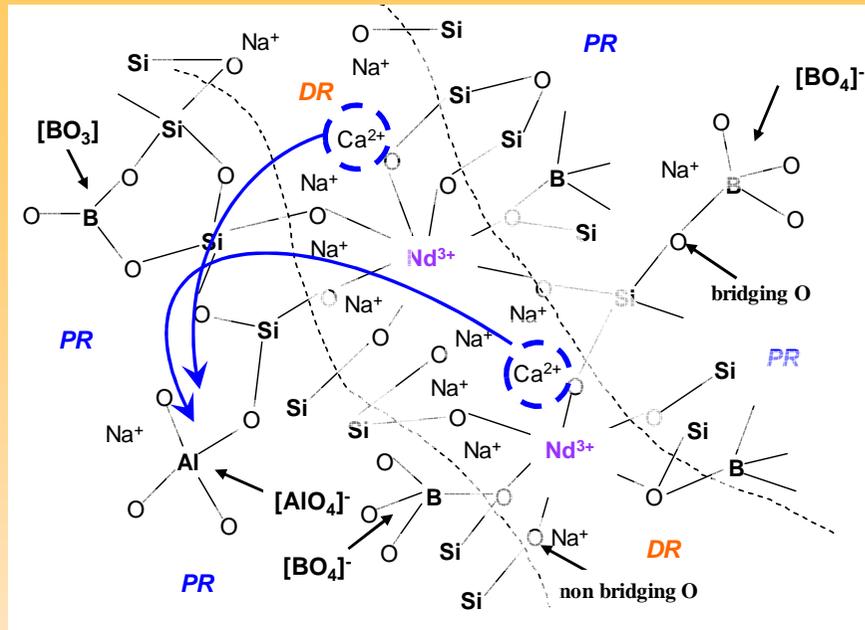
Bardez et al. (2005)



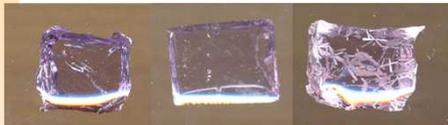
Li et al. (2000)



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

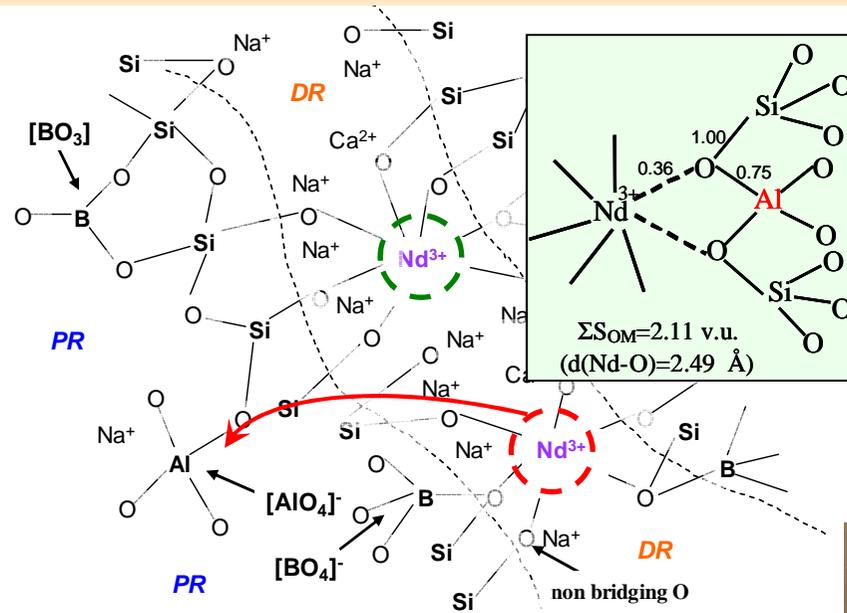


**Nd³⁺
 devient
 compensateur
 de charge près
 des entités (AlO₄)⁻**



R100 R87 R75

Apatite (Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂)



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:

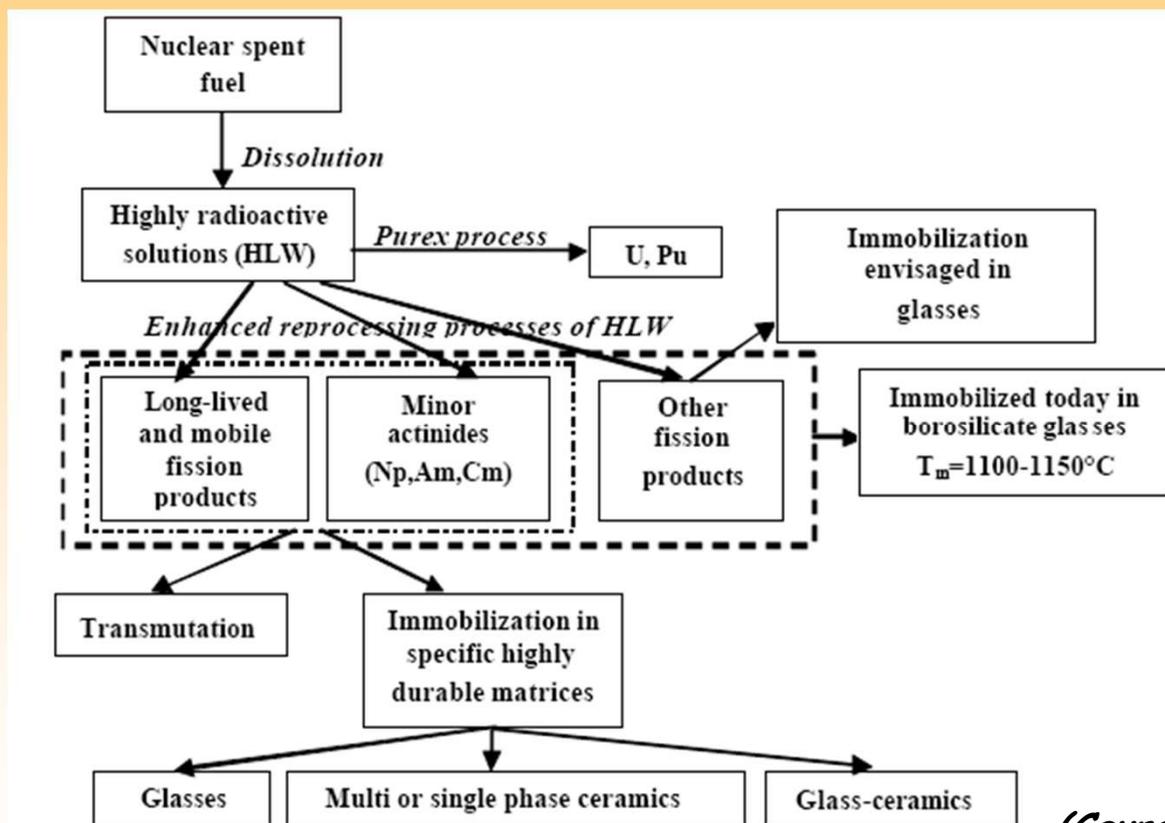
- **Matrices vitrocéramiques produites par TT de verres**
- **Matrices vitreuses partiellement cristallisées lors du refroidissement depuis l'état fondu**

