



**HAL**  
open science

# Etude phénoménologique et modélisation du piégeage du tritium au sein de colis de déchets tritiés

Anaïs Le Floch

► **To cite this version:**

Anaïs Le Floch. Etude phénoménologique et modélisation du piégeage du tritium au sein de colis de déchets tritiés. Mécanique des solides [physics.class-ph]. Ecole Centrale Marseille, 2016. Français. NNT : 2016ECDM0009 . tel-01494836

**HAL Id: tel-01494836**

**<https://theses.hal.science/tel-01494836>**

Submitted on 24 Mar 2017

**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.



# Thèse

Pour l'obtention du grade de Docteur de l'Ecole Centrale Marseille

Discipline : Mécanique des solides

---

## Etude phénoménologique et modélisation du piégeage du tritium au sein de colis de déchets radioactifs tritiés

---

Présentée par

**Anaïs LE FLOCH**

*Thèse soutenue publiquement le 21 novembre 2016 devant le jury suivant :*

Carine JULCOUR	INPT/LGC, Toulouse	Rapporteuse
Eric SCHAER	LRGP, Nancy	Rapporteur
Pierrette GUICHARDON	M2P2, Ecole Centrale Marseille	Directrice de thèse
Karine LIGER	CEA Cadarache	Co-Directrice de thèse
David LAMBERTIN	CEA Marcoule	Examineur

Ecole doctorale Sciences pour l'ingénieur : Mécanique, Physique, Micro et Nanoélectronique

Thèse effectuée au CEA Cadarache au sein du DEN/DTN/SMTA/LIPC avec le Laboratoire de Mécanique, Modélisation et Procédés Propres (M2P2)



*A ma famille*

*« On n'a pas échoué tant qu'on continue d'essayer »*



# Remerciements

Ce manuscrit de thèse est le point final de ces trois années de thèse passées au sein du Laboratoire d'étude des Interactions et Procédés sur les Caloporteurs du CEA Cadarache. Je souhaite, à travers ces quelques lignes, remercier toutes les personnes qui ont touché de près ou de loin à ma thèse et grâce auxquelles j'ai pu aboutir à cette dernière.

Pour commencer, mes remerciements sont pour mon encadrante, Karine Liger, qui m'a fait confiance tout au long de ces trois années de travail. Karine, merci pour tes précieux conseils et tes encouragements réguliers. Je remercie aussi chaleureusement Pierrette Guichardon, ma directrice de thèse. Vous avez su me conseiller tout au long de ma thèse et je vous en remercie. Travailler à vos côtés a été une expérience très enrichissante.

Je souhaitais ensuite exprimer toute ma gratitude aux membres du jury. Tout d'abord Mme Julcour de l'Université de Toulouse ainsi que M. Eric Schaer de l'Université de Nancy pour avoir accepté de rapporter ma thèse, merci pour l'intérêt que vous avez porté à ma thèse. Je remercie aussi M. David Lambertin du CEA Marcoule d'avoir bien voulu présider ma thèse.

Je suis aussi très reconnaissante envers M. Latgé qui a transmis ce sujet de thèse aux professeurs de mon école d'ingénieurs, ce qui m'a ainsi permis de postuler et d'être prise pour ce doctorat.

Etant donné qu'une thèse n'est pas uniquement le travail d'une seule personne, je tenais à remercier chaleureusement tous mes collègues du LIPC, car c'est aussi grâce à eux que j'ai pu arriver jusqu'ici aujourd'hui.

Tout d'abord je souhaite remercier les deux chefs de laboratoire avec lesquels j'ai travaillé au cours de ces trois ans. M. Perrais, je vous remercie pour votre rigueur scientifique et votre sens du travail. Jean-Pierre, je voulais vous dire un grand merci car je trouve que vous êtes un chef très humain et très impliqué et intéressé par le travail de chacun. Je souhaite aussi remercier M. Pecheur et M. Tiffreau, pour tout ce qu'ils ont pu faire pour le bien du LIPC. Et pour qu'un laboratoire fonctionne bien il faut une secrétaire : alors tout d'abord merci à Petra pour ta joie de vivre et ton humour et merci à toi Florence, tu as été un peu comme ma maman du labo, notre complicité va me manquer.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude aux ingénieurs du laboratoire. Je remercie tout d'abord Michèle, merci pour ton aide sur CIGNE que tu connais si bien et merci pour ton côté « Dr Michou » qui a toujours fait ses preuves ! Merci aussi à Aurélien pour m'avoir laissé COMSOL à chaque fois que je te le demandais ! Pour nous avoir fait rire tous les midis avec tes blagues plus ou moins tendancieuses je te remercie Pierre, en dehors de ton humour indéniable, tu m'as aussi permis de développer certaines voies dans ma thèse auxquelles je n'aurais pas pensé. Je remercie aussi Anna, pour les conseils que tu as pu me donner au cours de ces trois ans. Merci aussi à Thierry, même si nous n'avons pas eu l'occasion de travailler ensemble tu as été de très bons conseils. Je remercie aussi Laurent pour ton aide en matière de métallographie et plus particulièrement pour les analyses DRX. Et merci aussi au petit nouveau du laboratoire Vincent L. pour ton humour et tes conseils.

Je tiens à présent à remercier les techniciens du laboratoire qui m'ont été d'une grande aide tout au long de ces trois années. Parce que CIGNE n'aurait pas été pareil sans lui merci à Serge qui est un peu comme mon papa du labo. Ton calme et ta douceur ont pu me détresser et me reconforter quand j'en avais besoin. Merci pour tout. Je remercie aussi Brigitte tu m'as beaucoup aidé avec le MEB et la DRX. Mais surtout merci pour ta gentillesse et ta générosité.

Je souhaite à présent remercier chaleureusement tous mes amis du premier étage et parce qu'il y a eu beaucoup de passage, je vais le faire par ordre chronologique.

Tout d'abord la première personne que j'ai rencontré le jour de mon arrivée était Nur. Mon binôme de thèse avec qui on s'est soutenu tout au long de nos trois années. Une vraie amitié est née, Nur tu es un exemple de courage, de force et de volonté pour moi, je te souhaite le meilleur pour la suite. Ensuite, Jérémy, tu as été le premier thésard que j'ai rencontré et donc un peu comme un modèle pour moi avec ton sérieux et ta persévérance. Et qui disait Jérémy disait Alice qui a aussi été un exemple pour moi. Puis le 6 décembre 2013 j'ai fait la connaissance de Cyril au repas de Noël. Tu es toujours prêt à rendre service et toujours là pour égayer les journées de chacun ... même si des fois tu peux être très lourd (particulièrement le matin au café) ! Ce repas de Noël m'a aussi permis d'apprendre à connaître ma belle Aurore. Tu as toujours été là pour m'écouter et me conseiller alors merci ! Merci à JC pour ta sympathie et surtout pour ton mot fétiche « rebelote ». En cette première année, j'ai fait la connaissance de plusieurs stagiaires ; plus particulièrement Morgane, alias ma cagole, merci pour tous les bons moments qu'on a passé ensemble et qui continuent encore ! Je remercie aussi Vincent A. pour son humour et sa sympathie ainsi que les autres stagiaires de cette année 2014, Alice, Bastien et Marion.

Puis la deuxième année est arrivée avec de nouvelles personnes qui ont fait leur apparition, tout d'abord avec Petit Pierre, un des bébés du labo, toujours là pour faire des blagues (avec un temps de retard parfois) ! Mais surtout mes paupiettes, Camille et Emilie, cette deuxième année n'aurait pas été aussi bien sans vous. Emilie merci pour tous les rires qu'on a pu partager et qui continuent toujours ! Camille merci pour ton écoute, ton soutien et ta générosité. En cette deuxième année, des nouveaux stagiaires sont arrivés, le tout premier fut mon coloc de bureau Florian. Merci pour les moments de complicité qu'on a pu partager ! Je remercie aussi les autres stagiaires de cette année 2015, Karine et Anthony.

Enfin, ma dernière année a commencé et une nouvelle apprentie est arrivée, Alice, une belle rencontre avec ce deuxième bébé du labo, tu m'as été d'une grande aide en cette dernière année alors merci. Deux nouvelles personnes sont aussi arrivées cette année, Yanis et Vincent B., mes chouchous du labo. Heureusement que vous étiez là cette année pour me changer les idées et me faire rire, alors merci vous êtes supers ! Je tiens aussi à remercier mon stagiaire Joachim pour son travail, sa persévérance et son optimisme qui a été mis à rude épreuve, merci Jojo tu m'as beaucoup aidé en cette fin de thèse. Je souhaite aussi remercier les deux autres stagiaires de cette année 2016 Finlay et Gautier. Et enfin la dernière apprentie du labo, Emeline, ta « follitude » va beaucoup me manquer.

Je voudrais maintenant terminer ces remerciements par ce qui est le plus important pour moi : ma famille. Ils se sont tous débrouillés pour poser des jours pour ma soutenance alors merci ! Avec mes tontons qui sont toujours là quand on a besoin d'eux, tout d'abord Laurent pour tes précieux conseils pour les entretiens de recrutements et aussi pour avoir sorti ma voiture du fossé un mois avant ma soutenance ! Christian, merci pour ta bonne humeur communicative et ton sens de la famille, tu es toujours prêt à rendre service. Je remercie aussi Huguette, tu as

toujours pris de mes nouvelles et tu m'as bien soutenu ces derniers temps alors merci. Je souhaite aussi remercier mon parrain qui a toujours été là pour moi, mais aussi mes taties, ma marraine et mes cousins Clément et Pierre-Yves toujours là pour m'encourager !

Je tiens à remercier aussi très chaleureusement mes grands-parents et plus particulièrement ma grand-mère maternelle qui est un peu comme une deuxième maman pour moi.

Merci aussi à mon beau-frère Vincent tu es comme un grand frère pour moi toujours là pour me conseiller et me faire rire ! Merci à ma sœur Adeline tu prends ton rôle de grande sœur à cœur car tu es toujours à l'écoute de mes petits soucis et tu es mon exemple depuis que je suis petite alors merci ! Et bien sûr, merci à ma filleule Angèle et à mon neveu Amaury qui font mon bonheur à chaque fois que je les vois. Je vous aime mes bouts d'choux.

Pour finir, je tenais à remercier mes parents pour tout l'amour qu'ils nous ont donné à ma sœur et moi. Vous avez toujours fait en sorte qu'on ait tout ce dont on ait besoin. Vous nous avez toujours soutenus qu'on aille bien ou mal. Vous avez été et vous êtes toujours des exemples de courage et de volonté pour Adeline et moi. Papa merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir conseillé à chaque fois que j'en avais besoin. Maman merci d'être toujours à l'écoute quand j'en ai besoin et merci pour tout ton amour. Je vous aime.

Je tiens enfin à vous remercier, vous, lecteur, d'avoir été patient jusqu'ici, vous allez maintenant rentrer dans le cœur du sujet de ma thèse, alors bonne lecture.



## *Table des matières*

Chapitre I : Introduction et contexte .....	19
I.1 Introduction.....	21
I.2 Le projet ITER .....	21
I.2.1 La réaction de fusion nucléaire .....	21
I.2.2 Le réacteur expérimental ITER.....	23
I.2.3 Les objectifs du projet ITER.....	25
I.3 La problématique des déchets tritiés.....	27
I.3.1 Le tritium .....	27
I.3.2 La gestion des déchets tritiés .....	31
I.4 Le piégeage du tritium au sein de colis de déchets tritiés.....	34
I.4.1 Critères pour le choix du piègeur.....	34
I.4.2 Les différents piègeurs existants .....	34
I.4.3 Enjeux de la thèse .....	35
I.5 Conclusion .....	35
I.6 Bibliographie.....	37
Chapitre II : Etat de l'art .....	39
II.1 Introduction .....	41
II.2 Piégeage de l'hydrogène et du tritium.....	41
II.2.1 Composés organiques .....	41
II.2.2 Métaux .....	41
II.2.3 Oxydes métalliques.....	43
II.2.4 Conclusion .....	44
II.3 Le piègeur MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O.....	45
II.3.1 Les oxydes de manganèse.....	45
II.3.2 Les oxydes d'argent.....	48
II.4 Les études précédentes sur le piègeur MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O.....	49
II.4.1 Mécanisme de consommation de l'hydrogène .....	49
II.4.2 Comparaison des capacités de piégeage obtenues.....	52
II.4.3 Etude des cinétiques de réaction.....	53
II.5 Conclusion .....	60
II.6 Bibliographie .....	62
Chapitre III : Matériels et techniques d'analyses .....	65
III.1 Introduction .....	67
III.2 Installation CIGNE.....	67
III.2.1 Historique .....	67

III.2.2 Descriptif de l'installation .....	67
III.3 Micro chromatographe en phase gazeuse.....	71
III.4 Miroir refroidi .....	72
III.5 Conditions opératoires.....	73
III.6 Analyses des poudres .....	73
III.6.1 Surface spécifique par la méthode BET .....	74
III.6.2 Granulométrie.....	75
III.6.3 Microscope optique .....	75
III.6.4 Microscope électronique à balayage .....	76
III.6.5 DRX .....	77
III.6.6 Analyse Thermo-gravimétrique (ATG) .....	79
III.6.7 Spectrométrie d'absorption atomique .....	79
III.7 Conclusion.....	80
III.8 Bibliographie .....	81
Chapitre IV : Etude expérimentale du piégeage de l'hydrogène tritié .....	83
IV.1 Introduction.....	85
IV.2 Hypothèses quant au mécanisme de piégeage .....	85
IV.3 Objectifs des essais expérimentaux.....	85
IV.4 Les poudres .....	86
IV.4.1 Compositions et élaboration des poudres.....	86
IV.4.2 Caractérisation des poudres avant leur utilisation.....	88
IV.5 Détermination des capacités de piégeage de l'hydrogène.....	95
IV.5.1 Courbes de percée des essais en réacteur ouvert à lit fixe .....	95
IV.5.2 Capacité de piégeage.....	97
IV.5.3 Capacité théorique de consommation de l'hydrogène .....	98
IV.6 Analyses des résultats des essais expérimentaux .....	98
IV.6.1 Test avec du MnO <sub>2</sub> seul .....	98
IV.6.2 Test avec l'Ag <sub>2</sub> O seul .....	98
IV.6.3 Tests de répétabilité .....	98
IV.6.4 Comparaison des capacités de piégeage obtenues .....	100
IV.7 Etude du mécanisme de piégeage .....	104
IV.7.1 Allures des courbes de percée obtenues.....	104
IV.7.2 Analyse de l'allure 1 des courbes de percées.....	105
IV.7.3 Analyse de la deuxième allure de courbes .....	107
IV.7.4 Test de validation du mécanisme de piégeage .....	107
IV.7.5 Influence du séchage de la poudre sur le piégeage .....	109
IV.7.6 Identification de nouveaux composés formés .....	109

IV.7.7 Proposition de mécanisme de piégeage.....	110
IV.8 Etude cinétique.....	112
IV.8.1 Cas où le piègeur est en excès.....	112
IV.8.2 Cas où le piègeur n'est plus en excès.....	116
IV.9 Vérification du choix de la nsutite .....	122
IV.10 Précision des résultats .....	123
IV.10.1 Incertitudes des mesures .....	123
IV.10.2 Etude de sensibilité .....	124
IV.10.3 Calculs statistiques .....	124
IV.10.4 Conclusion .....	125
IV.11 Etape de l'adsorption de l'eau.....	125
IV.12 Conclusion .....	126
IV.13 Bibliographie.....	128
Chapitre V : Modélisation du piégeage du tritium au sein d'un colis de déchets .....	129
V.1 Introduction .....	131
V.2 Description des phénomènes mis en jeu.....	131
V.2.1 Le type de colis de déchets étudié dans le cadre de cette thèse.....	131
V.2.2 Le dégazage du tritium .....	131
V.2.3 La diffusion à travers la paroi.....	133
V.2.4 La présence du piègeur dans le colis .....	134
V.3 Modèle phénoménologique .....	135
V.3.1 Hypothèses du modèle.....	135
V.3.2 Equations du modèle .....	135
V.3.3 Conditions initiales et aux limites .....	137
V.4 Description de la modélisation mise en place dans COMSOL® .....	138
V.4.1 L'outil COMSOL Multiphysics .....	138
V.4.2 Modélisation en deux dimensions .....	139
V.4.3 Modélisation en une dimension.....	140
V.5 Résultats de l'étude de la diffusion du tritium à travers la paroi du fût sans piégeage	141
V.5.1 Résultats de la modélisation 1D .....	141
V.5.2 Résultats de la modélisation 2D .....	143
V.6 Résultats de la compétition phénomène de piégeage – diffusion du tritium.....	146
V.7 Etude paramétrique.....	147
V.7.1 Influence de l'épaisseur de la paroi .....	147
V.7.2 Influence de la température interne .....	148
V.7.3 Influence de l'activité initiale des déchets .....	151
V.7.4 Influence du taux de dégazage .....	151

V.7.5 Influence du taux de vide au sein du colis.....	153
V.7.6 Conclusion.....	154
V.8 Mise en forme du colis de déchets pour son stockage définitif.....	154
V.8.1 Quantité de piègeur à mettre dans le colis.....	154
V.8.2 Conditionnement des déchets .....	155
V.9 Conclusion.....	155
V.10 Bibliographie .....	156
Conclusion générale et perspectives.....	157
Nomenclature .....	161
Glossaire.....	165
Annexes .....	167
Annexe A : Autres poudres fabriquées .....	169
Annexe B : Analyses MEB .....	170
Annexe C : Analyses ATG.....	171
Annexe D : Analyses DRX .....	173
Annexe E : Tableau récapitulatif des essais .....	175
Annexe F : Résultats des essais expérimentaux .....	181
Annexe G : Essai Pyrolusite.....	203

## Liste des figures

Figure I-1 : Les réactions de fusion à l'origine du rayonnement solaire(a) photo du soleil (b)[3].....	22
Figure I-2 : Réacteur expérimental ITER.....	23
Figure I-3 : Chambre à vide .....	24
Figure I-4 : Cycle du combustible [4] .....	25
Figure I-5 : Schéma du confinement magnétique du plasma .....	26
Figure I-6 : L'hydrogène et ses isotopes.....	27
Figure I-7 : Activité de certains éléments ou composés chimiques .....	28
Figure I-8 : Le tritium dans l'environnement.....	29
Figure I-9 : Distribution des coefficients de doses des radionucléides (par ingestion pour des enfants de 1 à 5 ans) [1] .....	30
Figure I-10 : Procédé de traitement des déchets tritiés [25].....	33
Figure II-1 : Formation d'un hydruure de palladium [6] .....	42
Figure II-2 : Comparaison des différentes solutions pour le piégeage de l'hydrogène [5].....	44
Figure II-3 : Poudre d'oxyde de manganèse .....	46
Figure II-4: Structure de la pyrolusite [1] .....	47
Figure II-5 : Structure de la ramsdellite [1].....	47
Figure II-6 : Structure de la nsutite [1].....	47
Figure II-7 : Poudre d'oxyde d'argent.....	48
Figure II-8 : Structure cristalochimique de l'Ag <sub>2</sub> O .....	49
Figure II-9 : Mécanisme de piégeage de l'hydrogène proposé par Galliez [1] .....	51
Figure II-10 : Schéma du protocole de préparation du mélange d'oxydes .....	52
Figure II-11 : Evolution de la capacité de piégeage en fonction du temps et de la température [5] .....	54
Figure II-12 : Résultats des tests avec le réacteur pilote de Chaudron[5].....	55
Figure II-13: Modèle à cœur rétrécissant [16], [38].....	56
Figure II-14 : Evolution de la quantité d'hydrogène et de MnO <sub>2</sub> au cours du temps [17] .....	58
Figure II-15 : Zéolithe .....	61
Figure III-1: Installation CIGNE.....	67
Figure III-2 : Schéma de l'installation CIGNE.....	68
Figure III-3 : Schéma simplifié de l'installation.....	69
Figure III-4 : Schéma du réacteur à lit fixe .....	70
Figure III-5 : Réacteur fermé.....	71
Figure III-6 : Courbe d'étalonnage du micro-GC où l'abscisse représente la quantité d'hydrogène en ppmV et l'ordonnée la surface sous le pic d'hydrogène .....	72
Figure III-7 : Schéma du fonctionnement du miroir refroidi .....	72
Figure III-8 : Exemple de droite BET .....	74
Figure III-9 : Schéma d'un microscope optique .....	75
Figure III-10 : Image d'une poudre composée de 90% de MnO <sub>2</sub> et 10% d'Ag <sub>2</sub> O.....	76
Figure III-11 : Schéma d'un microscope électronique à balayage .....	76
Figure III-12 : MnO <sub>2</sub> Merck® (a) et MnO <sub>2</sub> surface activée Merck® (b).....	77
Figure III-13 : Schéma illustrant la diffraction des rayons X .....	78
Figure III-14 : Exemple de diffractogramme .....	78
Figure III-15 : Résultat de l'analyse ATG du MnO <sub>2</sub> .....	79
Figure IV-1 : Protocole de fabrication des poudres .....	87
Figure IV-2 : Granulométrie de la poudre d'oxyde de manganèse.....	88
Figure IV-3 : Granulométrie de la poudre d'oxyde d'argent .....	89
Figure IV-4 : Granulométrie de la poudre X1 .....	89

Figure IV-5 : Images au microscope optique du MnO <sub>2</sub> (a) et de l'Ag <sub>2</sub> O (b).....	90
Figure IV-6 : Images MEB du MnO <sub>2</sub> (a) et de l'Ag <sub>2</sub> O (b) .....	91
Figure IV-7 : Cartographie de la poudre référence .....	92
Figure IV-8 : ATG du MnO <sub>2</sub> .....	93
Figure IV-9 : ATG de l'Ag <sub>2</sub> O.....	93
Figure IV-10 : ATG de la poudre référence .....	94
Figure IV-11 : Résultats DRX avant piégeage.....	95
Figure IV-12 : Courbes théoriques de percée a) hydrogène, b) eau.....	96
Figure IV-13 : Courbe de percée de l'hydrogène .....	96
Figure IV-14 : Courbe de percée de l'eau.....	97
Figure IV-15 : Résultats des essais des poudres à imprégnation en eau .....	101
Figure IV-16 : Efficacité de la poudre suivant la solution d'imprégnation .....	102
Figure IV-17 : Variation de la température au cours du temps .....	103
Figure IV-18 : Allure 1 des courbes de percée.....	105
Figure IV-19 : Allure 2 des courbes de percée.....	105
Figure IV-20 : Deuxième allure de courbe.....	107
Figure IV-21 : Essai jusqu'à saturation .....	108
Figure IV-22 : Influence du séchage de la poudre .....	109
Figure IV-23 : DRX de la poudre saturée après piégeage.....	110
Figure IV-24 : Hypothèse mécanisme 2.....	112
Figure IV-25 : Allure des courbes obtenues avec le réacteur fermé .....	113
Figure IV-26 : Etude de la saturation de la poudre .....	114
Figure IV-27 : Détermination de l'ordre de la réaction .....	115
Figure IV-28 : Représentation qualitative de la courbe de percée associée au modèle .....	118
Figure IV-29 : Déroulement des différents essais pour la détermination des constantes cinétiques.....	119
Figure IV-30 : Résultats RF3 .....	120
Figure IV-31 : Résultats RF1 .....	121
Figure IV-32 : Vérification des résultats : RF2.....	122
Figure IV-33 : Comparaison au MEB des deux poudres (a) poudre MnO <sub>2</sub> simple, (b) poudre MnO <sub>2</sub> « surface activée » .....	123
Figure V-1 : Diffusion du tritium.....	132
Figure V-2 : Représentation de l'évolution du nrelarguée au cours du temps.....	133
Figure V-3 : Phénomène de piégeage .....	134
Figure V-4 : Evolution du flux en hydrogène tritié relargué des déchets en fonction du temps .....	136
Figure V-5 : Schéma 3D simplifié du colis de déchets .....	137
Figure V-6 : Schéma du fût en deux dimensions .....	139
Figure V-7 : Maillage en 2D, à gauche maillage global, à droite zoom sur l'espace vide et la paroi.....	140
Figure V-8 : Schéma de principe de la modélisation en 1D.....	140
Figure V-9 : Pression partielle en hydrogène tritiée dans le fût.....	142
Figure V-10 : Evolution du flux en hydrogène tritié sortant du colis .....	143
Figure V-11 : Flux moyen sortant du colis en 2D.....	144
Figure V-12 : Flux produit par les déchets.....	145
Figure V-13 : Flux en HT en Bq/m <sup>3</sup> /jour à travers la paroi du colis.....	145
Figure V-14 : Influence du piégeage sur le taux de dégazage en HT du colis.....	147
Figure V-15 : Influence de l'épaisseur de la paroi.....	148
Figure V-16 : Influence de la température interne .....	149
Figure V-17 : Influence de la température (2).....	149

Figure V-18 : Influence de la température interne (3).....	150
Figure V-19 : Influence de l'activité des déchets .....	151
Figure V-20 : Influence du taux de dégazage des déchets .....	152
Figure V-21 : Influence du taux de dégazage des déchets (2).....	153
Figure V-22 : Influence du taux de vide .....	154
Figure 0-1 : Mélange des deux oxydes sans protocole de préparation.....	170
Figure 0-2 : Cartographie de l'échantillon du mélange des deux poudres de la figure précédente.....	170
Figure 0-3 : ATG poudre B1 avant réaction.....	171
Figure 0-4 : ATG poudre J1 avant réaction.....	171
Figure 0-5 : ATG poudre X5 après essai (1) .....	172
Figure 0-6 : ATG poudre X5 après essai (2).....	172
Figure 0-7 : Diffractogramme de la poudre X1.....	173
Figure 0-8 : Diffractogramme de l'Ag <sub>2</sub> O.....	173
Figure 0-9 : Comparaison de la poudre référence et du mélange des deux poudres sans imprégnations.....	174
Figure 0-10 : Diffractogramme de la poudre X1 après l'essai 20g.....	174
Figure 0-11 : Diffractogramme de la poudre X1 après essai 3 .....	175
Figure 0-12: Essai 1.....	181
Figure 0-13 : Essai 2.....	181
Figure 0-14 : Essai 3.....	182
Figure 0-15 : Essai 4.....	182
Figure 0-16 : Essai 5.....	183
Figure 0-17 : Essai 6.....	183
Figure 0-18 : Essai 7.....	184
Figure 0-19 : Essai 8.....	184
Figure 0-20 : Essai 9.....	185
Figure 0-21 : Essai 10.....	185
Figure 0-22 : Essai 11.....	186
Figure 0-23 : Essai 12.....	186
Figure 0-24 : Essai 13.....	187
Figure 0-25 : Essai 14.....	187
Figure 0-26 : Essai 15.....	188
Figure 0-27 : Essai 16.....	188
Figure 0-28 : Essai 17.....	189
Figure 0-29 : Essai 18.....	189
Figure 0-30 : Essai 19.....	190
Figure 0-31 : Essai 20.....	190
Figure 0-32 : Essai 21.....	191
Figure 0-33 : Essai 22.....	191
Figure 0-34 : Essai 23.....	192
Figure 0-35 : Essai 24.....	192
Figure 0-36 : Essai 25.....	193
Figure 0-37 : Essai 26.....	193
Figure 0-38 : Essai 27.....	194
Figure 0-39 : Essai 28.....	194
Figure 0-40 : Essai 29.....	195
Figure 0-41 : Essai 30.....	195
Figure 0-42 : Essai 31.....	196
Figure 0-43 : Essai 32.....	196

Figure 0-44 : Essai 33.....	197
Figure 0-45 : Essai 34.....	197
Figure 0-46 : Essai 35.....	198
Figure 0-47 : Essai 36.....	198
Figure 0-48 : Essai 37.....	199
Figure 0-49 : Essai 38.....	199
Figure 0-50 : Essai 39.....	200
Figure 0-51 : Essai 40.....	200
Figure 0-52 : Essai 41.....	201
Figure 0-53 : Essai 42.....	201
Figure 0-54 : Essai 43.....	202
Figure 0-55 : Essai 44.....	202
Figure 0-56 : Essai 45.....	203
Figure 0-57 : Essai pyrolusite.....	203

## *Liste des tableaux*

Tableau I-1 : Gestion des déchets radioactifs en France [21] .....	31
Tableau II-1: Tableau récapitulatif des solutions de piégeage .....	45
Tableau II-2 : Comparaison des capacités de piégeage.....	53
Tableau II-3 : Données thermodynamiques [5].....	54
Tableau IV-1 : Résumé des poudres fabriquées .....	88
Tableau IV-2 : Tests de répétabilité .....	99
Tableau IV-3 : Tests sur l'homogénéité de la poudre.....	99
Tableau IV-4 : Influence de la concentration en eau résiduelle .....	100
Tableau IV-5 : Détermination des capacités de piégeage avec le réacteur fermé.....	104
Tableau IV-6 : Résultats de l'essai 26 .....	106
Tableau IV-7 : Plan d'expérience.....	120
Tableau IV-8 : Calculs d'incertitudes .....	125
Tableau V-1 : Paramètres utilisés pour le modèle.....	135
Tableau 0-1 : Autres poudres fabriquées.....	169
Tableau 0-2 : Tableau récapitulatif des essais (1) .....	176
Tableau 0-3 : Tableau récapitulatif des essais (2) .....	177
Tableau 0-4 : Tableau récapitulatif des essais (3) .....	178
Tableau 0-5 : Tableau récapitulatif des essais (4) .....	179
Tableau 0-6 : Tableau récapitulatif des essais (5) .....	180



# **Chapitre I : Introduction et contexte**



## **I.1 Introduction**

Découvert en 1934 par Rutherford et identifié par Alvarez en 1937, le tritium, isotope radioactif de l'hydrogène est de plus en plus étudié à travers le monde. Son intérêt est actuellement porté par son rôle dans la réaction de fusion nucléaire pour le projet ITER (International Tokamak Experimental Reactor). Ce projet international a pour objectif la construction d'une machine de fusion dont la phase d'exploitation devrait commencer à l'horizon 2020 et qui devrait permettre d'approfondir les connaissances scientifiques et lever des verrous technologiques nécessaires au développement de la filière de fusion nucléaire à grande échelle. Lorsqu'un projet de mise en fonctionnement d'un nouveau réacteur nucléaire prend forme, il est nécessaire d'étudier les différentes phases du projet, de sa construction, à son exploitation tout en incluant son démantèlement. Lors de son fonctionnement, ITER va produire des déchets tritiés, de même que lors de son démantèlement. Le tritium étant radioactif et très mobile, il est nécessaire de prévoir des solutions adaptées pour le stockage des déchets. Ce chapitre présente les enjeux liés à la construction de la machine ITER ainsi que la problématique de la gestion des déchets tritiés dans laquelle se place cette thèse.

## **I.2 Le projet ITER**

Le projet ITER est un programme international entre l'Union Européenne, les Etats-Unis, la Corée du Sud, la Russie, le Japon, l'Inde et la Chine, pour l'étude de la fusion nucléaire, installé en France. L'objectif avec la machine expérimentale ITER est de démontrer, techniquement et scientifiquement, que la fusion pourrait devenir une source d'énergie à l'horizon 2050. Les expérimentations, qui dureront une vingtaine d'années, aboutiront à la levée de verrous technologiques concernant la fusion des deux isotopes de l'hydrogène, tels que le confinement du plasma au sein d'un tokamak, l'élaboration de nouveaux matériaux résistants aux conditions extrêmes dans l'enceinte du tokamak ou encore le développement de couverture tritigène. La machine ITER a pour but de produire dix fois plus d'énergie qu'elle n'en a reçue ; en termes de puissance l'objectif est d'atteindre 500 MW thermiques pour une consommation annuelle de 1,2 kg de tritium [1].

