La radiolyse, enjeu majeur pour les colis de déchets MAVL

R&D et applications industrielles

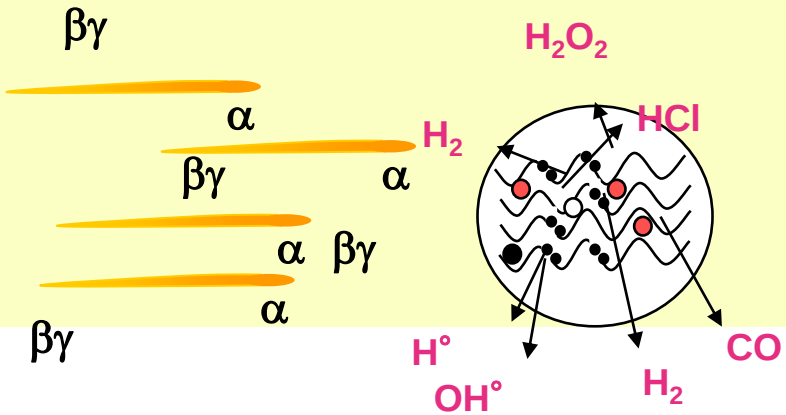
Rencontres Paris-Saclay / Entreprises - Chimie sous Rayonnement

5 Juin 2015

Le phénomène

Comment/pourquoi ?

- **Dégradation d'un matériau sous l'effet des rayonnements ionisants**
  - Dépendant du rayonnement α, β, γ, neutrons…
- **Les conséquences**
  - Des molécules radicaux, ions qui n'étaient pas initialement présents dans le matériau peuvent être créés

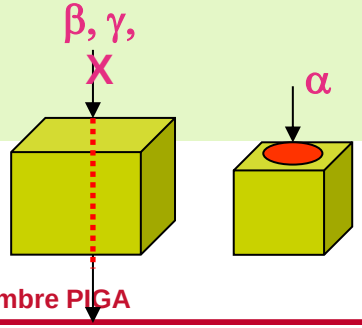


De quoi ?

- **des SOLIDES => Sont concernés : nos colis / nos emballages de transport**
- **des SOLUTIONS = > Sont concernés : nos cuves / nos emballages de transport**
- **de L'EAU => Sont concernés : nos piscines d'entreposage CU / nos emballages de transport**
- **Des GAZ…**

Comment la « mesure » t'on ?

- **Le rendement radiolytique G**
  - Nombre de molécules formées ou détruites par unité d'énergie absorbée (mol/J)



$$G(X) = \frac{N(X)}{Dose\ (J)}$$

Ses enjeux

Des phénomènes à comprendre	Des problématiques à gérer
▶ <u>Production de gaz</u> H_2 CH_4, CO, HF, HCl…	▶ <u>Sûreté</u> Surpression, explosion, inflammabilité…
▶ Production d'espèces corrosives F- , Cl -, OH° , H_2O_2	▶ <u>Tenue dans le temps des matériaux</u> Corrosion
▶ Dégradation matériaux (polymères) Scission, réticulation des chaînes, oxydation ▶ Dégradation de molécules (extractants) Coupures de liaisons	▶ <u>Tenue dans le temps des matériaux</u> Perte des propriétés/capacités techniques ▶ <u>Fiabilité procédé</u> Perte des propriétés extractantes
▶ Formation de molécules complexantes	▶ <u>Impact sur l'environnement</u> Migration des RN

Des démonstrations à soutenir pour les Dossiers de Sûreté dans tout le cycle du combustible

En particulier pour les colis MAVL

Enjeux Colis MAVL

Radiolyse des boues hydratées

Radiolyse des polymères

Corrosion des matériaux métalliques

RN volatils

Terme Source GAZ

Radiolyse des matrices cimentaires

TS

RN

RN relâchés par l'altération

Terme Source

Chimie des solutions

Espèces minérales

Espèces organiques

Complexation, migration?

H_2O

NOS OBJECTIFS

- **Concevoir les colis MAVL**
- **Alimenter les études de sûreté pour :**
  - **L'entreposage**
  - **Le transport**
  - **Le stockage géologique**

AREVA
l'avenir pour énergie

Nos déchets (MA-VL) : origine et colis

- **Déchets liés au procédé, déchets technologiques provenant des usines du cycle et des opérations de démantèlement**
  - **Traitement d'effluents, boues, précipités…**
  - **Coques et embouts issus du combustible usé**
  - **Câbles, filtres, éléments de boite à gants**
- **Les déchets sont ensuite conditionnés :**
  - **Colis d'enrobés bitumés**
  - **Colis cimentés**
  - **Colis Compactés**
  - **Colis de déchets séchés/ compactés/conditionnés**
- **Ils contiennent des radionucléides**
  - **Activité alpha, beta et gamma**
  - **Leur activité se situe entre MBq/g et GBq/g**

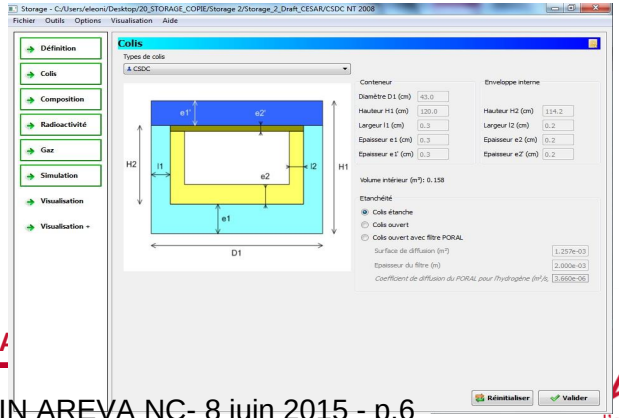
Les méthodes et outils développés

AVANT

- **Deux approches non concurrentielles**
- **Approche générique : construction d'un modèle opérationnel en collaboration avec le CEA**
  - **Basée sur la mise en place d'un programme R&D sur la radiolyse des polymères en 2007 en collaboration avec le CEA**
    - Détermination des rendements à dose nulle et effet des paramètres d'influence
    - Dans un second temps alimentation des PDH
  - **Calculs au cas par cas non automatisé**
- **Approche industrielle par instrumentation**
  - **Détermination des rendements sur la base de prélèvements gazeux industriels**
  - **Calcul au cas par cas non automatisé**

APRES

- **Développement d'un logiciel de détermination des production de gaz qui soit qualifié, en collaboration avec le CEA (développeur : LITTERAL)**
- **L'outil STORAGE est donc un Intégrateur :**
  - **Des données de R&D**
  - **Des méthodes de calcul**
  - **Des mesures sur colis réels**



