

GDR-Verres / USTV – Atelier « Altération des verres industriels : concepts, méthodologies et cas d'études » – 31/03 et 1/04 2014 à Marcoule

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

Altération de verres industriels : quelques cas d'étude traités avec la méthodologie du CEA

P. Frugier, C. Pudoyer, N. Godon

Présenté par L. Marchetti

DEN/MAR/DTCD/SECM

*Laboratoire du **C**omportement à **L**ong **T**erme des matériaux de conditionnement*

www.cea.fr

- Méthodologies développées et/ou mises en œuvre au CEA ont pour objectif d'évaluer le comportement à long terme des verres
- Démarche d'évaluation de la durabilité des matrices vitreuses peut également être transposée à des problématiques de l'industrie conventionnelle
- Illustration à partir de 2 exemples :
 - cas des vitrifiats de REFION
⇒ *établir une classification des vitrifiats qui rende compte de leur performance vis-à-vis du confinement de déchets toxiques*
 - cas des verres de renforcement
⇒ *s'inscrit dans le développement de matériaux composites biodégradables*

Cas des vitrifiats de REFIOM

Travaux menés dans le cadre de la thèse de P. Frugier

R.E.F.I.O.M.

Déchets de catégorie A
(législation de 1992)



Obligation de traitement



Mise en décharge
de **classe I** (~230 €/t)



Procédé à **froid**
(ex : liants hydrauliques)



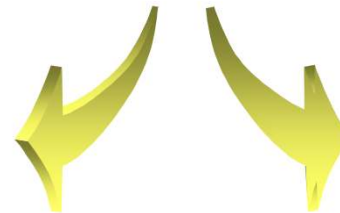
Résidus de l'
Épuration des
Fumées d'
Incinération d'
Ordures
Ménagères



30 à 50 kg / (t d'O.M.),
soit 400 000 t/an/France



Procédé à **Chaud**
(ex : vitrification)



Mise en décharge
de **classe III** (~8 €/t)
Valorisation
Banalisation

Classification des vitrifiats

- Comportement des déchets apparaît au niveau européen comme un critère incontournable à l'admission en décharge

⇒ *Etablir une classification qui rende compte de la stabilisation des déchets*

⇒ *notion de classe de vitrifiat*

Ensemble de
vitrifiats
appartenant à
un ...

**Domaine de
composition
donné**

ayant subi des
...

**Conditions
d'élaboration
précises**

qui conduisent,
pour un ...

**Scénario
de stockage
donné**

à un même ...

**Type de C.L.T.
(Comportement à
Long Terme)**

Définition du domaine de composition

■ Basée sur 3 critères :

- les bornes du domaine de composition des REFIONM
- les bornes du domaine d'obtention des vitrifiats de REFIONM
 - ⇒ *absence de phases infondues*
- le choix des constituants dont l'influence est étudiée :
 - ⇒ *majeurs (Si, Ca, Al)*
 - ⇒ *sujets à forte variations (Na et K)*
 - ⇒ *toxiques (Zn et Pb)*

Si	Al	Ca	Na	K	Pb	Zn	Mg	Fe	Ti	P	Cr	Li
26,0	15,1	25,8	0	0	0	0	4,4	1,5	1,4	1,3	0,4	3,6
42,5	30,8	34,5	4,6	2,3	0,4	2,8						

