



Proposition sujet de thèse 2018-2021

Modélisation de l'élaboration du verre dans les procédés de vitrification des déchets de haute activité

Encadrant CEA : E. Sauvage (DEN, MAR, DE2D, SCDV, LDPV) – **contact :** emilien.sauvage@cea.fr

Directeur de thèse : Ekaterina Burov (<http://svi.cnrs.fr/spip/spip.php?article36&lang=en>)

Projet CEA-AREVA-EDF

Contexte

Les combustibles usés de type uranium oxyde sont retraités en France par voie hydro-métallurgique. Après les étapes de dissolution et d'extraction, les solutions de déchets ultimes de haute activité constituées de produits de fission (éléments de transition, platinoïdes, terre rares) et actinides mineurs (Am, Cm) sont conditionnées dans des verres par un procédé industriel de calcination-vitrification. Trois unités fonctionnelles (calcination, fusion, traitement des gaz) permettent de transformer le déchet initialement sous forme liquide en un matériau vitreux. Le calcinateur constitué d'un tube tournant chauffé (à 400°C) par un four à résistances assure les opérations d'évaporation et de transformation partielle des nitrates en oxydes. L'unité de fusion associée au calcinateur par son embout inférieur reçoit le calcinat par gravité ainsi qu'un verre préformé « fritte de verre » contenant les éléments formateurs du verre. La vitrification est réalisée à une température comprise entre 1100°C et 1300°C soit (i) dans un pot de fusion métallique soit (ii) dans un creuset froid inductif tous deux chauffés par induction et agités mécaniquement afin d'assurer une bonne homogénéité thermique et chimique. Depuis une dizaine d'année, des travaux de simulation numérique des aspects thermiques, mécanique des fluides et chauffage par induction des fours de vitrification ont été réalisés. Dans la continuité, il s'agit dans cette thèse d'ajouter aux simulations existantes les aspects chimiques se déroulant lors de l'élaboration du verre du point de vue procédé.

Description du sujet

Des réactions chimiques multiples ont lieu dans les fours de vitrification lors de la transformation de la matière alimentée (fritte et calcinat) en verre. Dans ces travaux, il s'agit en premier lieu de caractériser et de modéliser les réactions thermo-activées d'un point de vue cinétique et enthalpique à partir de mesures ATD-ATG selon une approche utilisée par des équipes de recherches américaines [1,2]. Elle consiste à réaliser des mesures d'analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATG-ATD) d'un mélange de fritte et de calcinat et de les identifier comme étant l'image d'un degré de conversion d'une ou plusieurs réactions chimiques. Ces réactions chimiques sont régies par une loi cinétique puissance



thermiquement activée. Les paramètres de la loi puissance sont identifiés grâce aux données expérimentales acquises pour plusieurs vitesses de rampes de montée en température et différentes compositions chimiques. Cette équation de cinétique chimique peut être généralisée en ajoutant les phénomènes d'advection, de diffusion et de couplage avec la thermique (endothermicité ou exothermicité).

Cette modélisation sera intégrée aux simulations magnéto-thermo-hydrauliques des procédés déjà développées au laboratoire. Ces simulations sont réalisées avec des outils CFD (Ansys Fluent ou OpenFoam) et un logiciel spécialisé en induction (Flux). Les modèles chimiques développés dans le travail de thèse seront implémentés et résolus dans les outils de CFD. Des simulations seront menées pour étudier le comportement de la couche réactionnelle en cours d'élaboration du verre et son impact sur la thermique du four. Ce sera un outil précieux pour comprendre comment et où s'opère la transformation des précurseurs en verre élaboré. La capacité des fours pourra aussi être obtenue par simulation ce qui représente un fort intérêt industriel.

Des comparaisons entre simulations et expériences sur prototype à l'échelle 1 :1 en inactif sont prévues. Des essais de détermination de temps de séjour et courbe de percée ont déjà été réalisés sur les prototypes par l'injection d'un traceur chimique et isotopique. D'autres essais pourront être prévus pour explorer d'autres gammes de fonctionnement des procédés. L'identification des différentes réactions chimiques mis en évidence par les mesures ATD-ATG sera réalisée à l'aide des travaux du laboratoire de caractérisation des verres (LDMC).

Les développements numériques d'implantation des équations chimiques de l'élaboration dans les codes CFD réalisés dans la première partie de la thèse pourront, dans un second temps, être utilisés pour étudier la mise à l'équilibre redox de la fonte lors de l'affinage. En effet, un modèle thermodynamique redox spécifique aux verres nucléaires d'intérêt a été développée par le laboratoire LDMC. Il s'agit ici de modéliser les cinétiques redox à partir du suivi de la concentration d'oxygène libre dans le bain de verre tout en considérant un équilibre thermodynamique local selon l'approche de [3]. A nouveau, le modèle sera intégré aux simulations magnéto-thermo-hydrauliques puis confronté aux expériences.

1- Chun, J.; Pierce, D. A.; Pokorny, R. & Hrma, P.; Cold-cap reactions in vitrification of nuclear waste glass: Experiments and modeling; *Thermochimica Acta* , 2013, 559, 32 - 39
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2013.02.016>

2 - Pokorny, R.; Pierce, D. A. & Hrma, P.; Melting of glass batch: Model for multiple overlapping gas-evolving reactions ;*Thermochimica Acta* , 2012, 541, 8 - 14
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.019>

3- Pigeonneau, F.; Mechanism of mass transfer between a bubble initially composed of oxygen and molten glass; *International Journal of Heat and Mass Transfer* , 2011, 54, 1448 – 1455
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.11.049>



Mots clés

Vitrification, Modélisation, Elaboration, Verre

Environnement de travail

La thèse s'effectuera au sein du Laboratoire de Développement des Procédés de Vitrification (MAR/DEN/DTCD/SCDV/LDPV) localisée sur le site de Marcoule. Ce laboratoire regroupe des compétences sur les aspects génie chimique et génie des procédés industriels. Les orientations du travail de thèse seront réalisées conjointement avec le laboratoire d'étude et Développement des Matrices de Conditionnement (MAR/DEN/DTCD/SECM/LDMC) qui possède les compétences sur les aspects formulation et caractérisation des verres.

L'ensemble des expériences sera conduit dans une installation industrielle ICPE sur des matières simulées non radioactives.

Le début effectif de la thèse au CEA est prévu au mois d'octobre ou novembre 2017. Le profil requis est celui d'un Mastère 2 ou d'une dernière année d'école d'ingénieur issu d'un cursus de génie chimique.



edf



Directeur de thèse	Encadrant CEA	Collaboration CEA
<p>Burov Ekaterina</p> <p>Laboratoire Mixte CNRS/Saint-Gobain Surface du Verre et Interfaces – UMR 125</p> <p>Saint-Gobain Recherche 39 quai Lucien Lefranc 93303 Aubervilliers Cedex FRANCE</p> <p>Contact : +33 1 48 39 5565</p> <p>ekaterina.burov@saint-gobain.com</p>	<p>Emilien Sauvage</p> <p>(DEN/DTCD/SCDV/LDPV)</p> <p>CEA/Marcoule, BP 17171Bât 208, 30207 Bagnols sur Cèze Cedex</p> <p>Emilien.Sauvage@cea.fr</p>	<p>Muriel Neyret</p> <p>(DEN/DTCD/SECM/LDMC)</p> <p>CEA/Marcoule, BP 17171Bât 208, 30207 Bagnols sur Cèze Cedex</p>