Application industrielle
Etudes de sûreté, estimations de colis

Une méthode, validée

Une R&D en support conséquente

Application à nos colis
L'outil STORAGE, qualification en cours

La méthode (MOP)

REX exploitation

Connaissance des déchets et des colis

- Inventaire radiologique
- Géométrie
- Inventaire matériaux
- Activation - Contamination

Activités **Puissances émises**

REX exploitation / CESAR 5.3 /INTERPOL CESAR

Hypothèses sur la configuration du colis

Calcul de la puissance absorbée

Calculs MCNP CODA / PENELOPE

Acquisition de données
Base de données PRELOG

- Bibliographie
- Irradiations de simulation / analyse des gaz
  Lixiviations / analyse des PDH
- Dosimétrie
- Evolution chimique de la cible

G constant ou non R&D

Lois de comportement :
-Effet de la dose
-Effet du TEL

Calcul du terme source total

- Intégration dans le temps
- Intégration dans l'espace

Calculs 3DIP/RABBI/ MEGRAD

Validation / Qualification

- Mesures sur colis réels
- Mesures sur matériaux contaminés

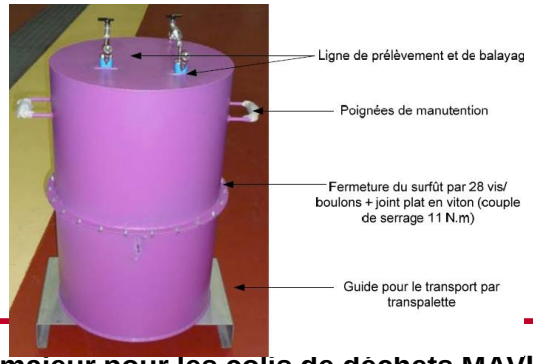
BUSINESS GROUP

Timbre PIGA

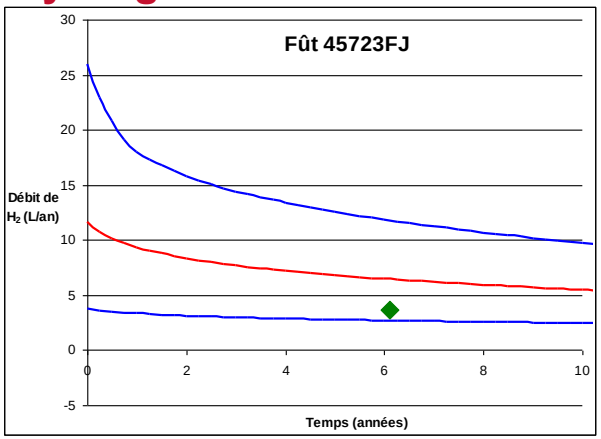
AREVA
l'avenir pour énergie

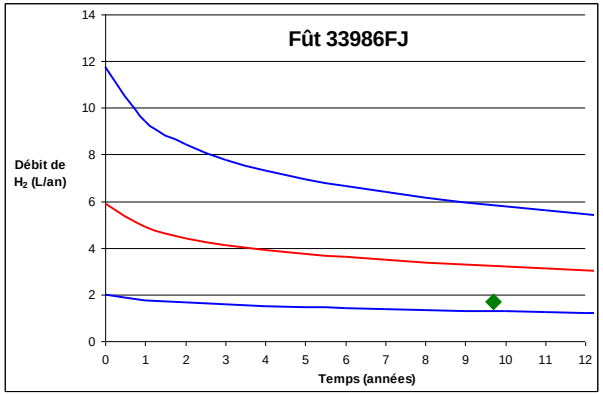
Une méthode validée

- Mesures réalisées sur fût primaires de déchets alpha entreposés à La Hague contaminés (gains oxyde PuO_2)
- Comparaison avec calcul MEGrad
  - Approche statistique de la contamination alpha.
- En accord avec les objectifs, l'évaluation est réaliste et globalement conservative
  - Courbe rouge: débit moyen annuel
  - Courbes bleues : débits min et max annuel
  - Point vert : mesure
- Travail réalisé pour une dizaine de colis primaires



- Comparaison Calcul/Mesure : Evaluation Majorante du débit d'hydrogène

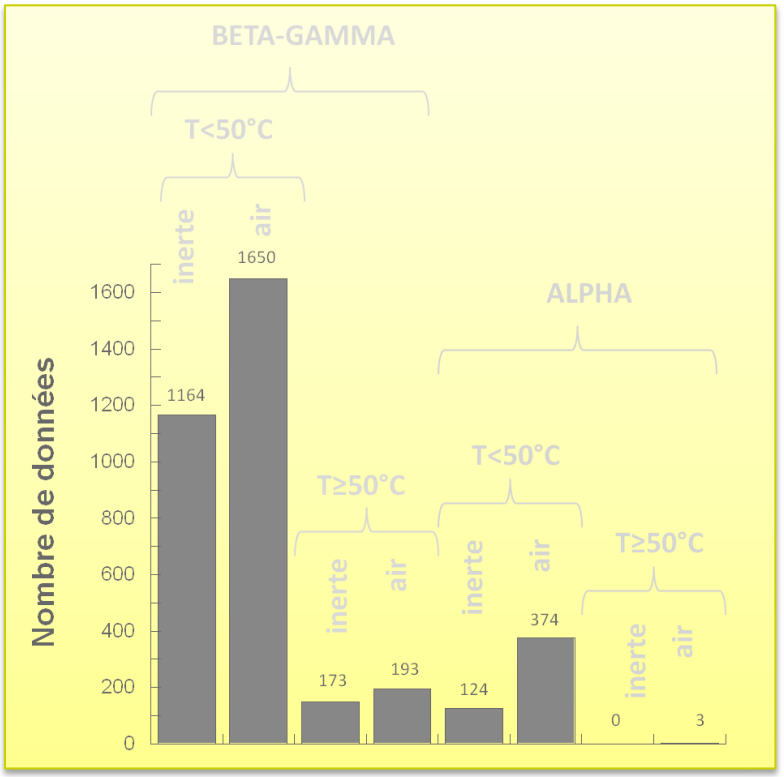




Une R&D en support conséquente

- **Base de données commune AREVA /CEA des rendements radiolytiques de polymères construite à partir :**
  - **De données bibliographiques**
  - **De vastes programmes R&D depuis 2006**
- **La base PRELOG a permis d'obtenir les rendements radiolytiques de polymères**
  - **En fonction de :**
    - La formulation des matériaux (modèle et industriels)
    - Type d'irradiation (TEL) – α, β, γ
    - Dose
    - Température
  - **Lois d'évolution du G en fonction des différents paramètres**