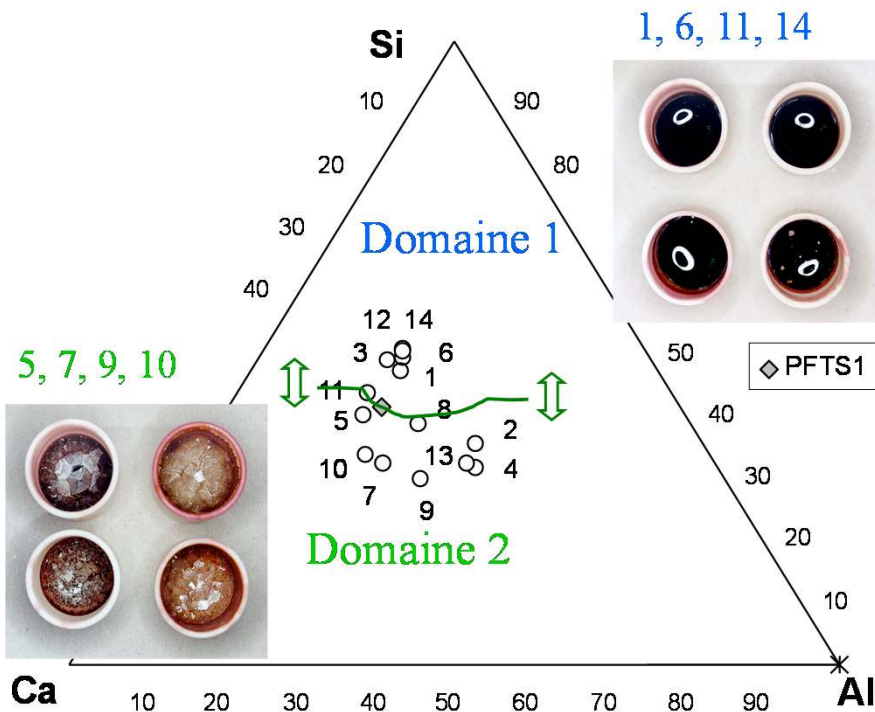
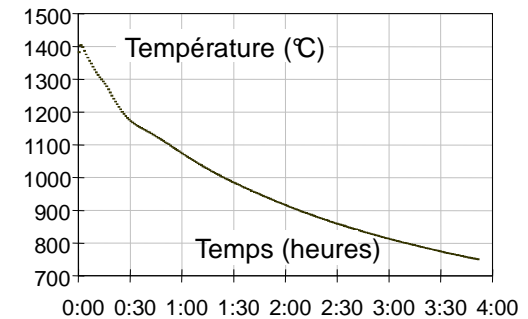
- ### ■ Choix des compositions étudiées dans le domaine via une méthodologie de plan d'expérience
- ⇒ *Expériences menées sur 14 compositions permettent d'établir un modèle des variations de la vitesse d'altération avec la composition sur l'ensemble du domaine*

Définition des conditions d'élaboration

- Refroidissement doit être représentatif du procédé industriel



- Trempe simulant le refroidissement à la paroi
- Refroidissement lent simulant le centre de la lingotière
⇒ doit conduire à la cristallisation maximale



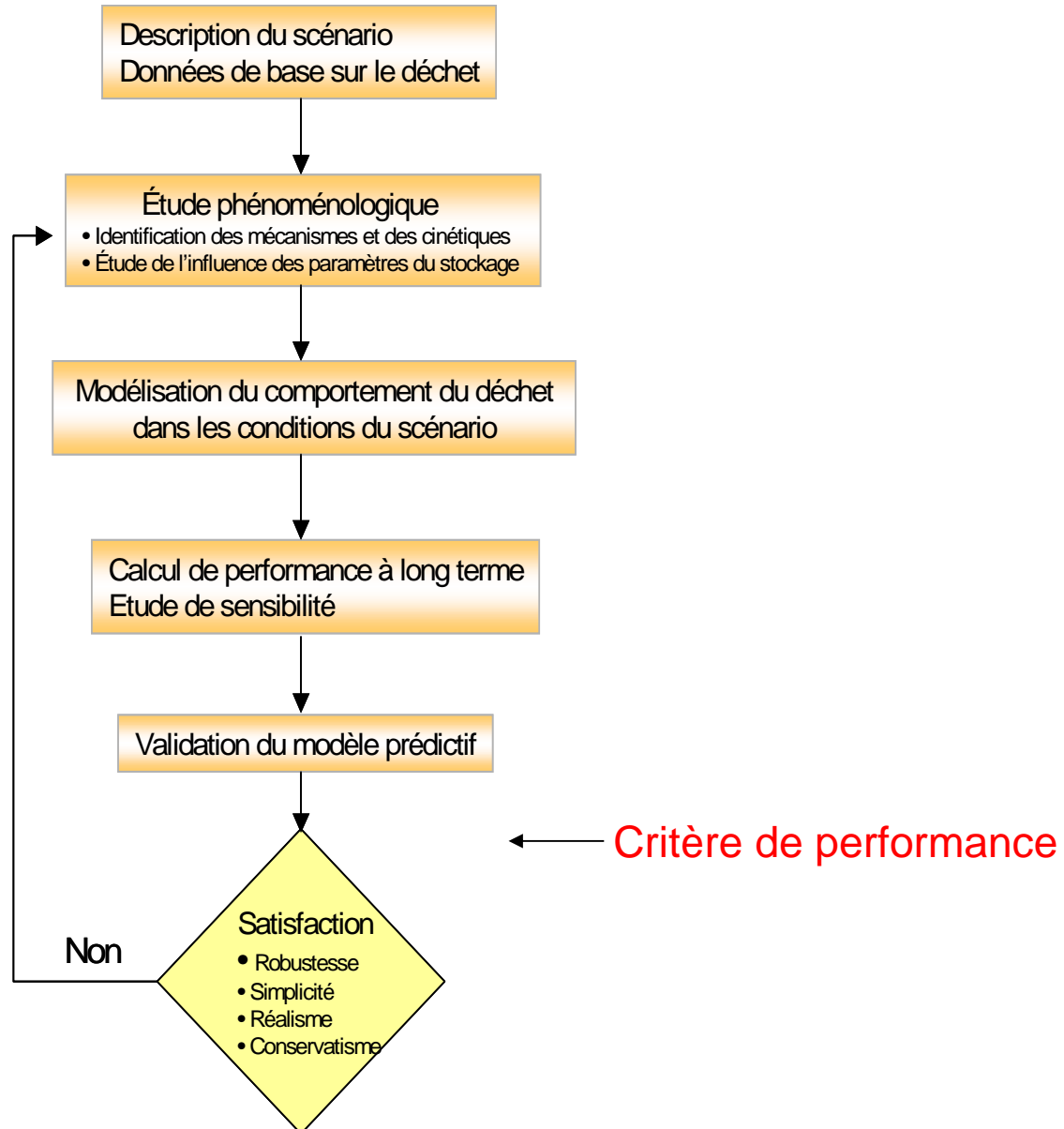
- 2 comportements apparaissent en fonction de la composition des vitrifiats :

