Méthodes de gestion du combustible HTR

Fabrice Guittonneau

<u>Directeurs de thèse</u> : Abdesselam Abdelouas Bernd Grambow

Mercredi 28 octobre 2009







Qu'est-ce qu'un HTR ?

HTR = Réacteur à Haute Température

Variante : VHTR (Réacteur à très haute température) Sélectionné pour la IVème génération de réacteurs Points + : efficacité thermique, utilisation de l'U, sûreté intrinsèque, coût faible

- Spectre de neutrons thermiques (modérateur graphite → inertie thermique)
- Refroidi au gaz (caloporteur hélium → inertie chimique)
- Température 300-850°C
- Pression élevée (quelques dizaines bars)^{*}
- Faible puissance volumique (~6 MW/m³)
- Cycle direct / indirect
 (→ IHX)



02-GAUDET-01

Qu'est-ce qu'un HTR ?

- Le composant clé : l'**échangeur de chaleur** (IHX)
- Compact, résistant à la pression, rendement <90%
 - Grande surface : 1000-4000 m²/m³
 - Géométries :





Nombreux projets à l'étranger :

- Afrique du Sud (PBMR)
 - Chine (HTR-PM)
 - Japon (GTTR 300)
 - Corée du Sud (NHDD)
 - Etats-Unis (NGNP)

Bon avancement des signatures d'accord pour les HTR

Encore des défis technologiques :

- Tuyauteries (joints...) : hautes P et T
 Développement de l'IHX
- Mise au point de la production de H₂

Combustible (tenue à burn-up élevé)

Deux géométries d'assemblage...

Deux types d'assemblage de combustible

Concept "bloc hexagonal"

créé pour DRAGON (UK) et Peach Bottom (US), repris par US (FSV, NGNP), JP (HTTR, GTTR)

'compact'





PyC interne

SiC _____

Concept "lit de boulets" ("pebble bed")

créé en Allemagne (AVR, THTR), repris par CN (HTR-10, HTR-PM), ZA (PBMR), KR (NHDD)



Deux types de déchets

Traitements potentiels de ce combustible



Travaux de thèse



Plan de thèse

- B2 Séparation graphite / particules TRISO
 - Par jet d'eau haute pression
 - Par traitements thermiques (choc ou combustion)
 - Par ultrasons (faible ou forte intensité)
 - Par voie chimique (conditions sévères ou douces)
- C2 Séparation kernel / gangue
- C1/D Vitrification des particules TRISO
 - Optimisation du frittage sans particule
 - Incorporation des particules (gangues / TRISO)
 - Lixiviation des composites verre + TRISO
 - Conclusions / Perspectives

Plan de thèse

- B2 Séparation graphite / particules TRISO
 - Par jet d'eau haute pression

Séparation graphite / particules TRISO par jet d'eau haute pression : METHODE

Jet d'eau jusqu'à 4200 bar avec ou sans additifs :

- abrasifs (pouvoir d'érosion)
- polymères (cohérence du jet)

Applications :

<u>Découpe</u>

- Béton (jusqu'à 1 m)
- Acier (jusqu'à 30 cm)
- Plastique / Bois / Cuir
- Céramique / Verre

Hydrodémolition...

Béton



Ex : Découpe froide en milieu hostile :

Démantèlement de centrales nucléaires, installations chimiques, pétrolières





Séparation graphite / particules TRISO par jet d'eau haute pression : RESULTATS

	N° test	% vol en Triso	Triso intactes (%)	Triso sans oPyC (%)	Triso sans gangue (%)	Erosion graphite (g/min)	0,18 kg/h total				
	Α //	9,9	98,5	1,5	0	1,16					
	B ⊥	9,9	45,5	9,2	45,3	1,35	$\int E \sim 740 \text{ whicompact}$				
	С //	20,9	85,7	8,4	5,8	(1,99)					
Y							00000				

Méthode non optimisée Problèmes d'intégrité des TRISO

Méthode à risques, non poursuivie

Plan de thèse

- B2 Séparation graphite / particules TRISO
 - Par traitements thermiques (choc ou combustion)

Théorie des chocs thermiques (Hasselman 60') :



Application numérique pour les compacts : R ~2000 K !

 \rightarrow Trempes thermiques difficiles...



Exploitation de la porosité du graphite : pénétration d'azote liquide (77 K), puis évaporation brutale dans l'eau chaude (360 K)

Plusieurs cycles

Séparation graphite / particules TRISO par choc thermique : RESULTATS



Séparation graphite / particules TRISO par combustion totale



Plan de thèse

B2 • Séparation graphite / particules TRISO

- Par ultrasons (faible ou forte intensité)

Séparation graphite / particules TRISO par ultrasons : METHODE (1/2)

Erosion de solides par le phénomène de cavitation dans l'eau :

- 1) Nucléation de bulles dans l'eau (dépression)
- 2) Grossissement des bulles si stabilité (D_{max} ~150 µm à 20 kHz)
- 3) Implosion brutale $\rightarrow E_{cinétique}$ $\leftarrow E_{thermique}$ (milliers de degrés) $E_{potentielle}$ (milliers de bars)
- 4) Emission de jets à grande vitesse





