

# Etudes de voies potentielles pour le recyclage du zirconium des gaines en Zircaloy des combustibles usés

## Contexte

- Le **Zircaloy-4** est un **alliage** à base de **Zr** (~98% mass.) constituant les tubes de gainage des crayons combustibles
- Les **gaines de Zircaloy** :
  - représentent **25% en masse des combustibles nucléaires usés**<sup>[1]</sup>
  - sont des **déchets MA-VL** → stockage géologique profond (70000€/m<sup>3</sup>)
- Retraitement du Zr → intérêts économiques
  - réduction du coût** de gestion des déchets MA-VL en **diminuant leur volume** (70 000€/m<sup>3</sup>)
- Eléments impactant** → forte activité, longue période, forte section efficace de capture neutronique et d'activation, localisation dans les gaines, fraction dans le matériau

## Objectifs

- Étude de voies de recyclage du Zr issu des gaines en Zircaloy irradiées
  - Procédé électrochimique en sels fondus → **l'électroraffinage** qui est un procédé de purification par dissolution électrolytique d'une anode en métal impur et par un dépôt du métal purifié sur une cathode

Eléments Zircaloy irradié																		Eléments Zircaloy irradié impactant																							
																		III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A					He													
																		5	6	7	8	9	10					10													
																		B	C	N	O	F	Ne																		
																		13	14	15	16	17	18																		
																		Al	Si	P	S	Cl	Ar																		
																		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
																		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
																		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
																		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
																		55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86						
																		Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
																		87	88	89	104	105	106	107	108	109															
																		Fr	Ra	Ac	§	§	§	§	§	§															
																		Lanthanides										Actinides													
																		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71										
																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu										
																		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103										
																		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr										

Figure 1 : Eléments présents dans le Zircaloy irradié

## Etude du zirconium dans LiF-NaF

### Montage expérimental

- Milieu** : LiF-NaF
- Soluté** : ZrF<sub>4</sub>
- Electrode étude électrochimique/étude du dépôt** :
  - de travail : Ag, C<sub>graphite</sub>, Zr, acier XC48
  - auxiliaire : C<sub>vitreux</sub>, Zr ou Zircaloy
  - de référence : Pt

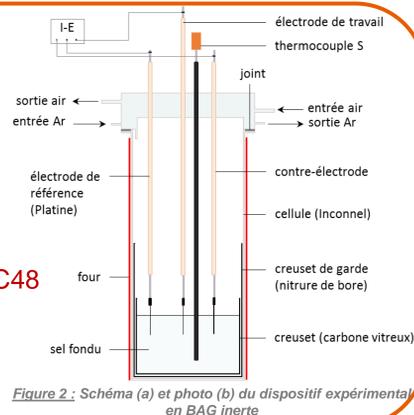


Figure 2 : Schéma (a) et photo (b) du dispositif expérimental en BAG Inerte

### Stratégie et caractérisation du dépôt de Zr

#### Étude du phénomène de nucléation

- Nucléation progressive ∇ η et T → dépôt avec une température et concentration élevées
- Croissance cristalline dans les 3D et limitée par la diffusion

#### Caractérisation du dépôt

- Rendements faradiques →  $R_f = \frac{m_{exp}}{m_{th}}$ 
  - Nettoyage des dépôts aux ultrasons



Figure 4 : Photo d'une cathode (a) avant et (b) après nettoyage aux ultrasons

i (A.cm <sup>2</sup> )	Zr	Graphite	Acier XC48
-0,035	134%	137%	108%
-0,11	-	135%	-
-0,17	-	133%	-

#### Influence des paramètres

##### Matériau de la cathode

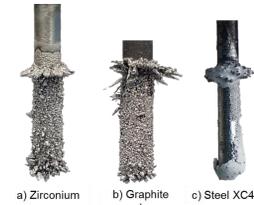


Figure 5 : Cathodes après électrolyses à -35 mA.cm<sup>2</sup> dans LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> (m<sub>0</sub> = 1,96 mol.kg<sup>-1</sup>) à 750 °C