⇒ dans le *Domaine 1*, le vitrifiant est un verre ∇ le mode de refroidissement

⇒ dans le *Domaine 2*, le vitrifiant est partiellement cristallisé si le refroidissement est lent

*Applicable en
théorie à chaque
question
opérationnelle*

Norme ENV 12920



Définition du scénario de stockage

■ 2 cas considérés :

- eau pure fortement renouvelée à 100°C

⇒ *conditions d'altération plus pénalisantes que celles attendues lors d'un stockage en décharge*

- en système fermé à 25°C, S/V = 20 cm⁻¹ (équivalent à un film d'eau de 0,5 mm d'épaisseur)

⇒ *conditions plus proches de celles attendues lors d'un stockage en décharge*

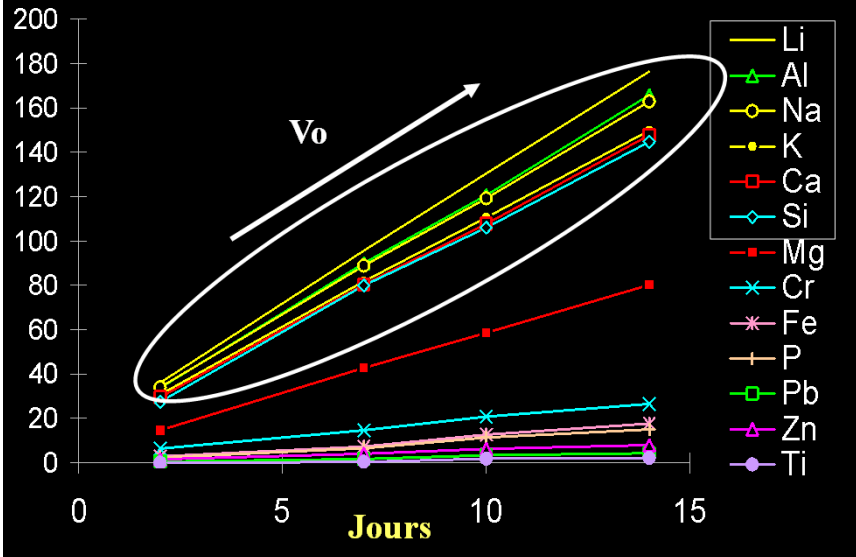
■ Dans le cas le plus pénalisant :