- **PRELOG contient aujourd'hui près de 4000 références**



Une R&D en support conséquente

Mobilisation des compétences de la communauté scientifique nationale du CEA et du CNRS, et des outils d'irradiation

Auto-irradiation α

empilement PuO_2-PP

Colis réel de déchets instrumenté

Irrad. externe γ

--> Etudes d'émission gazeuse ex situ

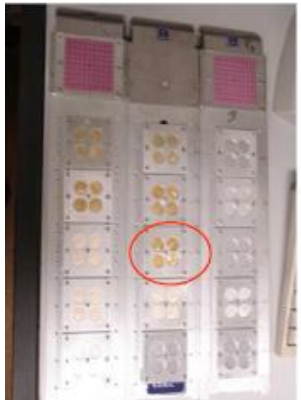
-> Pré-vieillissement pour étude de lixiviation

Irrad. externe (C eq. α , e-)

études d'émission gazeuse in situ

Irrad. externe (I.L. eq. α)

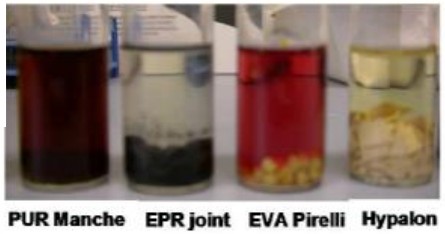
études d'émission gazeuse ex situ



Irrad. externe (C eq. α)

→ Pré-irradiation

→ Etude de lixiviation

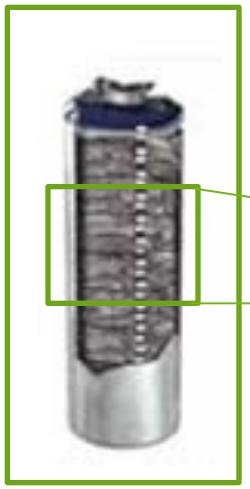


Études de lixivation

AREVA
l'avenir pour énergie

Application à nos colis MAVL

Ex: CSD-C



- Colis de Déchets constitués de matériaux différents (déchet et/ou matrices) => Rendements radiolytiques (G)
- Distribués de manière différente par rapport aux sources irradiantes / contaminantes => Calcul des puissances absorbés (doses)

Dominante β,γ

PuO_2 α

PVC

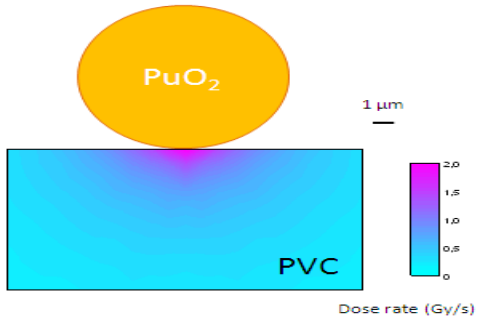
Ex: colis alpha

- Rendements radiolytiques (G)
- Dose (puissance) absorbée

$$Q\ (mol/s) = P(J/s) \times G(mole/J)$$

Le calcul de la puissance absorbée

- La puissance absorbée est calculée à partir des caractéristiques des colis (matériaux, géométrie, activité radiologique)
  - Activité => puissance émise => puissance absorbée par chaque constituant
- Cas particulier du rayonnement α
  - le coefficient d'auto-absorption et la puissance déposée doivent être calculés
  - Deux outils complémentaires ont été développés 3 Dip et MegRad
  - Un module alpha unique intégrant les deux types de calcul est en cours de développement pour intégration dans STORAGE

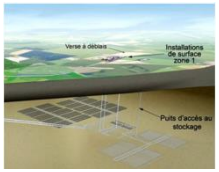


Profil de dose en fonction de l'épaisseur du matériau

Approche statistique de la contamination : distribution PuO2

STORAGE : Historique du projet

- **Contexte et enjeux du projet : la radiolyse est un élément majeur pour les démonstrations de sûreté des exploitations nucléaires en général et pour la gestion des déchets en particulier**



2006 | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014

- ❑ Lancement du programme de R&D commun sur la radiolyse des déchets organiques
- ❑ Irradiation et analyse de plusieurs dizaine de polymères
- ❑ Etude des effets des paramètres suivants : type de particule, dose, température

- ❑ Calculs d'émissions de gaz de radiolyse des colis de déchets pour les dossiers colis soumis à approbation

- ❑ Constitution d'une base de données recensant les rendements radiolytiques PRELOG
- ❑ Développement du code 3DIP

- ❑ Développement de la méthode MEGRad

- ❑ **Démarrage du développement de STORAGE**

En 2006 : Andra demande d'approfondir les connaissances sur la RADIOLYSE des déchets organiques destinés au stockage profond

STORAGE – Pourquoi ?

- **Pour des colis de déchets nucléaires existant ou en cours de définition.**
- **Solutions éventuelles déjà existantes**
  - **Les méthodes suivantes sont utilisées aujourd'hui dans l'estimation du dégagement de gaz issu de la radiolyse des déchets**

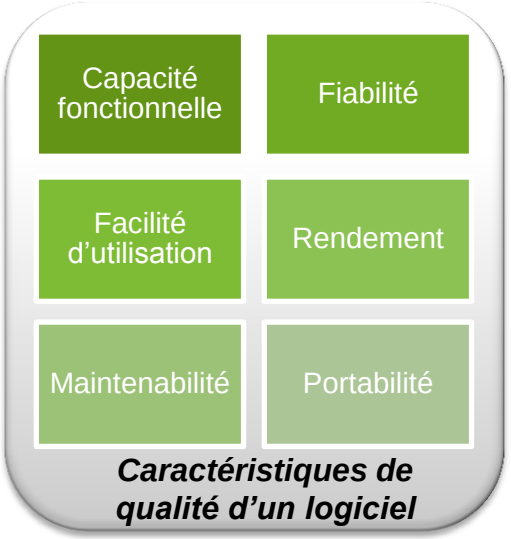
Solutions existantes	Fonction	Développée par	Propriété de
CESAR	estimer l'inventaire radiologique et de sa décroissance	AREVA NC et CEA	AREVA NC et CEA
INTERPOL CESAR		AREVA NC (La Hague)	AREVA NC
Code 3DiP	estimer la fraction de puissance alpha absorbée* par les déchets à l'échelle du grain de matière	AREVA NC et CEA	AREVA NC et CEA
MEGRad	estimer la fraction de puissance alpha absorbée* par les déchets dans la matière de façon aléatoire à l'échelle du déchet	AREVA E&P	AREVA NC
PRELOG	Bases de données de rendements radiolytiques*	AREVA NC et CEA	AREVA NC et CEA