##### Densité de courant



Figure 6 : Cathode après électrolyses dans LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> (m<sub>0</sub> = 1,96 mol.kg<sup>-1</sup>) à 750 °C à différentes densités de courant

##### Concentration



Figure 7 : Cathodes après électrolyses à -35 mA.cm<sup>2</sup> dans LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> à différentes concentrations à 750 °C

Dépôt dense et compact sur graphite et Zr

Effet important sur la régularité du dépôt

Effet modéré sur la régularité du dépôt

Graphite

↑ densité de courant ⇒ ↑ nombre de nuclei formés

↑ concentration ⇒ ↑ nombre de nuclei formés

En accord avec l'étude de la nucléation

Dépôt de Zr sur **graphite** avec une **densité de courant moyenne** et une **concentration élevée**

## Comportement électrochimique du zirconium

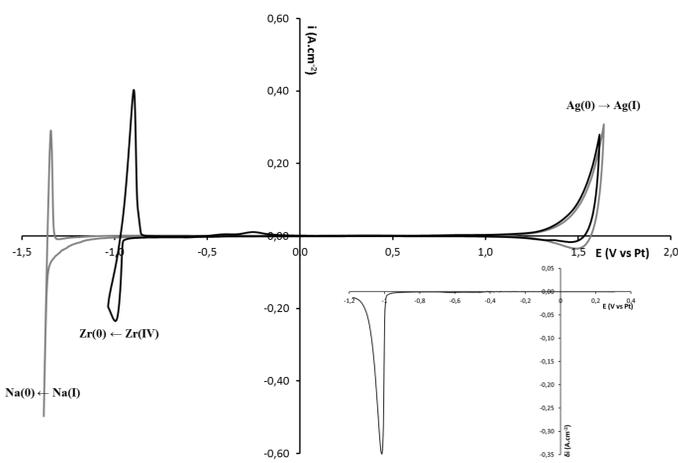


Figure 3 : Voltampérogrammes cycliques du solvant (gris) et du système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub> (noir) à 100mV.s<sup>-1</sup> et 750°C. Insert : Voltampérogramme à vague carrée en oxydation du système LiF-NaF-ZrF<sub>4</sub>, fréquence : 16Hz, amplitude : 20mV, échelon de potentiel : 2mV. El. de travail : Ag ; El. auxiliaire : carbone vitreux ; El. de référence : Pt

- Réduction du Zr(IV) en une seule étape :



- Paramètres thermodynamiques et cinétiques

$$D_{\text{ZrF}_4, 750^\circ\text{C}} = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Loi d'Arrhenius : } \ln D_{\text{ZrF}_4} = -7,77 - \frac{3649}{T}$$

- Droite d'étalonnage :  $i_p = -3,11[\text{ZrF}_4]$

## Conclusions

### Comportement électrochimique dans LiF-NaF

→ Réduction de Zr(IV) en une seule étape : **Zr(IV) + 4e<sup>-</sup> → Zr(0)**

### Caractérisation du dépôt de Zr

→ **Rendement** de l'ordre de **100%** ∇ i et matériau électrode

→ Dépôt de Zr sur **graphite** avec une **densité de courant moyenne** et une **concentration élevée**

## Perspectives

### Étude de l'oxydation du Zircaloy

- Approche **thermodynamique** → Prédiction des éléments impactant
- Étude de faisabilité de **dissolution anodique du Zr** contenu dans le Zircaloy
- Étude du **comportement des éléments Fe Sn et Cr** → ~ 1,5 %mol

### Étude de l'électroraffinage de Zircaloy-4

- Ajout de **simulant des PFs** directement dans le sel
- Préparation par fusion de **Zircaloy dopé** en simulant

## Références

[1] E. D. Collins, G. D. DelCul, B. B. Spencer, R. R. Brunson, and J. A. Johnson, "Establishment of the roadmap for chlorination process development for zirconium recovery and recycle," presented at the Proceedings of Global 2013, Salt Lake City, 2013