⇒ *Influence de la composition des vitrifiats (à l'état de verre) sur leur CLT*

⇒ *Effet de la cristallisation sur leur durabilité*

Influence de la composition sur le CLT

NL en $g.m^2$



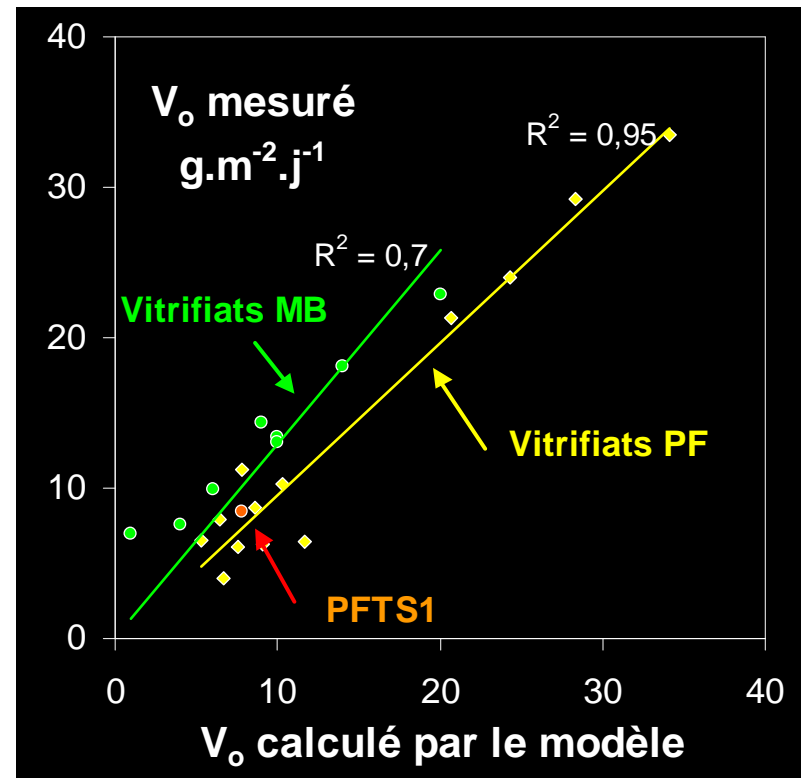
■ Réflexion sur le choix de l'élément traceur de l'altération

⇒ V_0 calculée à partir des mesures sur les éléments les plus solubles

⇒ fort taux de rétention des éléments toxiques par la pellicule d'altération

■ Mesure de V_0 pour les différentes composition de verre étudiées ⇒ $V_0 \in [4 \text{ à } 34 \text{ g.m}^{-2}.j^{-1}]$

■ Modélisation de V_0 via le PEX démontre l'importance et la non-linéarité de l'effet de Si
 ⇒ Nécessité de tenir compte des interactions entre Si et les autres constituants pour aboutir à un résultat robuste

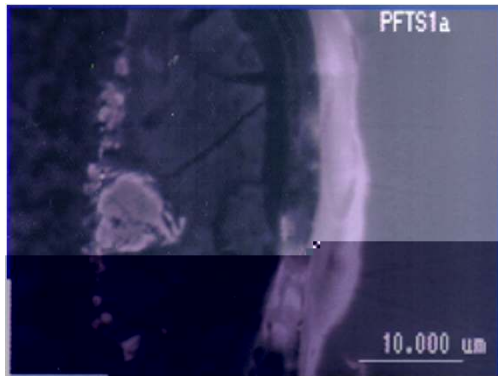


Exemple d'effet de la cristallisation sur le CLT

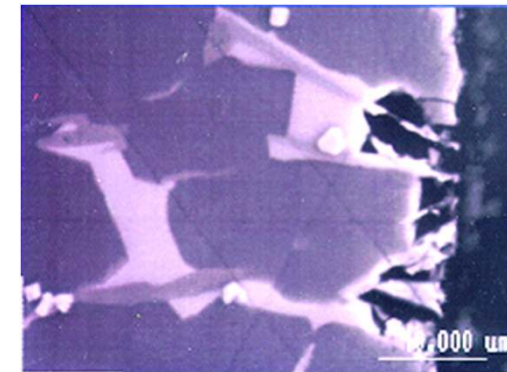
- 1 composition mais 2 scénarios de refroidissement différents :