### *1.2.1 La réaction de fusion nucléaire*

La réaction de fusion nucléaire a lieu au cœur du soleil à une température de 15 millions de degrés Celsius et sous une pression 200 millions de fois supérieure à la pression atmosphérique terrestre [2]. Elle se déroule en plusieurs étapes [2], [3]:

- Deux protons ( $H^+$  ou  $p$ ) réagissent ensemble pour former du deutérium ( $^2H$  ou  $D$ ) composé d'un proton et d'un neutron et émettent un positron ( $e^+$ ) et un neutrino ( $\nu$ )
- Le deutérium s'associe à un proton pour former de l'hélium 3 ( $^3He$ ), ce qui émet un rayonnement gamma ( $\gamma$ )
- Deux atomes d'hélium 3 s'unissent pour former de l'hélium 4 ( $^4He$ ) et deux protons

La Figure I-1 schématise cette succession de réactions.

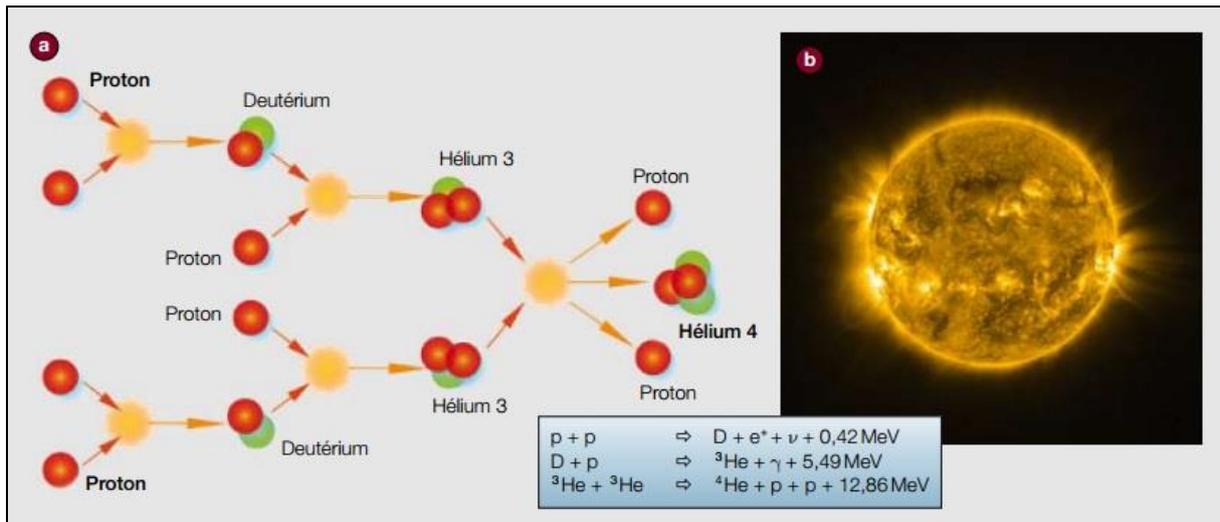


Figure I-1 : Les réactions de fusion à l'origine du rayonnement solaire(a) photo du soleil (b)[3]

Cependant la probabilité pour que cet ensemble de réactions se produise est très faible, c'est donc sur la réaction entre les deux isotopes de l'hydrogène, le deutérium ( ${}^2\text{H}$  ou D), et le tritium ( ${}^3\text{H}$  ou T), ayant une probabilité plus importante, que le choix s'est porté pour l'étude de la fusion nucléaire sur Terre. La réaction est la suivante :



La réunion de ces deux noyaux atomiques légers forme de l'hélium et un neutron très énergétique. L'énergie fournie par cette réaction vaut 18 MeV (dont 14 MeV viennent du neutron formé) et provient de la différence de masse entre les produits et les réactifs d'après la relation d'Einstein  $E=mc^2$  où :

- E est l'énergie produite en Joules
- m est la masse perdue entre les réactifs et les produits en kg
- c est la vitesse de la lumière dans le vide ( $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ )

Cette énergie, si elle était produite sur Terre permettrait de satisfaire les besoins énergétiques de l'humanité pour plusieurs centaines d'années. L'objectif actuel est de trouver un moyen pour recréer cette réaction de fusion nucléaire sur Terre. Celle-ci peut avoir lieu sur notre planète à une température de 150 millions de degrés Celsius [1]. Utiliser cette réaction nucléaire pour produire de l'énergie possède plusieurs avantages :

- Peu de déchets radioactifs produits et qui ne sont pas de haute activité-vie longue (par rapport aux réacteurs de fission nucléaire)
- Abondance des réactifs :
  - ➔ Le deutérium est présent dans l'eau de mer à hauteur de  $33\text{g/m}^3$  [4]
  - ➔ Le tritium peut être produit à partir de lithium présent dans les cristaux de kunzite disponible dans la croûte terrestre
- Sûreté de la réaction nucléaire contrairement à la réaction de fission où il y a risque d'emballement de la réaction

La problématique de la fusion nucléaire est la suivante : vaincre la répulsion de deux noyaux légers pour en former un plus lourd, l'hélium 4. Pour reproduire cette réaction sur Terre il existe deux types de réacteurs, encore à l'étude :

- Le réacteur à confinement inertiel par laser
- Le réacteur à confinement magnétique

Le premier réacteur consiste à faire réagir le deutérium et le tritium (confinés dans des microbilles) en utilisant des lasers de très hautes puissances pendant une durée très faible (de l'ordre du picoseconde). Les conditions extrêmes atteintes (très hautes températures et pressions) rendent possible une micro-explosion thermonucléaire. Le laser Megajoule du CEA Cesta est utilisé pour l'étude de la fusion dans des réacteurs à confinement inertiel [5].

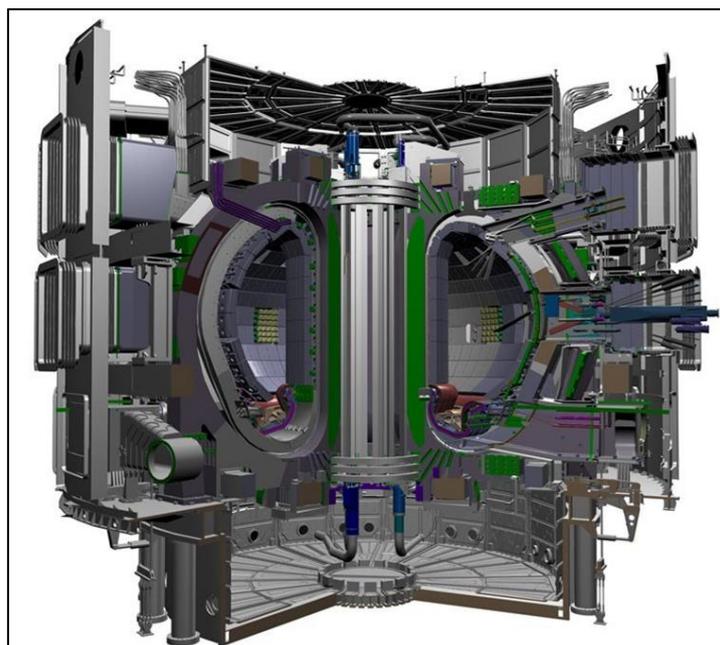
Le second réacteur est le réacteur à confinement magnétique où la réaction de fusion se déroule au sein d'un tokamak, comme cela sera le cas pour la machine expérimentale ITER.

### *1.2.2 Le réacteur expérimental ITER*

L'utilisation d'un tokamak pour l'étude de la réaction de fusion a débuté avec les physiciens russes Igor Tamm et Andrei Sakharov dans les années 50-60 [4]. Les tokamaks sont des chambres toroïdales avec bobines magnétiques où des plasmas sont chauffés à plusieurs millions de degrés Celsius [4]. Ces chambres ont deux rôles :

- Engendrer et contenir les réactions de fusion au sein d'un bouclier magnétique pouvant atteindre 150 millions de degrés Celsius
- Recueillir l'énergie des neutrons produits par la réaction dans les parois du tokamak pour la transformer en chaleur

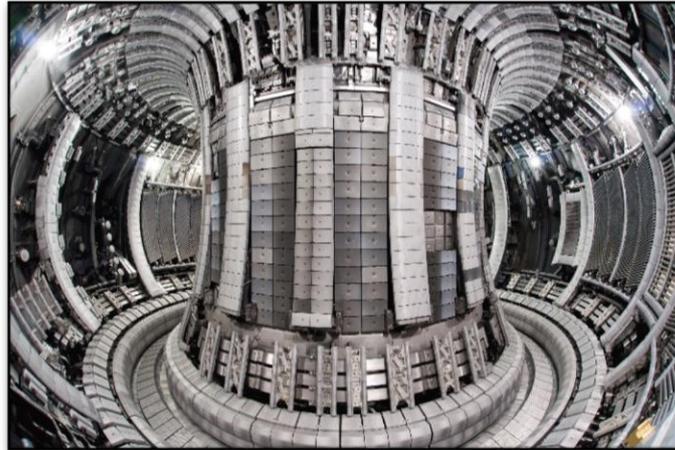
La Figure I-2 représente l'intérieur du tokamak où se déroulera la réaction nucléaire à une température de 150 millions de degrés Celsius.



*Figure I-2 : Réacteur expérimental ITER*

Afin de mettre en route et de maintenir le processus de fusion magnétique, le réacteur expérimental doit posséder des technologies de pointe au sein de sa structure [4], [6], [7] :

- Des aimants supraconducteur à une température de  $-269^{\circ}\text{C}$  pour former les champs magnétiques permettant de confiner le plasma
- Une chambre à vide, Figure I-3, qui est une enceinte en acier inoxydable complètement hermétique où aura lieu la réaction de fusion



*Figure I-3 : Chambre à vide*

- Une couverture qui tapisse les surfaces internes de la chambre à vide afin de la protéger ainsi que les aimants, des flux de neutrons formés par la réaction. Son rôle est de ralentir les neutrons et de transformer leur énergie cinétique en énergie thermique.
- Un divertor qui est le « plancher » de la chambre à vide, il sert à évacuer la chaleur, les flux gazeux ainsi que les impuretés créées lors de la fusion des isotopes de l'hydrogène. Celui-ci a aussi pour rôle de répartir la charge calorifique au sein du tokamak.
- Un cryostat en acier inoxydable, sa structure délimite un volume de vide très froid entourant la chambre à vide et les aimants

Le fonctionnement de ce tokamak est de plus assuré par la présence de plusieurs systèmes annexes tels que l'eau de refroidissement, le système de contrôle de la machine ou encore les systèmes de chauffage [4].

Seul 1% de tritium est consommé par la réaction, la Figure I-4 représente le cycle du combustible qui sera mis en place au sein de la machine expérimentale [4], afin de recycler le tritium de l'atmosphère du tokamak n'ayant pas réagi.

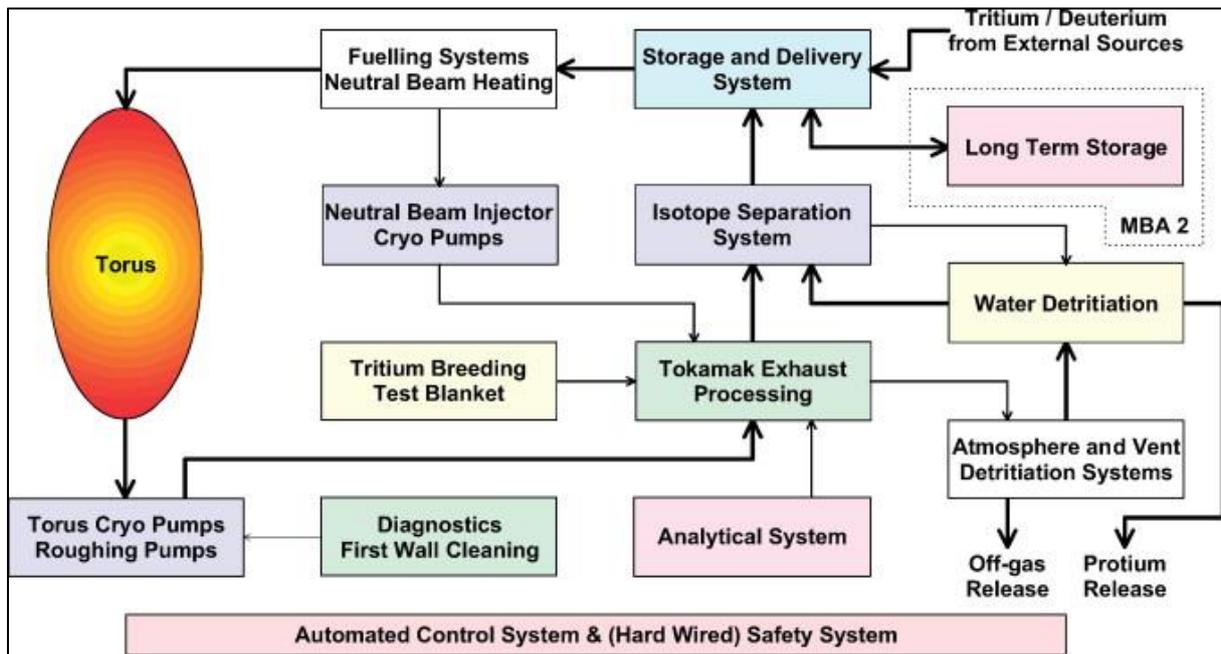


Figure I-4 : Cycle du combustible [4]

Ce dernier sera recyclé par le biais d'un système de détritiation d'eau tritiée mis en place au sein de l'installation. Cette eau tritiée proviendra de la transformation des gaz tritiés par oxydation catalytique [8].

Les ressources actuelles en tritium ne seront pas suffisantes pour assurer un fonctionnement de tels réacteurs de fusion sur le long terme, c'est pourquoi le projet ITER a aussi pour objectif d'étudier la réaction entre les neutrons produits lors de la réaction de fusion avec le lithium présent dans la couverture du tokamak :



### 1.2.3 Les objectifs du projet ITER

Le JET (Joint European Torus) en Angleterre est actuellement le réacteur expérimental de fusion nucléaire le plus puissant : son record est de 16MW thermique pendant 1s pour une puissance thermique fournie de 24MW. Les recherches sur ce tokamak sont maintenant centrées sur des études en lien avec le futur réacteur expérimental ITER, plus particulièrement sur le plasma à confiner au sein du tokamak [9], sur l'étude des matériaux de la paroi du tokamak du futur réacteur expérimental ITER ainsi que sur des tests de la réaction deutérium-tritium [10], [11].

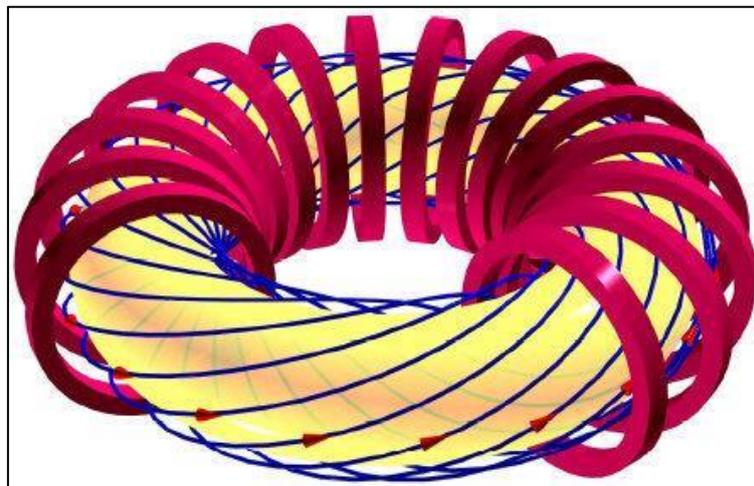
Au CEA, les recherches sur le tokamak Tore Supra se focalisent principalement sur le maintien du plasma et non sur la puissance, le record atteint est de 6 min et 30 s. Les investigations sur le Tore Supra ont aussi pour objectif d'étudier des outils qui seront utilisés lors du fonctionnement de la machine ITER [12], telle que l'utilisation de bras articulés pour la manutention du tokamak [13].

Le principal objectif du projet ITER est de produire 500 MW thermique pendant une durée de 400 s [4], avec une puissance de chauffage de 50 MW en entrée et donc d'atteindre un ratio Q égal à 10, contrairement au JET où  $Q=0.67$ . Q est le facteur d'amplification défini par :

$$Q = \frac{\text{Puissance produite}}{\text{Puissance fournie}} \quad (\text{I-3})$$

L'un des enjeux majeurs du projet ITER est d'identifier les matériaux capables de résister aux conditions extrêmes nécessaires à la réaction : très hautes températures, champs magnétiques, radiations et bombardements de neutrons.

D'autre part, l'étude des plasmas est aussi un point important de ce projet de recherche car la réaction de fusion dépend de la maîtrise du plasma. Le plasma est le quatrième état de la matière, il s'agit d'un état désordonné constitué de particules chargées électriquement. Au sein du plasma les atomes sont totalement ionisés, leurs noyaux et leurs électrons ne sont plus liés. ITER a pour objectif d'étudier le confinement magnétique du plasma. En effet, pour que la réaction nucléaire puisse avoir lieu au sein du plasma du tokamak à une température de 150 millions de degrés Celsius, il faut que le plasma soit maintenu loin des parois qui ne supporteraient pas de telles températures. Pour cela, les champs magnétiques générés par les bobines supraconductrices permettront de confiner le plasma au sein du tokamak [14], [15]. Un champ magnétique est un champ de forces résultant d'un courant électrique, le plasma étant un état ionisé de la matière, il peut être soumis à un champ magnétique définissant sa trajectoire comme le montre la Figure I-5.



*Figure I-5 : Schéma du confinement magnétique du plasma*

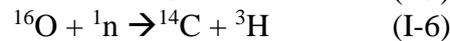
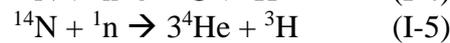
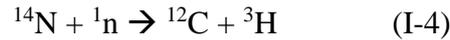
L'après ITER sera marqué par la construction d'un réacteur de fusion DEMO, pour Demonstration Fusion Power Reactor, qui sera le premier prototype pour la production d'électricité. L'objectif sera de générer plusieurs centaines de MW d'électricité avec ce réacteur à l'horizon 2050. Un des enjeux de ce réacteur sera de fonctionner avec du tritium en cycle fermé [16].

## I.3 La problématique des déchets tritiés

### I.3.1 Le tritium

#### I.3.1.1 Caractéristiques du tritium

Le tritium est le troisième isotope de l'hydrogène après le protium et le deutérium. Le tritium d'origine naturelle est présent en très faible quantité dans l'atmosphère terrestre, à hauteur d'un atome de tritium pour  $10^{18}$  atomes d'hydrogène [17]. Il est généré par l'interaction des rayons cosmiques sur les atomes d'oxygène et d'azote de l'atmosphère suivant les réactions suivantes [1]:



Cet isotope de l'hydrogène est aussi produit en très faible quantité par activation neutronique sur le lithium 6, production d'origine tellurique [1].

Le tritium d'origine anthropique, provient des essais nucléaires atmosphériques effectués entre 1945 et 1963, de l'industrie nucléaire et d'activités industrielles [1].

Son noyau est composé d'un proton et de deux neutrons comme cela est représenté sur la Figure I-6. Le tritium a donc une masse et un encombrement plus importants que l'hydrogène.

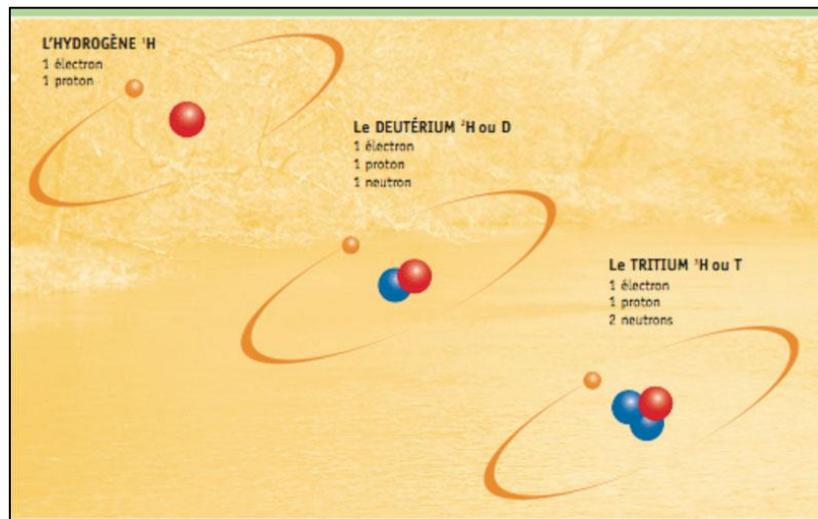
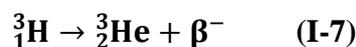


Figure I-6 : L'hydrogène et ses isotopes

D'autre part, cet isotope est radioactif, mais faiblement en comparaison, par exemple, avec l'uranium 235. Sa demi-vie ou période radioactive est de 12,32 ans, ce qui en fait un radioélément à vie courte (5% de l'inventaire tritium disparaît chaque année). Cet atome n'étant pas stable, il cède son énergie ( $E_{\text{max}} = 17.8 \text{ keV}$ ) à la matière par le phénomène de désintégration, pour former de l'hélium 3 :



La particule émise est un électron, que l'on nomme aussi particule  $\beta^-$ . Ces particules  $\beta^-$  sont arrêtées par une feuille d'aluminium.

Le Becquerel est l'unité de mesure de l'activité d'une source, cela correspond à une désintégration par seconde d'un noyau instable. Cette unité étant très petite, la gamme des valeurs possibles est très large, la Figure I-7 représente et compare les activités de différents radionucléides [18][19]. L'activité de 1g de tritium vaut  $359.10^{12}$  Bq.

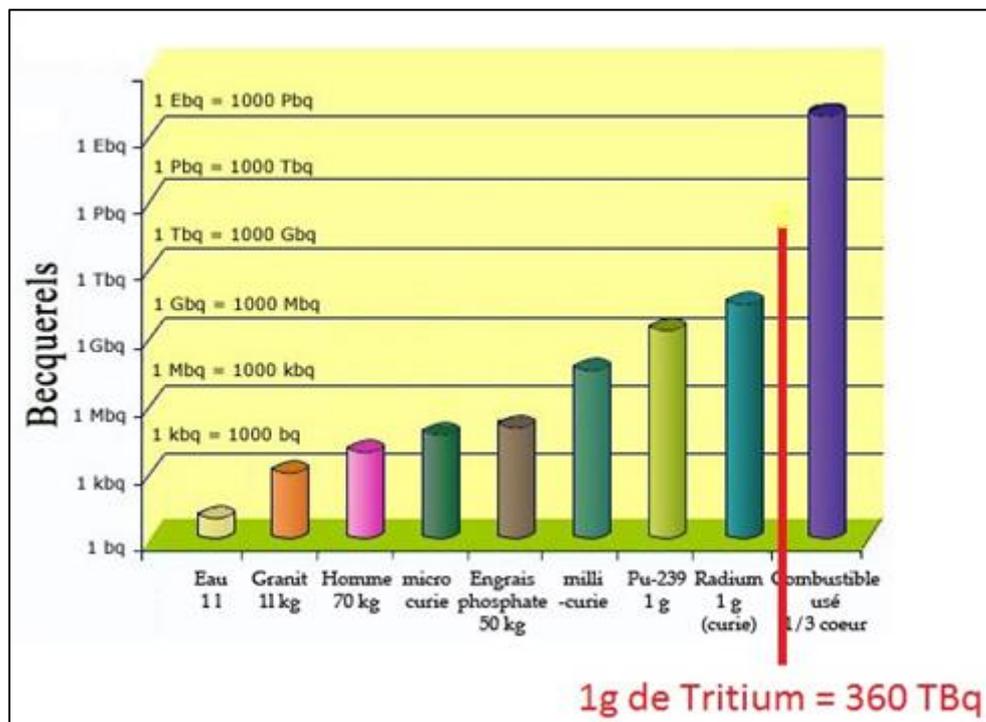


Figure I-7 : Activité de certains éléments ou composés chimiques

Le fait que le tritium soit un isotope de l'hydrogène induit que son comportement chimique est identique à celui de l'hydrogène : il peut donc le remplacer dans toutes les réactions où l'hydrogène est présent. Le tritium ayant un comportement similaire à ses isotopes non radioactifs (deutérium et hydrogène), les études R&D sont souvent menées sur ces derniers pour des raisons pratiques (coût, absence de radioactivité et donc facilité de mise en œuvre). Le tritium présente, néanmoins, l'avantage de pouvoir être mesuré en très faible quantité : 1 Becquerel de tritium correspondant à environ 1/360 pico-grammes.

### I.3.1.2 Toxicité du tritium

Le tritium peut se trouver sous trois formes différentes : hydrogène gazeux (HT ou  $T_2$ ), eau tritiée (HTO ou  $T_2O$ ) ou lié à la matière organique (OBT pour Organic Bounded Tritium). Une des particularités du tritium est sa forte mobilité au sein de la matière. En effet, tout comme l'hydrogène, le tritium, notamment sous sa forme HT ou  $T_2$ , est difficile à confiner. A titre d'exemple, le retour d'expérience sur l'entreposage de déchets tritiés de type FMA-VL (Faible et Moyenne Activités Vie Longue) montre un dégazage naturel du tritium de l'ordre de 1% de l'inventaire par an (taux variable, notamment, en fonction de la température extérieure) [1].

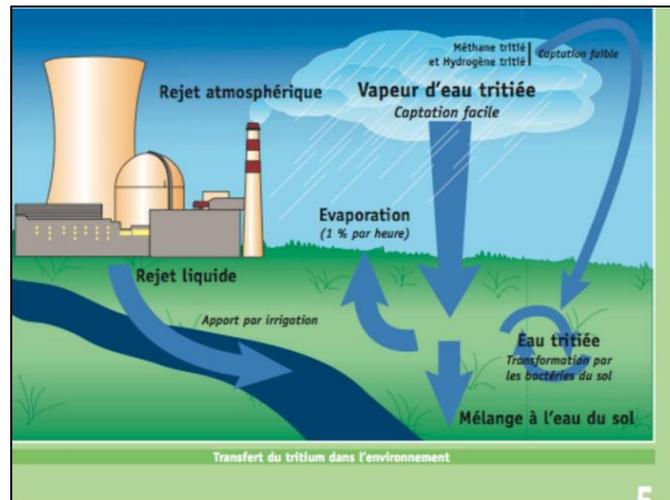


Figure I-8 : Le tritium dans l'environnement

Même si le tritium est peu radiotoxique, les particules  $\beta$ - émises lors de sa désintégration présentent un risque par contamination (ingestion, inhalation ou transfert par voie cutanée) mais peu de risques d'irradiation (faible parcours moyen dans l'air : 5 mm). C'est pourquoi, il est important de trouver des solutions pour limiter sa diffusion dans l'environnement comme le montre la Figure I-8. En effet, les êtres vivants sont composés des quatre principaux éléments C, H, O et N ; si des êtres vivants sont contaminés par du tritium, ce dernier peut se lier à l'oxygène, à l'azote, au carbone, au phosphore et au soufre ; ainsi il peut être présent dans toutes les molécules de leurs organismes, en particulier dans l'ADN. Cette macromolécule, indispensable à la vie risque donc d'être modifiée par l'émission de particules  $\beta$ - lors de la désintégration des atomes de tritium, ce qui provoquerait alors des lésions sur les cellules et par conséquent sur l'organisme de l'être vivant concerné [1].

La contamination des êtres vivants se fait directement par la consommation d'eau (tritium sous forme HTO ou T<sub>2</sub>O) et de nourriture contaminée (tritium sous forme OBT). En comparant ces deux modes de contamination, il a été constaté que le tritium organiquement lié se transférait plus abondamment dans les organismes que l'eau tritiée (le rapport OBT/HTO est toujours supérieur à 1). Il a également été montré que la forme OBT était plus dangereuse pour l'organisme que le HTO. En effet, la désintégration radioactive est inoffensive quand elle a lieu à plus de 7  $\mu$ m de la cible, en milieu aqueux ; mais quand elle s'effectue au sein des cellules où se trouve la forme OBT, le risque est très accentué [1]. Dans le corps humain, le tritium est évacué rapidement puisque sa période biologique ou demi-vie y est de 10 jours.

Les effets que peuvent avoir les rayonnements ionisants sur l'organisme sont classés suivant trois critères [1] :

- Le moment de leurs apparitions (précoce ou tardif)
- La cible du dommage (le sujet ou sa descendance)
- Leur caractère aléatoire ou déterministe<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Pour les effets aléatoires, leur probabilité augmente avec la dose reçue, mais non leur gravité, ils apparaissent chez certains sujets irradiés et ce sont des effets sans seuil ; les effets déterministes apparaissent chez tous les sujets irradiés à partir d'un certain seuil et leur gravité augmente avec la dose reçue.

Actuellement, les cancers et les maladies héréditaires sont des effets aléatoires, les autres effets sont déterministes. Les connaissances sur les effets biologiques et sur la santé humaine restent néanmoins encore faibles.

La notion de dose reçue est importante en radioprotection, il s'agit de la quantité d'irradiation ou de particules transmise à l'homme durant les opérations effectuées en étant exposé à une source radioactive. La dose se calcule de la manière suivante :

$$D_o \text{ (Sv)} = \text{Débit de dose (Sv/h)} \times \text{Temps (h)} \quad \text{(I-8)}$$

Le débit de dose dépend de la distance à laquelle est la personne, de la source radioactive, de l'activité de la source (Bq) et de la présence d'écrans devant la source (les écrans permettant d'atténuer les rayonnements). L'unité de la dose est le Sievert, il s'agit de l'« unité utilisée pour donner une évaluation de l'impact des rayonnements sur l'homme » ou sur les êtres vivants.

Malgré son caractère radiotoxique, le tritium est bien moins radiotoxique que l'uranium, le plutonium ou le césium, comme le montre la Figure I-9.

