



HAL
open science

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

D. Quaranta

► **To cite this version:**

D. Quaranta. Etudes de voies potentielles pour le recyclage du zirconium des gaines en Zircaloy des combustibles usés. Journées Scientifiques de Marcoule (JSM 2018), Jun 2018, Bagnols Sur Cèze, France. cea-02338628

HAL Id: cea-02338628

<https://cea.hal.science/cea-02338628>

Submitted on 21 Feb 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Contexte

Zircaloy : matériau constitutif des gaines des combustibles nucléaires

alliage à base de **Zr** (~98%mass.)

Gestion des gaines de Zircaloy irradiées

→ **déchets MA-VL** ⇒ stockage géologique profond

Eléments Zircaloy irradié																		Eléments Zircaloy irradié impactant	
1	2																	18	19
H	He																	B	C
3	4																	5	6
Li	Be																	N	O
11	12																	13	14
Na	Mg																	Al	Si
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										118	119
Fr	Ra	Ac	§	§	§	§	§	§										§	§
Lanthanides		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				
Actinides		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				

Intérêts économiques du recyclage du Zr

- Gains de Zircaloy représente **25% en masse des combustibles nucléaires usés**
- réduction du coût de gestion des déchets MA-VL en diminuant leur volume (70 000€/m³)

2 voies prometteuses

→ Chloration

→ **Electroraffinage** en milieux sels fondus

- Milieux **chlorures** → coexistence de plusieurs valences stables
- Milieux **fluorures** → stabilisation des haut degré d'oxydation

Objectifs

Etude du **comportement électrochimique du zirconium** en fluorures fondus (LiF-NaF)

Étude de l'**électroraffinage en fluorures fondus** des gaines en Zircaloy irradiées

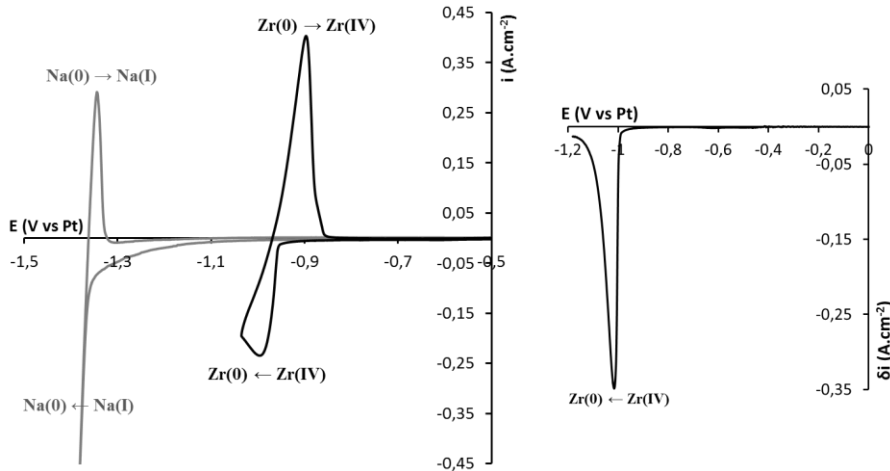
- **Dépôt du zirconium**
- Dissolution anodique

Méthodes

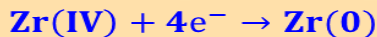
Etude du **comportement électrochimique** et de l'**électrocristallisation du zirconium** par des techniques électroanalytiques

- voltammétrie cyclique,
- voltampérométrie à vague carrée,
- chronoampérométrie

Comportement électrochimique du Zr



Réduction de Zr(IV) en une seule étape en milieux fluorures



Caractérisation du dépôt de Zr

i ($A.cm^{-2}$)	Zr	Graphite	Acier XC48
-0,035	134%	137%	108%
-0,11	-	135%	-
-0,17	-	133%	-

Rendement faradique de l'ordre de **100%** quel que soit le substrat du matériau et la densité de courant

Influence des paramètres :

- **Matériaux de l'électrode**
→ graphite, Zr et acier XC48
- **Densité de courant moyenne**
→ effet important sur la régularité
- **Concentration**
→ effet modéré sur la régularité



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

En accord avec l'étude de nucléation :
↑ densité de courant et/ou ↑ concentration ⇒ ↑ nombre de nucléi formé

Conclusions

Comportement électrochimique dans LiF-NaF

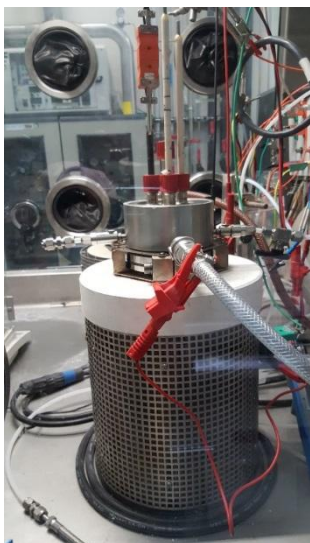
→ Réduction de Zr(IV) en une seule étape



Caractérisation du dépôt de Zr

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

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



Perspectives

➔ Etude de l'oxydation du Zircaloy

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

➔ Etude de l'**électroraffinage de Zircaloy-4**

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