⇒ vitrifié PFTS1 est un verre

⇒ vitrifié PFTS2 est partiellement cristallisé



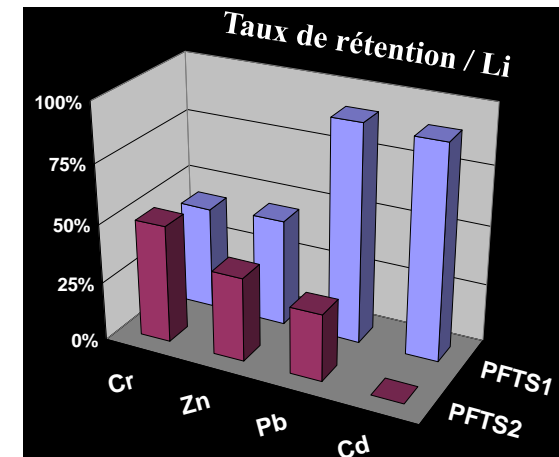
- Image MEB après 14 jours d'altération à 100°C :
⇒ formation d'une pellicule d'altération uniquement sur PFTS1



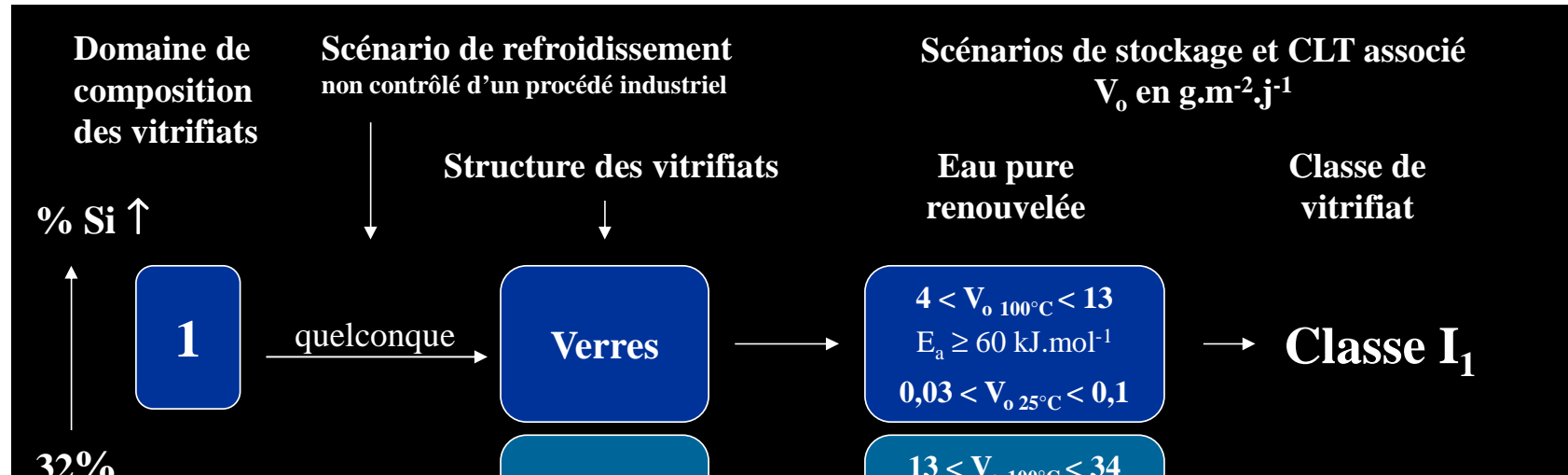
$$V_o \text{ PFTS1} = 7,6 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$$

$$V_o \text{ PFTS2} = 2,8 \text{ g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$$