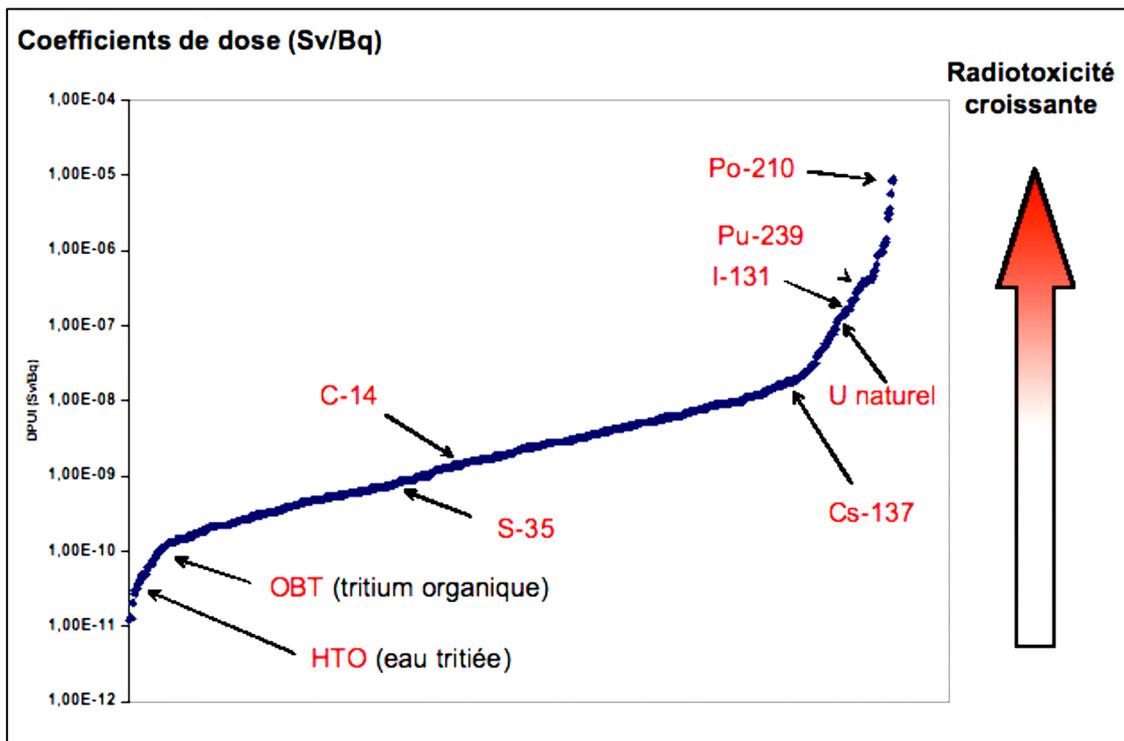


Figure I-9 : Distribution des coefficients de doses des radionucléides (par ingestion pour des enfants de 1 à 5 ans) [1]

Cependant en raison de la difficulté à confiner le tritium au sein de fûts de déchets, la gestion des déchets tritiés est très spécifique.

**I.3.2 La gestion des déchets tritiés**

**I.3.2.1 La gestion des déchets radioactifs en France**

Les déchets radioactifs proviennent des centrales nucléaires françaises, de la recherche, de l'industrie et des activités militaires. Ils peuvent contenir différents radionucléides ayant des périodes radioactives plus ou moins longues. En France, la gestion de ces déchets est soumise à différentes lois et réglementations. Les producteurs de ces déchets sont responsables de leur devenir. Pour cela, ils doivent caractériser ces déchets en fonction de leurs activités et de leur durée de vie, éventuellement les traiter puis s'occuper de leur conditionnement et de leur transport sur les sites d'entreposage ou de stockage [20].

En France, il existe trois centres de stockage des déchets radioactifs, gérés par l'ANDRA, deux dans l'Aube et un en Normandie. Trois types de stockage existent [21] :

- Le stockage de surface pour les déchets de très faible activité ( $10^{-2}$  à  $10^2$  Bq/g) mais ayant une demi-vie supérieure à 100 jours et pour les déchets de faible et moyenne activité ( $10^2$  à  $10^{10}$  Bq/g) ayant une demi-vie comprise entre 100 jours et 30 ans
- Le stockage à subsurface pour les déchets de faible activité ( $10^2$  à  $10^6$  Bq/g) ayant une demi-vie supérieure à 30 ans
- Le stockage réversible profond qui est encore à l'étude, pour les déchets de haute activité ( $>10^{10}$  Bq/g) et les déchets de durée de vie longue et de moyenne activité ( $10^6$  à  $10^{10}$  Bq/g)

Le Tableau I-1 présente la classification des déchets radioactifs français en fonction de leur durée de vie et de leur activité.

	<b>Durée de vie très courte</b> <b>Inférieure à 100 jours</b>	<b>Durée de vie courte</b> <b>Période inférieure à 30 ans</b>	<b>Durée de vie longue</b> <b>Période supérieure à 30 ans</b>
<b>Très faible activité (TFA)</b> <b>(<math>10^{-2}</math> à <math>10^2</math> Bq/g)</b>	Attente de décroissance radioactive sur le site de production	Stockage de surface Installation de Morvilliers (CIRES) Autres installations pour déchets TFA	
<b>Faible activité (FA)</b> <b>(<math>10^2</math> à <math>10^6</math> Bq/g)</b>		Stockage de surface Centre de l'Aube Installation CSA	Stockage à faible profondeur Encore à l'étude
<b>Moyenne activité (MA)</b> <b>(<math>10^6</math> à <math>10^{10}</math> Bq/g)</b>			Stockage réversible profond Encore à l'étude
<b>Haute activité</b> <b>(<math>&gt;10^{10}</math> Bq/g)</b>	/	Stockage réversible profond Encore à l'étude	

**Tableau I-1 : Gestion des déchets radioactifs en France [21]**

En raison du caractère radiotoxique du tritium et de sa grande capacité à diffuser, les déchets tritiés nécessitent une attention particulière, la gestion de ces déchets est donc différente de celle des déchets radioactifs classiques.

### I.3.2.2 Origine du tritium dans les déchets tritiés

Les déchets tritiés proviendront en partie du fonctionnement et du démantèlement du réacteur expérimental ITER mais actuellement ils sont générés par des activités militaires, de la recherche et de l'industrie. Par exemple, dans le cadre de la recherche sur les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium, du tritium est produit lors des réactions de fission ternaires au sein du combustibles, lors de réactions avec les impuretés ainsi qu'avec les réactions nucléaires ayant lieu dans les barres de commande en carbure de bore [22].

Dans le cadre du projet ITER, 34 000 tonnes de déchets sont prévues dont 10% seront produits pendant la phase d'exploitation et 90% lors du démantèlement [23][20]. D'autre part, 30% des déchets seront de très faible activité, 60% des déchets de faible et moyenne activité à vie courte et 10% des déchets de moyenne activité à vie longue [1]. Ces déchets viennent de l'activation par les neutrons 14 MeV lors de la réaction de fusion entre les deux isotopes de l'hydrogène, du tritium fixé par perméation et adsorption dans les parois de l'enceinte du tokamak et de tous les équipements ayant été en contact avec du tritium [23]. Plus particulièrement, ces déchets provenant des opérations courantes et de la maintenance de la machine, peuvent être [24]:

- Des déchets technologiques comme des gants de laboratoire
- Du matériel de maintenance
- Des effluents liquides

### I.3.2.3 Problématique

Tout déchet tritié libère par diffusion du tritium au cours du temps sous forme d'hydrogène tritié (HT ou T<sub>2</sub>) ou sous forme d'eau tritiée (HTO ou T<sub>2</sub>O). De par cette mobilité le tritium est difficile à confiner dans un fût de déchets et les critères d'acceptabilité de l'ANDRA étant stricts pour ce qui concerne le taux de dégazage des colis de déchets tritiés, il est nécessaire de trouver des solutions adaptées pour le stockage de ces déchets radioactifs tritiés.

### I.3.2.4 Stratégie de gestion des déchets tritiés

La stratégie de gestion de déchets radioactifs tritiés est de diminuer la quantité et la toxicité des déchets. Pour cela, les déchets tritiés sont triés en fonction de leur forme physique (gaz, liquide ou solide), du type de déchets dans lequel ils se classent (TFA, FMA-VC, FMA-VL ou tritiés purs) et par nature, ces derniers peuvent [25][26] :

- soit être entreposés pour décroissance du tritium jusqu'à ce que les colis deviennent compatibles avec les spécifications d'acceptation de l'ANDRA qui pourra alors procéder au stockage de ces déchets
- soit être traités par un procédé de détritiation (traitement thermique, fusion...) afin de réduire l'inventaire tritium contenu dans les colis. Le taux de dégazage étant directement relié à l'inventaire tritium contenu dans les déchets, le traitement des déchets permet soit de rendre le déchet directement compatible avec les critères

d'acceptation de l'ANDRA, soit de réduire la durée de l'étape d'entreposage avant le stockage

La Figure I-10 représente le procédé de traitement des déchets tritiés qui peuvent être entreposés ou traités suivant leurs caractéristiques.

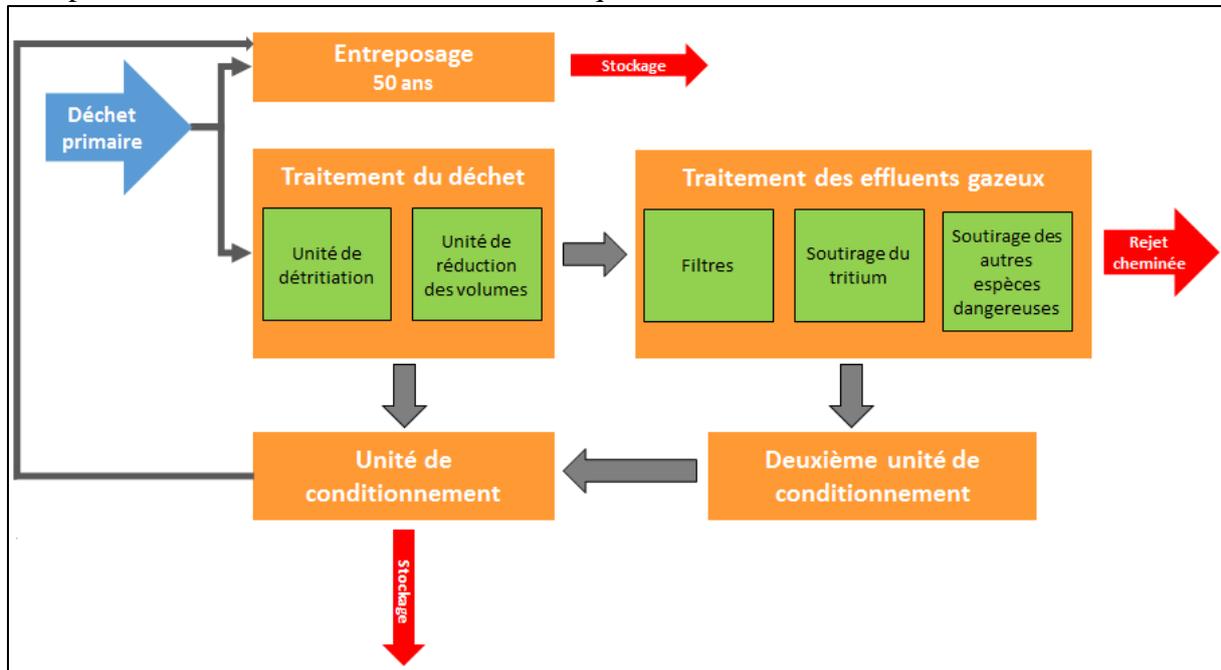


Figure I-10 : Procédé de traitement des déchets tritiés [25]

En raison de sa durée de vie courte (demi-vie de 12,32 ans), 5% de l'inventaire tritium d'un déchet disparaît chaque année. Ainsi pour les déchets tritiés, dans la majorité des cas un entreposage de 50 ans suffit pour répondre aux critères d'acceptabilité de l'ANDRA afin qu'ils puissent être stockés définitivement dans des centres de stockage [20]. En ce qui concerne les zones d'entreposage des déchets tritiés, un projet est à l'étude : INTERMED. Ce projet sera situé sur le CEA CADARACHE ; les déchets tritiés stockés seront générés à 90% par ITER, les 10% restant provenant des déchets radioactifs des producteurs non électronucléaires [23].

Dans certains cas où l'inventaire tritium est trop important, il est nécessaire de détritier les déchets, cela permet de [23] :

- Recycler éventuellement le tritium extrait
- Réduire le dégazage en tritium des déchets
- Réduire les contraintes liées à la radioprotection
- Diminuer le temps d'entreposage et dans certains cas la surface d'entreposage
- Changer éventuellement la classification du déchet (notamment dans le cas des déchets purement tritiés)

Il existe trois techniques efficaces de détritiation de déchets tritiés solides [25] :

- Le traitement thermique (pouvant aller jusqu'à la fusion du déchet si métallique)
- L'incinération
- L'entreposage (méthode passive pour décroissance naturelle)

A titre d'exemple, la méthode du traitement thermique des déchets technologiques consiste à placer une petite quantité de déchet au sein d'un four rotatif à une température inférieure à celle de la fusion des déchets et sous vide. D'après des tests effectués par le CEA, un essai effectué sur une nuit à 60°C permet de retirer une quantité importante de tritium, sous forme d'eau tritiée. Cette technique permet de diviser par 8 la quantité initiale en hydrogène tritié des déchets technologiques [25].

L'incinération consiste à brûler le déchet dans un système de chambres de combustion en série et à différentes températures. Les cendres obtenues sont composées majoritairement du déchet primaire et les effluents gazeux émis, de tritium sous forme d'eau tritiée et de composés chimiques toxiques provenant de la décomposition d'espèces organiques. Ces effluents gazeux sont ensuite soumis à plusieurs filtres et traitements chimiques [25].

Ces techniques de détritiation sont intéressantes, néanmoins cela produit un autre type de déchet, principalement de l'eau tritiée, pour laquelle il faut aussi trouver une solution ; celle-ci peut être stockée, relâchée dans l'environnement ou revalorisée pour former du tritium qui sera stocké pour une utilisation future [25], [27], [28].

Une autre solution pour améliorer les conditions d'entreposage des colis est de piéger les différentes formes du tritium au sein du colis de déchets. Les formes de tritium issus du dégazage d'un déchet tritié sont généralement de la vapeur d'eau tritiée (HTO ou T<sub>2</sub>O) et des isotopes de l'hydrogène (HT ou T<sub>2</sub>).

## **I.4 Le piégeage du tritium au sein de colis de déchets tritiés**

### ***1.4.1 Critères pour le choix du piégeur***

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la gestion des déchets tritiés et plus particulièrement sur la problématique du dégazage du tritium des colis de déchets. Une solution existe pour limiter le taux de diffusion du tritium à travers le colis, piéger ce dernier au sein du fût de déchets radioactifs. Plusieurs types de piégeurs existent mais pour être utilisé, le piégeur choisi doit répondre à différents critères compatibles avec des conditions de stockage/entreposage :

- Le piégeage doit être irréversible
- Le piégeage doit avoir une cinétique rapide et une grande capacité de piégeage
- Le piégeur doit être stable par rapport à son environnement interne et externe
- Absence de réaction en cas d'accident et de montée de température ou de pression
- Le stockage doit se faire à température ambiante et pression atmosphérique
- Cela ne doit pas nécessiter de maintenance

### ***1.4.2 Les différents piégeurs existants***

Plusieurs études ont été faites sur le piégeage du tritium notamment le brevet de Lefebvre [29] D'autres recherches se sont concentrées sur le piégeage de l'hydrogène dans le cadre de la mitigation du risque hydrogène comme Chaudron, Maruejols et Galliez dans leurs thèses [30]–[32]. Etant donné que le tritium est un isotope de l'hydrogène, les résultats de ces recherches peuvent donc être étendus au piégeage du tritium. L'ensemble des recherches sur ce sujet ont montré que trois types de piégeurs étaient possibles :

- Les composés organiques
- Les métaux pour former des hydrures métalliques
- Les oxydes métalliques seuls ou combinés

Ces différents piègeurs et les réactions mises en jeu seront décrits précisément dans le chapitre sur l'état de l'art.

### *1.4.3 Enjeux de la thèse*

Ce travail de thèse portant sur le piégeage du tritium au sein de colis de déchets radioactifs a deux objectifs principaux. Le premier concerne l'étude expérimentale de la réaction de piégeage du tritium par le piègeur sélectionné grâce à l'état de l'art. Ces expérimentations, détaillées dans le chapitre IV, aboutiront à la formulation du piègeur le plus efficace ainsi qu'à la compréhension du mécanisme de piégeage. Le deuxième objectif de ce travail de recherche est de modéliser le comportement du tritium afin d'évaluer l'influence du piègeur sur le taux de dégazage en tritium des fûts de déchets tritiés.

Pour cela, le manuscrit est divisé en cinq chapitres, le premier étant celui-ci. Le chapitre II est consacré à l'étude bibliographique du piégeage du tritium. Les trois piègeurs potentiels c'est-à-dire, les composés organiques, les hydrures métalliques et les oxydes métalliques seuls ou combinés seront présentés et un choix sera fait sur le piègeur à utiliser. Les mécanismes de piégeage associés à cette solution, obtenus dans la littérature, seront ensuite détaillés. La conclusion de ce chapitre dévoilera le piègeur choisi pour la thèse et les hypothèses concernant le mécanisme de piégeage. Le troisième chapitre décrit le matériel utilisé ainsi que les techniques d'analyses employées au cours de cette thèse lors de l'étude expérimentale, exposée au chapitre IV, celle-ci aboutit à la composition du piègeur le plus efficace ainsi qu'à la description de la cinétique liée à ce piégeage. Enfin, le dernier chapitre développe la modélisation de la compétition phénomène de piégeage-diffusion du tritium au sein d'un colis de déchets tritiés.

Par abus de langage, le terme piégeage sera utilisé dans tout le manuscrit pour décrire la consommation de l'hydrogène par réaction chimique, chimisorption ou adsorption.

## **1.5 Conclusion**

Les recherches actuelles concernant la réaction de fusion nucléaires ne sont pas suffisantes pour envisager la construction d'un réacteur de fusion nucléaire. Grâce à l'exploitation de la machine ITER à l'horizon 2020 les recherches sur la fusion nucléaire seront plus approfondies. Ce réacteur expérimental à confinement magnétique a pour objectif principal de produire 10 fois plus d'énergie qu'il n'en a reçue. Pour cela plusieurs pays se sont engagés, formant l'Iter Organisation, afin de démontrer techniquement et scientifiquement que la fusion nucléaire pourrait devenir une source d'énergie à l'horizon 2050. Cependant, la mise en fonctionnement de cette machine générera des déchets tritiés de par son exploitation ainsi que lors de son démantèlement. Le tritium est l'isotope radioactif de l'hydrogène et a la particularité d'être difficile à confiner en raison de sa grande capacité à diffuser à travers tous les matériaux. La stratégie de gestion des déchets tritiés est actuellement à l'étude afin de mettre en place les mesures nécessaires au management de ces déchets, dès le début des expérimentations sur la machine ITER. Cette thèse s'inscrit dans cette thématique de la

gestion des déchets tritiés, plus particulièrement sur la problématique du dégazage du tritium de colis de déchets. En raison des critères stricts de l'ANDRA concernant le taux de dégazage des déchets, une des solutions qui sera développée dans cette thèse est de piéger le tritium au sein des fûts.

## I.6 Bibliographie

- [1] ASN, “Livre Blanc Tritium,” 2010.
- [2] CLEFS CEA, “Soleil nucléaire,” Printemps 2004.
- [3] EPFL, “La fusion nucléaire - De la génération d'étoiles sur Terre à la production d'électricité,” 2014.
- [4] “Iter.org.”
- [5] CLEFS CEA, “La fusion par confinement inertiel,” Printemps 2004.
- [6] J.-J. Cordier, J.-S. Bak, A. Baudry, M. Benchikhoun, L. Carafa, S. Chiochio, R. Darbour, J. Elbez, G. di Giuseppe, Y. Iwata, T. Jeannoutot, M. Kotamaki, I. Kuehn, A. Lee, B. Levesy, S. Orlandi, R. Packer, L. Patisson, J. Reich, G. Rigoni, and S. Sweeney, “Overview of the ITER Tokamak complex building and integration of plant systems toward construction,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 96–97, pp. 240–243, Oct. 2015.
- [7] K. Im, R. L. Shaw, J.-H. Lee, K.-K. Kim, K.-O. Nam, S.-H. Jung, H.-S. Hwang, and H. Park, “The design of the assembly tools for the ITER tokamak,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 86, no. 6–8, pp. 659–662, Oct. 2011.
- [8] I. A. Alekseev, S. D. Bondarenko, O. A. Fedorchenko, T. V. Vasyanina, K. A. Konoplev, E. A. Arkhipov, T. V. Voronina, A. I. Grushko, A. S. Tchijov, and V. V. Uborsky, “Heavy water detritiation by combined electrolysis catalytic exchange at the experimental industrial plant,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 69, no. 1–4, pp. 33–37, Sep. 2003.
- [9] L. Horton, “Operation of JET with an ITER-like Wall,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 96–97, pp. 28–33, Oct. 2015.
- [10] L. Horton, “The JET ITER-like wall experiment: First results and lessons for ITER,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 88, no. 6–8, pp. 434–439, Oct. 2013.
- [11] P. Batistoni, J. Likonen, N. Bekris, S. Brezinsek, P. Coad, L. Horton, G. Matthews, M. Rubel, G. Sips, B. Syme, and A. Widdowson, “The JET technology program in support of ITER,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 89, no. 7–8, pp. 896–900, Oct. 2014.
- [12] K. Vulliez, G. Bosia, S. Brémond, G. Agarici, B. Beaumont, G. Lombard, L. Millon, P. Mollard, and D. Volpe, “First results of the Tore Supra ITER like ICRF antenna prototype,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 74, no. 1–4, pp. 267–271, Nov. 2005.
- [13] D. Keller, P. Bayetti, J. Bonnemason, V. Bruno, P. Chambaud, J. P. Friconneau, L. Gargiulo, M. Itchah, S. Lamy, R. Le, Y. Measson, Y. Perrot, and D. Ponsort, “Real time command control architecture for an ITER relevant inspection robot in operation on Tore Supra,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 84, no. 2–6, pp. 1015–1019, Jun. 2009.
- [14] M. Cavinato, G. Ambrosino, L. Figini, G. Granucci, Y. Gribov, F. Koechl, M. Mattei, V. Parail, A. Pironti, D. Ricci, G. Saibene, R. Sartori, and L. Zabeo, “Preparation for the operation of ITER: EU study on the plasma control system,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 89, no. 9–10, pp. 2430–2434, Oct. 2014.
- [15] A. Winter, G. Ambrosino, B. Bauvir, G. De Tommasi, D. A. Humphreys, M. Mattei, A. Neto, G. Raupp, J. A. Snipes, A. V. Stephen, W. Treutterer, M. L. Walker, and L. Zabeo, “Implementation strategy for the ITER plasma control system,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 96–97, pp. 720–723, Oct. 2015.
- [16] C. Bachmann, G. Aiello, R. Albanese, R. Ambrosino, F. Arbeiter, J. Aubert, L. Boccaccini, D. Carloni, G. Federici, U. Fischer, M. Kovari, A. Li Puma, A. Loving, I. Maione, M. Mattei, G. Mazzone, B. Meszaros, I. Palermo, P. Pereslavytsev, V. Riccardo, P. Sardain, N. Taylor, S. Villari, Z. Vizvary, A. Vaccaro, E. Visca, and R. Wenninger, “Initial DEMO tokamak design configuration studies,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 98–99, pp. 1423–1426, Oct. 2015.

- [17] P. Le Goff, “ Le tritium de l’Ecosystème à l’Homme : Etude des mécanismes et des constantes qui régissent les équilibres et différentes voies de transfert,” Université de Franche-Comté, 2013.
- [18] IRSN, “Fiche radionucléide du tritium,” 2001.
- [19] INRS, “Fiche radiotoxicologique du tritium,” 2009.
- [20] “Classification Methodology for Tritiated Waste Requiring Interim Storage,” *Fusion Sci. Technol.*, Mar. 2015.
- [21] ANDRA, “Inventaire national des matières et déchets radioactifs : Catalogue descriptif des familles,” 2009.
- [22] A. Chassery, “ Etude expérimentale et modélisation phénoménologique de l’hydrolyse de sodium tritié - Influence des conditions opératoires sur la distribution du tritium dans les effluents,” Institut National Polytechnique de Toulouse, 2014.
- [23] J. Pamela, J.-M. Bottreau, D. Canas, C. Decanis, K. Liger, and F. Gaune, “ITER tritiated waste management by the Host state and first lessons learned for fusion development,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 89, no. 9–10, pp. 2001–2007, Oct. 2014.
- [24] S. Rosanvallon, B. C. Na, M. Benchikhoun, J. E. Uzan, O. Gastaldi, N. Taylor, and L. Rodriguez, “ITER waste management,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 85, no. 10–12, pp. 1788–1791, Dec. 2010.
- [25] J. Pamela, C. Decanis, D. Canas, K. Liger, and F. Gaune, “Reducing the tritium inventory in waste produced by fusion devices,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 93, pp. 51–56, Apr. 2015.
- [26] S. Rosanvallon, D. Torcy, J. K. Chon, and A. Dammann, “Waste management plans for ITER,” *Fusion Eng. Des.*
- [27] J. Mascarade, “ Etude phénoménologique et modélisation d’un réacteur catalytique à membrane pour la valorisation d’eau tritiée,” Institut National Polytechnique de Toulouse, 2015.
- [28] IAEA, “Management of Waste Containing Tritium and Carbon-14 2004.,” IAEA Technical Report Series n°421, 2004.
- [29] X. Lefebvre, K. Liger, and M. Troulay, “ Procédé et dispositif de réduction du dégazage de déchets tritiés issus de l’industrie nucléaire,” FR 11 61500, 2011.
- [30] V. Chaudron, “Thèse : Etude de la mitigation du risque hydrogène dans un réacteur de fusion thermonucléaire par réduction d’un oxyde métallique,” Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998.
- [31] C. Maruejols, “ Evaluation de moyens de mitigation innovants du risque hydrogène dans les réacteurs de fusion thermonucléaire,” Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003.
- [32] K. Galliez, “ Étude et compréhension du piégeage irréversible de l’hydrogène à l’aide d’un mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O,” Université de Nantes, 2012.

# **Chapitre II : Etat de l'art**



## **II.1 Introduction**

Afin de déterminer la méthode la plus efficace pour piéger l'hydrogène tritié au sein de colis de déchets radioactifs, il est nécessaire de dresser un état de l'art, objectif de ce chapitre. Dans un premier temps, sont exposées et comparées les différentes techniques de piégeage du tritium et de l'hydrogène, ce qui permettra de choisir la solution la plus adéquate. Une seconde partie détaille les différents mécanismes de piégeage de la solution choisie postulés dans des études précédentes. Ce chapitre se termine par la description du processus de piégeage de l'hydrogène tritié envisagé pour cette thèse.

## **II.2 Piégeage de l'hydrogène et du tritium**

Les trois solutions existantes pour le piégeage de l'hydrogène peuvent se classer suivant trois familles : les composés organiques, les hydrures métalliques et les oxydes métalliques. Ces trois types de piègeurs seront décrits dans cette partie, afin de déterminer la technique de piégeage la plus prometteuse.

### ***II.2.1 Composés organiques***

Il s'agit de composés de types alcènes ou alcynes auxquels est ajouté un catalyseur [1]. Dans le mécanisme de la réaction, le catalyseur sert à séparer les deux atomes de la molécule d'hydrogène (ou de ses isotopes) afin que ces derniers cassent la double (ou triple) liaison C=C pour se lier ensemble aux carbones.

Le 1,4 bis (phénylethynyl) benzène (DEB) [2], [3] est un composé organique ayant une température de fusion de 179°C, plus élevée que pour le 1,6-diphénoxy-2, 4-hexadiyne aussi nommé dimerized phenyl propargyl ether (DPPE) qui a une température de fusion de 80°C ou encore le 1,4-diphénylbutadiyne (DPB) qui a une température de fusion de 87°C [4]. Dans le cadre des études sur la mitigation du risque hydrogène, des études cinétiques concernant la réactivité de l'hydrogène avec le DPPE ont montré que ce piègeur réagissait suffisamment rapidement pour prévenir d'un risque d'explosion.

Cependant, cette réaction d'hydrogénation des composés organiques n'est pas envisageable pour le piégeage des isotopes de l'hydrogène car les points de fusion de ces derniers se situent entre 80 et 180°C [2] : cela poserait donc problème en cas d'incendie sur le lieu d'entreposage ou de stockage. A cela s'ajoute une mauvaise stabilité face à l'oxygène, à la lumière, aux bactéries [5] ainsi que face aux effets de radiolyse qui pourrait détériorer les molécules organiques.

### ***II.2.2 Métaux***

#### **II.2.2.1 Piégeage de l'hydrogène**

Les métaux peuvent être utilisés pour le piégeage de l'hydrogène en formant des hydrures avec ce dernier. Le mécanisme de la réaction est une adsorption chimique du gaz à la surface du métal. Les atomes d'hydrogène se dissocient pour s'insérer dans les sites interstitiels du réseau cristallin du métal. Un des métaux très utilisé pour ce type de piégeage est le

palladium[5], [6]; la Figure II-1 montre que les atomes d'hydrogène s'insèrent dans les sites octaédriques du réseau cubique faces centrées du palladium.

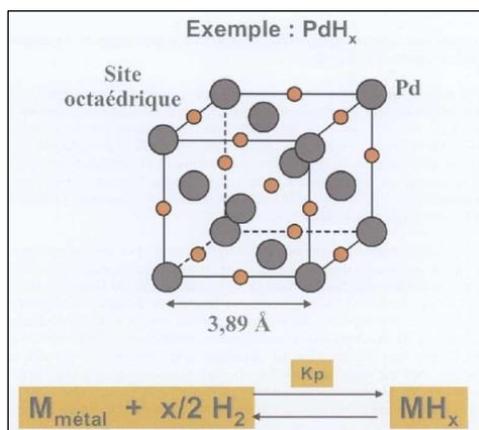


Figure II-1 : Formation d'un hydrure de palladium [6]

Un alliage de palladium et d'argent  $Pd_{77}Ag_{23}$  [7], [8] a aussi été testé pour le piégeage de l'hydrogène à pression atmosphérique et à une température entre 250 et 850°C. Les résultats ont montré que l'hydrogène se désorbait moins facilement dans cette structure que dans celle du palladium pur. Ceci peut être intéressant pour un piégeage définitif de l'hydrogène mais pas pour une utilisation type stockage réversible de l'hydrogène, comme dans le cas des piles à combustibles.

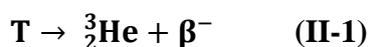
#### II.2.2.2 Piégeage des isotopes de l'hydrogène

L'hydrogène tritié peut être piégé par stockage des isotopes de l'hydrogène D et T au sein d'alliage palladium-platine et palladium-rhodium jusqu'à une température de 250°C à pression atmosphérique [9]. Il a été montré que l'alliage Pd-Rh avec 10% de rhodium au maximum, était l'alliage le plus stable dans ces conditions de température et de pression.

L'utilisation de l'uranium appauvri pour stocker le tritium en formant du tritium a aussi été examinée [10], cependant en raison de la radioactivité de l'uranium et de sa forte réactivité chimique, ces chercheurs ont testé l'alliage ZrCo pour remplacer l'uranium et ont montré qu'il piégeait aussi l'hydrogène tritié sous une pression en deçà de la pression atmosphérique et à température ambiante.

La formation de tritium est aussi possible avec du titane car il s'agit d'une réaction spontanée et facile à mettre en place [11], l'inconvénient est qu'elle n'est possible qu'à une pression de 24 bars.

D'autre part, en raison de son caractère instable, l'atome de tritium se désintègre et forme de l'hélium afin de revenir à un état stable selon la réaction suivante :



La présence de ce nouvel élément au sein de la structure métallique pouvant affecter le piégeage du tritium, des recherches sur l'accumulation d'hélium au sein de la structure métallique ont été effectuées [12], [13] et ont montré que  ${}^3_2\text{He}$  pouvait former des complexes

et des bulles. Il s'est avéré que ce phénomène améliorerait le piégeage du tritium car l'hydrogène tritié peut soit réagir à la surface des bulles par chimisorption, soit passer à travers ces dernières et s'insérer dans le réseau métallique [6].

Cependant, en raison de la forte réactivité de l'eau avec les tritiures et les hydrures [5] et du caractère réversible du stockage, cette solution de piégeage n'est pas envisagée dans le cadre du piégeage du tritium au sein de colis de déchets tritiés pour des raisons de sûreté.