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



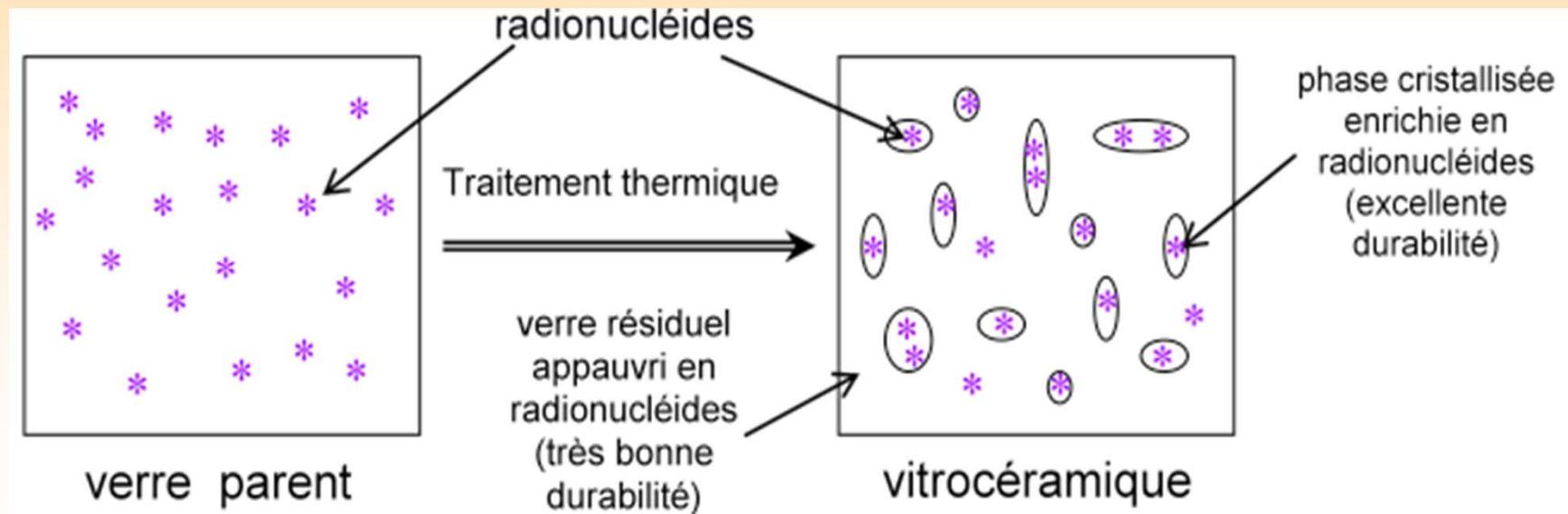
(Caurant et al. 2009)

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 $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$

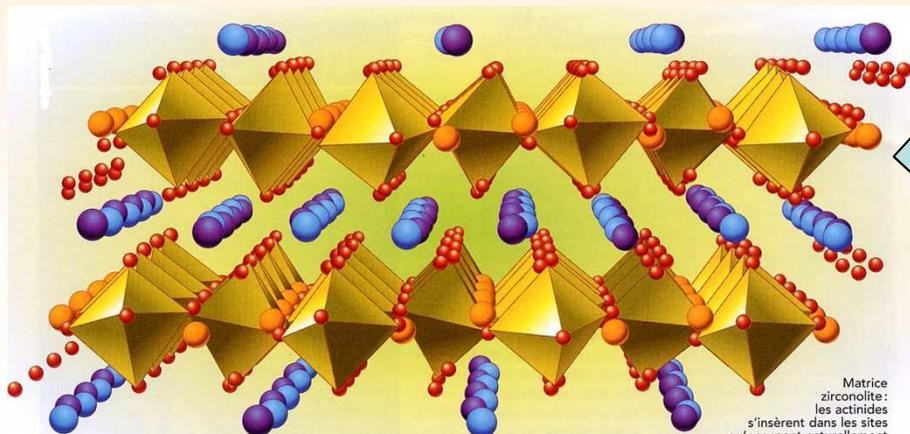
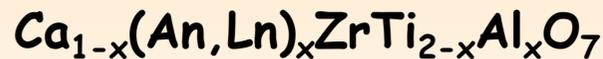
Verre de base : aluminosilicate de calcium (Fillet et al. 1997)

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

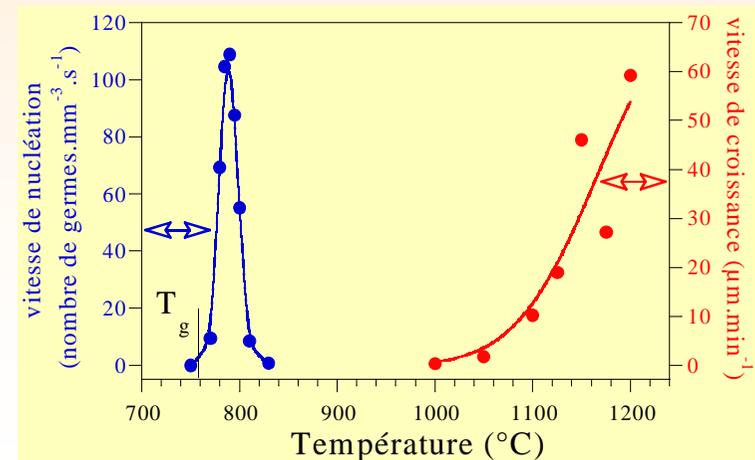
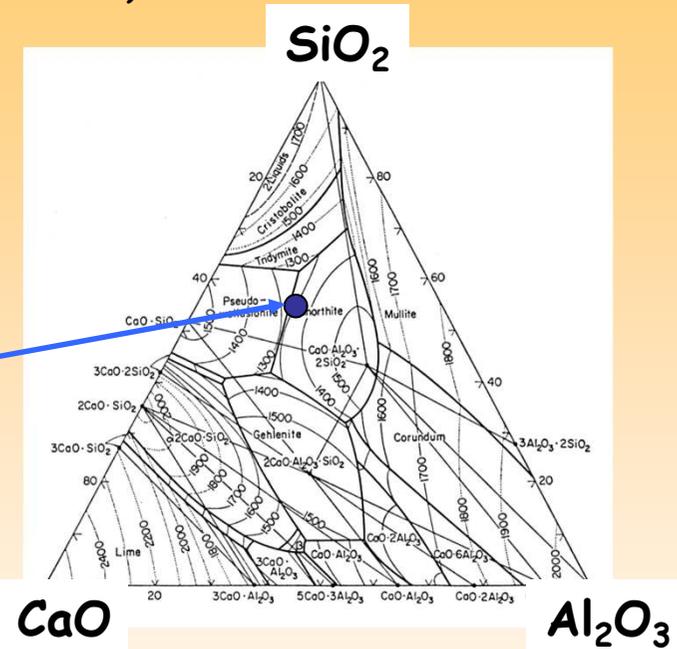
Vitrification aisée