Deux Variantes :

Séparation graphite / particules TRISO par ultrasons : RESULTATS (1/4)



Comminution d'une poudre de graphite (< 630 µm, 1 g) suivie par granulométrie laser :





Séparation graphite / particules TRISO par ultrasons : RESULTATS (4/4)

En bac : 100% de TRISO intactes





Procédé lent et coûteux en énergie

En réacteur : besoin d'un compromis puissance / distance sonotrode-compact



Contact TRISO-Sonotrode \rightarrow risque de rupture de gangue (même à faible puissance)

 \rightarrow Augmentation distance sonotrode-compact \rightarrow augmentation puissance de travail

Sonochimie (1/2)

	Réactions de sonolyse de l'	eau,				
	réactions radicalaires :					
_	H ₂ O)) H• + HO•	Présence d'oxydants et				
Eau	$2 \text{ HO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	de réducteurs puissants				
pule	$2 H^{\bullet} \rightarrow H_2$					
. 0	$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow HOO^{\bullet}$					
$+ 0_2$	HOO' + H' \rightarrow H ₂ O ₂	carbonée (+ faible				
	N ₂ + O ₂)) 2 NO [•]	détection de H_2O_2)				
. NI	N ₂ + 2 O ₂)) 2 NO ₂ ·					
+ N ₂	NO' + HO' \rightarrow HNO ₂	Diminution du pH (<4) Formation de nitrates (4 ppm/h à 20 W/cm ²				
	$NO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow HNO_3$					
	to décomposition pollutante or	energianes per evelo de Fonten / Cono Fonten				

- Existe decomposition polluants organiques par cycle de Fenton / Sono-Fenton (ouverture de cycles...)
- Exemple : 100 ppm

HO

))) 2 H_2CO_3 destruction ~9,2 ppm/h à 20 W/cm²

→ Possibilité de rupture des liaisons du graphite ?

Nouveaux composés ?

Sonication de graphite (1 g/L) \rightarrow [mat.orga.] ~3-4 ppm

Micro-extraction en phase solide SPME/GC/MS :

- diminution du signal des composés initialement présents → destruction
- toluène constant
- 3 à 4 fois plus de styrène

Génération ou désorption par la comminution ?



Etudes à venir : lavage initial du graphite ou avec HOPG

Plan de thèse

B2 • Séparation graphite / particules TRISO

- Par voie chimique (conditions sévères ou douces)

Intercalation d'acide sulfurique dans le graphite

Avec HNO₃ sous micro-ondes



En four minéralisateur

Mélange de H_2SO_4 95% et HNO₃ 69% (→NO₂⁺) en réacteur → échantillons SxNy

Conditions : P = 1400 W (140 W/min) $T = 200 ^{\circ}\text{C}$ Pression : ~55 bar Plateau : 15 min Avec H_2O_2 sous CNTP

1) Un compact entier par flacon

2) Oxydation du graphite par H_2O_2 50% (1, 2, 3, 4 mL)

3) Ajout de l'acide sulfurique H_2SO_4 95% (20 mL)

4) Quelques minutes de réaction



 $24nC + mH_2SO_4 + \frac{1}{2}O \rightarrow C_{24n}^+(HSO_4)^-(m-1)H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ ↓
Stage n (n petit → intercalation forte)

Dans les deux cas : libération de toutes les particules TRISO du graphite

- Effet macroscopique : séparation grains ;
- Effet microscopique : gonflement grains \rightarrow écartement feuillets \rightarrow intercalation H₂SO₄

Avec HNO₃ sous micro-ondes Avec n'importe quel ratio HNO₃/H₂SO₄ (x et y \neq 0)

Après plusieurs rinçages :











Gonflement des grains, oxydation du graphite, exfoliation partielle

Gic 1/20 #1/13 # 1/14 Gic 2/20 Gic 3/20 Gic 3/20

Avec H_2O_2 sous CNTP







Gonflement plus important des grains⁷

Etats des particules TRISO





Exfoliation du graphite







Séparation graphite / particules TRISO par voie acide : BILAN / APPLICATIONS



De nombreux avantages :

- Grandes quantités traitées simultanément sans apport d'énergie externe (toutes les particules libérées)
- Réactions très rapides
- Très peu d'effluents liquides (mais gazeux si exfoliation)
- Les EG et CEG ont des applications industrielles :
 - joints
 - extincteurs de feu
 - isolants thermiques
 - électrodes
 - réactifs chimiques
 - adsorbants
 - lubrifiants ...