### **II.2.3 Oxydes métalliques**

#### **II.2.3.1 Piégeage de l'hydrogène**

Selon Chaudron [5], la réaction gaz-solide entre l'hydrogène et les oxydes métalliques pourrait se décomposer en deux phases. La première phase appelée germination correspond à la formation des sites où la transformation chimique a lieu. La deuxième phase appelée croissance est l'étape durant laquelle la transformation chimique a lieu. Cette dernière comprend trois étapes : l'adsorption des réactifs, la réaction ainsi que la désorption des réactifs. Les réactions se déroulant peuvent être de deux types :

- Soit  $H_2$  réagit avec l'oxyde pour former de l'eau :  
$$M_xO_y + nH_2 \Leftrightarrow M_xO_{y-n} + nH_2O \quad (II-2)$$
- Soit les atomes d'hydrogène diffusent dans le réseau cristallin de l'oxyde pour former un oxyhydroxyde :  $M_xO_y + nH_2 \Leftrightarrow M_xO_yH_{2n} \quad (II-3)$

La vitesse de la réaction est donc limitée par la phase de germination ou par la phase de croissance. Cependant, Chaudron [5] met en évidence l'influence d'autres phénomènes tels que les diffusions interne et externe aux particules solides, qui peuvent elles aussi limiter la vitesse de réaction.

La littérature a montré que plusieurs oxydes métalliques permettaient d'éliminer l'hydrogène. Comme par exemple l'oxyde de nickel NiO qui, associé à des catalyseurs tels que le platine, le palladium ou le cuivre voit son efficacité augmenter, pour des réactions à une température supérieure à 200°C, de même que lorsqu'il est imprégné par des solutions aqueuses de sels tels K, Na ou Ni, avant son utilisation [14], [15]. Les oxydes de cuivre peuvent aussi être utilisés pour convertir l'hydrogène en eau, Legros a montré dans sa thèse qu'une température minimale de 280°C est nécessaire pour que l'hydrogène soit totalement consommé par le CuO [16].

Enfin, plusieurs recherches, notamment celles menées par Chaudron, ont été effectuées avec l'oxyde de manganèse et ont montré que lorsqu'il était promu avec de l'oxyde d'argent cela permettait d'éliminer l'hydrogène à moindre coût et de façon sûre à température ambiante et pression atmosphérique [1], [5], [17], [18]. Ce point sera détaillé ultérieurement.

#### **II.2.3.2 Piégeage du tritium**

Un brevet est paru en 2011 [19] concernant la réduction du taux de dégazage en hydrogène tritié de déchets radioactifs. Ce brevet montre que l'hydrogène tritié peut être piégé au sein des colis de déchets grâce à un piègeur composé d'une poudre oxydante constituée d'oxyde de manganèse, d'oxyde d'argent et de noir de platine, associé à du tamis moléculaire de type

zéolithe. Le mécanisme de piégeage proposé est constitué de deux étapes, la première est la réaction de réduction des deux oxydes avec les molécules de HT et T<sub>2</sub> pour former de l'eau tritiée, puis cette dernière est piégée par adsorption sur de la zéolithe lors de la deuxième étape.

### **II.2.4 Conclusion**

Le piègeur qui sera utilisé pour limiter la diffusion des isotopes de l'hydrogène à travers la paroi d'un colis de déchets doit répondre à plusieurs critères :

- Le piégeage doit être irréversible
- Le piégeage doit avoir une cinétique rapide et une grande capacité de piégeage
- Le piègeur doit être stable par rapport à son environnement interne et externe
- Absence de réaction en cas d'accident et de montée de température ou de pression
- Le stockage doit se faire à température ambiante et pression atmosphérique
- Aucune maintenance ne doit être nécessaire

La Figure II-2 présente une évaluation proposée par [5] de la pertinence des composés organiques, des hydrures et des oxydes métalliques. Les notes vont de 0 (très mauvais) à 3 (très bon), en outre le coefficient de pondération allant de 0 à 3 (0 : mauvais, 3 : très bon) permet de voir quels sont les critères les plus importants.

<b>Critère d'évaluation 0 à 3</b>	<b>Coefficient de pondération</b>	<b>Oxydes Métalliques</b>	<b>Composés Organiques</b>	<b>Hydrures Métalliques</b>
<b>Capacité</b>	3	2	2	3
<b>Cinétique</b>	2	2	2	1
<b>Stabilité</b>	3	3	1	2
<b>Sécurité</b>	3	3	2	1
<b>Régénérabilité</b>	1	2	0	3
<b>Coût</b>	1	3	1	1
<b>Mise en oeuvre</b>	1	3	1	1
<b>Total sur 42</b>		<b>35</b>	<b>21</b>	<b>26</b>
	<b>Indice de satisfaction %</b>	<b>83 %</b>	<b>50 %</b>	<b>62 %</b>

*Figure II-2 : Comparaison des différentes solutions pour le piégeage de l'hydrogène [5]*

Ce tableau montre que l'utilisation d'oxydes métalliques semble être la meilleure solution pour éliminer l'hydrogène car elle répond au mieux à tous les critères, notamment stabilité et sécurité.

Dans le cadre de notre étude, la problématique est de trouver une méthode pour piéger le tritium au sein de fûts de déchets radioactifs. L'objectif est donc de piéger le tritium dans un matériau ou de le transformer en eau tritiée pour que celle-ci soit ensuite adsorbée par un tamis moléculaire. Le Tableau II-1 résume et compare les différentes solutions possibles établies par cette recherche bibliographique.

	Composés organiques	Métaux	Oxydes métalliques
Espèces mises en jeu	$R-C\equiv C-R$	Alliages à base de Pd, Zr ou Ti	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + tamis moléculaire
Molécules de tritium piégées	HT, T <sub>2</sub>	HT, T <sub>2</sub>	HT, T <sub>2</sub> , HTO, T <sub>2</sub> O
Tenue à la radiolyse	Mauvaise	Bonne	Bonne
Conditions de piégeage	Pression atmosphérique Température ambiante	Pression atmosphérique (ou P<P <sub>atm</sub> ) Température ambiante	Pression atmosphérique Température ambiante
Capacité de piégeage	200 Ncm <sup>3</sup> /g de mélange	De 100 à 470 Ncm <sup>3</sup> /g de mélange	148 Ncm <sup>3</sup> /g de mélange
Température de fin d'irréversibilité	80 à 180°C	650 °C	Au-delà de 200 °C Le tamis n'est plus efficace
Stabilité du piègeur par rapport à l'environnement interne et externe	Mauvaise stabilité face à l'oxygène, à la lumière et aux bactéries	Bonne Mais réactivité avec l'eau	Bonne

Tableau II-1: Tableau récapitulatif des solutions de piégeage

Au vu de ces résultats, le mélange d'oxydes métalliques MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O, associé à un tamis moléculaire apparaît comme étant le piègeur le plus favorable pour satisfaire aux critères de sélection, étant donné la réactivité des hydrures avec l'eau et la perte de stabilité des composés organiques en fonction de leur environnement. C'est pourquoi, la suite de ce chapitre décrit précisément les caractéristiques de ces deux oxydes ainsi que les différentes recherches qui ont été faites sur ce sujet.

## II.3 Le piègeur MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O

### II.3.1 Les oxydes de manganèse

#### II.3.1.1 Caractéristiques des oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèses sont des minéraux de couleur noire utilisés historiquement comme pigment, en raison de leur fort pouvoir colorant [20].



*Figure II-3 : Poudre d'oxyde de manganèse*

Le manganèse est un métal de transition existant en tant qu'espèce ionique  $Mn^{2+}$  ou oxydée. Dans les minerais, il est présent sous forme d'oxyde ( $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$ ...), d'oxyhydroxyde ( $\alpha$ - $MnOOH$ ,  $\gamma$ - $MnOOH$ ,...) de carbonate ( $MnCO_3$ ) ou de silicates ( $MnSiO_3$ ,  $Mn_7SiO_{12}$ ). Il est utilisé majoritairement en sidérurgie, mais aussi en chimie. Les oxydes, en particulier, sont employés dans le cadre de batterie  $MnO_2/Li$  où il tient le rôle d'électrode [21]. Ils sont aussi étudiés pour leur rôle dans l'oxydation catalytique de gaz tels le monoxyde de carbone ou le monoxyde d'azote [22].

### II.3.1.2 Les différentes espèces

Il existe plusieurs espèces d'oxydes de manganèse ayant des degrés d'oxydations différents et utilisés pour diverses applications. Les principaux oxydes de manganèse sont les suivants [1] :

- Le protoxyde de manganèse ou manganosite  $MnO$  est un oxyde de degré d'oxydation II
- L'hausmannite  $Mn_3O_4$  de degré d'oxydation mixte II-III
- Le composé  $Mn_2O_3$  de degré d'oxydation III
- La cryptomelane ou hollandite aussi notée  $\alpha$ - $MnO_2$  ayant un degré d'oxydation III-IV
- La birnessite ou  $\delta$ - $MnO_2$  de même degré d'oxydation que la cryptomelane
- La phase  $\lambda$ - $MnO_2$  de degré d'oxydation III-IV
- Le  $MnO_2$  de degré d'oxydation IV décrit ci-après

#### **II.3.1.2.1 Le $MnO_2$ (IV)**

Pour cette thèse, l'intérêt est porté sur l'oxyde de manganèse de degré d'oxydation IV car il présente de bonnes caractéristiques dans le cadre de la mitigation du risque hydrogène (Chaudron [5], Maruejols [18] et Galliez [1]). Cet oxyde a la particularité d'exister sous différentes phases cristallographiques de système cristallin quadratique.

La phase sous laquelle cet oxyde est le plus stable est la pyrolusite ou  $\beta$ - $MnO_2$  [1] [23]; il s'agit d'une structure où les octaèdres  $MnO_6$  sont reliés par leurs sommets et sont disposés sous forme de tunnels 1x1 tel que le montre la Figure II-4.

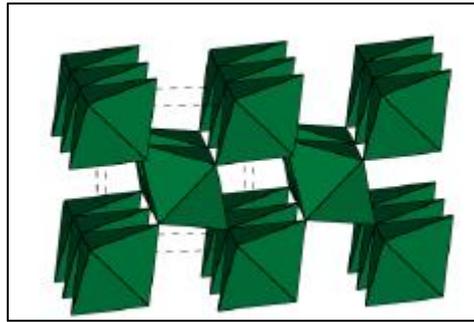


Figure II-4: Structure de la pyrolusite [1]

Cette phase a été décrite par Maruejols comme peu efficace pour le piégeage de l'hydrogène [18].

La ramsdellite R-MnO<sub>2</sub> est une autre phase où le MnO<sub>2</sub> est de degré d'oxydation IV, les octaèdres y sont reliés par leurs sommets et arêtes pour former des tunnels 2x1 comme le montre la Figure II-5 [1].

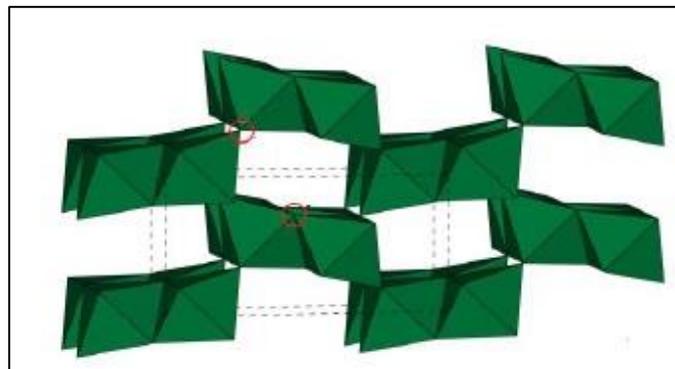


Figure II-5 : Structure de la ramsdellite [1]

La nsutite ou  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> est une phase composée de tunnels 1x1 et 1x2, il s'agit d'une intercroissance entre les blocs pyrolusite et ramsdellite identifiée par De Wolf [24] comme le montre la Figure II-6. L'autre particularité de cette phase est qu'elle est composée de micromaclages, c'est-à-dire de plan de symétrie dans la structure désordonnant le réseau cristallin.

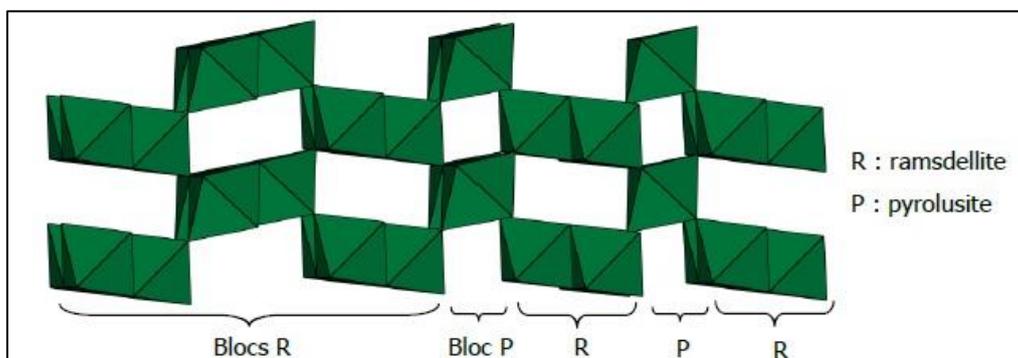


Figure II-6 : Structure de la nsutite [1]

Ces défauts dans la structure sont caractérisés par le taux de blocs d'intercroissance pyrolusite au sein de la phase Pr et le taux de micromaclage Tw [25]. Ils ont une influence sur la

cinétique de piégeage de cette phase du  $MnO_2$  comme l'a montré Galliez dans sa thèse [1]. Plus le taux de micromaclage  $T_w$  est élevé et le taux de blocs d'intercroissance  $Pr$  faible, plus la cinétique de piégeage sera rapide.

La nsutite est la phase utilisée lors des études de Kozawa [17], Chaudron [5], Maruejols [18] et Galliez [1], sur la mitigation du risque hydrogène. Il s'agit d'une phase dite « surface activée » ou « précipité actif ». Sa synthèse peut se faire par voie chimique ou électrochimique [26]–[28].

Une dernière phase de degré d'oxydation IV est l'akhtenskite ou  $\epsilon$ - $MnO_2$ . Elle est relativement proche de la nsutite mais son taux de micromaclage est plus élevé.

Les oxydes de manganèse se trouvent sous plusieurs degrés d'oxydation différents. L'oxyde de manganèse IV existe selon plusieurs formes cristallographiques dont la nsutite offre la meilleure cinétique de piégeage.

### **II.3.1.2.2 Les oxyhydroxydes de manganèse**

La groutite ou  $\alpha$ - $MnOOH$  est un oxyhydroxyde formé par réduction chimique ou électrochimique de la ramsdellite dont il possède la même structure en tunnels  $2 \times 1$  [25].

La manganite ou  $\gamma$ - $MnOOH$  est l'oxyhydroxyde formé par réduction de la pyrolusite sous air à  $300^\circ C$ . Il s'oxyde pour reformer la pyrolusite [25].

Un autre oxyhydroxyde existerait aussi le  $\delta$ - $MnOOH$ , issu de la réduction de la nsutite.

### **II.3.2 Les oxydes d'argent**

L'oxyde d'argent  $Ag_2O$  est un composé minéral présent sous forme de poudre noire, (cf Figure II-7) à l'état naturel.



*Figure II-7 : Poudre d'oxyde d'argent*

Il se forme par oxydation de l'argent sous haute température ( $200^\circ C$ ) d'après la réaction suivante :  $4Ag + O_2 \rightleftharpoons 2Ag_2O$ . Cependant, étant donné l'exothermicité de la réaction ( $\Delta H = -62$  kJ/mol), soumis à de très hautes températures (supérieure à  $347^\circ C$ ), l'oxyde se décompose rapidement en argent métal [5].

Cet oxyde métallique de degré d'oxydation I a une structure cubique centrée, les atomes d'argent occupent la moitié des sites tétraédriques de cette maille, comme le montre la Figure II-8.

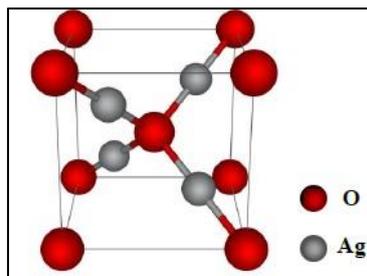


Figure II-8 : Structure cristallochimique de l'Ag<sub>2</sub>O

## II.4 Les études précédentes sur le piègeur MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O

### II.4.1 Mécanisme de consommation de l'hydrogène

C'est dans un premier temps Kozawa [17] qui a découvert que l'oxyde de manganèse promu par de l'oxyde d'argent donnait de bonne capacité de piégeage de l'hydrogène. En effet, après avoir réalisé des tests avec du palladium comme catalyseur, Kozawa a déposé un brevet concernant l'utilisation de l'oxyde d'argent (AgO ou Ag<sub>2</sub>O) comme promoteur de la réaction avec l'oxyde de manganèse. La capacité de piégeage est du même ordre de grandeur qu'avec le palladium mais ces oxydes ont l'avantage d'être plus sûrs et moins onéreux que ce dernier.

Selon Kozawa la réaction se produisant à la surface de l'oxyde est une chimisorption de l'hydrogène formant ensuite du MnOOH, bien qu'il n'ait pu prouver l'existence de cet hydroxyde [29]. Ses tests ont, par ailleurs, montré que la quantité d'hydrogène piégée était supérieure à la valeur théorique calculée pour la réaction suivante :



Il en a ainsi déduit qu'il existait une autre réaction de réduction du MnO<sub>2</sub> consommant l'hydrogène, sans pouvoir dire de quelle réaction il s'agissait.

D'après Barner, lors de sa réaction avec l'hydrogène, l'oxyde de manganèse serait réduit progressivement en MnO en passant par Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, il s'agirait d'un modèle de consommation de l'oxyde sous forme de cœur rétrécissant [30].

Les travaux de recherche de Chaudron ont mis en évidence qu'il s'agissait d'une réaction surfacique et irréversible. Par conséquent, la valeur de la surface spécifique et de la porosité de la poudre utilisée ont une importance sur la consommation de l'hydrogène : plus la surface spécifique est grande, plus l'hydrogène est consommé. Chaudron l'a d'ailleurs prouvé par des tests et a montré que le MnO<sub>2</sub> « précipité actif » de Merck<sup>®</sup> qui avait une surface spécifique de 82 m<sup>2</sup>/g était le plus performant, cet échantillon d'oxyde correspondant à la phase nsuite du MnO<sub>2</sub>.

Selon Chaudron [5], d'après les données thermodynamiques (cf Tableau II-3), seules les réactions suivantes sont envisageables pour expliquer l'élimination de l'hydrogène :

- La réduction du dioxyde de manganèse :  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{II-5})$

- La réduction de l'oxyde d'argent :  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$  (II-6)

En ce qui concerne la thèse de Maruejols, ses essais avec le réacteur continu à lit fixe consistaient à étudier la consommation du  $\text{H}_2$  par un mélange de 90% de  $\text{MnO}_2$  et de 10% d' $\text{Ag}_2\text{O}$ , au cours du temps en supposant que les réactions qui se passaient au sein du réacteur étaient celles ci-dessus, envisagées par Chaudron.

Ses essais ont montré que la température au niveau du lit fixe augmentait rapidement au début de la réaction, ceci mettant en évidence une réaction surfacique exothermique avec apparition d'un front réactionnel (la réaction se limite à une couche mince qui se déplace vers l'intérieur du grain de poudre oxydante).

D'autre part, la formation d'eau a bien été mise en évidence lors de ses essais expérimentaux. Cependant il n'a pas pu quantifier la totalité de l'eau formée par ces réactions en raison de la difficulté à déterminer la masse d'eau adsorbée par le solide. En outre, la présence du  $\text{MnO}$  formé n'a pu être vérifiée car aucun test de caractérisation de la poudre après réaction n'a été effectué.

Les recherches de Galliez ont abouties à l'élaboration d'un mécanisme de piégeage de l'hydrogène par ce mélange d'oxydes obtenu à l'aide de différentes techniques d'analyse et particulièrement l'analyse de fonction de distribution de paires (PDF) utilisé comme appui de la DRX (Diffraction des Rayons X) [31], [32]. Il a dans un premier temps démontré que l' $\text{Ag}_2\text{O}$  qu'il avait utilisé s'était transformé en  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  par carbonatation avec le  $\text{CO}_2$  de l'air en raison d'un stockage à l'air libre à température ambiante pendant plusieurs mois. Selon lui, cette carbonatation serait aussi possible lors du mélange des oxydes avec l'eau d'imprégnation.

Le mécanisme de piégeage proposé par Galliez est représenté par la Figure II-9 :

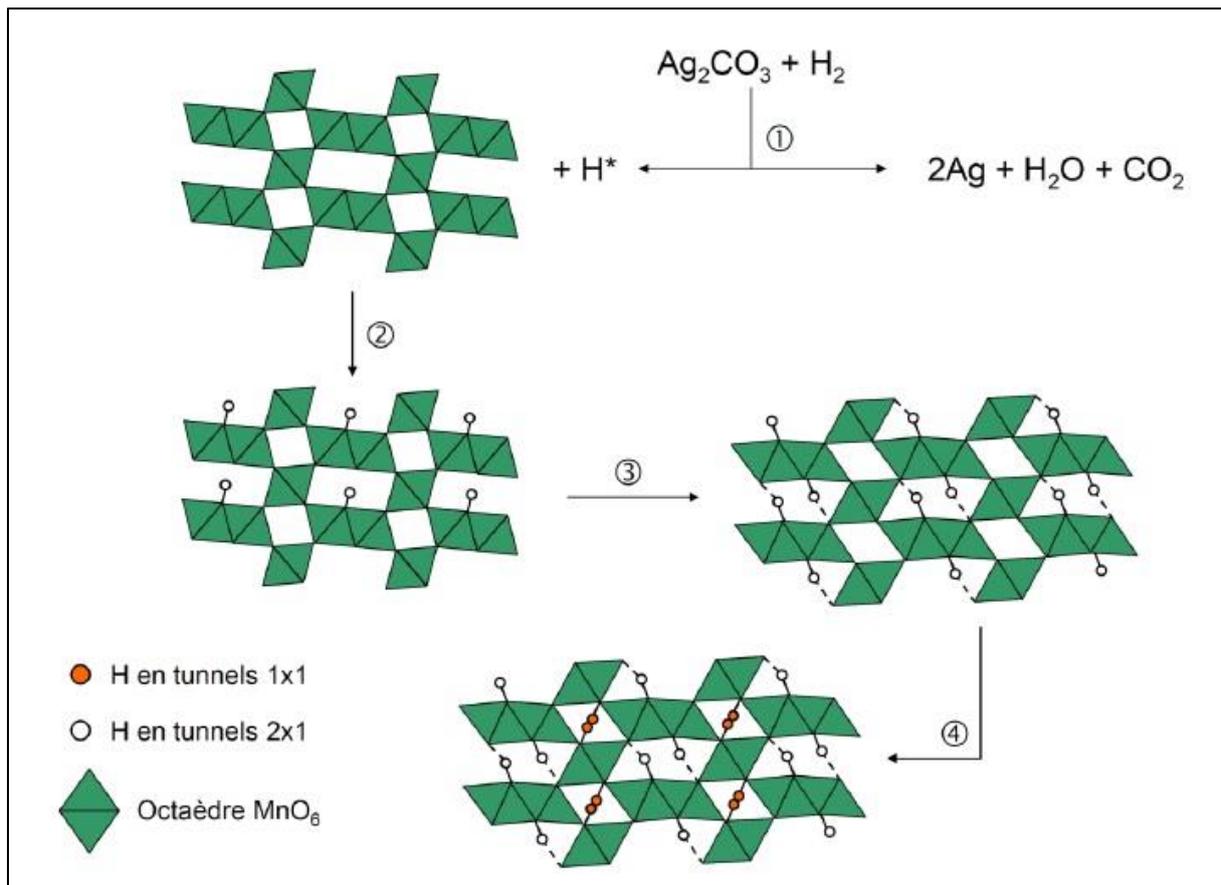


Figure II-9 : Mécanisme de piégeage de l'hydrogène proposé par Galliez [1]

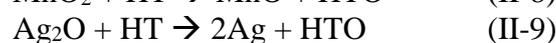
Il décrit comme la première étape du piégeage deux réactions simultanées : la dissociation de l'hydrogène en  $\text{H}^*$  d'une part et la formation d'eau par la réaction suivante, d'autre part :



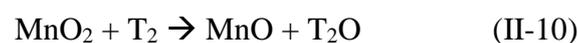
Ensuite, l'hydrogène dissocié s'insère dans les tunnels 2x1 formés par l'organisation dans l'espace des octaèdres de la nsutite puis dans les tunnels 1x1 pour former l'oxyhydroxyde  $\text{MnOOH}$ .

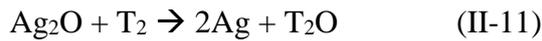
Galliez a aussi montré que le piègeur restait stable même sous irradiation gamma de 4 MGy [33], ce qui est un point important dans le cadre du piégeage du tritium au sein de déchets radioactifs.

En 2011 Lefebvre *and al* ont déposé un brevet [19], [34]–[36] concernant le piégeage du tritium au sein de colis de déchets radioactifs, afin de limiter le dégazage de l'hydrogène tritié à travers les parois des colis de déchets. Le brevet stipule que l'hydrogène tritié ( $\text{HT}$  ou  $\text{T}_2$ ) réagirait avec la poudre oxydante composées d'oxyde de manganèse, d'oxyde d'argent pour former du  $\text{MnO}$  et de l'argent d'après les réactions suivantes :



Ou





L'eau tritiée formée serait ensuite adsorbée sur un tamis moléculaire de type zéolithe 4A ou 5A.

#### II.4.2 Comparaison des capacités de piégeage obtenues

Chaudron a étudié le piègeur composé d'oxyde de manganèse et d'oxyde d'argent dans le cadre de la mitigation du risque hydrogène [5]. Ses expérimentations ont été effectuées avec un réacteur fermé dans lequel le mélange composé de 50% d'hydrogène et 50% d'azote était injecté à une pression de 1 à 3 bar absolus et à température ambiante afin d'être en contact avec 1g de poudre déposée dans le réacteur.

Il a dans un premier temps étudié l'interaction de l'hydrogène avec le  $\text{MnO}_2$  seul et a montré que cet oxyde seul ne permettait pas d'éliminer l'hydrogène. Ses expérimentations ont ensuite prouvé que l'oxyde d'argent avait un effet promoteur sur l'oxyde de manganèse.

Concernant la préparation du piègeur, Chaudron décrit quatre techniques possibles de dépôt du promoteur : le mélange mécanique des deux oxydes, l'imprégnation à sec, l'imprégnation diffusionnelle et la précipitation. Il a choisi la méthode du mélange mécanique pour la préparation de ses poudres car elle est plus simple à mettre en œuvre. Cette technique consiste à mélanger 18g de  $\text{MnO}_2$  et 2 g d' $\text{Ag}_2\text{O}$  avec 8 mL d'eau, de mélanger au mortier l'ensemble et de le faire sécher 2h à 100 °C (cf Figure II-10).

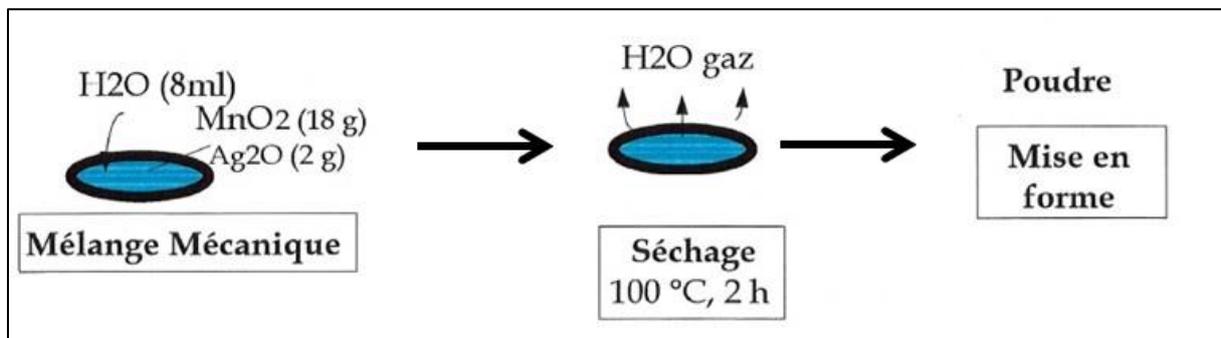


Figure II-10 : Schéma du protocole de préparation du mélange d'oxydes

L'ajout d'eau a pour rôle de faciliter la répartition du promoteur sur la surface de l'oxyde de manganèse et améliore le contact entre les deux oxydes. Il l'a testé et a montré une capacité de piégeage de 120  $\text{Ncm}^3/\text{g}$  (test sur 1h à température ambiante, pression atmosphérique et avec 100% d'hydrogène) pour un mélange de poudre de 90% de  $\text{MnO}_2$  et 10% d' $\text{Ag}_2\text{O}$  ayant eu une imprégnation en eau contre 35  $\text{Ncm}^3/\text{g}$  pour le même mélange de poudres mais sans avoir eu d'imprégnation en eau.

En ce qui concerne le promoteur, qui a pour rôle de rendre possible la réaction entre l'oxyde de manganèse et l'hydrogène en diminuant la barrière d'énergie à franchir, Chaudron a testé l'influence de trois composés à base d'argent, l'oxyde  $\text{Ag}_2\text{O}$ , l' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et l' $\text{AgNO}_3$ . Ses résultats ont montré que l' $\text{Ag}_2\text{O}$  était le meilleur promoteur permettant d'atteindre une capacité de 120  $\text{Ncm}^3/\text{g}$  contre 75 et 45  $\text{Ncm}^3/\text{g}$  respectivement pour l' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et l' $\text{AgNO}_3$  pour ses tests à température ambiante et à une pression de 2 bar. Selon Chaudron, cette valeur plus importante avec l' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  que pour l' $\text{AgNO}_3$  peut s'interpréter par la décomposition de

ce dernier en  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  lors de l'étape du séchage à  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Il a par ailleurs déterminé la valeur optimale du promoteur  $\text{Ag}_2\text{O}$  comprise entre 10 et 20%.

Les tests de Chaudron en utilisant de l'hydrogène pur ont montré que le mélange de poudre oxydante pouvait atteindre au maximum une capacité de  $148\text{ Ncm}^3$  d'hydrogène par gramme de poudre à température ambiante sous 2 bars, ceci correspondant à une consommation de 64% de l'oxyde de manganèse.

Il s'est ensuite intéressé à l'influence de la présence d'humidité dans la structure des oxydes, notamment en raison de la présence d'eau formée lors de la réaction chimique. Ses tests ont montré que pour un échantillon de poudre, humide, la vitesse de réaction était plus faible mais la capacité de piégeage restait identique, ceci s'expliquant par la limitation diffusionnelle induite par la présence d'eau.

Au cours de sa thèse, Galliez [1] a effectué plusieurs tests afin de déterminer l'influence de différents paramètres sur l'efficacité du mélange d'oxyde de manganèse et d'oxyde d'argent, tels que la structure de la nsutite, l'identité du promoteur ou la composition de la solution d'imprégnation. Il a pu conclure que la surface spécifique avait une influence sur l'efficacité du piégeage : plus elle est grande plus l'hydrogène est piégé. Ses recherches ont aussi montré que la capacité de la phase cryptomelane avait une capacité de  $138\text{ Ncm}^3/\text{g}$ , la nsutite qui est la phase du  $\text{MnO}_2$  la plus efficace devrait donc avoir une capacité supérieure.