- **Ces solutions ne sont pas satisfaisantes car**
  - **elles permettent de réaliser une partie du calcul et non le calcul dans son intégralité**
  - **elles ne sont pas couplées ; il faut les appeler indépendamment pour réaliser un calcul complet**
  - **elles sont pour certaines redondantes (exemple : dépôt de dose alpha) et nécessitent d'être compilées pour avoir un mode de calcul unique à l'ensemble des utilisateurs**

** voir définition au § VIII.*

STORAGE : qualification

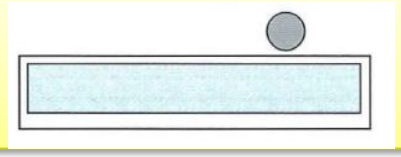
- **STORAGE s'appuie en partie sur des outils déjà développés, pour certains qualifiés ou dont les résultats ont pu être comparés à des mesures sur des colis de déchets réels.**
- **Qualification**
  - **En 2015, il est prévu de rédiger le plan de qualification de STORAGE traçant les actions réalisées et à réaliser pour tester les caractéristiques de qualité d'un logiciel.**
  - **Cette qualification s'appuiera en outre sur la poursuite de la validation de la méthode**
    - via des mesures de dégagement de gaz de colis de déchets réels existantes ou à réaliser.
  - **La capacité fonctionnelle de STORAGE est testée à chaque livraison de version. Ces tests montrent des faibles écarts entre les calculs réalisés par STORAGE et ceux réalisés en dehors du logiciel.**



Architecture du logiciel

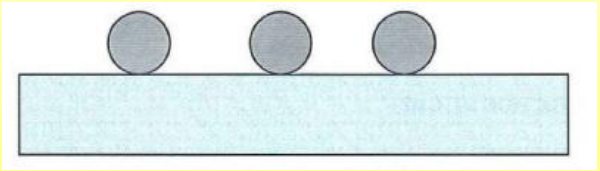
L'outil STORAGE : Définition des configurations

Configuration 0 : matériau non irradié par les particules ALPHA



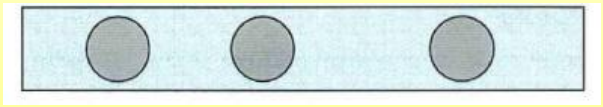
Configuration 1 : Déchets contaminés à la surface par des sources

- Exemple : Particules d'oxydes d'actinides réparties à la surface d'un film de polymère



Configuration 2 : Déchets contaminés ou irradié dans une configuration de type grain

Exemple : Matrice cimentaire contenant des sources



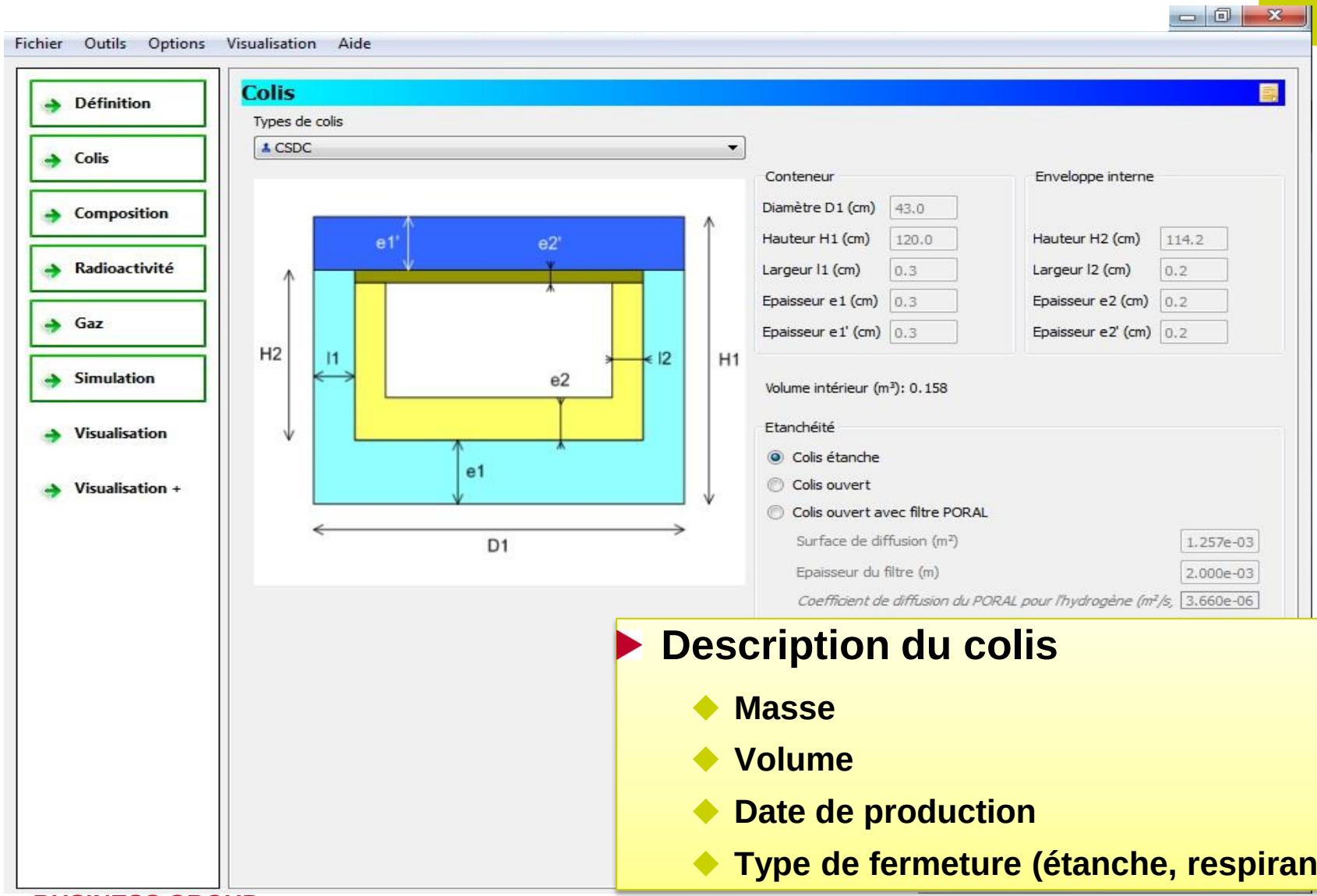
Configuration 3 : Sources distribuées de manière homogène dans le volume