Séparation graphite / particules TRISO par voie acide : SEPARATION FINALE



Voies liquides explorées

Séparation graphite / particules TRISO par voie acide : SEPARATION FINALE

 $d_{Graphite} = 2,26 < d_{Bromoforme} = 2,89 < d_{TRISO Zr} = 2,93 < d_{TRISO U} = 3,54$



Méthode	Choc thermique	Combus- tion totale	Jet d'eau haute pression	Ultrasons de faible intensité (en bac)	Ultrasons de haute intensité (en réacteur)	Intercala- tion via micro- ondes	Intercala- tion sous CNTP	Courants pulsés du CEA
<u>Energie</u> <u>massique</u> extérieure (Wh/g)	-	très variable	74	450	28	variable	0	280
Effluents aqueux	oui	non	oui	oui	oui	oui	très faibles	oui
Effluents gazeux	non	nombreux	non	faibles	faibles	oui	oui/non	non
Adapta- tion milieu chaud	?	$\star\star\star\star$	non	$\star\star\star\star$	\bigstar	\bigstar	★ ★ ★ (vérifier exfoliation)	?

Couplage possible pour la diminution ¹⁴C (Fachinger, Podruhzina, von Lensa, 2008)

Plan de thèse

C2 • Séparation kernel / gangue

Séparation kernel / gangue : TROIS METHODES

 $d_{gangue} \sim 2, 1 < d_{Bromoforme} = 2,89 < d_{ZrO2} \approx 6 < d_{UO2} \approx 11$



Séparation kernel / gangue : SEPARATION FINALE

 $d_{Gangue} \sim 2,1 < d_{Graphite} = 2,26 < d_{Bromoforme} = 2,89 < d_{TRISO Zr} = 2,93 < d_{TRISO U} = 3,54$



Plan de thèse

C1/D • Vitrification des particules TRISO – Optimisation du frittage sans particule

Pourquoi la vitrification?

• Le verre est une bonne matrice de confinement des déchets nucléaires (verre industriel R7T7).

Pourquoi le frittage ?

- Le verre élaboré par frittage n'oxyde pas la couche oPyC des TRISO, contrairement à la fusion (Abdelouas et al. 2006).
- Le verre obtenu par frittage permet de travailler à relativement basse température (< 700 °C au lieu de 1200 °C).
- De fortes densités relatives peuvent aussi être atteintes.

Vitrification des particules : OPTIMISATION DU FRITTAGE

Un paramètre primordial dans le choix des températures : la viscosité



Vitrification des particules : OPTIMISATION DU FRITTAGE





Vitrification des particules : OPTIMISATION DU FRITTAGE



Plan de thèse

C1/D • Vitrification des particules TRISO

- Incorporation des particules (gangues / TRISO)



Des défis à relever

 La présence de grosses inclusions génèrent des tensions internes dans le verre pendant le refroidissement.

Contrôle précis du refroidissement.

- La pression de rupture des particules est d'environ 320 MPa.
 Diminuer la pression de compactage avec le taux.
- Le verre ne mouille pas les particules et les fait flotter (d'autant plus à haute température et palier long).
- Effet de non-frittage des inclusions \rightarrow diminution densité



Profils de refroidissement

Vitrification des particules : INCORPORATION DES TRISO



et bonne immobilisation des particules

Test d'altération du verre : Lixiviation statique dans l'eau UP à 90 °C

- Pastilles contenant 20% de TRISO à l'uranium
- Une pastille par prélèvement à t = 1 ; 3 ; 7 ; 14 ; 21 ; 28 ; 56 ; 70 jours



Ralentissement de la vitesse de dissolution

→ précipitation de phases secondaires

Précipitation de phases secondaires

Phyllosilicates omniprésents :



Phases riches en aluminium :



Rebouchage des fissures :



 \rightarrow réparation naturelle (cf. Gin)

Phases riches en calcium :

Phases plus denses (enrichies en Ca, Zn, Zr):

Relâchement en uranium



Séparation TRISO / graphite :

les méthodes les plus efficaces sont :



Vitrification des TRISO :



A. Abdelouas et B. Grambow (confiance et encadrement), C. Landesman, M. Mokili, M. ubated Fattahi, T. Suzuki, M. Dialinas et G. Blain (discussions), J. Vandenborre (irradiations CERI), K. Perrigaud et S. Azdani (ICP-MS), V. Baty (CI), S. Huclier (MS), C. Bailly (aide), M. Demoly (commandes), G. Rousseau et E. Pleiber (analyses et matériels), service mécanique (usinage), S. Benac (missions)...,



pour le financement, F. Poncelet et M.-H. Mouliney (projet), F. Cellier (fourniture des compacts), D. Grenèche et D. Hittner (discussions),



A.Barreau et N. Stéphant (MEB), E. Gautron (MET), S. Grolleau (granulométrie laser et ATG),



J.-C. Sangleboeuf, E. Robin, Y. Guéguen, V. Burgaud et V. Chean (essais mécaniques),

E. Chevrel (porosimétrie Hg, BET),



S. Nikitenko (ultrasons), C. Mayant (altération verre),

🕵 LABERCA F. Monteau (APCI), L. Le Thuaut (SPME), 👄





Y. Godefert (jet d'eau), pupitreurs Cemht

... et tous ceux que j'oublie