Il a aussi comparé les effets de quatre promoteurs ( $\text{Ag}$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{AgCl}$ ) sur cette cinétique ; avec une teneur massique de 13% en promoteur ses résultats ont montré que l' $\text{Ag}_2\text{O}$  était le meilleur promoteur. Puis il a souligné l'importance de l'étape d'imprégnation en eau lors du mélange des deux oxydes qui a un effet bénéfique sur la cinétique de piégeage, comme l'a montré Chaudron.

Lefebvre *and al* [19], ont obtenu une capacité de  $23\text{ Ncm}^3$  d'hydrogène tritié par gramme de poudre oxydante pour une composition de 90% de  $\text{MnO}_2$  et 10% d' $\text{Ag}_2\text{O}$ , lors de leurs essais. Ils ont par ailleurs atteint une capacité de piégeage de  $30\text{ Ncm}^3/\text{g}$  avec un ajout de noir de platine (composé de 90% de charbon actif et de 10% de platine) pour obtenir une composition finale à 89% d'oxyde de manganèse, 10% d'oxyde d'argent et 1% de platine.

Le Tableau II-2 compare les différentes capacités de piégeage obtenus lors des études précédentes.

	<b>Chaudron [5]</b>	<b>Galliez [1]</b>	<b>Lefebvre[19]</b>
<b>Ca max obtenue (<math>\text{Ncm}^3/\text{g}</math>)</b>	148	>138	30

*Tableau II-2 : Comparaison des capacités de piégeage*

### ***II.4.3 Etude des cinétiques de réaction***

A l'aide de thermocouples présents au sein du réacteur fermé utilisé, Chaudron a mis en évidence l'exothermicité de la réaction par la constatation d'une augmentation de température pendant la réaction. Le Tableau II-3 indique les données thermodynamiques des réactions entre les oxydes et l'hydrogène à température ambiante.

Type d'oxyde	Produit de réduction	$\Delta_r H(298K)$ en kJ/mol de $H_2$	$\Delta_r G(298K)$ en kJ/mol de $H_2$	Constante d'équilibre $K_e$ à 298K
$MnO_2$	Mn	270,6	231,3	$5.10^{-41}$
$MnO_2$	MnO	-105,8	-126,2	$1,5.10^{19}$
$Ag_2O$	Ag	-211	-218	$1,7.10^{38}$

Tableau II-3 : Données thermodynamiques [5]

Ce tableau montre que la réaction avec l'oxyde de manganèse formant du MnO et la réaction avec l'Ag<sub>2</sub>O sont thermodynamiquement favorisées.

Les résultats sur la cinétique globale de piégeage ont montré un ordre 1 par rapport à l'hydrogène avec une constante cinétique de  $6,39.10^{-5} s^{-1}$ . La Figure II-11 représente l'évolution de la capacité de piégeage en hydrogène en fonction du temps et de la température, d'après ces courbes et selon Chaudron la réaction se ferait en deux phases. Une première phase de début de réaction, phase transitoire, qui respecterait la loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation de 23 kJ/mol puis une phase stationnaire où la vitesse ne dépendrait plus de la température. D'après Chaudron, pendant cette phase stationnaire, la réaction serait limitée par les phénomènes de diffusion interne au solide.

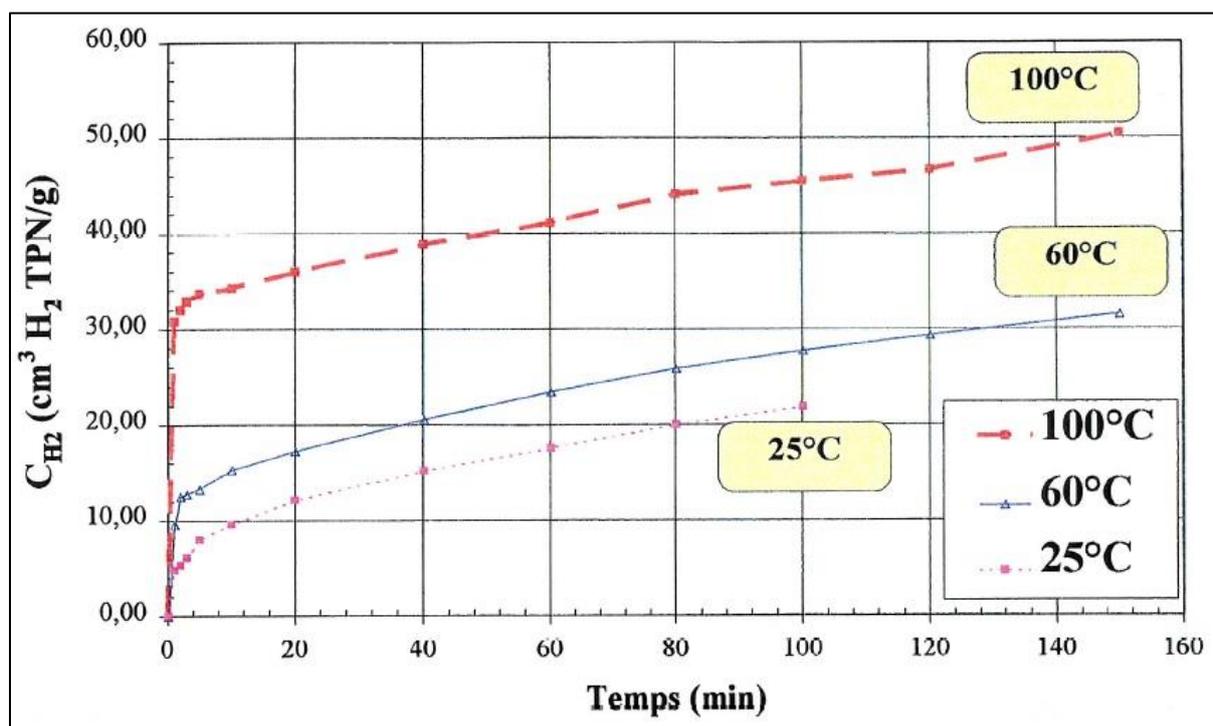


Figure II-11 : Evolution de la capacité de piégeage en fonction du temps et de la température [5]

En outre, ces tests indiquent que la réaction n'est pas inhibée lors d'une augmentation de la température du milieu de même que lors d'une augmentation de pression.

Il a aussi constaté que la vitesse de réaction était limitée par les phénomènes de diffusion internes à la particule de solide. Cependant, le dispositif qu'il a mis en place pour ses essais expérimentaux, constitué d'un réacteur fermé au sein duquel est déposée la poudre en lit fixe de 2 mm d'épaisseur et dans lequel est injecté le mélange gazeux, permet de s'affranchir des problèmes de transfert externe. La vitesse est limitée par la diffusion interne en raison de la difficulté des molécules gazeuses à se déplacer dans la structure poreuse du solide,

phénomène d'autant plus important lors de l'accumulation de l'oxyde réduit à la surface de la particule.

D'autre part, Chaudron a étudié cette réaction à l'échelle d'un réacteur fermé pilote, ce qui lui a permis de proposer de nouvelles conclusions quant au mécanisme réactionnel de ce piégeage. Ses tests consistaient à réaliser une série d'injections d'un mélange de gaz composé de 50% d'hydrogène et de 50% d'azote au sein du réacteur pilote afin de saturer la poudre d'oxyde. Les résultats sont présentés sur la Figure II-12 qui représente l'évolution du taux de conversion en hydrogène au cours du temps.

Ces courbes à l'allure sigmoïde commencent par une période de latence pendant laquelle il ne semble pas y avoir de réaction, puis une phase d'accélération où la vitesse se stabilise quelques temps et enfin une dernière période où la vitesse diminue correspondant à l'épuisement d'un des deux réactifs suivant l'injection.

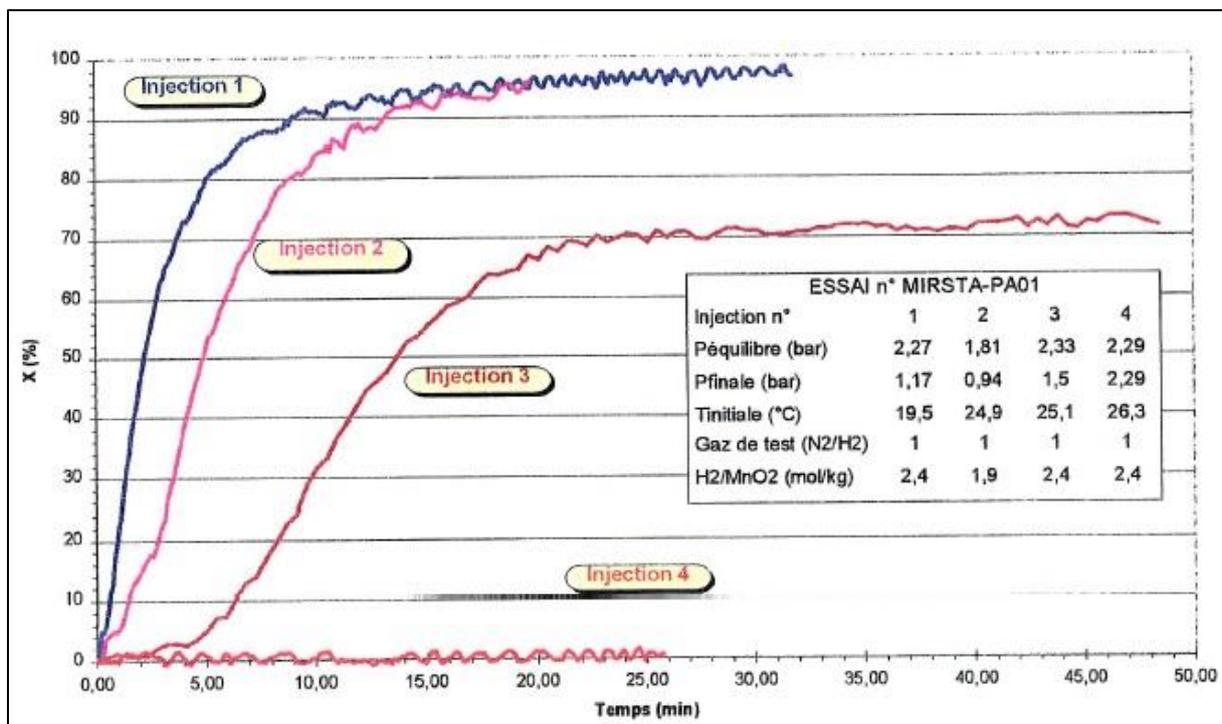
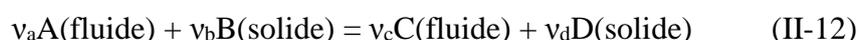


Figure II-12 : Résultats des tests avec le réacteur pilote de Chaudron[5]

Ces courbes montrent aussi que plus le nombre d'injections augmente plus la vitesse ralentit, ceci en raison de la consommation du réactif solide. Ces constatations ont amené Chaudron à penser au modèle du cœur rétrécissant pour cette réaction gaz-solide, celle-ci pouvant être limitée par la cinétique chimique mais aussi par les transferts de matière externe et interne à la particule solide. La diffusion dans le solide est d'autant plus difficile au cours de la réaction en raison de la formation du MnO qui limite l'accès au MnO<sub>2</sub>.

Le modèle à cœur rétrécissant peut être utilisé dans le cas de réactions fluide-solide non catalytiques avec pour réaction générale suivante :



La vitesse globale de réaction  $r$  en mol/m<sup>3</sup>/s correspond à la quantité de solide B transformé par unité de volume de particules et par unité de temps :

$$r = -\frac{1}{v_b \cdot V_p} \frac{dn_B}{dt} \quad (\text{II-13})$$

Où  $V_p$  est le volume d'une particule de solide B en m<sup>3</sup> et  $n_B$  la quantité de réactif B en mol.

La Figure II-13 expose le principe du modèle à cœur rétrécissant à cendres adhérentes. Les hypothèses de ce modèle d'après Schweich [16], [37] sont les suivantes :

- Les particules solides réagissent en formant une couche de produit solide de même densité apparente que le réactif initial
- La formation de la couche solide sur le cœur de réactif implique l'existence d'un front de réaction

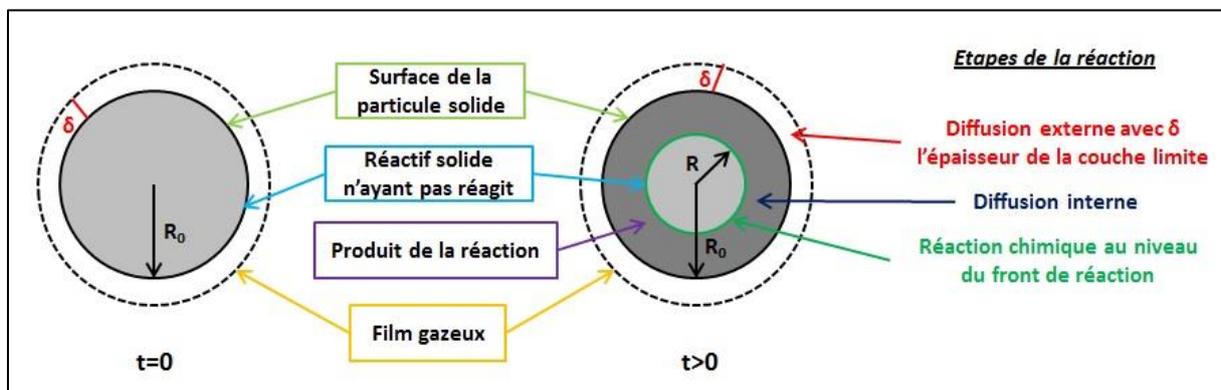


Figure II-13: Modèle à cœur rétrécissant [16], [38]

La vitesse de réaction peut être limitée par trois phénomènes : la diffusion externe du gaz à la surface de la particule, la diffusion interne du réactif gazeux dans les pores du solide et par la réaction chimique.

En fonction du phénomène limitant, la vitesse apparente de la réaction chimique (en mol/m<sup>3</sup>/s) s'écrit de différentes manières :

- Pour un régime chimique :

$$r = \frac{3}{R_0} r_1 (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{II-14})$$

Où  $X_B$  est le taux de conversion du solide B,  $R_0$  est le rayon initial de la particule sphérique (en m) et  $r_1$  la vitesse intrinsèque de la réaction. Il s'agit d'une vitesse surfacique qui s'exprime en mol/m<sup>2</sup>/s :  $r_1 = k \cdot C^n$ , avec  $k$  la constante cinétique de la réaction supposée d'ordre  $n$  par rapport au réactif gazeux et rapportée à l'unité d'aire interfaciale du front de réaction et  $C$  la concentration du réactif gazeux.

- Pour un régime de diffusion externe :

Dans ce cas, le réactif gazeux a des difficultés pour atteindre la surface de la particule solide en raison d'une résistance au transfert externe. Sa densité de flux  $N$  (en

mol/m<sup>2</sup>/s) en surface vaut  $N=k_D.C$  avec  $k_D$  le coefficient de transfert de matière en m/s. La vitesse apparente est la suivante :

$$r = \frac{3}{R_0} k_D C \quad (\text{II-15})$$

- Pour un régime de diffusion interne :

Ici, le passage du gaz est limité dans la couche solide du produit formé s'accumulant autour du cœur du réactif solide. La vitesse s'exprime par la relation :

$$r = \frac{3D_e C}{R_0^2} \frac{(1-X_B)^{\frac{1}{3}}}{1-(1-X_B)^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{II-16})$$

Où  $D_e$  est le coefficient de diffusion en m<sup>2</sup>/s du gaz dans le solide.

Le module de Thiele  $\phi$  [34] permet d'évaluer la limitation par diffusion interne dans la particule poreuse de départ. Ce terme adimensionnel quantifie la compétition entre réaction et transfert de matière :

$$\phi = \frac{R_0}{3} \sqrt{\frac{r_1}{D_e C_{surf}}} \quad (\text{II-17})$$

Avec  $C_{surf}$  la concentration du gaz à la surface de la poudre en mol/m<sup>3</sup> et  $r_1$  est la vitesse intrinsèque de réaction ;

Si  $\phi \approx 0$  alors la vitesse est contrôlée par la réaction chimique et si  $\phi \gg 1$  c'est la diffusion interne qui est limitante.

Par ailleurs, les tests de Chaudron ont aussi montré que l'augmentation de la pression au sein du réacteur avait un effet bénéfique sur la cinétique de réaction, de même que l'élévation de la température.

Maruejols a aussi étudié le piègeur MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O dans le cadre de la mitigation du risque hydrogène [18]. Ses expérimentations ont été effectuées sur un banc d'essai constitué d'un réacteur continu à lit fixe dans lequel est injecté un mélange d'hydrogène et d'azote à une température choisie. Cette installation est identique à celle utilisée dans cette thèse et sera décrite plus précisément dans le chapitre suivant.

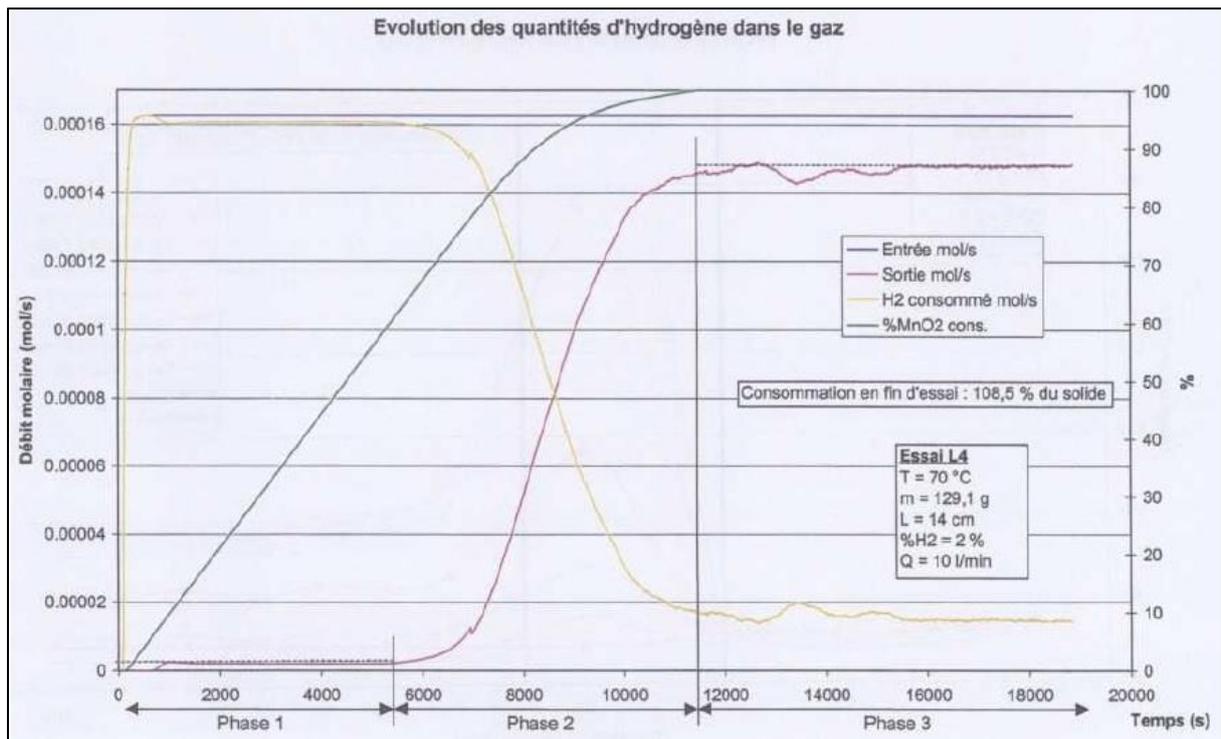


Figure II-14 : Evolution de la quantité d'hydrogène et de  $MnO_2$  au cours du temps [17]

La Figure II-14 représente l'évolution du débit molaire d'hydrogène en sortie de réacteur au cours de l'essai ainsi que le pourcentage de  $MnO_2$  consommé. Maruejols fait apparaître trois phases sur l'évolution de la réaction de consommation de l'hydrogène, par l'allure de la courbe représentant le débit de sortie en hydrogène du réacteur.

La première phase correspond à un débit nul en hydrogène en sortie de réacteur, ce qui révèle clairement une consommation totale de l'hydrogène entrant. La réaction avec le  $MnO_2$  serait quasi instantanée dès lors qu'il serait en contact avec  $H_2$ , ceci provoquant ainsi la formation du  $MnO$ . La deuxième phase où le débit de sortie en hydrogène croît, correspond à une consommation d'hydrogène ralentie en raison de la limitation par la diffusion du gaz à travers la couche de  $MnO$  formée. En ce qui concerne la dernière phase, où le débit n'est pas tout à fait stabilisé, cela correspondrait à un phénomène résiduel où  $H_2$  serait adsorbé par le solide.

Une autre constatation a été que plus la température augmentait plus la réaction était facilitée, comme observé par Chaudron, cela s'explique par une diffusion plus rapide du gaz au sein de la poudre oxydante. S'agissant d'une réaction surfacique, celle-ci est aussi favorisée par une diminution de la taille des grains.

Maruejols a par ailleurs mis en évidence qu'une teneur trop faible en hydrogène dans le débit d'alimentation (inférieure à 0.1% volumique) empêchait toute réaction de se produire.

Sa thèse comporte aussi une partie modélisation de la réaction gaz-solide se déroulant au sein du réacteur continu à lit fixe. Il a utilisé le modèle du cœur rétrécissant à cendres adhérentes pour représenter les phénomènes se déroulant entre l'hydrogène et les particules d'oxydes. Après avoir supposé que la vitesse intrinsèque était d'ordre 1 par rapport au réactif gazeux, il a montré que l'expression de la vitesse globale pouvait se mettre sous la forme suivante :

$$r = \frac{3}{R_0} C_e \frac{1}{\frac{1}{k_d} + \frac{R_0}{D_e} \left( \frac{1}{(1-X_B)^3} - 1 \right) + \frac{1}{k_i(1-X_B)^2}} \quad (\text{II-18})$$

Où  $r$  est la vitesse apparente en mol/m<sup>3</sup>/s

$R_0$  est le rayon initial du grain en m

$k_d$  est le coefficient de transfert externe en m/s

$C_e$  est la concentration du réactif gazeux en mol/m<sup>3</sup>

$D_e$  est le coefficient de diffusion à travers la couche de cendres en m<sup>2</sup>/s

$k_i$  est la constante de vitesse de la réaction par unité d'aire interfaciale du front réactionnel en m/s

$X_B$  est le taux de conversion du solide B

Il a déterminé le coefficient de diffusion  $D_e$  par le modèle des pores tortueux tel que :

$$D_e = \frac{\chi \cdot D_A}{\tau_p} \quad (\text{II-19})$$

Où  $\chi$  est le degré de vide (entre 0,4 et 0,5)

$\tau_p$  est la tortuosité (entre 2 et 8)

$D_A$  est un coefficient de diffusion en m<sup>2</sup>/s déterminé en fonction du diamètre moyen des pores  $\delta$  (en m) et du libre parcours moyen  $l$  (en m) de A dans le gaz tel que :

Si  $l \ll \delta$  alors  $D_A = D_{A,m}$  la diffusivité moléculaire de A dans le gaz

Si  $l \gg \delta$  alors  $D_A = D_{A,k}$  la diffusivité de Knudsen

Si  $l = \delta$  alors  $D_A$  est déterminée par la formule suivante :

$$\frac{1}{D_A} = \frac{1}{D_{A,k}} + \frac{1}{D_{A,m}} \quad (\text{II-20})$$

Avec  $D_{A,m}$  la diffusivité moléculaire de A dans le gaz en m<sup>2</sup>/s et  $D_{A,k}$  la diffusivité de Knudsen calculée par la formule suivante :

$$D_{A,k} = 1,534 \cdot \delta \cdot \sqrt{\frac{T_g}{M_A}} \quad (\text{II-21})$$

Où  $M_A$  est la masse molaire du constituant A en kg/mol et  $T_g$  la température du fluide en K.

Le travail de modélisation de Maruejols a permis de déterminer la constante cinétique  $k_i$  égale à 142 m/s à température ambiante ainsi que l'énergie d'activation  $E_a$  valant 29,43 kJ/mol.

D'autre part, Galliez s'est aussi intéressé au piégeage de l'hydrogène par un mélange d'oxydes de manganèse et d'argent [1] [23] [39]. Sa thèse est une étude approfondie sur la réactivité des oxydes de manganèse en fonction de leur structure cristalochimique.

Selon Galliez, l'élimination de l'hydrogène se fait par la chimisorption de ce dernier au sein de la structure du MnO<sub>2</sub> pour former du MnOOH. Les résultats de ses tests cinétiques ont montré que la vitesse de réaction était d'ordre 2 par rapport à l'hydrogène à 25°C et sous 2

bars de pression avec une constante cinétique de  $0,138 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  et une énergie d'activation de  $48,9 \text{ kJ/mol}$ .

Pour Lefebvre [34]–[36] la consommation de l'hydrogène se fait par les réactions de réduction de l'oxyde de manganèse et de l'oxyde d'argent. Il a montré que les réactions gaz-solide surfaciques avec ces oxydes répondaient au modèle du cœur rétrécissant à cendres adhérentes qui était limité par la réaction chimique ; mais dont la vitesse de réaction dépendait des deux solides mis en jeu, l'oxyde de manganèse et l'oxyde d'argent. La vitesse de réaction apparente a été déterminée lors d'essais effectués sur l'installation CIGNE (même installation que pour la thèse de Maruejols qui sera décrite dans le chapitre suivant) composée d'un réacteur continu à lit fixe, cette vitesse se présente sous la forme suivante :

$$r_p(z) = K \cdot C_{H_2}(z) \cdot x_{MnO_2} \cdot k_{p_{MnO_2}} \cdot (1 - X_{MnO_2})^{1-\frac{1}{K}} + K \cdot C_{H_2}(z) \cdot x_{Ag_2O} \cdot k_{p_{Ag_2O}} \cdot (1 - X_{Ag_2O})^{1-\frac{1}{K}} \quad (\text{II-22})$$

Avec  $C_{H_2}(z)$  la concentration en hydrogène dans le lit fixe en  $\text{mol/m}^3$

$K$  le facteur de forme des particules de solide ( $K=3$  pour des sphères, ce qui est le cas ici)

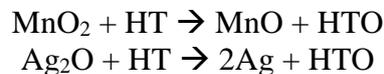
$x_{MnO_2}$  et  $x_{Ag_2O}$ , les fractions molaires respectives de l'oxyde de manganèse et de l'oxyde d'argent dans la poudre déposée dans le réacteur

$k_{p_{MnO_2}}$  et  $k_{p_{Ag_2O}}$  les constantes cinétiques, à  $25^\circ\text{C}$ , respectivement par rapport à la réduction de l'oxyde de manganèse et de l'oxyde d'argent en  $\text{s}^{-1}$ , où  $k_{p_{MnO_2}}=11,06\text{s}^{-1}$  et  $k_{p_{Ag_2O}}=221,2\text{s}^{-1}$ .

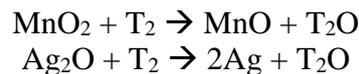
## **II.5 Conclusion**

Cet état de l'art a permis de résumer l'ensemble des recherches effectuées sur les piégeages du tritium et de l'hydrogène. La solution du piégeage par un mélange de poudre d'oxyde de manganèse et d'oxyde d'argent associée à du tamis moléculaire semble la plus pertinente dans le cadre de cette étude. Les observations des différents auteurs ont aussi permis d'établir le mécanisme hypothétique suivant, concernant le piégeage du tritium au sein de colis de déchets radioactifs.

La première étape consiste à faire réagir l'hydrogène tritié (HT ou  $T_2$ ) avec la poudre oxydante composée d'oxyde de manganèse et d'oxyde d'argent, pour former de l'eau tritiée, d'après les réactions suivantes étudiées par Chaudron et Lefebvre :



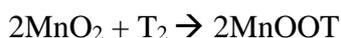
Et



Mais aussi pour former de l'oxyhydroxyde de manganèse  $\text{MnOOH}$  par une chimisorption de l'hydrogène tritié à la surface de l'oxyde de manganèse comme proposé par Galliez telle que :



Et



De plus, afin que l'eau tritiée ne diffuse pas à travers le colis, la deuxième étape du piégeage est d'adsorber cette eau sur un tamis moléculaire de type zéolithe, il s'agit d'un minéral microporeux de la famille des aluminosilicates, cf Figure II-15.



*Figure II-15 : Zéolithe*

Le piègeur sera donc composé à la fois de poudre oxydante et de tamis moléculaire.

C'est pourquoi les deux prochains chapitres s'intéresseront à l'étude de la consommation de l'hydrogène par les oxydes de manganèse et d'argent. L'adsorption de l'eau formée sur un tamis moléculaire ne sera pas étudiée, ce n'est pas l'enjeu de cette thèse car il s'agit d'un phénomène amplement approfondi dans la littérature [16] [40]–[49]. La première partie (chapitre III) concerne la présentation du matériel et des techniques d'analyses utilisées pour cette recherche et la seconde partie (chapitre IV) détaille précisément les différentes expérimentations effectuées ainsi que les conclusions tirées de ces résultats.

## II.6 Bibliographie

- [1] K. Galliez, “ Étude et compréhension du piégeage irréversible de l’hydrogène à l’aide d’un mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O,” Université de Nantes, 2012.
- [2] M. Balooch, W.-E. Wang, and J. D. LeMay, “Thermochemical properties of the hydrogen getter DEB,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 270, no. 1–2, pp. 248–252, Apr. 1999.
- [3] D. . Carroll, D. . Pesiri, K. . Salazar, M. Trkula, J. . Rau, and C. . Sandowal, “Fundamentals Gas-Phase and Surface Chemistry of Vapor-Phase Deposition II and Process Control, Diagnostics and Modeling in Semi-Conductor Manufacturing IV - Electrochemical Society,” 2001.
- [4] R. . Garza and C. . Colmenares, “Energy Research Abstracts, Volume 7,Partie 1, Technical Information Center, U.S. Department of Energy, 1982.”
- [5] V. Chaudron, “ Etude de la mitigation du risque hydrogène dans un réacteur de fusion thermonucléaire par réduction d’un oxyde métallique,” Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998.
- [6] S. Thiebaut, “ Stockage des isotopes de l’hydrogène et étude du vieillissement des trituries métalliques,” Université de Bourgogne, 2010.
- [7] Y. Cao, H. L. Li, J. A. Szpunar, and W. Shmayda, “Modeling of hydrogen trapping in the deformed Pd and Pd<sub>77</sub>Ag<sub>23</sub> alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 379, no. 1–2, pp. 173–180, Aug. 2004.
- [8] F. Besenbacher, B. B. Nielsen, J. K. Nørskov, S. M. Myers, and P. Nordlander, “Interaction of hydrogen isotopes with metals: Deuterium trapped at lattice defects in palladium,” *J. Fusion Energy*, vol. 9, no. 3, pp. 257–261, Sep. 1990.
- [9] I. Moysan, “ Application des solutions solides à base de palladium, platine et rhodium au stockage solide des isotopes de l’hydrogène : structure électronique, stabilité sous hydrogène et vieillissement sous tritium,” Université de Bourgogne, 2001.
- [10] R.-D. Penzhorn, M. devillers, and M. Sirch, “Evaluation of ZrCo and other getters for tritium handling and storage,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 170, no. 3, pp. 217–231, Mar. 1990.
- [11] F. Vasut, M. Zamfirache, A. Bornea, C. Pearsica, and N. Bidica, “Experimental study about hydrogen isotopes storage on titanium bed,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 69, no. 1–4, pp. 87–90, Sep. 2003.
- [12] E. Abramov, G. Solovioff, and D. Eliezer, “Fusion Reactor Materials Hydrogen trapping in nickel pre-implanted with helium,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 212, pp. 1406–1410, Sep. 1994.
- [13] S. San-Qiang, E. Abramov, D. A. Thompson, and W. W. Smeltzer, “Thermal desorption of deuterium from polycrystalline nickel pre-implanted with helium,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 182, pp. 128–134, May 1991.
- [14] H. Charcosset, R. Frety, A. Soldat, and Y. Trambouze, “Increase of reducibility of NiO by H<sub>2</sub>, due to pretreatment with salt solutions,” *J. Catal.*, vol. 22, no. 2, pp. 204–212, Aug. 1971.
- [15] A. Roman and B. Delmon, “Promoter and carrier effects in the reduction of NiO/SiO<sub>2</sub>,” *J. Catal.*, vol. 30, pp. 333–342, 1973.
- [16] F. Legros, “ Etudes phénoménologiques et modélisation des mécanismes d’oxydation et d’adsorption d’impuretés gazeuses en hélium : application à l’optimisation du système de purification d’un réacteur à caloporteur gaz,” Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [17] A. Kozawa and K. V. Kordesch, “ Silver catalyzed manganese dioxide hydrogen gas absorber,” 05/618,022.