Bonne durabilité chimique

Accueil des Ln et An:

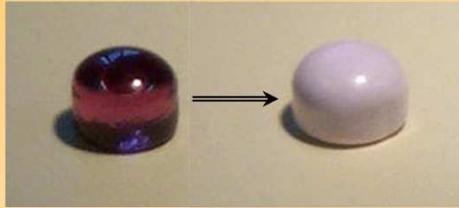


Matrice zirconolite: les actinides s'insèrent dans les sites qu'occupent naturellement le calcium (violet) et le zirconium (bleu clair); autres constituants, le titane (billes orange) et l'oxygène (rouge).

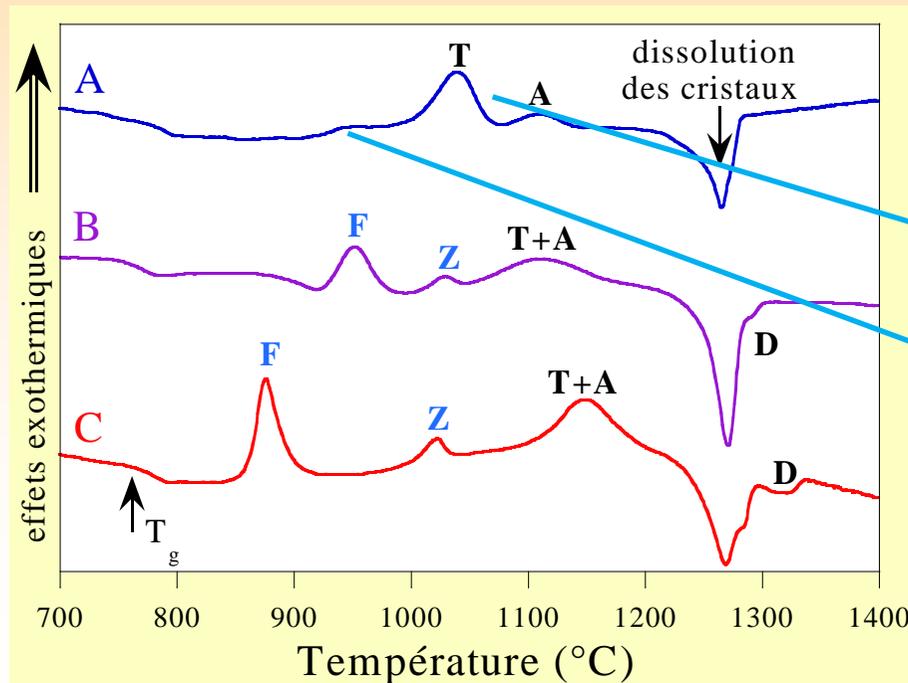
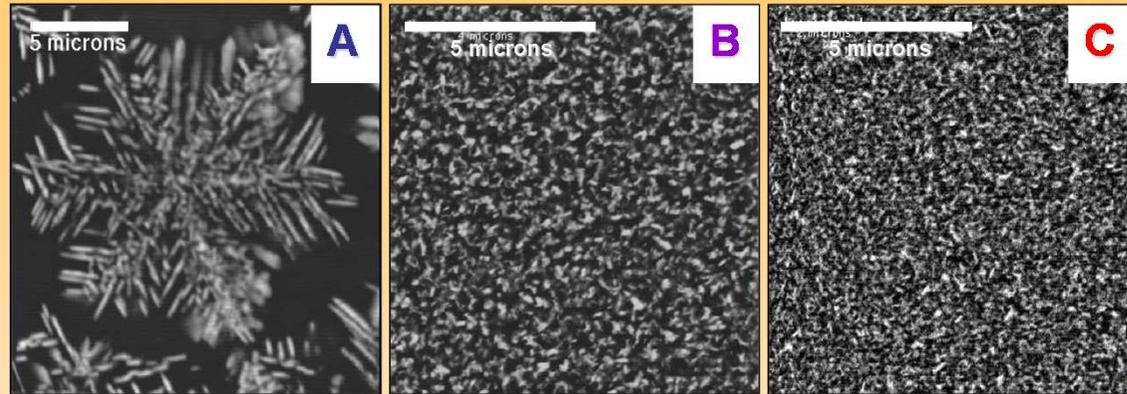


Effet de la teneur en ZrO_2 et TiO_2

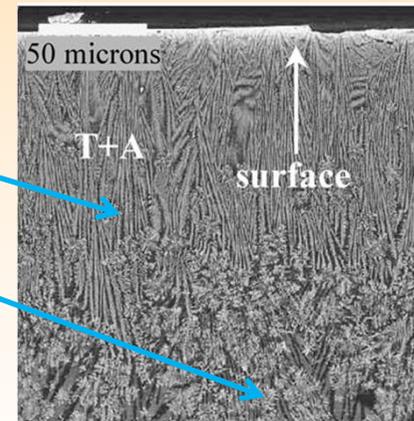
Fusion 1550-1650°C $T_n = 810^\circ\text{C}$ $T_c = 1050^\circ\text{C}$



(Loiseau et al. 2003)