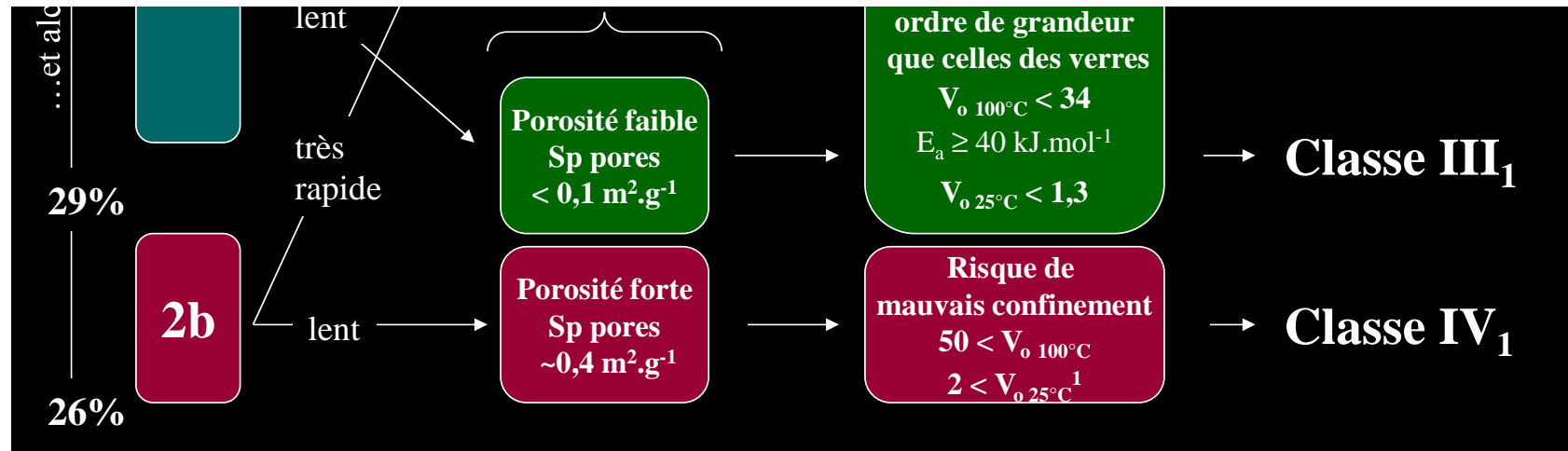
- Dans cette gamme de composition, les V_o sont du même ordre de grandeur pour le verre et le vitrifié cristallisé
⇒ Mais la présence de la pellicule d'altération induit une meilleure rétention des toxiques
- En revanche, pour des taux de Si < 29%, la cristallisation peut entraîner une forte diminution des capacités de confinement



Proposition de classification des vitrifiats de REFIOM



⇒ Démarche employée permet de proposer une classification qui rend compte des performances des vitrifiats de REFIOM en terme de confinement des déchets toxiques, en fonction de leur composition et de leur mode d'élaboration



Cas des verres de renforcement

Travaux menés dans le cadre du DRT de C. Pudoyer

- Objectif global du projet COLIBIO :

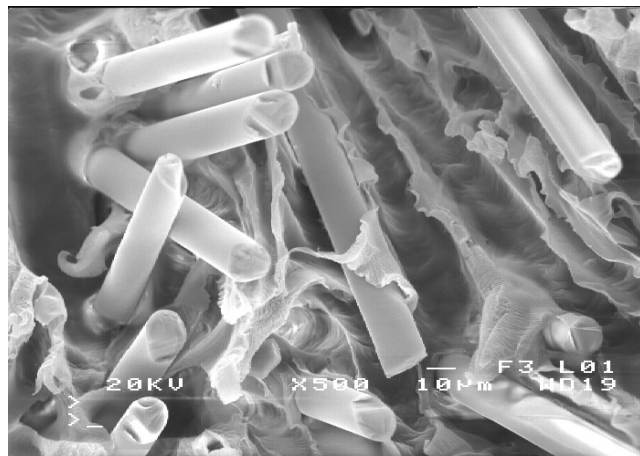
⇒ *développer des matériaux composites (fibre de verre dans une matrice polymère) à biodégradabilité contrôlée pour réduire les coûts de traitement en fin de vie*

- Implique de caractériser l'altérabilité des fibres de verres...

- suivant un scénario d'exposition à l'environnement qui rend compte du cycle de vie du composite

⇒ *pour extraire les paramètres clés qui pilote la cinétique d'altération du verre*

⇒ *et à terme modéliser son comportement depuis la mise en service et jusqu'à la fin de vie du composite*