- [18] C. Maruejols, "Evaluation de moyens de mitigation innovants du risque hydrogène dans les réacteurs de fusion thermonucléaire," Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003.
- [19] X. Lefebvre, K. Liger, and M. Troulay, "Procédé et dispositif de réduction du dégazage de déchets tritiés issus de l'industrie nucléaire," FR 11 61500, 2011.
- [20] E. Chalmin, "Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur," Université de Marne-La-Vallée, 2003.
- [21] M. M. Thackeray, M. H. Rossouw, A. de Kock, A. P. de la Harpe, R. J. Gummow, K. Pearce, and D. C. Liles, "This volume contains the Proceedings of the 6th International Meeting on Lithium Batteries The versatility of MnO<sub>2</sub> for lithium battery applications," *J. Power Sources*, vol. 43, no. 1, pp. 289–300, Mar. 1993.
- [22] W. Gac, "The influence of silver on the structural, redox and catalytic properties of the cryptomelane-type manganese oxides in the low-temperature CO oxidation reaction," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 75, no. 1–2, pp. 107–117, Aug. 2007.
- [23] K. Galliez, P. Deniard, D. Lambertin, S. Jobic, and F. Bart, "Influence of MnO<sub>2</sub> polymorphism form on MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O hydrogen getter," *J. Nucl. Mater.*, vol. 438, no. 1–3, pp. 261–267, Jul. 2013.
- [24] P. . De Wolff, "Interpretation of some MnO<sub>2</sub> diffraction patterns," *Acta Crystallogr.*, vol. 12, pp. 341–345, 1959.
- [25] Y. Chabre and J. Pannetier, "Structural and electrochemical properties of the proton /  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> system," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–130, 1995.
- [26] S. H. Kim, S. J. Kim, and S. M. Oh, "Preparation of Layered MnO<sub>2</sub> via Thermal Decomposition of KMnO<sub>4</sub> and Its Electrochemical Characterizations," *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 557–563, Mar. 1999.
- [27] X. Fu, J. Feng, H. Wang, and K. M. Ng, "Room temperature synthesis of a novel gamma-MnO<sub>2</sub> hollow structure for aerobic oxidation of benzyl alcohol," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 37, p. 375601, Sep. 2009.
- [28] M. M. Thackeray and A. De Kock, "Synthesis of  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> from LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for Li/MnO<sub>2</sub> battery applications," *J. Solid State Chem.*, vol. 74, no. 2, pp. 414–418, Jun. 1988.
- [29] A. Kozawa and K. . Kordesch, "Silver-catalysed MnO<sub>2</sub> as hydrogen absorber," *Electrochimica Acta*, vol. 26, no. 10, pp. 1489–1493, 1981.
- [30] H. . Barner and C. . Mantell, "Kinetics of hydrogen reduction of manganese dioxide," *IEC Process Des. Dev.*, vol. 7, pp. 285–294, 1968.
- [31] K. Galliez, P. Deniard, P.-E. Petit, D. Lambertin, F. Bart, and S. Jobic, "Modelling and quantification of intergrowth in  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> by laboratory pair distribution function analysis," *J. Appl. Crystallogr.*, no. 47, 2014.
- [32] K. Galliez, P. Deniard, C. Payen, D. Lambertin, F. Bart, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, and S. Jobic, "Pair distribution function and density functional theory analyses of hydrogen trapping by  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>," *Inorg. Chem.*, vol. 54, pp. 1194–1196, 2015.
- [33] C. Chlique, D. Lambertin, K. Galliez, V. Laped, A. Dannoux-Papin, S. Jobic, P. Deniard, and E. Leoni, "Effect of gamma irradiation on MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O hydrogen getter," *J. Nucl. Mater.*, vol. 458, pp. 162–167, Mar. 2015.
- [34] K. Liger, P. Trabuc, X. Lefebvre, M. Troulay, and C. Perrais, "Limitation of tritium outgassing from tritiated solid waste drums," *Fusion Sci. Technol.*, vol. 67, no. 2, pp. 455–458, 2015.
- [35] X. Lefebvre, K. Liger, M. Troulay, and N. Ghirelli, "Limitation of tritium outgassing from fusion reactors waste drums: Theoretical aspects of hydrogen oxidation," *Fusion Eng. Des.*, vol. 86, no. 9–11, pp. 2398–2402, Oct. 2011.

- [36] X. Lefebvre, K. Liger, M. Troulay, and C. Perrais, "Theoretical study of the reactivity of mixed manganese and silver oxides on hydrogen simulating tritium for the limitation of outgassing from waste drums," *Fusion Sci. Technol.*, vol. 60, no. 4, pp. 1276–1279, 2011.
- [37] D. Schweich, "Traité de génie des procédés - Génie de la réaction chimique - Editions TEC & DOC," 2001.
- [38] I. Khalili, "Sensibilité, sévérité et spécificités des explosions de mélanges hybrides gaz/vapeurs/poussières," Université de Lorraine, 2012.
- [39] D. Lambertin, "Contribution à la gestion de déchets nucléaires : métaux réactifs et gestion de l'hydrogène," Université de Lille 1, 2016.
- [40] M. Nakashima and E. Tachikawa, "Radiolytic gas production from tritiated water adsorbed on molecular sieve 5A," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 24, pp. 41–46, 1987.
- [41] Y. Iwai and T. Yamanishi, "Isotopic distribution coefficient of tritiated water adsorbed on faujasite-type zeolite," *ResearchGate*, vol. 56, no. 1, pp. 158–162, Jul. 2009.
- [42] M. Nakashima and E. Tachikawa, "Removal of tritiated water vapor by molecular sieves 5A and 13X, silica gel and activated alumina," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 571–577, 1982.
- [43] F. Ono, M. Nakazawa, and Y. Takahashi, "Desorption rate of adsorbed tritiated water from molecular sieve 5A by exchange with environmental water vapor," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 1015–1018, 1982.
- [44] S. Tanaka and Y. Yamamoto, "Removal of tritiated water vapor by adsorption," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 13, pp. 251–259, 1976.
- [45] C. Malara, I. Ricapito, R. A. H. Edwards, and F. Toci, "Evaluation and mitigation of tritium memory in detritiation dryers," *J. Nucl. Mater.*, vol. 273, no. 2, pp. 203–212, Jul. 1999.
- [46] K. Kotoh, S. Takashima, and Y. Nakamura, "Molecular-sieving effect of zeolite 3A on adsorption of H<sub>2</sub>, HD and D<sub>2</sub>," *Fusion Eng. Des.*, vol. 84, no. 7–11, pp. 1108–1112, Jun. 2009.
- [47] F. Toci, A. Viola, R. A. H. Edwards, T. Mencarelli, and V. Forcina, "Sorbent materials for fusion reactor tritium processing," *Fusion Eng. Des.*, vol. 28, pp. 373–377, Mar. 1995.
- [48] K. R. Kim, M. S. Lee, S. Paek, S. P. Yim, D. H. Ahn, and H. Chung, "Adsorption tests of water vapor on synthetic zeolites for an atmospheric detritiation dryer," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 76, no. 8–9, pp. 1493–1496, Aug. 2007.
- [49] Y. Iwai and T. Yamanishi, "Development of tritiated vapor absorbent applicable to the atmospheric detritiation system in a nuclear facility," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 68, no. 9, pp. 1642–1649, Sep. 2010.

# **Chapitre III : Matériels et techniques d'analyses**



## **III.1 Introduction**

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différents outils et techniques d'analyses utilisés au cours de cette thèse dans le cadre de l'étude expérimentale. Le banc expérimental CIGNE ayant servi à effectuer les essais sera dans un premier temps détaillé ainsi que les instruments de mesures associés à cette étude. Cette partie se terminera par la description des techniques de caractérisation employées.

## **III.2 Installation CIGNE**

### *III.2.1 Historique*

Le dispositif CIGNE (CInétique Gaz Sodium (Na) Eau), de la Figure III-1, a été conçu à l'origine dans le cadre des études de la réaction sodium/eau. Le réacteur utilisé pour ces essais permettait de faire circuler de l'azote chargé en vapeur d'eau sur un échantillon de sodium métallique déposé sur un support acier. Les résultats ont servi à déterminer les vitesses de réactions et les lois cinétiques associées.

Le dispositif CIGNE a ensuite été utilisé pour réaliser des essais concernant la purification de l'hélium[1]. Les essais consistaient à étudier :

- L'oxydation sur lit fixe de différents gaz comme notamment  $H_2$ ,  $CH_4$  ou  $CO$  dans un gaz neutre (He)
- Le piégeage des espèces après oxydation sur un lit fixe de tamis moléculaire et la régénération du tamis
- Le piégeage des espèces après oxydation sur un lit fixe de charbon actif à basse température et la régénération du charbon actif



*Figure III-1: Installation CIGNE*

### *III.2.2 Descriptif de l'installation*

Pour cette étude, CIGNE a permis de réaliser des essais analytiques sur l'oxydation de l'hydrogène dilué dans de l'argon suivant différentes configurations :

- Dans un réacteur continu à lit fixe
- Dans un réacteur fermé

Le schéma complet de l'installation est détaillé sur la Figure III-2.

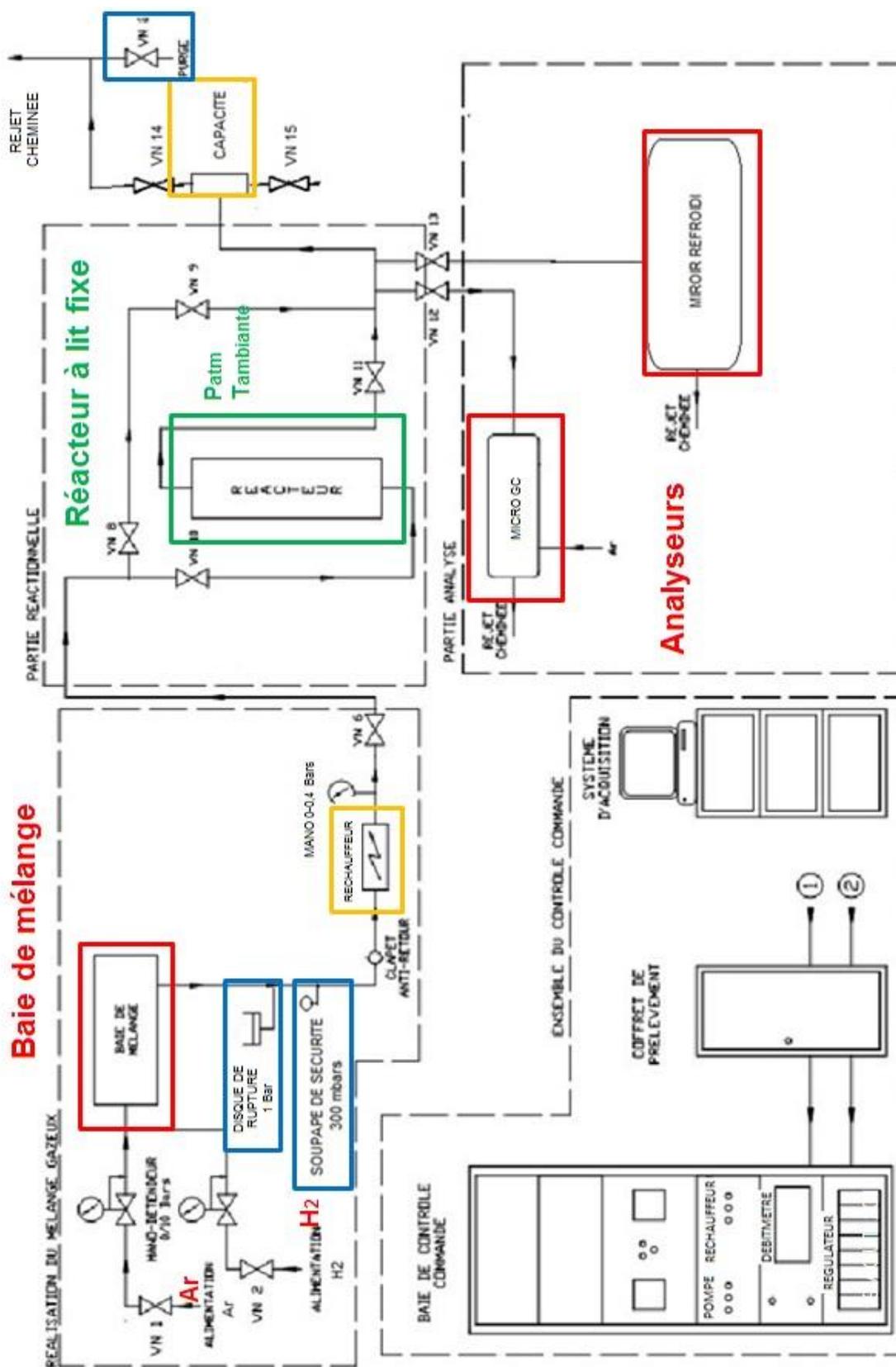
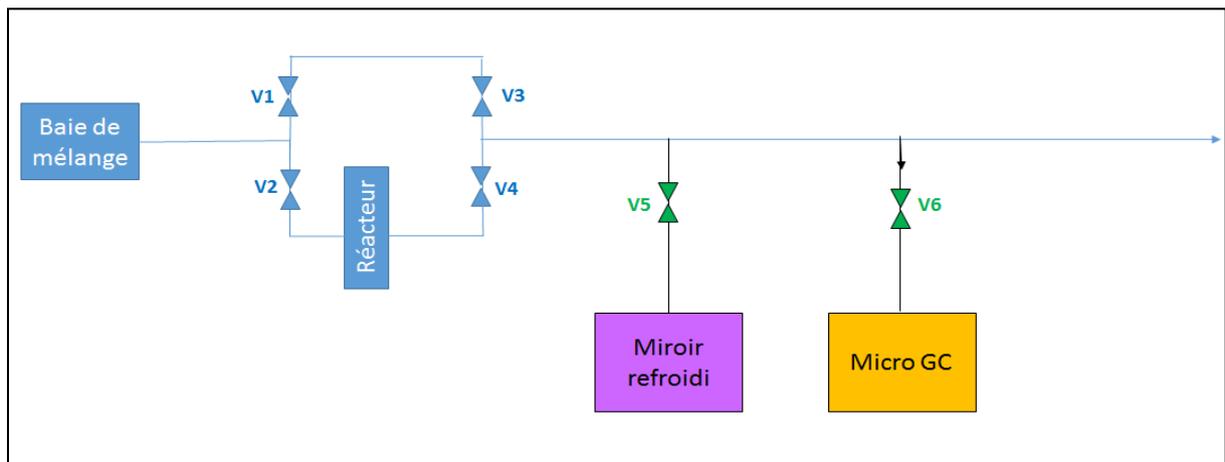


Figure III-2 : Schéma de l'installation CIGNE

Le schéma du principe de l'installation (Figure III-3) permet de mieux comprendre le fonctionnement de la boucle d'essai CIGNE. L'hydrogène et l'argon entrent dans une baie de mélange afin de préparer un mélange gazeux de compositions et débits donnés. Le mélange gazeux arrive ensuite au circuit au niveau du by-pass. Ce dernier permet de laisser passer le gaz du côté du circuit simple (vannes V1 et V3 ouvertes et V2 et V4 fermées), le temps que la concentration en hydrogène se stabilise. Après stabilisation de la concentration en hydrogène la réaction peut débuter par l'ouverture des vannes V2 et V4 et la fermeture des vannes V3 et V1.



**Figure III-3 : Schéma simplifié de l'installation**

Le miroir refroidi permet de suivre l'évolution de la concentration en eau au cours du temps et le micro chromatographe en phase gazeuse (micro-GC) celle de l'hydrogène.

### III.2.2.1 Réacteur continu

Le réacteur à lit fixe utilisé, schématisé sur la Figure III-4 a un diamètre interne de 2,1 cm et mesure 24 cm de longueur. Il est composé de circlips et de porals qui maintiennent les billes de verre dans le réacteur ; celles-ci ont pour rôle de mieux disperser le gaz. La poudre oxydante est positionnée au centre du réacteur et maintenue entre deux porals. L'épaisseur du lit de poudre varie entre 0,5 et 10 cm suivant la masse de poudre déposée dans le réacteur.

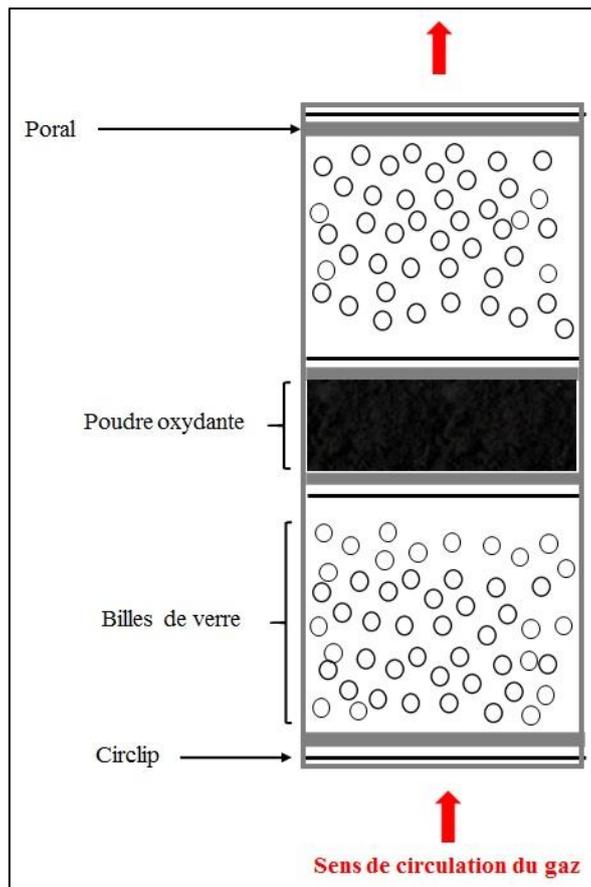


Figure III-4 : Schéma du réacteur à lit fixe

### III.2.2.2 Réacteur fermé

Pour d'autres expériences, un réacteur fermé a été utilisé. Le volume de ce réacteur est de 2,5L. La Figure III-5 est une photo de ce réacteur dans lequel le mélange hydrogène-argon est injecté afin que l'hydrogène réagisse avec la poudre oxydante déposée dans le fond du réacteur. L'avancement de la réaction est suivi par analyses au micro-chromatographe en phase gazeuse permettant d'obtenir la concentration en hydrogène au cours du temps.

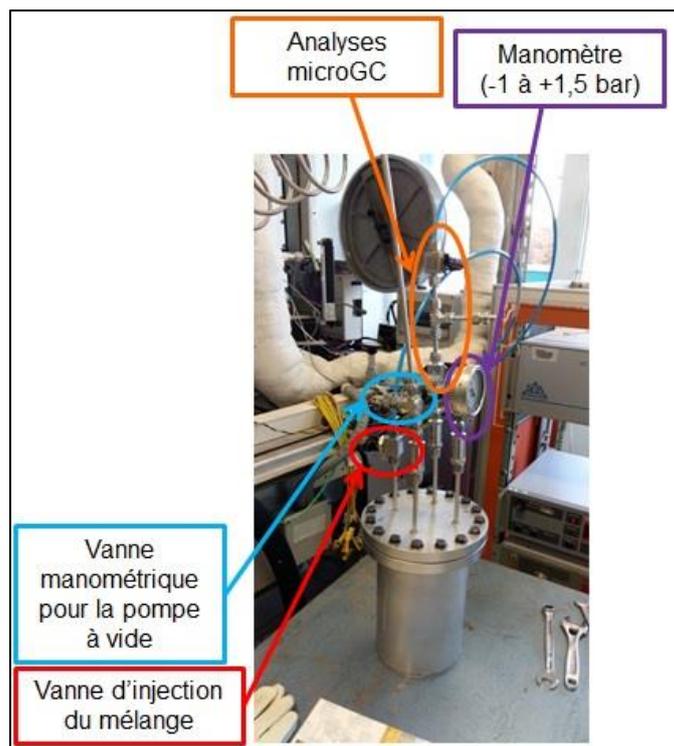


Figure III-5 : Réacteur fermé

### III.3 Micro chromatographe en phase gazeuse

La chromatographie est une méthode d'analyse séparative qui permet d'identifier et de quantifier les composés contenus dans une phase liquide ou gazeuse homogène. Le principe de la chromatographie repose sur l'équilibre des concentrations des constituants présents entre deux phases en contacts : une phase stationnaire et une phase mobile. La séparation est basée sur l'entraînement différentiel des constituants du mélange qui parcourent la phase stationnaire avec des temps proportionnels à leurs propriétés intrinsèques (taille, structure,...) ou à leur affinité avec la phase stationnaire (polarité,...).

Le micro-chromatographe en phase gazeuse (micro-GC) permet de séparer différents constituants d'un mélange gazeux, ce système permet aussi d'obtenir les quantités de gaz spécifiques présents dans un mélange gazeux, par exemple, un mélange composé d'oxygène, d'azote, d'hydrogène et de méthane.

Pour la chromatographie en phase gazeuse (CPG), l'élué, c'est-à-dire l'entraînement du soluté à travers la phase stationnaire est assuré par un flux de gaz inerte. Le micro-GC SRA Instruments® R-3000 utilisé sur l'installation CIGNE est alimenté en argon et sa phase dite stationnaire est constituée de tamis moléculaire. Ce micro-chromatographe en phase gazeuse permet d'analyser l'évolution de la concentration de l'hydrogène (en ppmV) à la sortie du réacteur au cours du temps. La Figure III-6 représente la courbe d'étalonnage du micro-GC.

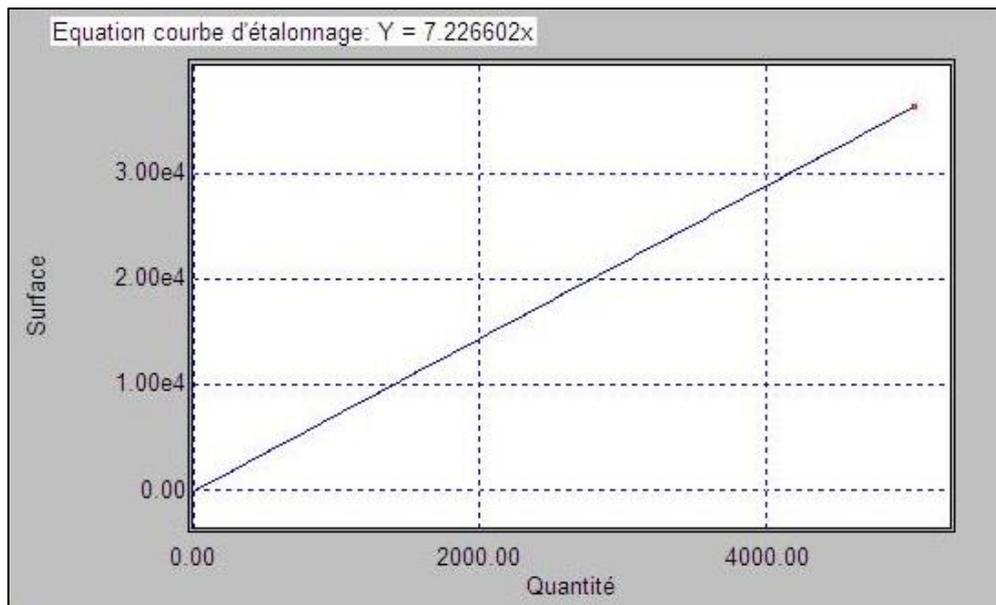


Figure III-6 : Courbe d'étalonnage du micro-GC où l'abscisse représente la quantité d'hydrogène en ppmV et l'ordonnée la surface sous le pic d'hydrogène

### III.4 Miroir refroidi

Le miroir refroidi S4000 RS de la société Michell Instruments® est un outil utilisé dans le but de déterminer la teneur en eau du flux gazeux sortant du réacteur. Cet hygromètre à condensation permet de mesurer l'humidité du flux gazeux. Son principe de fonctionnement est le suivant : le gaz passe sur un miroir qui est refroidi jusqu'à la formation d'une couche de rosée (gelée dans notre cas) à sa surface ; la lumière envoyée sur le miroir est reçue par le photo détecteur. Lorsque la couche de gelée est formée, le détecteur reçoit un faisceau lumineux qui a été dispersé et par conséquent le système de commande module le courant d'alimentation pour stabiliser le refroidissement et conserver un état d'équilibre entre la vapeur contenue dans le gaz et le dépôt de gelée. La température atteinte à cet équilibre correspond à la température de gelée du mélange gazeux [2].

La Figure III-7 est un schéma de fonctionnement de l'hygromètre à condensation.

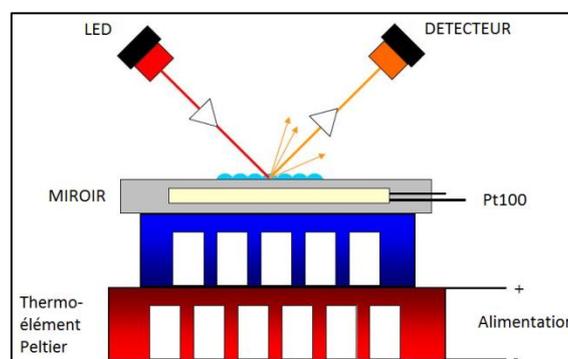


Figure III-7 : Schéma du fonctionnement du miroir refroidi

Le principe de régulation de température réside dans l'utilisation du thermo-élément Peltier lié au phénomène physique nommé thermoélectricité. Il s'agit d'un phénomène physique qui

combine flux de chaleur et courant électrique. Ce système permet un refroidissement thermoélectrique : le thermo-élément est alimenté par un courant et comporte une phase froide et une phase chaude, l'élément à refroidir est placé sur la phase froide [3].

Les formules de Sonntag [4] sont ensuite utilisées pour obtenir la concentration en eau du flux gazeux en ppmV à partir de la température de gelée (et non de rosée car les températures mesurées sont inférieures à -20°C) mesurée par l'hygromètre :

$$VP1 = \ln(e_i) \\ VP1 = -\frac{6024,5282}{T} + 29,32707 + 1,0613868 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,3198825 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,49382577 \cdot \ln(T) \quad (\text{III-1})$$

Avec :  $e_i(T)$  la pression de vapeur saturante par rapport à la glace (Pa)

T : La température de gelée (K)

L'obtention des ppmV s'effectue grâce à la formule suivante :

$$ppmV = \frac{10^6 \cdot VP}{101325 - VP} \quad (\text{III-2})$$

Où  $VP = 2,7182818^{VP1}$

## III.5 Conditions opératoires

Les conditions opératoires choisies lors des essais sont les suivantes :

- Température ambiante
- Pression atmosphérique
- Masse de la poudre oxydante au sein du réacteur : réacteur continu entre 0,5 et 1g et réacteur fermé entre 0,1g et 20g
- Débit d'argon : de 1 à 7 NL/min
- Débit d'hydrogène : de 0,1 à 4 NmL/min
- Concentration en hydrogène dans l'argon : entre 100 et 20 000 ppmV

La concentration en hydrogène est choisie dans cet intervalle de valeurs afin de se rapprocher au maximum de la concentration en hydrogène tritié au sein d'un fût de déchets estimé à environ 130 ppmV pour un déchet de type MAVL ayant une activité de  $6,25 \cdot 10^6$  Bq/L [5], [6]. Toutefois, pour certains tests nécessitant d'étudier de nouveaux paramètres, la concentration en hydrogène adoptée est de 2%.

## III.6 Analyses des poudres

Afin de comprendre plus précisément le mécanisme de piégeage, les poudres ont été analysées grâce à différents outils. Ces outils détaillés ci-après ont permis d'identifier les caractéristiques des poudres telles que leur surface spécifique, leur granulométrie, leur structure ou encore la présence de nouvelles molécules ou de nouvelles phases pour les poudres ayant réagi avec l'hydrogène.

### III.6.1 Surface spécifique par la méthode BET

La méthode BET, du nom de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmet et Edward Teller, a été développée en 1938. Il s'agit de la première méthode de mesure de surface spécifique de solide poreux [7][8]. La surface spécifique  $S_p$  d'une poudre correspond à la surface  $S$  en  $m^2$  développée par unité de masse  $m$  en gramme telle que :  $S_p = \frac{S}{m}$ . Plus la surface spécifique d'une poudre est élevée, plus sa réactivité est importante.

Cette méthode est basée sur l'adsorption physique monocouche d'un gaz neutre (dans notre cas l'azote) sur une surface.

L'adsorption d'un gaz sur un solide est un phénomène physique spontané décrivant la fixation du gaz sur le solide. Les interactions mises en jeu lors de l'adsorption sont de type faible, il s'agit des forces de Van der Waals. Pour déterminer la surface spécifique d'un échantillon solide, celui-ci est mis en contact avec de l'azote afin de tracer l'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire la courbe reliant la quantité de gaz adsorbé sur les différents sites d'adsorption, à son activité. La quantité de gaz adsorbé à une pression donnée permet d'obtenir la surface spécifique de l'échantillon. L'appareil utilisé au laboratoire est un Autosorb-1 de Quantachrome Instrument®. La Figure III-8 représente la droite BET obtenue par l'analyse qui a pour équation :

$$\frac{1}{W \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \left( \frac{C-1}{W_m \cdot C} \right) \frac{P}{P_0} \quad \text{(III-3)}$$

Où  $W$  est la masse de gaz adsorbée par kg d'adsorbant,

$W_m$  est la masse de gaz adsorbée constituant une monocouche couvrant la surface,

$C$  est la constante BET, elle est reliée à l'énergie d'adsorption dans la première couche adsorbée,

$P$  est la pression de travail (Pa),

Et  $P_0$  est la pression de vapeur saturante du gaz adsorbé (Pa).