$(ZrO_2, TiO_2) \uparrow$

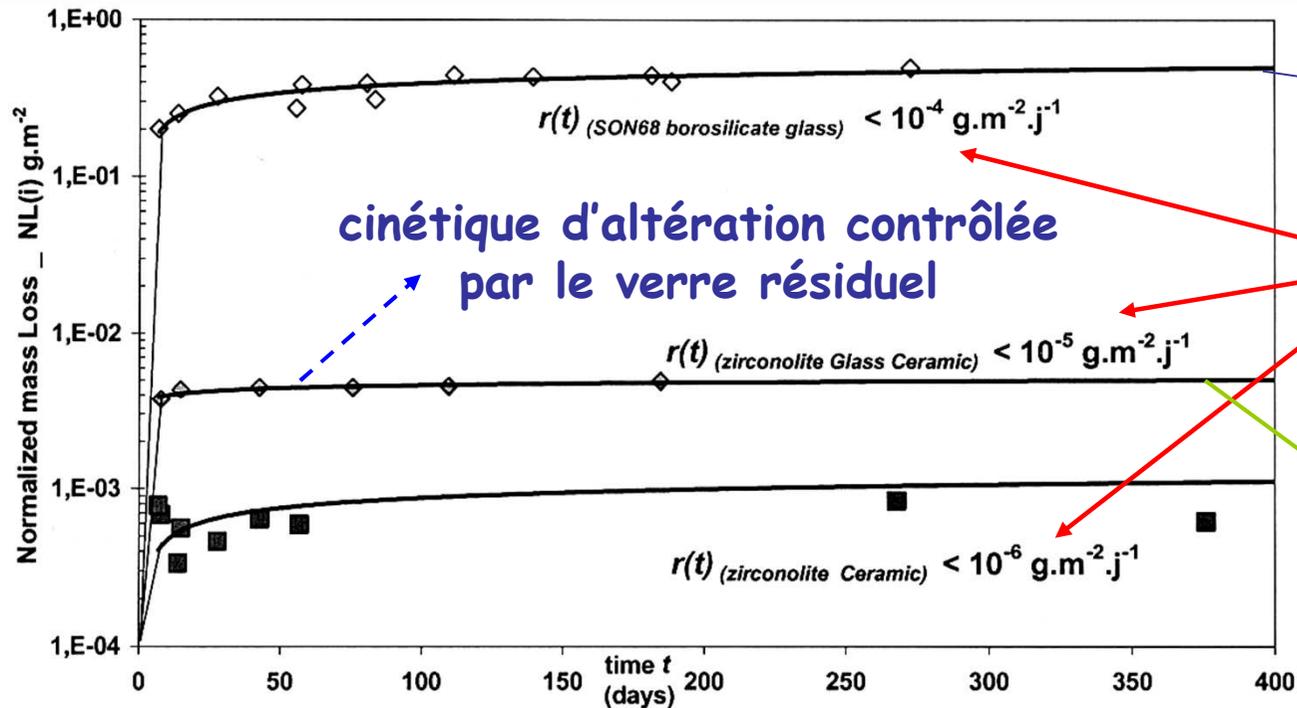


stable (T)

→ métastable (Z)

F : phase « précurseur »
de structure fluorine
Z : transformation irréversible
(organisation) fluorine → 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

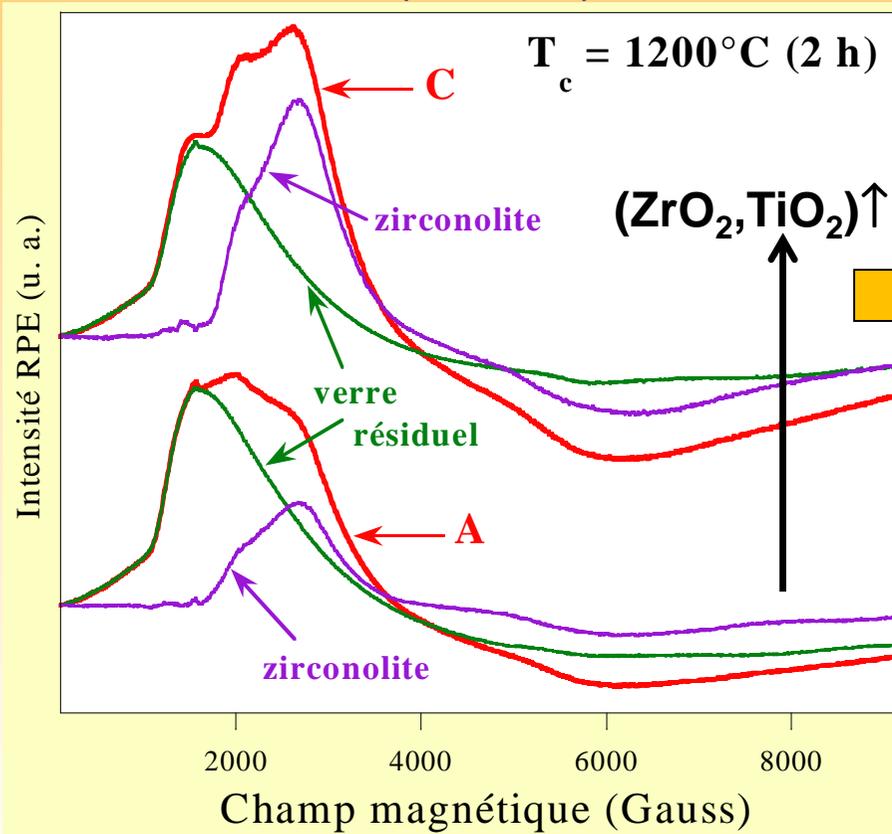
en 10 000 ans $\approx 3,6 \mu\text{m}$ de matrice altérée

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)

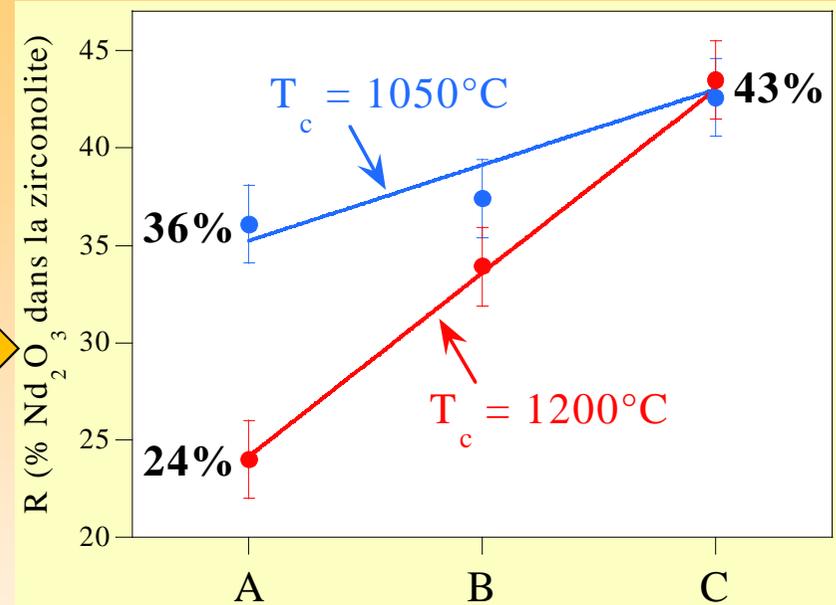
Incorporation des ions Nd^{3+} dans les cristaux de zirconolite