Définition du scénario de référence

- Période d'utilisation : de 2 mois à 20 ans

⇒ *Dépend de l'application visée*

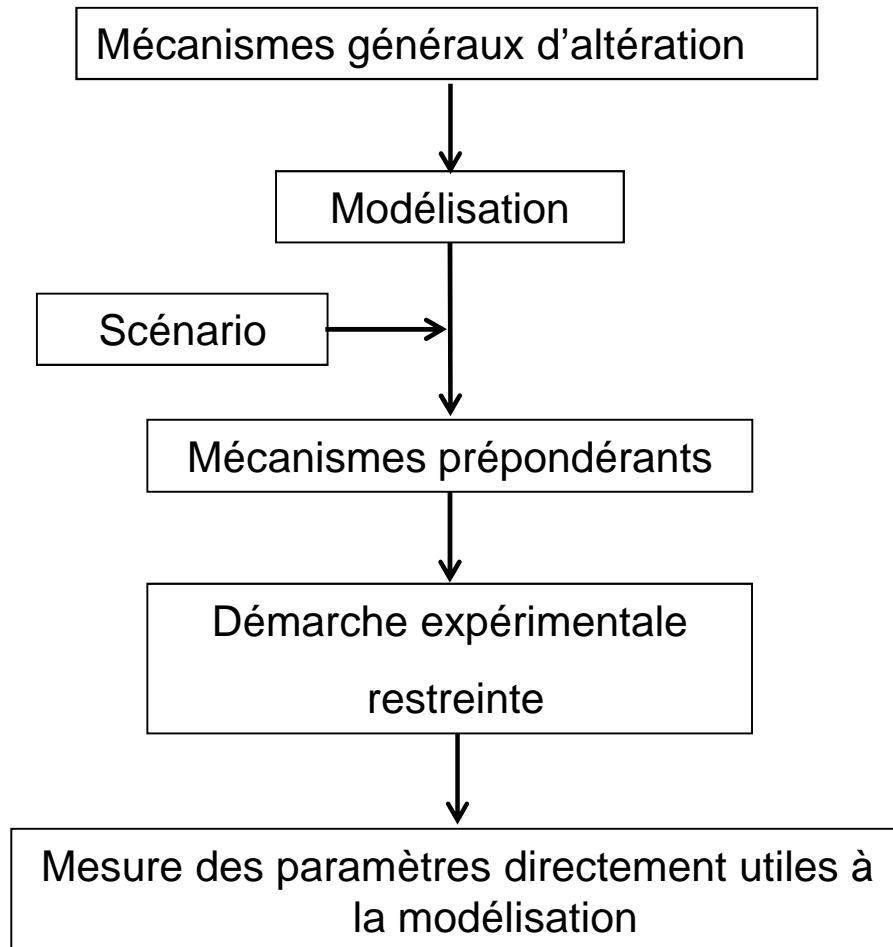
- En fin de vie : compostage et valorisation agricole

⇒ *Définition des conditions d'exposition à l'environnement*

	T	pH	S/V	Q/S	Complexants
Utilisation	-20 C / 40 C	imposé par le verre (basique : 8,5 - 10)	élevé (ex: film d'eau)	0	?
Compostage	30 C / 90 C	interaction polymère/verre : 4 - 11	20 à 2000 cm ⁻¹	Jusqu'à 2 m/j	oui à cause des acides organiques

⇒ *Dans un premier temps, simplification du scénario d'exposition pour tester la démarche d'étude du CLT*

Choix et acquisition des paramètres clés : démarche



Dans une première approche :

■ Etude menée sur un verre simple :

wt. %	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O
C3 sans B	64,6	18,3	3,4	9,4	3,0	0,9

■ 2 types de tests retenus pour alimenter le modèle :