Exemple : Mélange de constituants hydratés activés, eau dans un matériau cimentaire

Configuration 4 : Sources distribuées de manière hétérogène dans le volume

Exemple : Mélange de matériaux avec des sources irradiantes

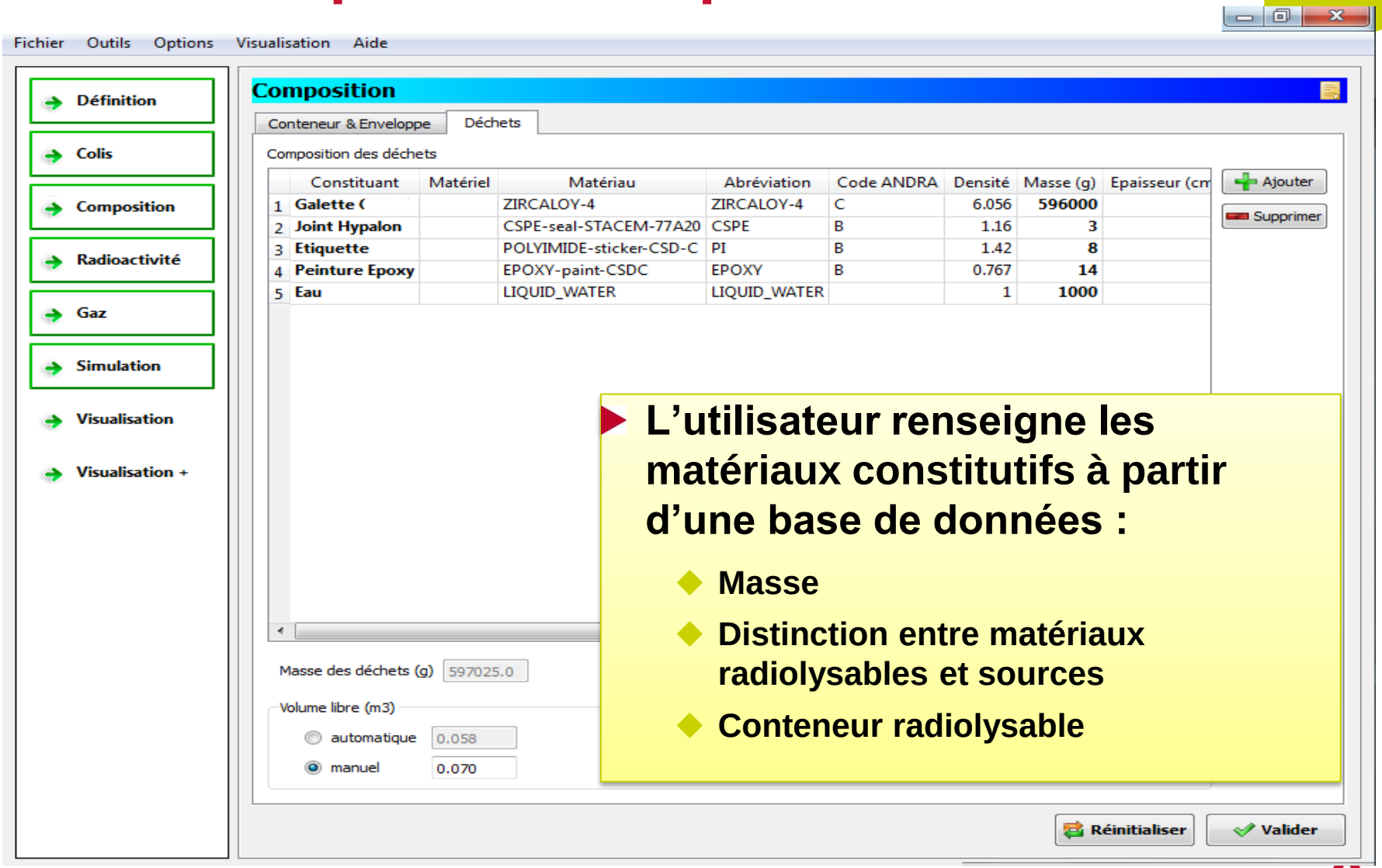
Etape 1 : Description du conteneur



Description du colis

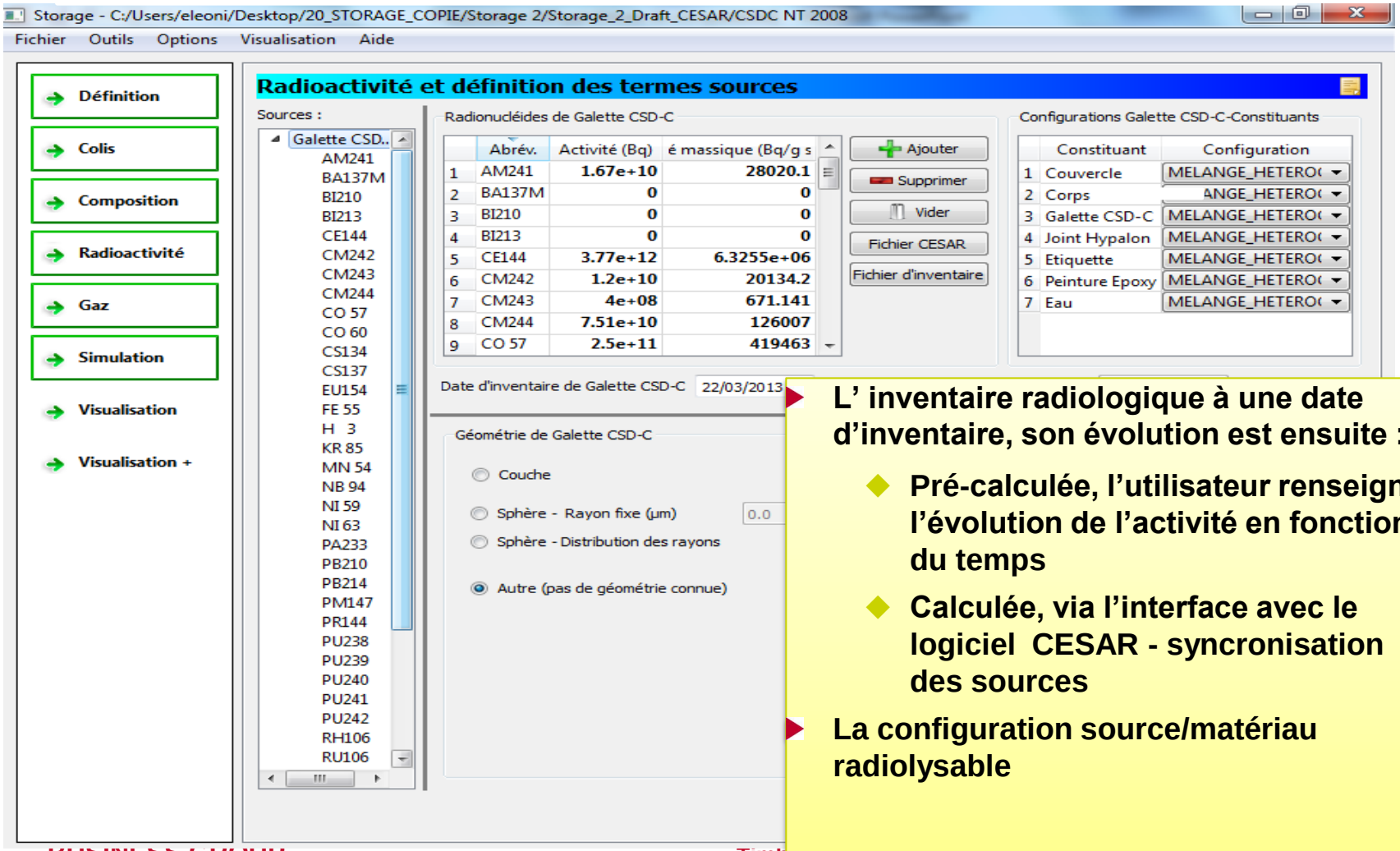
- Masse
- Volume
- Date de production
- Type de fermeture (étanche, respirant)