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

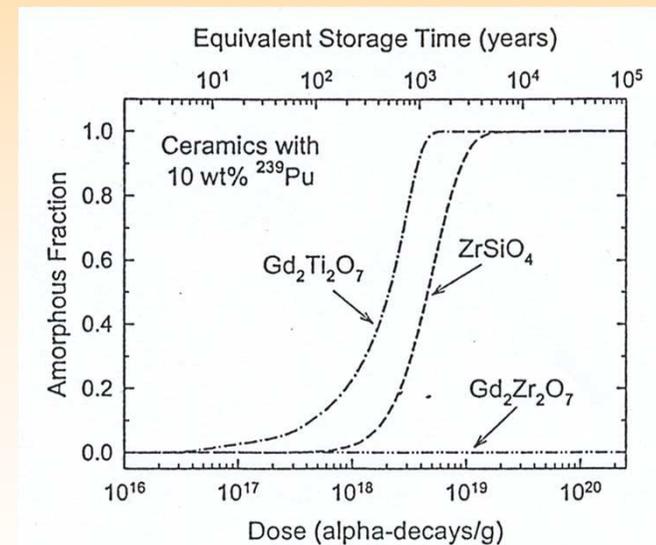


Fig. 7. Predicted amorphization dependence on time and dose in ceramics containing 10 wt% ²³⁹Pu [5].

(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

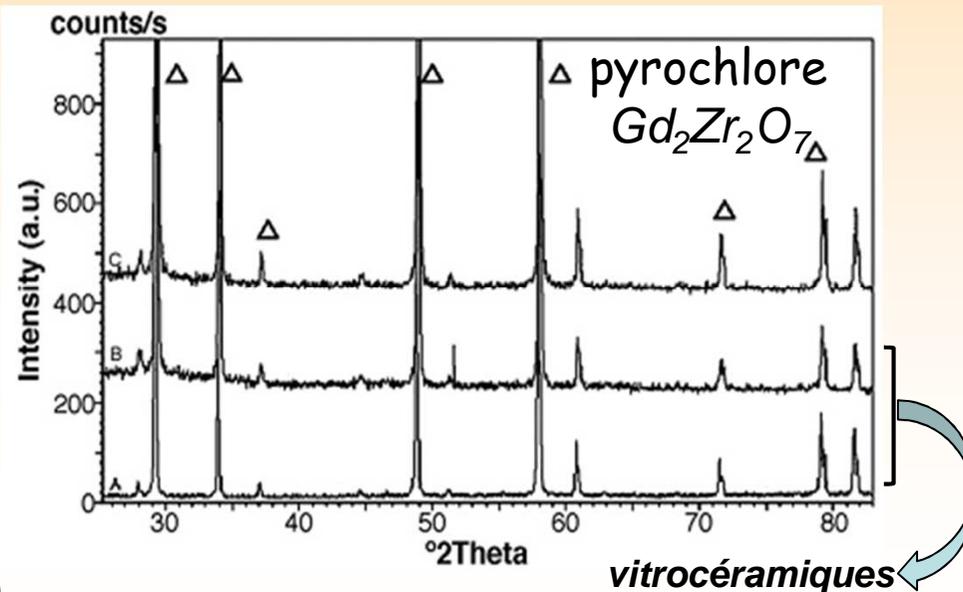
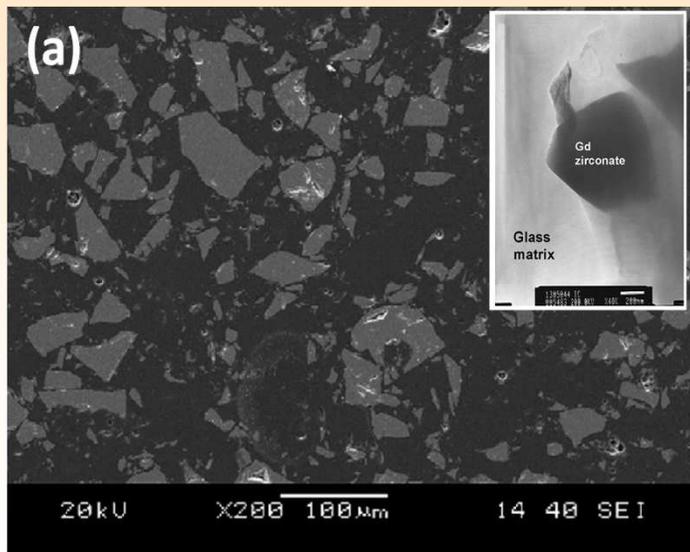
3/Frittage naturel à basse température ($T < 620\text{ C}$)

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

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

⇒ 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

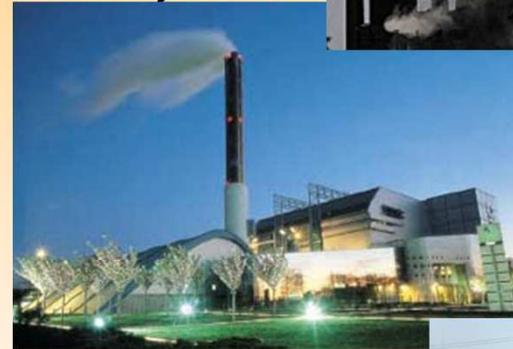
Les déchets minéraux toxiques:

- 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

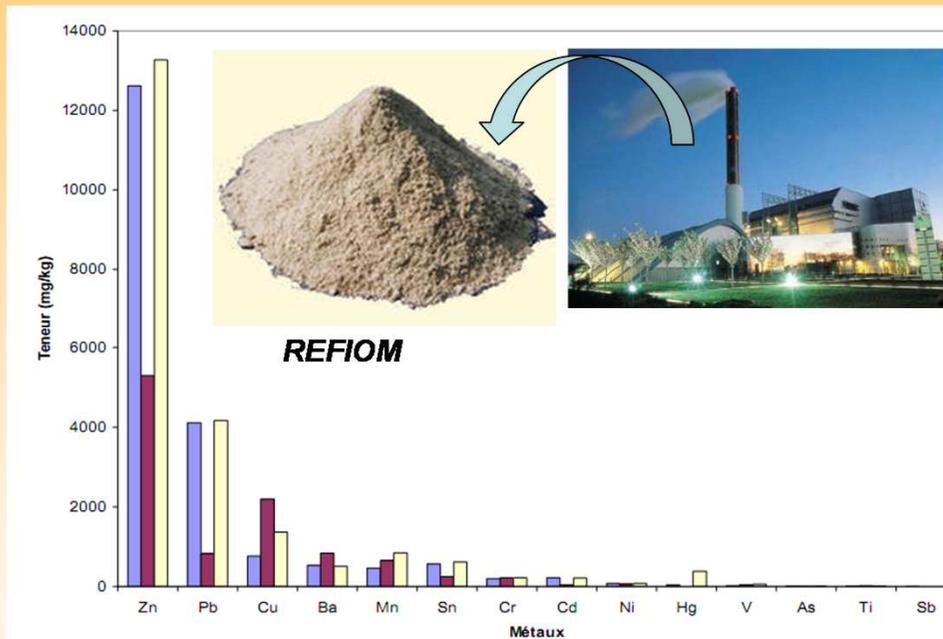
Déchets (% masse)	Cendres d'incinération	Cendres de centrale au charbon	Scories métallurgie Fe	Boues d'épuration	Déchets hydrométallurgie Zn
SiO ₂	43,8	50,1	38,7	48,2	2,2
Al ₂ O ₃	11,0	23,8	6,6	18,7	0,7
CaO	30,5	6,7	41,8	8,5	51,3
MgO	1,8	1,8	2,3	1,9	-
Fe ₂ O ₃	2,9	9,7	0,6	8,5	0,1
Na ₂ O + K ₂ O	2,6	2,9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

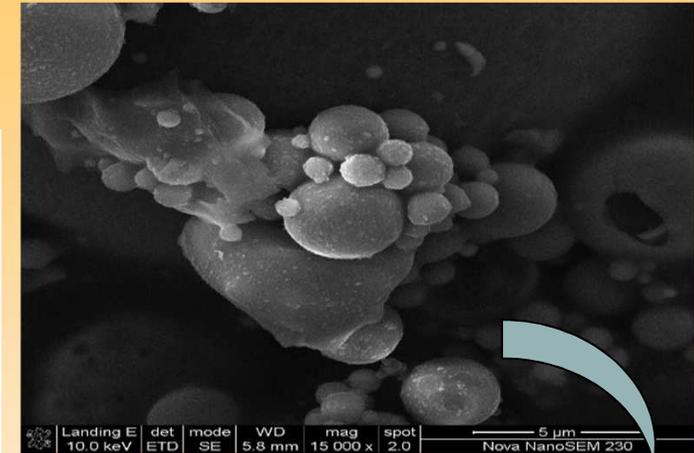
→ Des teneurs pouvant être très élevées:

- 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

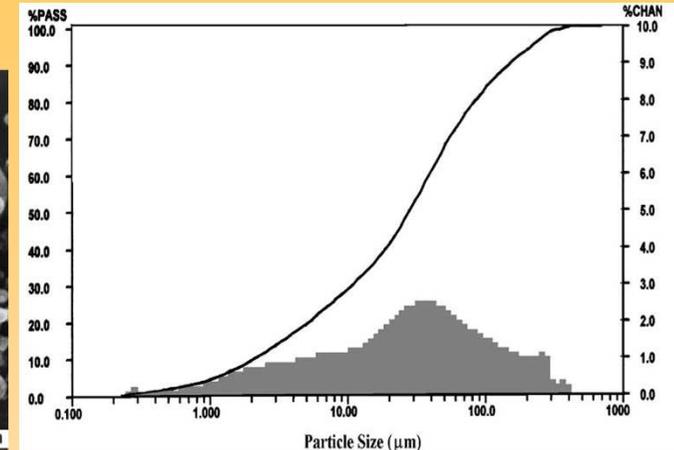
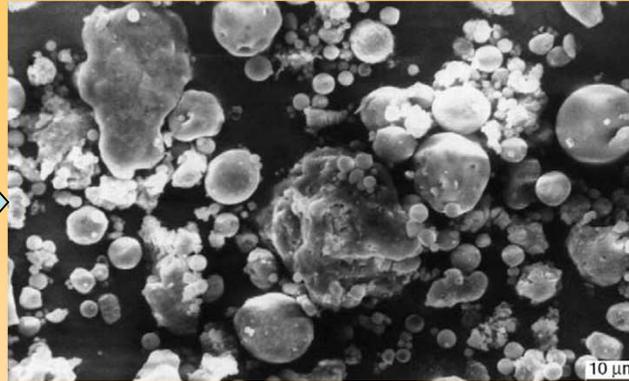
■ Cendres Volantes
■ Cendres sous chaudières
■ Gateau



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)

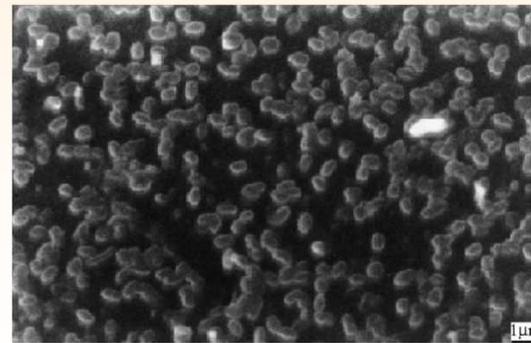
Cendres REFIO M (Cheng et al. 2004)

→ Risques importants de dissémination et de passage dans la biosphère

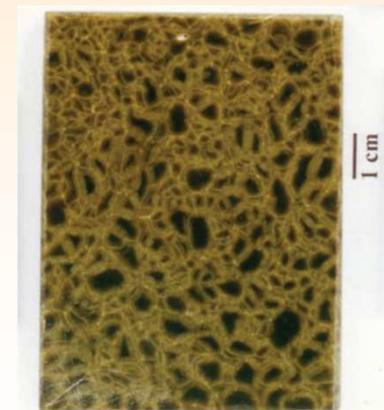
→ Nécessité de les **isoler par dissolution ou encapsulation dans une matrice durable** pour éviter leur dispersion brutale dans la biosphère (inertage).
Mise en décharge (mais coût élevé) ou recherche d'une **valorisation des matériaux** (verres, vitrocéramiques, adjuvants ciments).