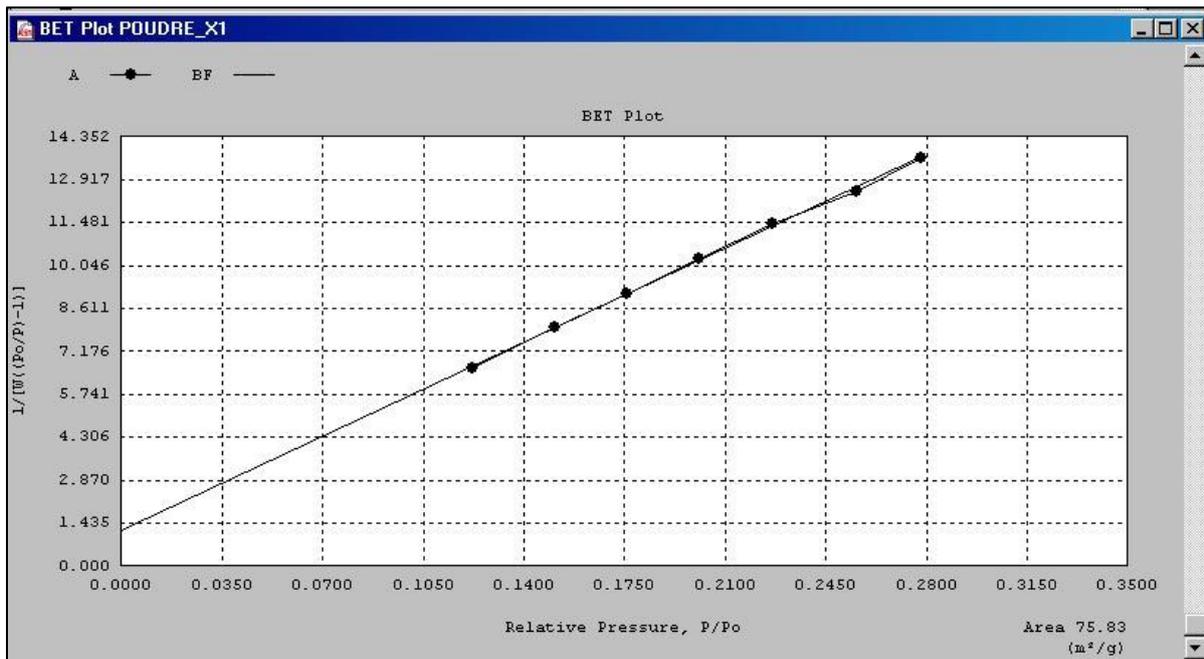


Figure III-8 : Exemple de droite BET

### **III.6.2 Granulométrie**

La granulométrie est l'étude de la répartition des tailles de particules d'un solide. Il existe plusieurs techniques permettant de mesurer la taille de ces grains :

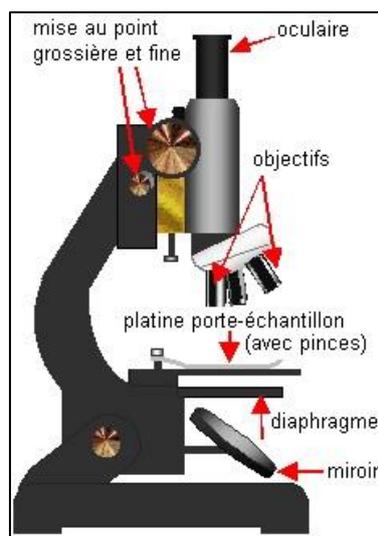
- Le tamisage
- La sédimentométrie
- La diffraction de rayon laser
- L'analyse d'image

Le principe de la sédimentométrie est de mesurer la vitesse de sédimentation de particules dans une colonne d'eau, la loi de Stokes permet ensuite de déterminer la taille des grains [9]. La mesure de la granulométrie par la diffraction de rayon laser repose sur le principe de la diffraction de la lumière, la poudre en suspension dans de l'eau diffracte le rayon laser et chaque taille de particules est caractéristique d'une répartition spatiale du rayon lumineux enregistrée par des photo-diodes [9]. L'analyse d'image permet d'obtenir la taille de grains par le traitement d'images macrographiques d'un échantillon constitué d'une centaine de grains, via un logiciel spécifique.

Dans le cadre de cette thèse, c'est la technique du tamisage qui a été utilisée. Le tamisage consiste à déposer la matière solide, c'est-à-dire la poudre oxydante, à l'extrémité d'une colonne composée de différents tamis de mailles décroissantes et de faire vibrer cette colonne afin de séparer les particules par taille. La tamiseuse utilisée au laboratoire est une Pulverisette 3 de Fritsch® possédant des tamis de 20, 50, 80 et 100  $\mu\text{m}$ .

### **III.6.3 Microscope optique**

Le microscope optique a été utilisé en première approche pour étudier la structure des poudres testées. Les microscopes optiques sont des appareils composés d'un objectif et d'un oculaire comme représenté sur la Figure III-9.



*Figure III-9 : Schéma d'un microscope optique*

La Figure III-10 est un exemple d'image obtenue au microscope optique. La poudre observée est la poudre référence composée de 90% d'oxyde de manganèse et 10% d'oxyde d'argent.

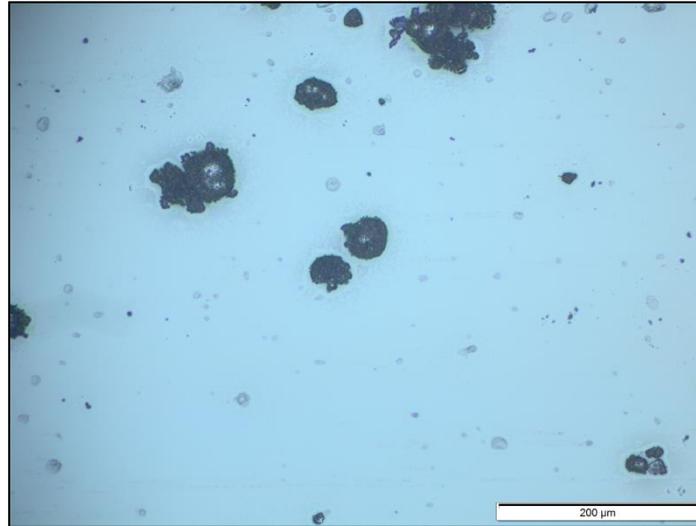


Figure III-10 : Image d'une poudre composée de 90% de  $MnO_2$  et 10% d' $Ag_2O$

### III.6.4 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est utilisé pour étudier la structure des oxydes de manganèse et d'argent, celui utilisé au laboratoire est un EVO MA 15HD de Carl Zeiss® avec pointe LaB6.

Ce type de microscope consiste à produire une image en haute résolution de la surface d'un échantillon. Pour cela un faisceau d'électrons est envoyé par le canon d'électrons ( Figure III-11) sur une lentille focalisante donnant un faisceau très fin sur l'échantillon. Des électrons secondaires sont ensuite émis et détectés par un appareil relié à un moniteur vidéo. Le faisceau d'électrons doit balayer toute la surface de l'échantillon pour avoir une image complète [10].

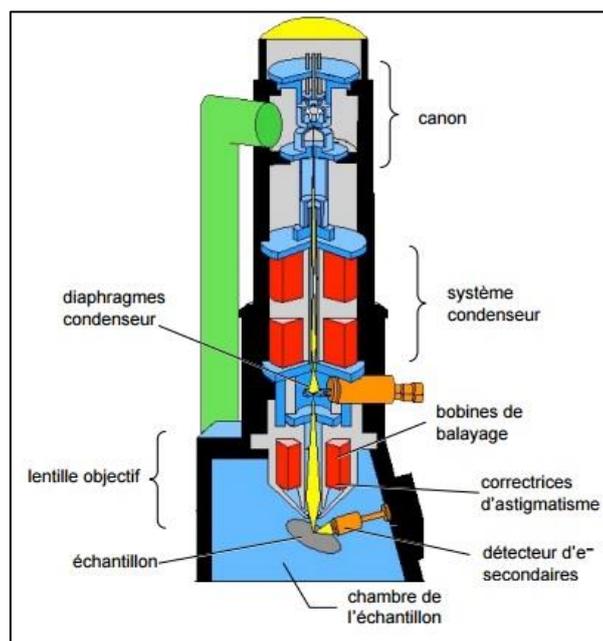
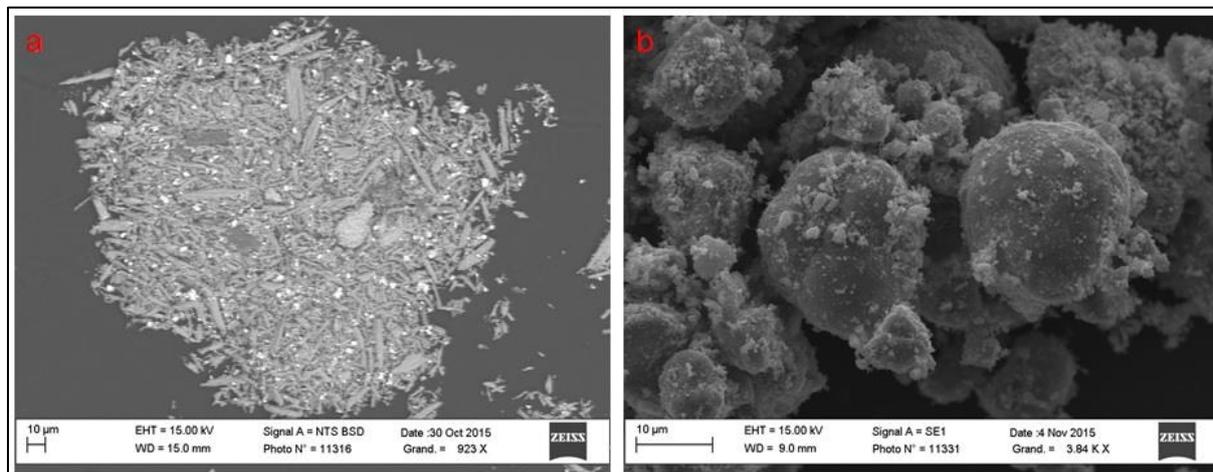


Figure III-11 : Schéma d'un microscope électronique à balayage

C'est particulièrement grâce aux analyses au MEB que les différences d'efficacité entre deux poudres de  $\text{MnO}_2$  Merck® ont été expliquées. Leurs images MEB ne présentent pas la même structure, cf Figure III-12, pour la première (a) le  $\text{MnO}_2$  est sous forme de bâtonnets et pour la seconde (b) il a une structure granulaire. Le détail de ces analyses sera précisé dans le chapitre suivant.



*Figure III-12 :  $\text{MnO}_2$  Merck® (a) et  $\text{MnO}_2$  surface activée Merck® (b)*

Le microscope électronique permet aussi d'effectuer des cartographies élémentaires par la méthode EDX (Energy dispersive X-ray). Il s'agit d'une microanalyse chimique qualitative et quantitative de la surface d'un échantillon.

### **III.6.5 DRX**

L'utilisation de la Diffraction des Rayons X (DRX) pour cette étude a pour objectif de déterminer la présence de molécules ayant pu être formées au cours du piégeage de l'hydrogène, afin de comprendre le mécanisme de piégeage, l'appareil du laboratoire est un DRX D5000 Siemens.

La DRX est une technique d'analyse de la structure d'un échantillon solide cristallisé. Le diffractomètre envoie un faisceau de rayons X sur l'échantillon à analyser. Les rayons X interagissent avec les nuages électroniques des atomes[10]. Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques de longueurs d'ondes comprises entre 0,01 et 10 nm. Ces rayonnements ont été choisis pour l'étude de la structure cristalline de matériaux en raison de leur faible longueur d'onde permettant d'identifier l'organisation des atomes (à l'échelle de l'Angström) au sein d'une molécule.

Un cristal étant un empilement périodique d'atomes, lorsqu'il est irradié par un faisceau de rayons X, chaque atome du cristal diffuse une onde se propageant dans toutes les directions de l'espace comme le montre la Figure III-13. Plus les atomes ont une masse atomique importante et donc plus ils ont d'électrons, plus ils vont diffracter les rayons.

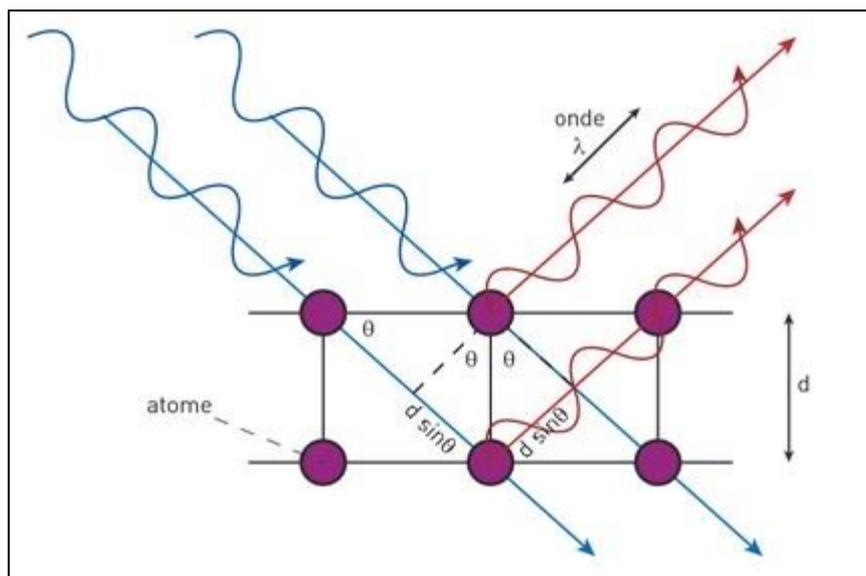


Figure III-13 : Schéma illustrant la diffraction des rayons X

Selon l'angle  $\theta$  entre le rayonnement et l'échantillon, les rayons diffractés ont des positions différentes, dépendant du maillage du cristal et plus particulièrement des plans réticulaires  $\{h,k,l\}$ . Ceci permet de déterminer la distance entre les plans ainsi que leur orientation grâce à la loi de Bragg :

$$2d \cdot \sin\theta = n_d \cdot \lambda_d \quad (\text{III-4})$$

où  $\lambda_d$  est la longueur d'onde du rayon X,  $n_d$  l'ordre de diffraction et  $d$  la distance entre deux plans réticulaires.

Les diffractogrammes comme celui de la Figure III-14 permettent ensuite de déterminer la nature du cristal en analysant la position et l'intensité des pics de diffraction et en les comparant avec la base de données existante.

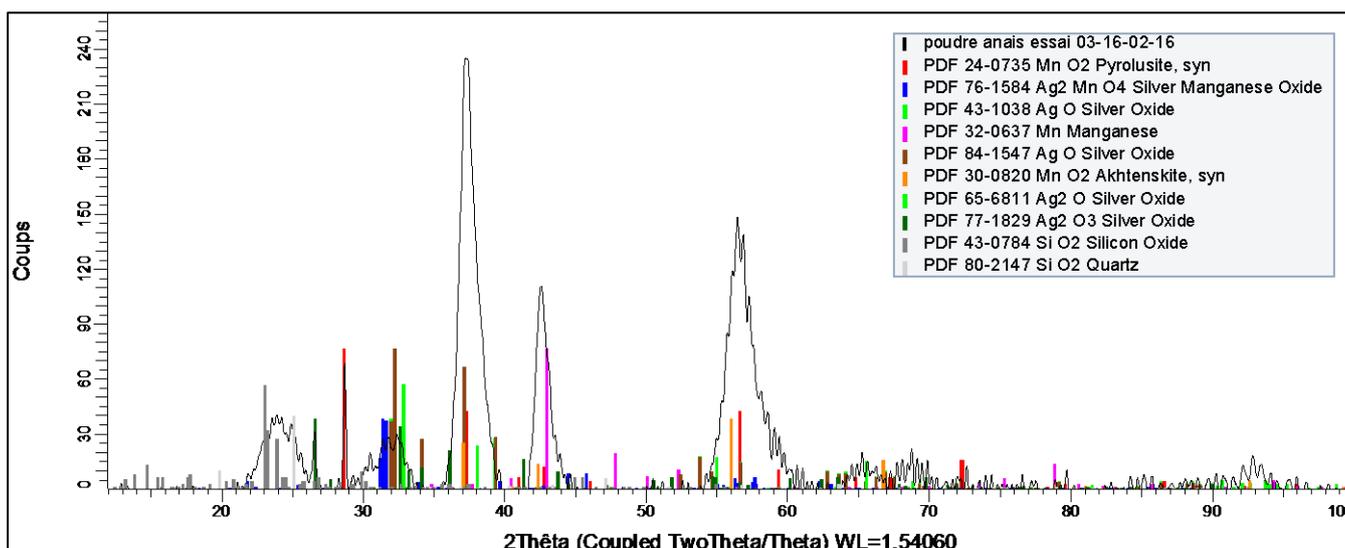


Figure III-14 : Exemple de diffractogramme

### III.6.6 Analyse Thermo-gravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la différence de masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température afin de caractériser le matériau. La thermogravimétrie est une méthode quantitative qui permet de mesurer des variations de masses de l'ordre de  $10^{-6}$ g. Cette analyse permet d'étudier la décomposition thermique d'un échantillon sous azote. Ce dernier est placé dans un creuset disposé dans un four. L'appareil utilisé au laboratoire est un TGA/SDTA851e de Mettler Toledo®. La Figure III-15 représente la courbe de perte de masse d'un échantillon de  $MnO_2$  chauffé jusqu'à  $1000^{\circ}C$ , ainsi que la dérivée associée permettant de mieux identifier les pics de température auxquels ont lieu les décompositions thermiques. Ces analyses permettront d'identifier des nouveaux composés formés lors du piégeage de l'hydrogène.

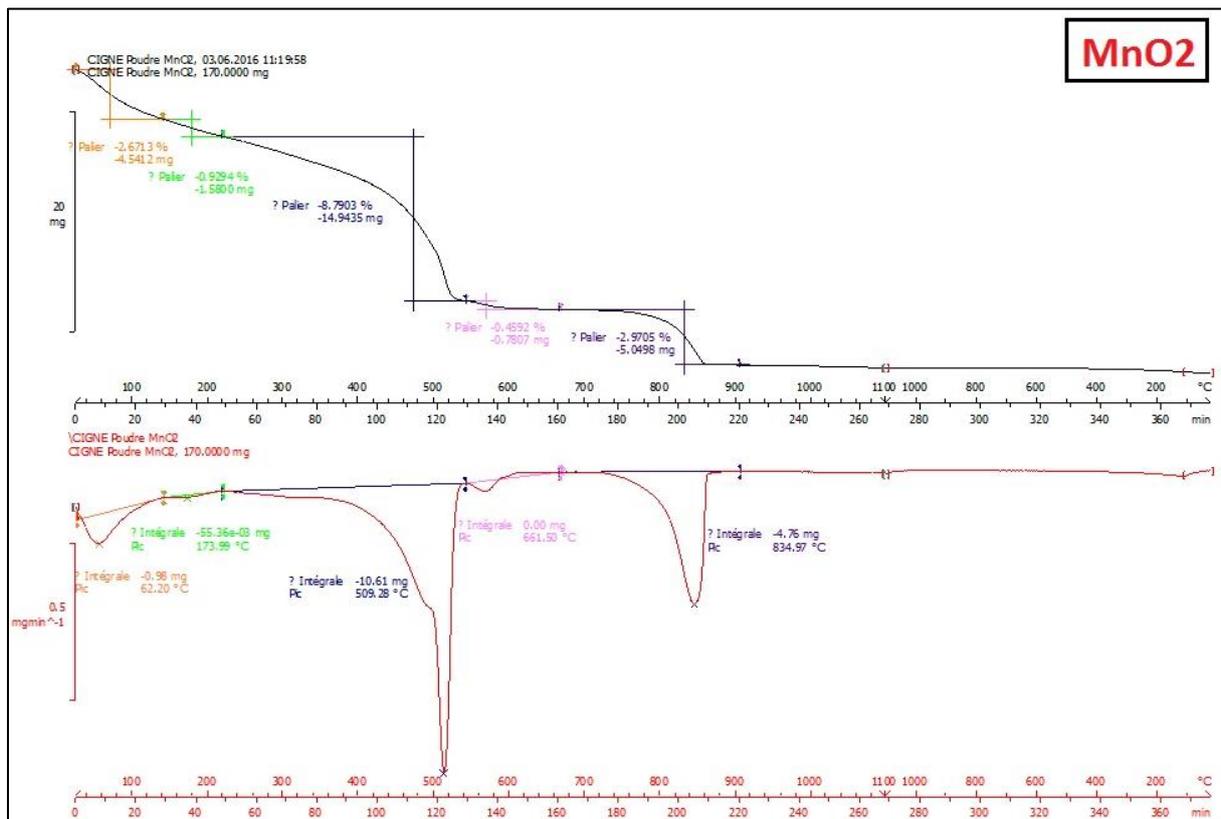


Figure III-15 : Résultat de l'analyse ATG du  $MnO_2$

### III.6.7 Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique permettant d'étudier l'absorption de la lumière par des atomes libres. L'absorption atomique de flamme permet de doser les métaux en solutions, pour cela la mesure doit être faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. Cette technique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. L'énergie d'un atome varie lorsqu'un de ses électrons passe d'une orbite électronique à une autre selon l'expression suivante :  $\Delta E = h \cdot \nu$  où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence du photon absorbé. Chaque photon absorbé est caractéristique des éléments absorbants et leur quantité est proportionnelle au nombre d'atomes de ces éléments ;

l'absorption permet d'obtenir les concentrations des éléments à doser, grâce à la loi de Beer-Lambert. L'appareil utilisé au laboratoire est un SpectrAA de chez Varian®.

## **III.7 Conclusion**

L'installation CIGNE a permis d'effectuer les essais nécessaires pour atteindre les objectifs énoncés. Deux types de réacteurs ont été utilisés et ont apportés différents résultats concernant la réaction entre l'hydrogène et la poudre oxydante composée d'oxyde de manganèse et d'oxyde d'argent grâce aux deux analyseurs employés, le micro-GC et le miroir refroidi. D'autre part, les techniques d'analyses des poudres présentées ont aussi abouti à plusieurs informations importantes qui ont permis de comprendre plus précisément le mécanisme de la réaction. Tous ces résultats sont détaillés dans le chapitre suivant qui traite de l'étude expérimentale.

## III.8 Bibliographie

- [1] F. Legros, “ Etudes phénoménologiques et modélisation des mécanismes d’oxydation et d’adsorption d’impuretés gazeuses en hélium : application à l’optimisation du système de purification d’un réacteur à caloporteur gaz,” Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008.
- [2] MESURES 765, “Les mesures d’humidité dans l’air et les gaz,” 2004.
- [3] M. Gerl and J.-P. Issi, *Physique des matériaux*. PPUR presses polytechniques, 1997.
- [4] N. Lanquim, “ Relations entre cirrus et humidité dans la haute troposphère à partir du sondage infrarouge et de sa synergie avec d’autres observations,” Ecole polytechnique Palaiseaux, 2009.
- [5] X. Lefebvre, K. Liger, M. Troulay, and N. Ghirelli, “Limitation of tritium outgassing from fusion reactors waste drums: Theoretical aspects of hydrogen oxidation,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 86, no. 9–11, pp. 2398–2402, Oct. 2011.
- [6] X. Lefebvre, K. Liger, M. Troulay, and C. Perrais, “Theoretical study of the reactivity of mixed manganese and silver oxides on hydrogen simulating tritium for the limitation of outgassing from waste drums,” *Fusion Sci. Technol.*, vol. 60, no. 4, pp. 1276–1279, 2011.
- [7] “Mesure des aires massiques par adsorption des gaz et exploitation BET - Méthode volumétrique,” Comité 2-2 “Propriétés Physiques” du GEMO, Mode opératoire, 1999.
- [8] K. S. W. Sing, “Adsorption methods for the characterization of porous materials,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 76–77, pp. 3–11, Jul. 1998.
- [9] Fournier J., Bonnot-Courtois C., Paris R., Voltaire O., and Le Vot M., “Analyses granulométriques, principes et méthodes,” CNRS.
- [10] A.-L. Auzende, “Techniques Analytiques en Sciences de la Terre. Quelques techniques de la Minéralogie.”
- [11] J. C. Diaz Rosado, “ Etude et développement de la spectroscopie d’émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d’analyses de terrain : application à l’analyse en ligne de métaux dans les liquides,” Université Paris-Sud, 2013.



# **Chapitre IV : Etude expérimentale du piégeage de l'hydrogène tritié**



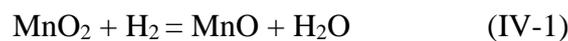
## IV.1 Introduction

Afin de déterminer la composition du piègeur le plus efficace pour le piégeage du tritium au sein de colis de déchets tritiés, une étude expérimentale de ce phénomène a été nécessaire. Ce chapitre décrit les différentes expérimentations effectuées ainsi que les résultats obtenus permettant d'identifier le piègeur type ainsi que son mécanisme d'action pour éliminer l'hydrogène. Ces expériences ont été menées en utilisant du dihydrogène comme simulant du tritium pour des raisons de facilité de mise en œuvre. Comme il s'agit d'un isotope de l'hydrogène, il peut être considéré que sa réactivité est la même vis à vis des différentes espèces chimiques. Les expérimentations ont été effectuées avec du  $MnO_2$  de phase nsutite (c'est-à-dire un lot  $MnO_2$  « surface activée » de Merck®) car d'après le chapitre II il s'agit de la phase donnant les meilleures performances de piégeage. Dans ce chapitre, les réactions chimiques seront donc écrites en fonction de l'hydrogène et non du tritium.

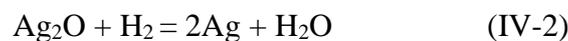
## IV.2 Hypothèses quant au mécanisme de piégeage

Comme évoqué au chapitre II, l'hypothèse concernant le mécanisme de piégeage est la suivante :

- L'hydrogène réagirait avec la poudre oxydante composée d'oxyde de manganèse et d'oxyde d'argent de la manière suivante[1]–[3] :



Et



- De l'oxyhydroxyde de manganèse  $MnOOH$  serait formé par chimisorption de l'hydrogène à la surface de l'oxyde de manganèse telle que [4] :



Ensuite, l'eau produite serait adsorbée sur un tamis moléculaire [3].

Ce chapitre décrit les différentes étapes qui ont permis d'aboutir à la composition type du piègeur le plus efficace, qui est majoritairement une association de poudres oxydantes ( $MnO_2/Ag_2O$ ) et de tamis moléculaire. Cette partie décrit ensuite le mécanisme de piégeage déduit de ces résultats ainsi que la cinétique associée.

## IV.3 Objectifs des essais expérimentaux

Les objectifs des essais expérimentaux sont de tester l'efficacité de différentes poudres composées d'oxyde de manganèse, d'oxyde d'argent et de catalyseurs afin d'identifier la formulation de la poudre ayant la meilleure capacité de piégeage et de comprendre les mécanismes d'action du mélange de poudre oxydante sur le piégeage de l'hydrogène.

Pour cela, des tests sur l'installation CIGNE avec le réacteur ouvert à lit fixe et le réacteur fermé ont été effectués.

Les tests avec le réacteur ouvert à lit fixe permettent de calculer les capacités de piégeage de l'hydrogène sur 24h des différentes poudres à tester et de sélectionner la formulation de la poudre la plus efficace pour la consommation de l'hydrogène. Le suivi des réactions est fait par l'utilisation du micro-chromatographe en phase gazeuse qui mesure la concentration en hydrogène sortant du réacteur au cours du temps et par le miroir refroidi. Ce dernier évalue la concentration d'eau sortant du réacteur au cours du temps.

Les essais sur le réacteur fermé ont pour objectif de déterminer la capacité maximale de piégeage, d'étudier le mécanisme de piégeage et d'aboutir à la cinétique de la réaction de piégeage.

En parallèle, des tests de caractérisations des poudres ont été réalisés afin d'approfondir les recherches concernant le mécanisme de piégeage. Pour cela, les techniques telles que l'ATG ou la DRX ont été utilisées afin d'identifier la formation de nouveaux composés lors de la fabrication des poudres ou lors du piégeage. La méthode BET permet, quant à elle, d'obtenir la surface spécifique afin de mettre en évidence l'importance de cette dernière sur la cinétique réactionnelle.

D'autre part, des analyses granulométriques, des analyses aux microscopes optique et électronique à balayage ont été effectuées afin de déterminer la taille et la structure des particules d'oxydes.

## **IV.4 Les poudres**

La première étape des essais expérimentaux a été de préparer les différentes poudres à tester et de les caractériser avant qu'elles soient utilisées sur l'installation CIGNE. Le protocole de fabrication de ces poudres, leur composition et les résultats des tests de caractérisation sont décrits dans cette partie.

### ***IV.4.1 Compositions et élaboration des poudres***

#### **IV.4.1.1 Les compositions des poudres**

D'après le chapitre II, la composition de la poudre la plus efficace concernant le piégeage de l'hydrogène est un mélange de 90% de  $\text{MnO}_2$  et 10% d' $\text{Ag}_2\text{O}$ . Cet oxyde d'argent agit comme promoteur de la réaction. Cependant d'autres catalyseurs peuvent aussi améliorer l'efficacité de la réaction comme le platine, le palladium ou le cuivre [5]. Il a donc été décidé de fabriquer 3 autres types de poudres composées de 89% de  $\text{MnO}_2$ , 10% d' $\text{Ag}_2\text{O}$  et de 1% de catalyseur (Pt, Pd ou Cu).

#### **IV.4.1.2 Le protocole de fabrication**

Le protocole de fabrication des poudres utilisé est celui de Chaudron [1]. Pour rappel, cela consiste à mélanger 18g de  $\text{MnO}_2$  avec 2g d' $\text{Ag}_2\text{O}$  dans 8mL d'eau, cette dernière permettant d'améliorer le contact entre les deux oxydes. La pâte noirâtre obtenue est ensuite séchée à l'étuve pendant 2h minimum à 100°C, cf Figure IV-1.

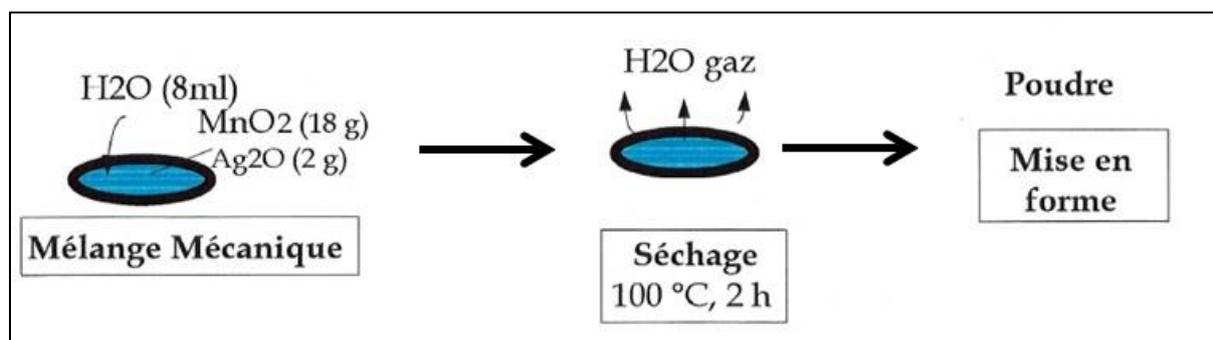


Figure IV-1 : Protocole de fabrication des poudres

La littérature a aussi montré que l'efficacité des oxydes métalliques pouvait être accrue par l'ajout de sel lors de la préparation du piègeur [6]. Ainsi d'autres poudres de mêmes compositions que précédemment ont été fabriquées suivant le même protocole mais à la place de l'eau, des solutions composées des sels suivants ont été utilisées : KOH, NaOH, NiCl<sub>2</sub> et CoSO<sub>4</sub> pour l'étape d'imprégnation. Leur concentration a été arbitrairement fixée à 10<sup>-2</sup> mol/L.