Etape 2 : Description du contenu



- **L'utilisateur renseigne les matériaux constitutifs à partir d'une base de données :**
  - **Masse**
  - **Distinction entre matériaux radiolysables et sources**
  - **Conteneur radiolysable**

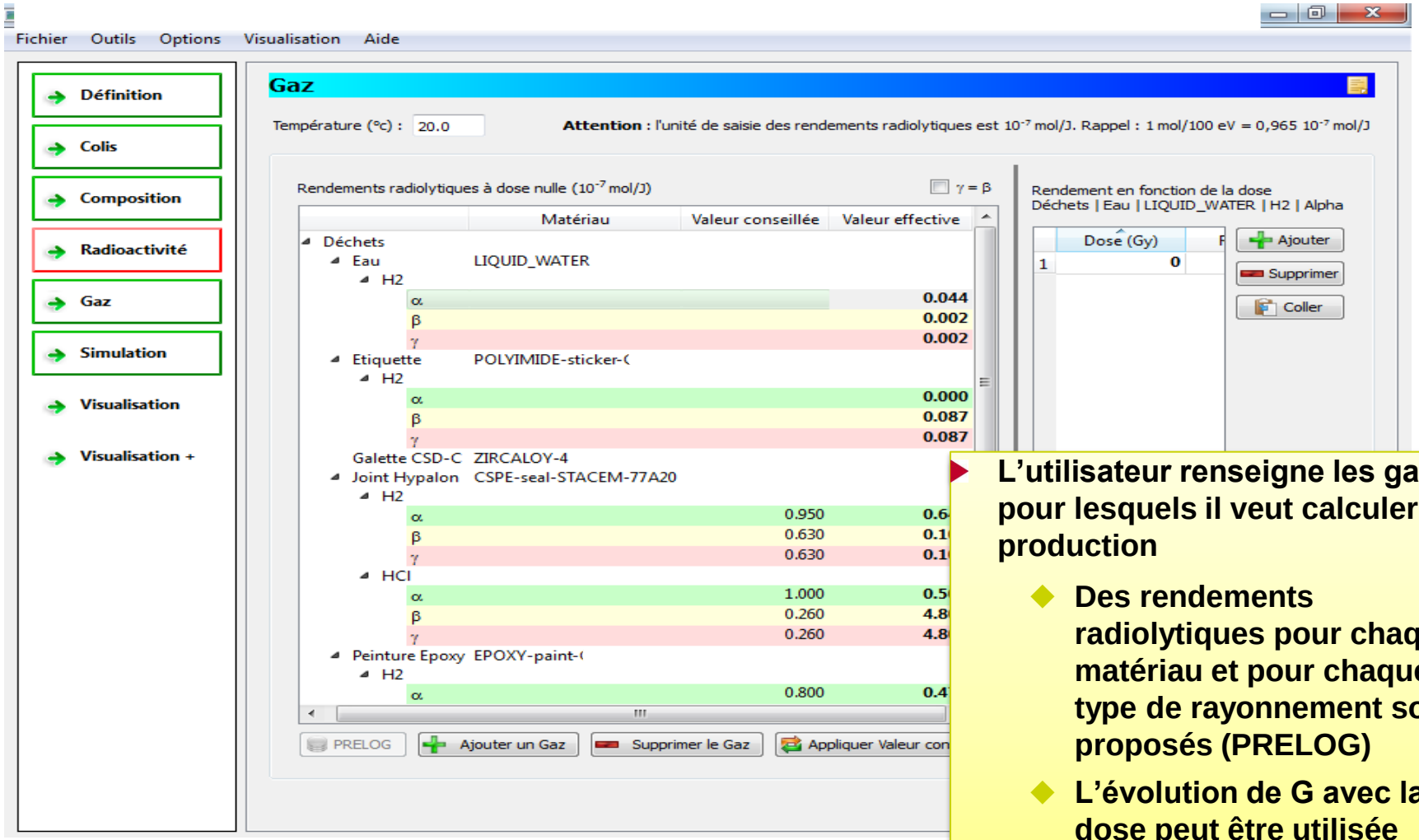
Etape 3 : Radioactivité



- **L' inventaire radiologique à une date d'inventaire, son évolution est ensuite :**
  - **Pré-calculée, l'utilisateur renseigne l'évolution de l'activité en fonction du temps**
  - **Calculée, via l'interface avec le logiciel CESAR - syncronisation des sources**
- **La configuration source/matériau radiolysable**