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

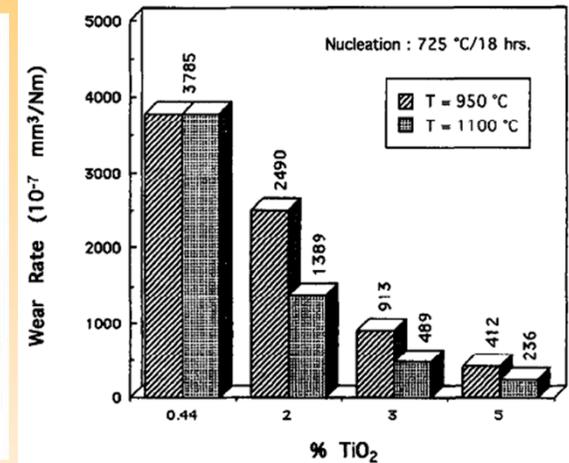
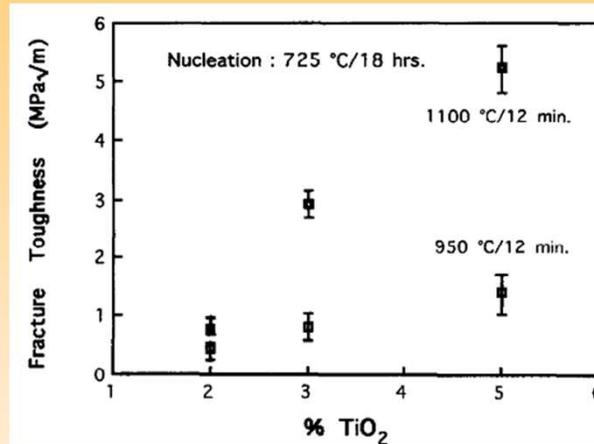
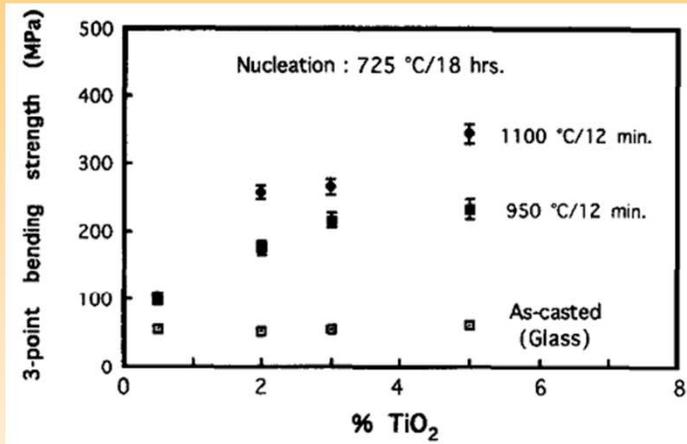
Elements	Incinerator fly ash (mg/l)	Quenched glass leached (mg/l)
Zn	25.6	6.9
Cd	16.9	0.2
Pb	2.5	ND
Cu	0.4	ND
Cr	20.3	ND

ND indicates not detected.

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

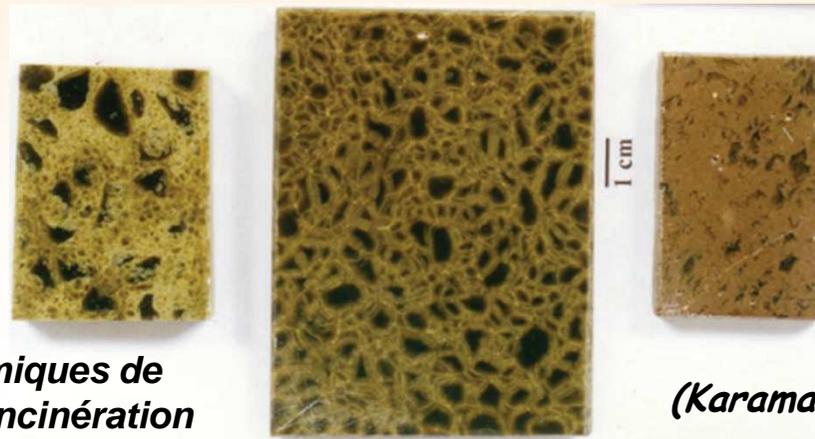
Intérêts de la vitrocéramisation:

- 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)

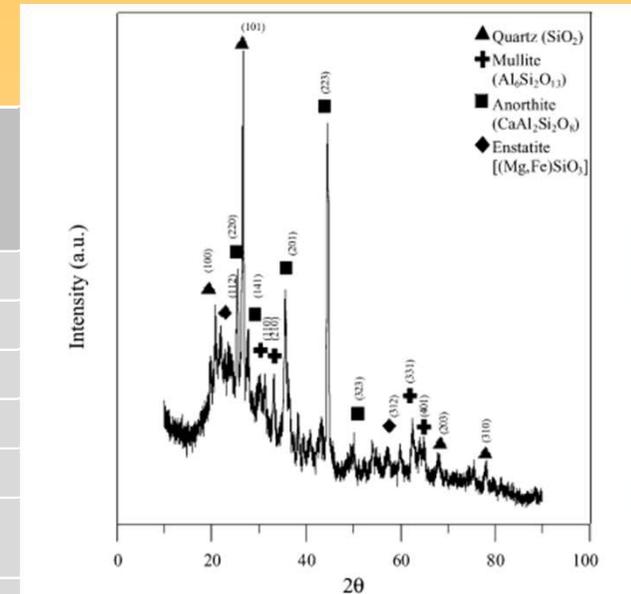


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Seyitömer thermal power plant fly ash.

(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 ...