- tests colonnes

⇒ *Détermination de $V_0(T,pH)$*

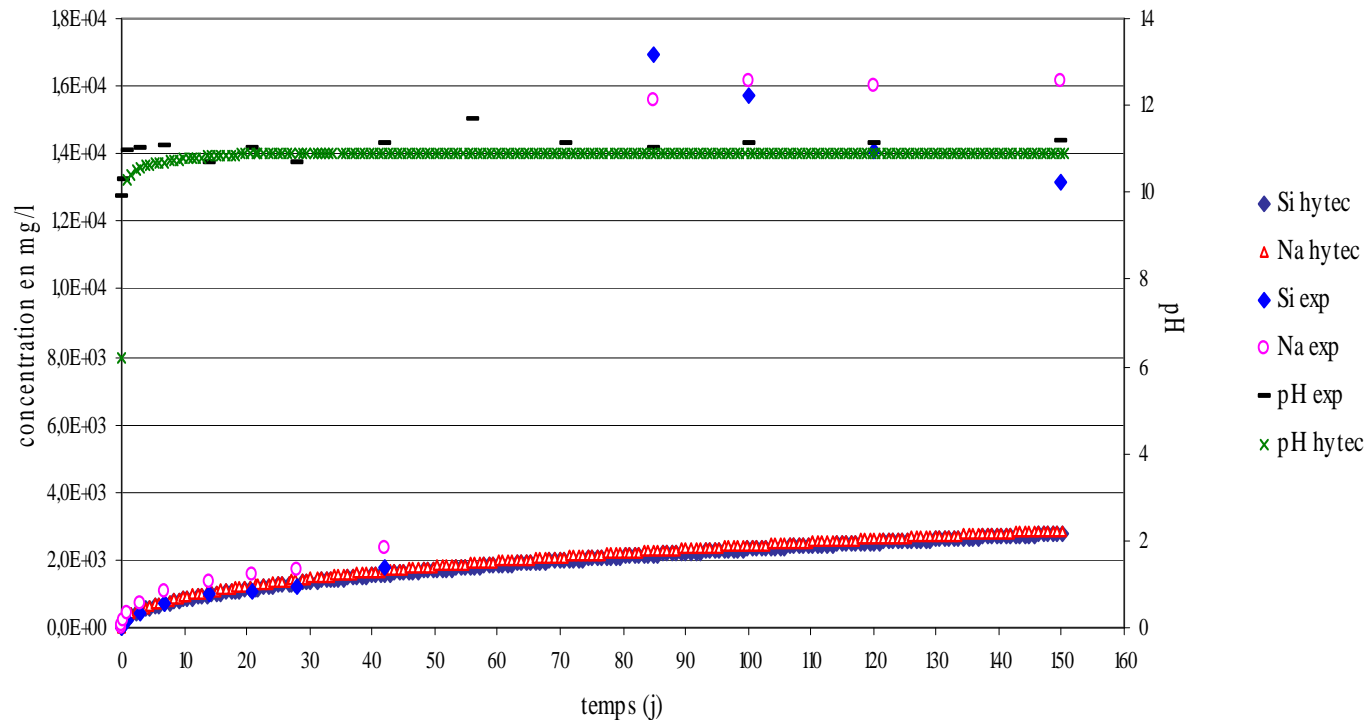
- tests en système fermé

⇒ *mesure de $D(T,pH)$: caractérise le transport diffusif dans le gel d'altération*

⇒ *caractérisation de la **nature du gel** : choix des **données thermodynamique***

Exemple de comparaison expérience / modèle

- Cas de l'altération du verre C3 sans B en eau initialement pure, $T = 90^{\circ}\text{C}$ et $S/V = 200 \text{ cm}^{-1}$



- Bon accord expérience / modèle jusqu'à 40 jours environ
- Au-delà de 40 jours, observation expérimentale d'une reprise d'altération non décrite par le modèle
 - ⇒ souligne l'importance de bien connaître les mécanismes d'altération prépondérants

Bilan sur le cas des verres de renforcement

- Premiers résultats de comparaison modèle/expérience démontrent le potentiel de la démarche adoptée pour ce type d'application...
- ... mais aussi que l'application de cette démarche à un nouveau système (même dans un cas simple) implique nécessairement un minimum d'études exploratoires
- Travail de recherche encore nécessaire avant de prédire le comportement de la fibre de verre au contact de la matrice polymère et en situation de compostage
 - ⇒ *Nécessité notamment de prendre en compte le couplage des phénomènes (dégradation simultanée du polymère et de la fibre de verre)*
 - ⇒ *Peut avoir un effet rétroactif sur les conditions d'exposition*

Conclusion

- Démarche mise en œuvre au CEA pour étudier la durabilité des colis vitrifiés :
 - a permis d'accumuler un important REX sur les méthodologies à mettre en œuvre pour étudier l'altération des verres
 - est transposable à d'autres problématiques industrielles
- L'étude de toutes nouvelles problématiques implique nécessairement une phase de recherche exploratoire dont l'ampleur doit être en adéquation avec les objectifs visés

Merci de votre attention

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Marcoule | 30207 Bagnols sur Cèze Cedex

DEN/MAR
DTCD
SECM
LCLT

Etablissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019