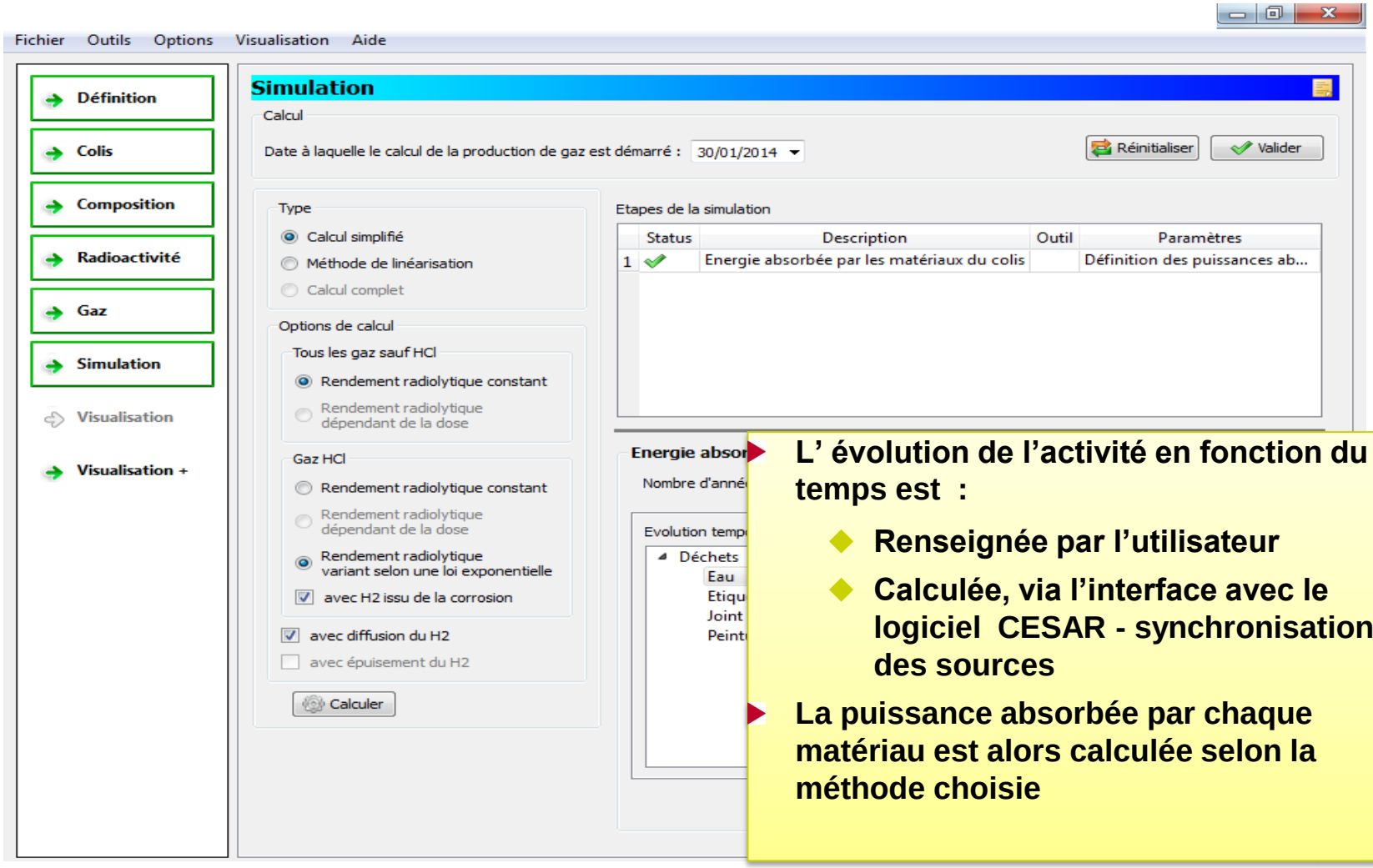
AREVA
l'avenir pour énergie

Etape 4 : Gaz



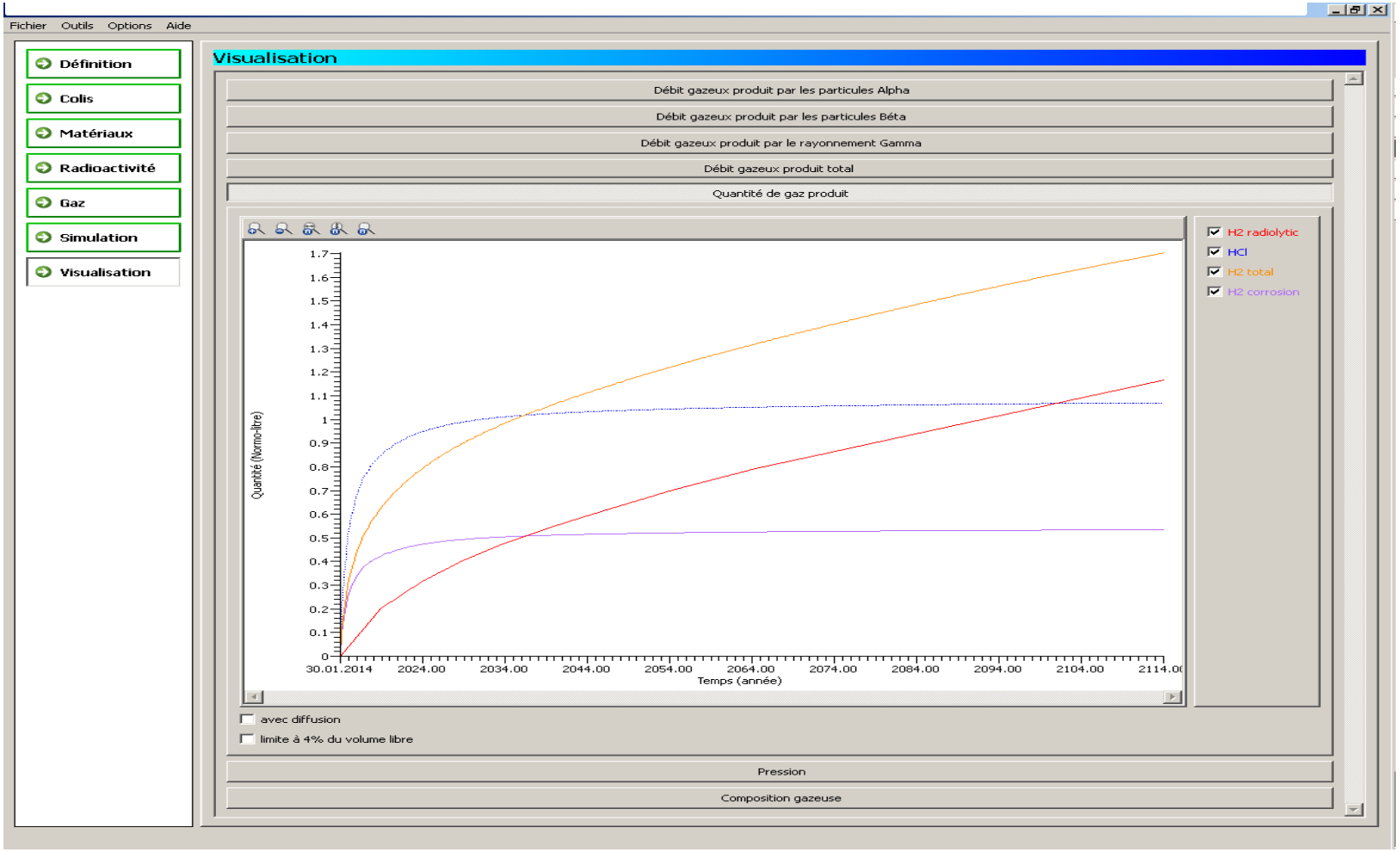
- **L'utilisateur renseigne les gaz pour lesquels il veut calculer la production**
  - **Des rendements radiolytiques pour chaque matériau et pour chaque type de rayonnement sont proposés (PRELOG)**
  - **L'évolution de G avec la dose peut être utilisée**