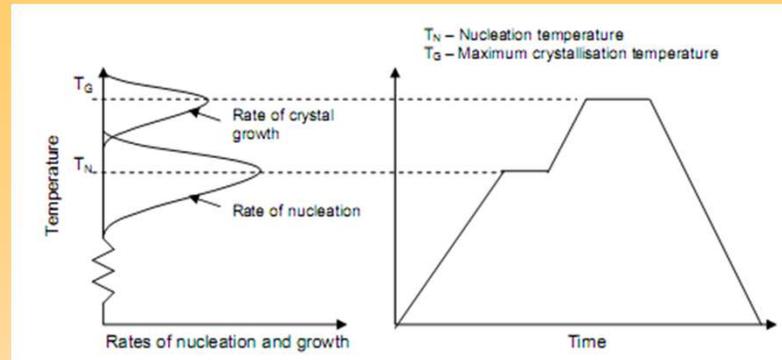
Suivant les cas (type et nature des déchets) **différentes méthodes de vitrocéramisation** peuvent être envisagées pour obtenir des vitrocéramiques cristallisées dans leur volume (nucléation initiée dans la masse):

- 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)

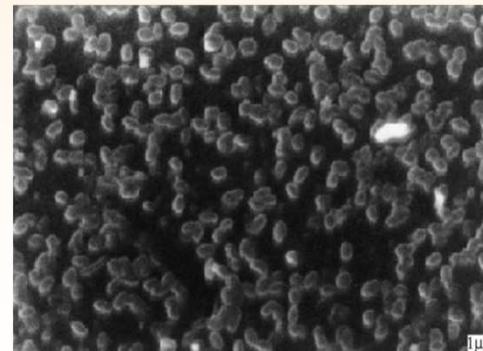
Exemple des vitrocéramiques Slagsitall (URSS) et Slagceram (GB)
(les premières vitrocéramiques à base de déchets, années 1960)

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:



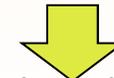
(Erol 2006)

Fusion 1550 C
(sans additif)



N 730 C

C 980 C

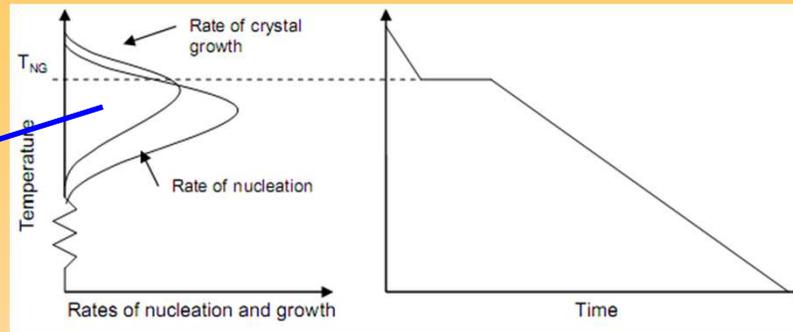


Diopside



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

recouvrement ←

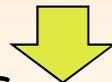


(Rawlings et al. 2006)

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

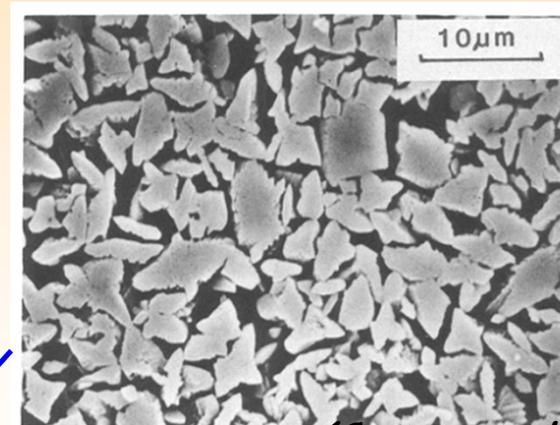


Maintien à 900-950 C (zone de recouvrement)

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).

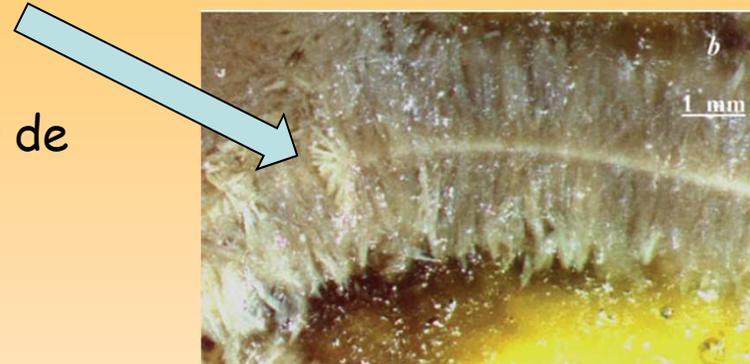


(Carter et al. 1988)

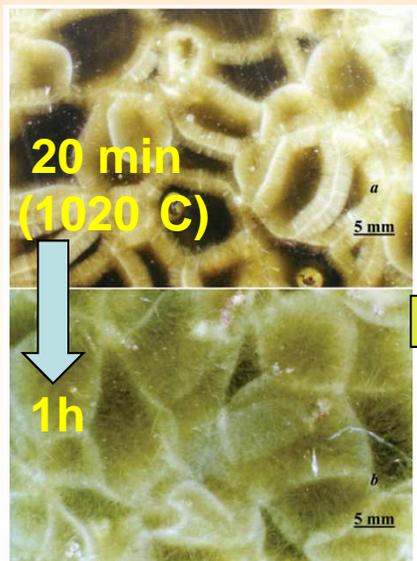
3/ Vitrocéramisation par frittage de poudres + cristallisation (sinter-crystallization)

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)

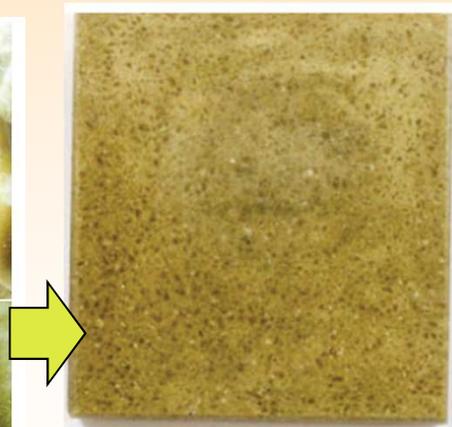
1h

a

b

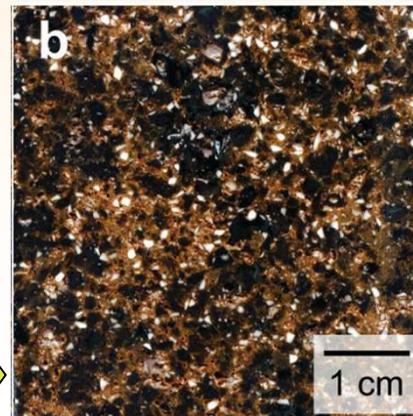
5 mm

5 mm



Aspect marbré

Fabrication de composites
(ajouts de poudres
réfractaires)



b

1 cm



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