Etape 5 : Des activités aux puissances



- **L' évolution de l'activité en fonction du temps est :**
  - **Renseignée par l'utilisateur**
  - **Calculée, via l'interface avec le logiciel CESAR - synchronisation des sources**
- **La puissance absorbée par chaque matériau est alors calculée selon la méthode choisie**

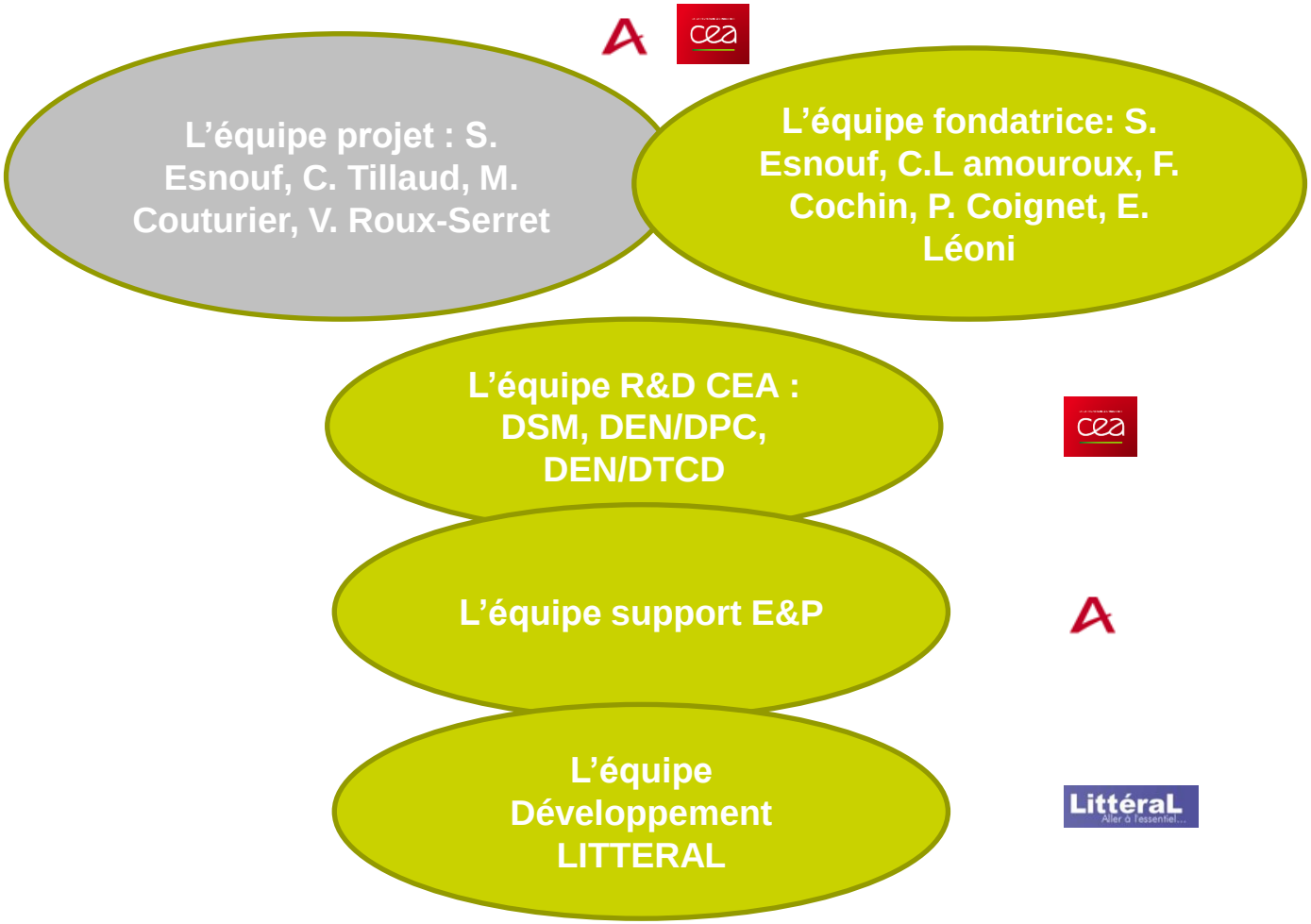
Etape 6 : Calcul de la production de gaz



Conclusions

- **Depuis 2006 un vaste programme de R&D a été mis en place entre le CEA et AREVA afin de décrire la production de gaz de radiolyse tout le long du cycle de vie d'un colis, de l'entreposage au stockage en passant par le transport**
  - **La base de données PRELOG a été constituée. Elle contient 4000 références de rendements radiolytiques de polymères potentiellement contenus dans les colis de déchets (LET, atmosphère, dose, température)**
  - **Un modèle opérationnel de calcul de Q(H2) a été établi et confronté à des mesures sur colis réels**
- **Des logiciels existants ou développés ad hoc (CESAR – 3Dip-MegRad) ont été intégrés dans un outil unique STORAGE**
  - **Les calculs STORAGE sont et seront confrontés :**
    - à des mesures sur colis réels : validation de l'outil sur objets réels
    - à des calculs « manuels » : qualification numérique de l'outil

Perspectives

- **Intégration d'autres modules en cours de réflexion**
  - **Module cimentation : Modélisation des matrices cimentaires**
  - **Module transport : chaînage de plusieurs calculs pour prendre en compte la production de gaz sur toute les phase de vie d'un colis**
  - **Autre ? Intégration de termes sources complémentaires (corrosion) ?**

Remerciements