20 poudres de 20g chacune ont donc été élaborées afin de les tester une par une sur l'installation CIGNE présentée dans le chapitre précédent. Le Tableau IV-1 ci-après résume les compositions en pourcentage massique et le mode de fabrication des différentes poudres produites.

Poudre	Composition	% massique MnO <sub>2</sub>	% massique Ag <sub>2</sub> O	% massique Catalyseur	Imprégnation
<b>X1 : Référence</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O	90	10	0	Eau
<b>X2</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Pt	89	10	1	Eau
<b>X3</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Pd	89	10	1	Eau
<b>X4</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Cu	89	10	1	Eau
<b>X5</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O	90	10	0	KOH
<b>X6</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Pt	89	10	1	KOH
<b>X7</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Pd	89	10	1	KOH
<b>X8</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Cu	89	10	1	KOH
<b>X9</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O	90	10	0	NaOH
<b>X10</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Pt	89	10	1	NaOH
<b>X11</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Pd	89	10	1	NaOH
<b>X12</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Cu	89	10	1	NaOH
<b>X13</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O	90	10	0	CoSO <sub>4</sub>

<b>X14</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Pt	89	10	1	CoSO <sub>4</sub>
<b>X15</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Pd	89	10	1	CoSO <sub>4</sub>
<b>X16</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Cu	89	10	1	CoSO <sub>4</sub>
<b>X17</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O	90	10	0	NiCl <sub>2</sub>
<b>X18</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Pt	89	10	1	NiCl <sub>2</sub>
<b>X19</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Pd	89	10	1	NiCl <sub>2</sub>
<b>X20</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Cu	89	10	1	NiCl <sub>2</sub>

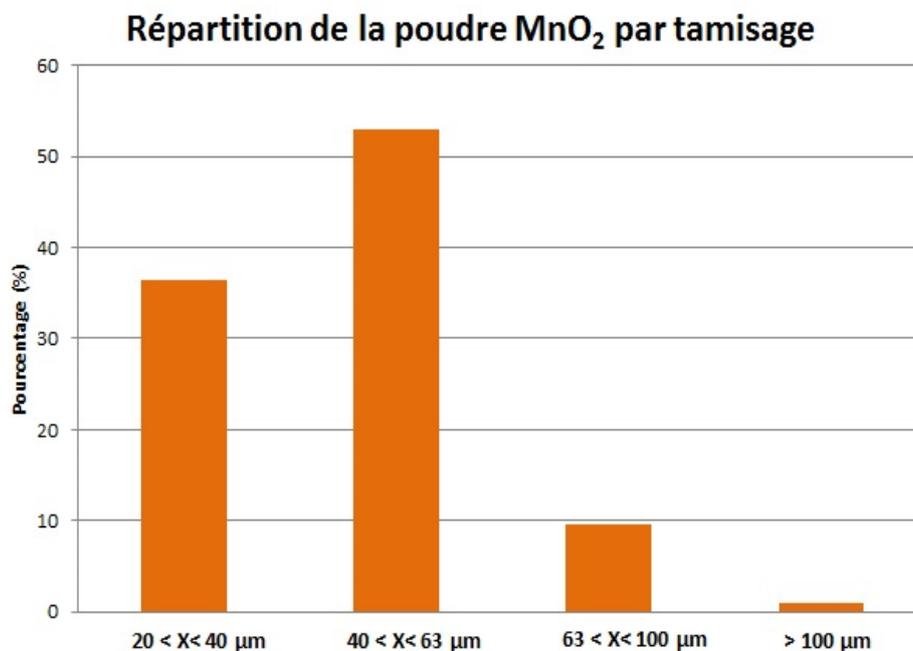
*Tableau IV-1 : Résumé des poudres fabriquées*

#### *IV.4.2 Caractérisation des poudres avant leur utilisation*

##### IV.4.2.1 Granulométrie

##### **IV.4.2.1.1 MnO<sub>2</sub>**

La granulométrie de l'oxyde de manganèse a été réalisée à l'aide de la tamiseuse décrite au chapitre III afin de connaître la taille moyenne des particules d'oxyde. La Figure IV-2 représente la répartition de la poudre en fonction des tamis utilisés. Ce graphe montre bien que la granulométrie de la poudre d'oxyde de manganèse se situe majoritairement entre 20 et 63 µm.



*Figure IV-2 : Granulométrie de la poudre d'oxyde de manganèse*

#### IV.4.2.1.2 Ag<sub>2</sub>O

De la même manière, la granulométrie de la poudre d'oxyde d'argent a été effectuée. La Figure IV-3 montre la répartition de la poudre en fonction des différents diamètres de tamis.

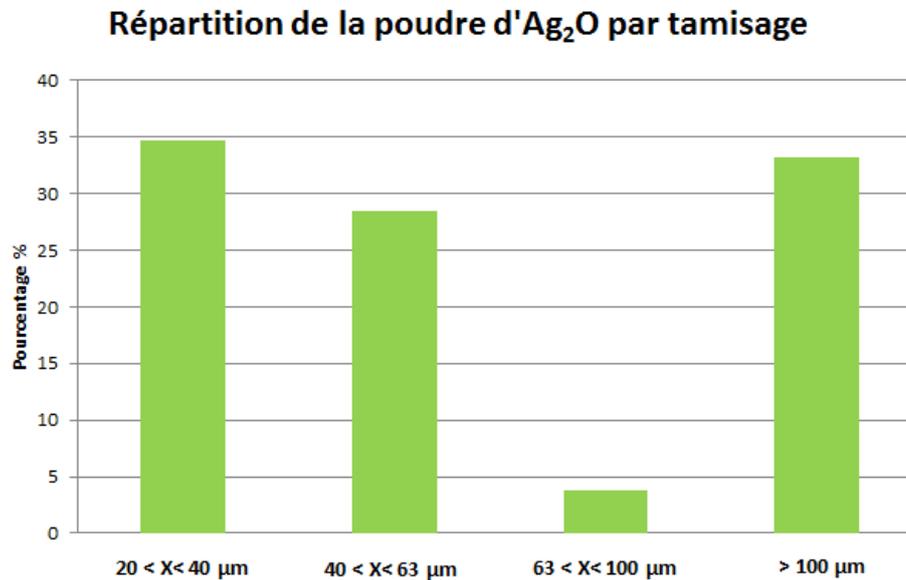


Figure IV-3 : Granulométrie de la poudre d'oxyde d'argent

#### IV.4.2.1.3 Poudre référence X1

Enfin, la granulométrie de la poudre X1 a été effectuée afin de connaître le diamètre moyen de cette poudre. La Figure IV-4 représente la répartition granulométrique de cette poudre référence.

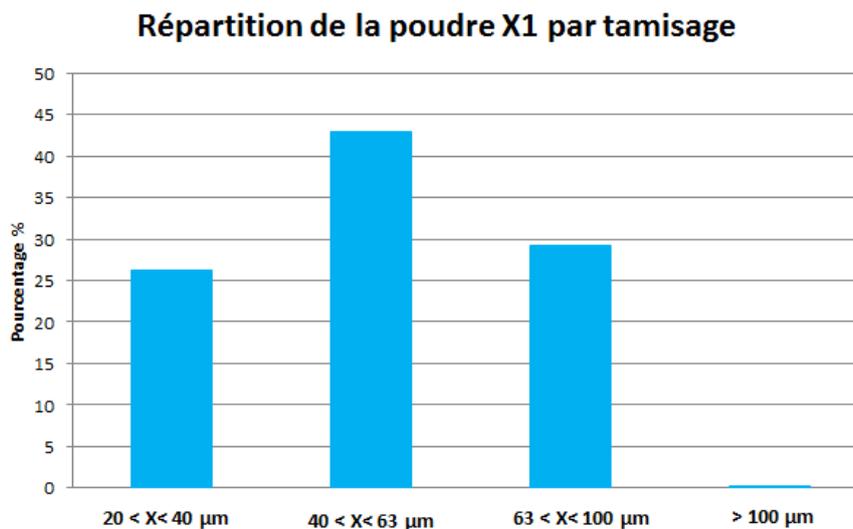


Figure IV-4 : Granulométrie de la poudre X1

Avec les pourcentages obtenus pour chacun des tamis et en estimant que le diamètre moyen pour un tamis  $D_{\text{tamis}_{\text{moyen}}}$  est calculé de la manière suivante, le diamètre moyen de la poudre X1 peut être déterminé.

$$D_{\text{tamis}_{\text{moyen}}} = \frac{D_{\text{min}} + D_{\text{max}}}{2} \quad (\text{IV-4})$$

Où  $D_{\text{min}}$  est le diamètre minimal de l'intervalle de valeur du tamis et  $D_{\text{max}}$  le diamètre maximal, en  $\mu\text{m}$ .

Pour la poudre X1, le diamètre moyen des particules vaut  $54 \mu\text{m}$ .

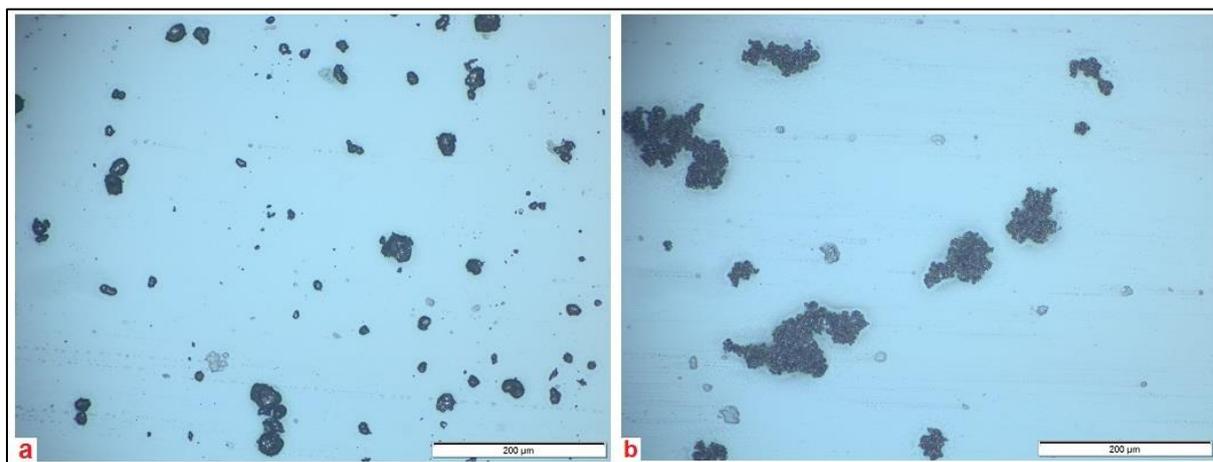
#### IV.4.2.2 Surface spécifique

Afin d'étudier l'influence de la surface spécifique sur la capacité de piégeage, des mesures BET ont été effectuées sur certaines poudres utilisées. Ainsi la surface spécifique du  $\text{MnO}_2$  « surface activée » est de  $88,1 \text{ m}^2/\text{g}$  et celle de l' $\text{Ag}_2\text{O}$  de  $0,61 \text{ m}^2/\text{g}$ . La surface spécifique obtenue pour la poudre X1 vaut  $75,85 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### IV.4.2.3 Structure des oxydes

Dans l'objectif de visualiser les structures des poudres d'oxydes de manganèse et d'argent, des analyses au microscope optique et au microscope électronique à balayage ont été accomplies.

Les images obtenues par le microscope optique (Figure IV-5) montrent que l'oxyde de manganèse se présente sous forme de grains et que l' $\text{Ag}_2\text{O}$  est dispersé sous forme d'amas.



*Figure IV-5 : Images au microscope optique du  $\text{MnO}_2$  (a) et de l' $\text{Ag}_2\text{O}$  (b)*

Les images MEB de la Figure IV-6 confirment les premières observations, le  $\text{MnO}_2$  Merck® « surface activée » a une structure sphérique avec des grains d'un diamètre de l'ordre de  $20$  à  $40 \mu\text{m}$ , ces images consolident les résultats des tests granulométriques. Pour ce qui est de l' $\text{Ag}_2\text{O}$ , la poudre est dispersée sous forme d'amas.

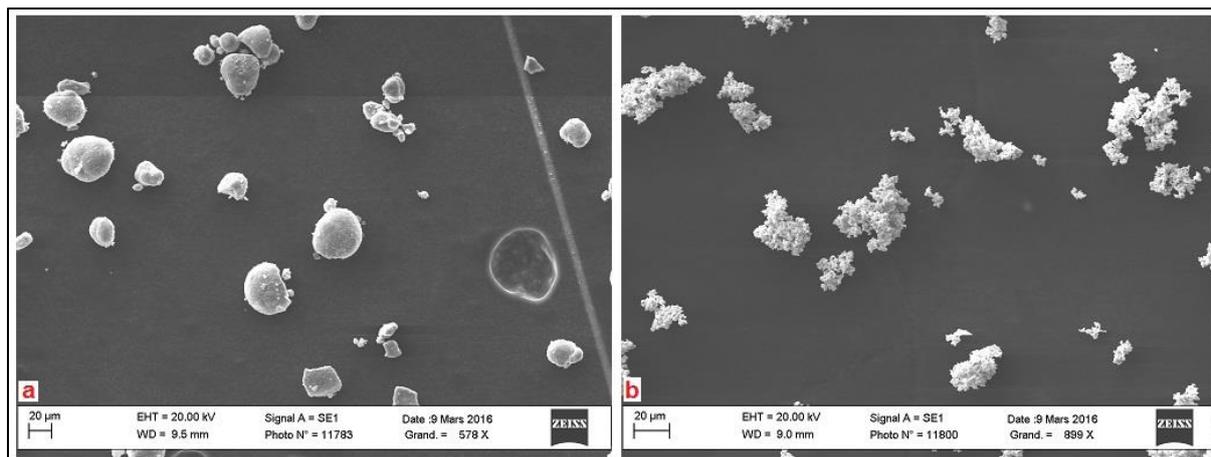


Figure IV-6 : Images MEB du MnO<sub>2</sub> (a) et de l'Ag<sub>2</sub>O (b)

Le microscope électronique à balayage permet aussi de visualiser la répartition des atomes des molécules présentes sur les différentes particules solides, en réalisant une cartographie d'une image MEB. La cartographie est une technique permettant d'identifier la présence et la disposition des différents atomes présents sur une image MEB. La Figure IV-7 représente la cartographie de la poudre référence X1 (90% MnO<sub>2</sub>, 10% Ag<sub>2</sub>O, imprégnation eau). La première photo correspond à l'image MEB sur laquelle a été faite la cartographie et les deux autres décrivent la répartition des atomes de manganèse (photo de gauche) et d'argent (photo de droite). Ces images montrent qu'il y a une répartition équivalente de ces deux atomes. Il semble donc que les deux oxydes soient parfaitement répartis l'un avec l'autre et que le mélange est homogène. En Annexe B, une cartographie du mélange de poudre sans étape d'imprégnation a été effectuée et montre que les poudres sont dispersées de manière inhomogène.

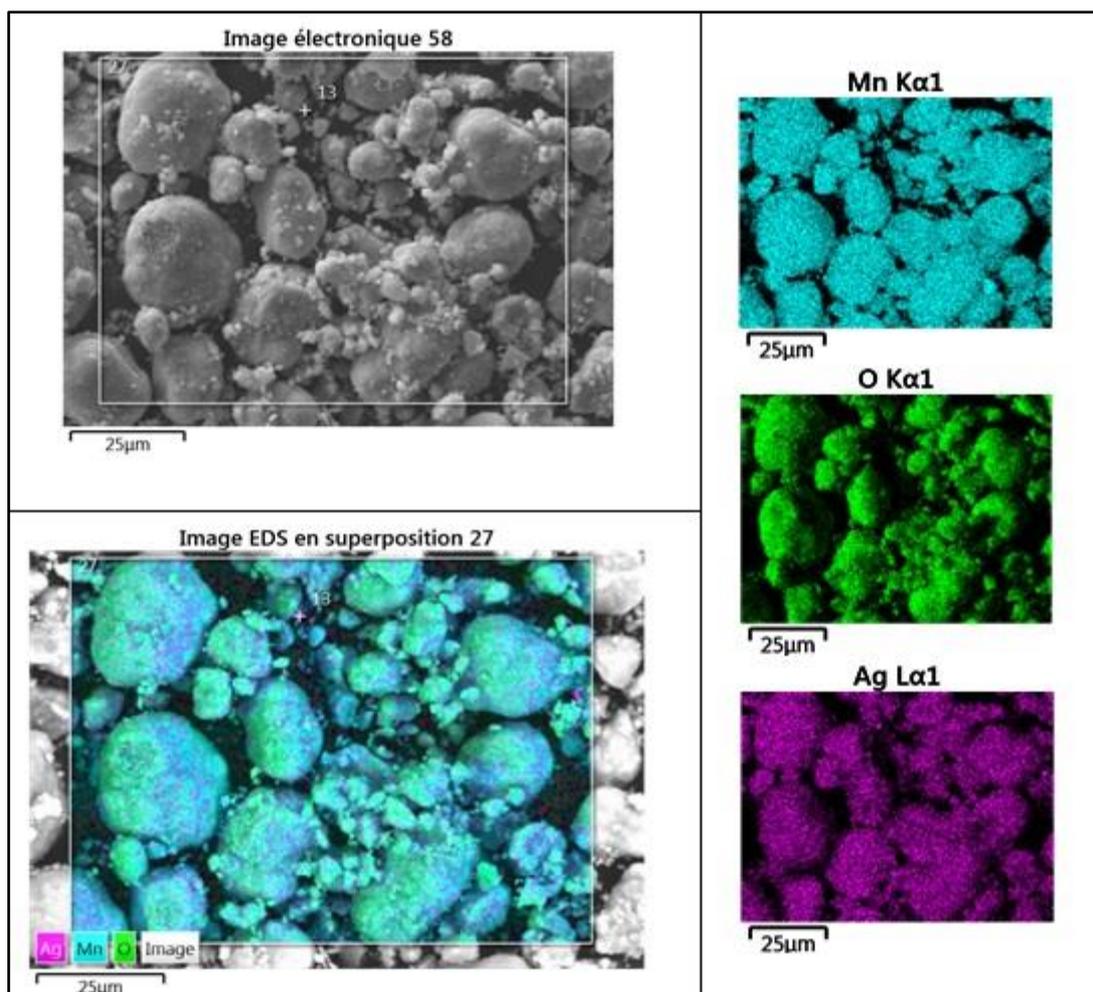


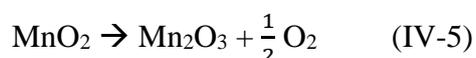
Figure IV-7 : Cartographie de la poudre référence

#### IV.4.2.4 Evolution de la poudre référence en fonction de la température

Afin d'identifier clairement le mécanisme de piégeage, des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur les poudres oxydantes avant et après piégeage. Les oxydes seuls ont dans un premier temps été analysés, la Figure IV-8 représente la courbe de perte de masse du  $MnO_2$  en fonction de la température et du temps. Au-dessous de cette courbe se trouve sa dérivée qui permet de bien identifier les pics de température. La Figure IV-9 représente les mêmes graphes mais pour l' $Ag_2O$ .

Ces analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur une durée de 6h avec un pas de température de  $4^\circ C/min$  jusqu'à atteindre  $1000^\circ C$ .

L'analyse thermogravimétrique du  $MnO_2$  montre trois principaux pics. Le premier à une température de  $62^\circ C$  correspond à la perte de l'eau adsorbée à la surface du  $MnO_2$ . Le deuxième pic, à  $509^\circ C$  représente la décomposition de l'oxyde de manganèse IV en oxyde de manganèse III telle [7] :



Le dernier pic à  $834^\circ C$  correspond à la décomposition du  $Mn_2O_3$  en  $Mn_3O_4$ .

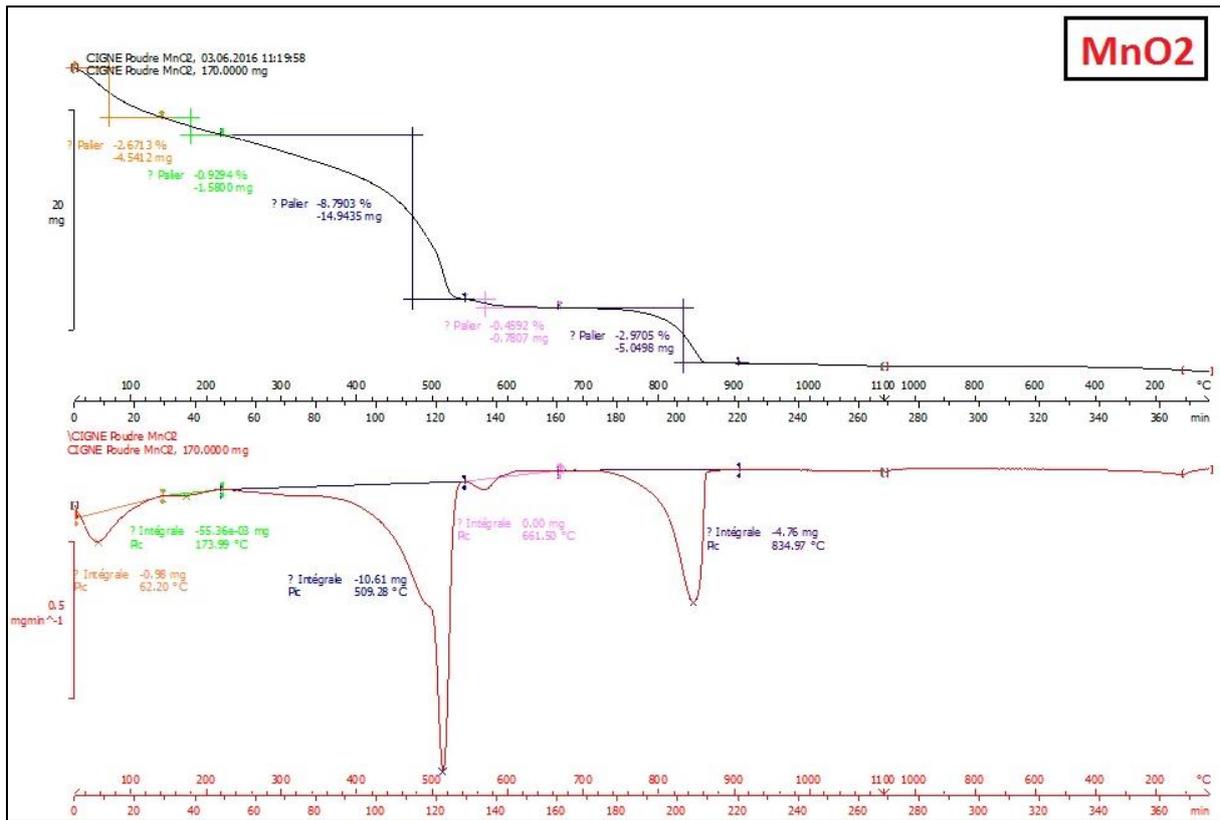


Figure IV-8 : ATG du MnO<sub>2</sub>

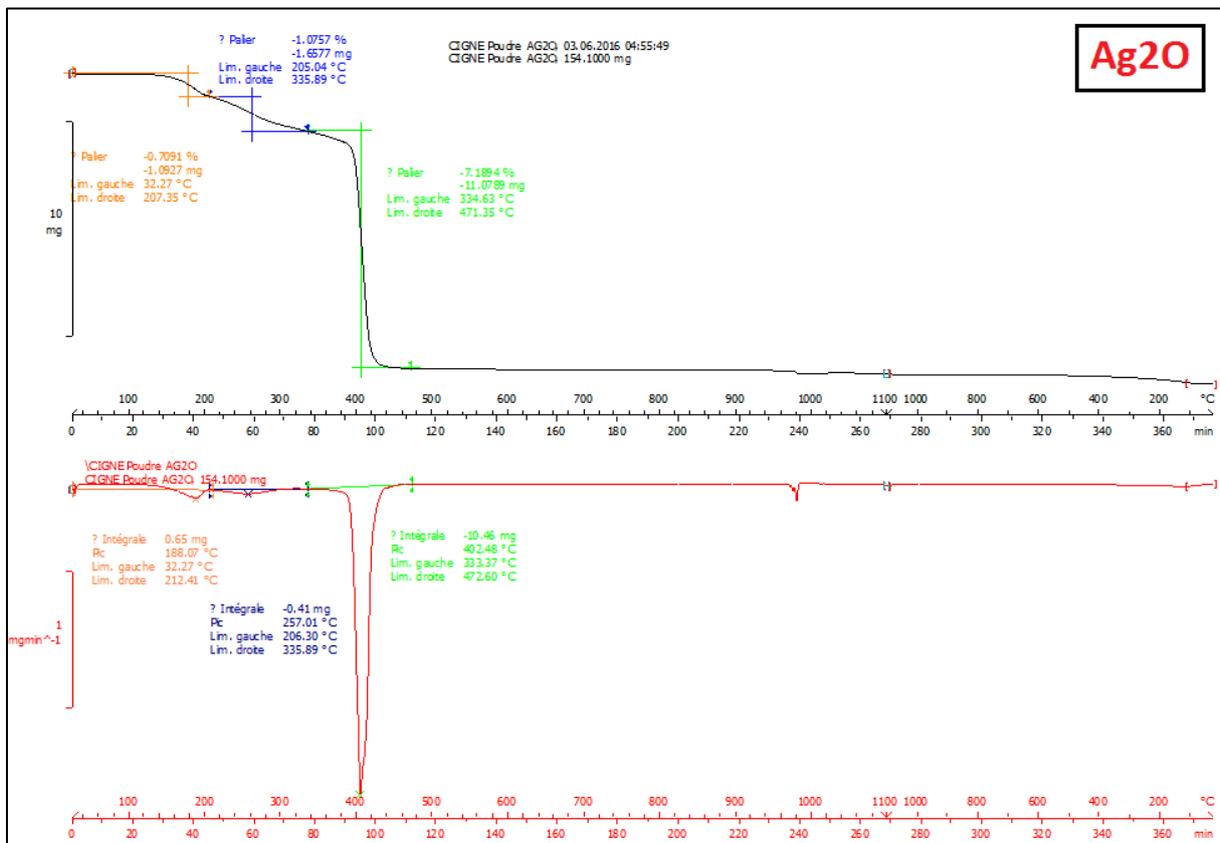
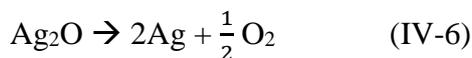
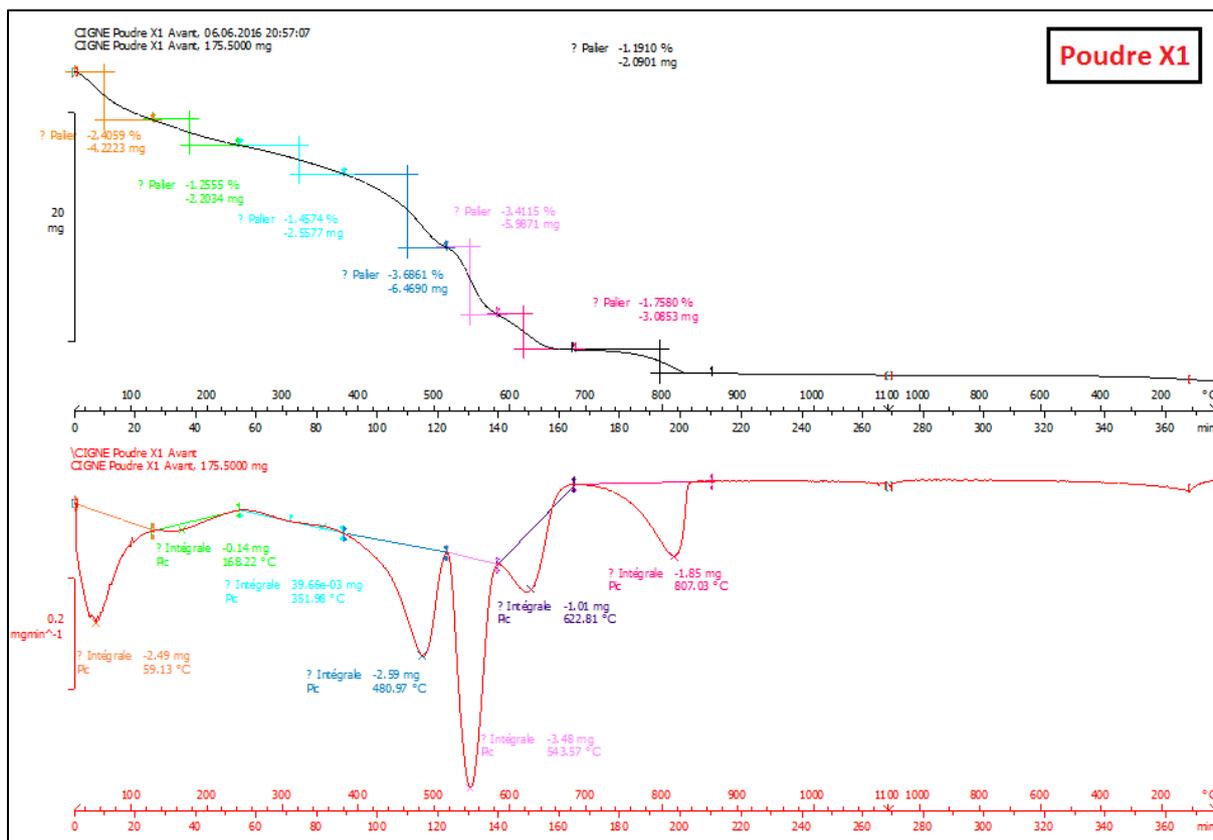


Figure IV-9 : ATG de l'Ag<sub>2</sub>O

La courbe de décomposition thermique de l'oxyde d'argent expose un pic principal et deux petits pics au début du chauffage. Ces derniers correspondent à la perte d'eau. Le pic à 402°C représente la décomposition de l'oxyde en argent pur selon [1] :



La Figure IV-10 révèle les résultats de l'analyse thermogravimétrique de la poudre référence X1.



**Figure IV-10 : ATG de la poudre référence**

Quatre pics devraient donc être visibles, par superposition des deux figures précédentes car il s'agit d'un mélange des deux poudres, or il y en a cinq. Il semblerait donc qu'un nouveau composé ait été formé lors de la préparation du mélange de poudre mais nous n'avons aucun élément nous permettant de le préciser. D'autres ATG sont disponibles en Annexe C.

#### IV.4.2.1 Identification des constituants du mélange d'oxydes

Afin d'identifier la formation de nouveaux composés lors de la réaction entre l'hydrogène et les deux oxydes, des analyses DRX ont été réalisées, dans un premier temps avant réaction. La Figure IV-11 compare les diffractogrammes de l'oxyde de manganèse seul, de l'oxyde d'argent seul et de la poudre X1, c'est-à-dire une poudre composée de 90% de  $\text{MnO}_2$  et 10% d' $\text{Ag}_2\text{O}$  qui a été imprégnée avec de l'eau ultra pure lors de sa fabrication.

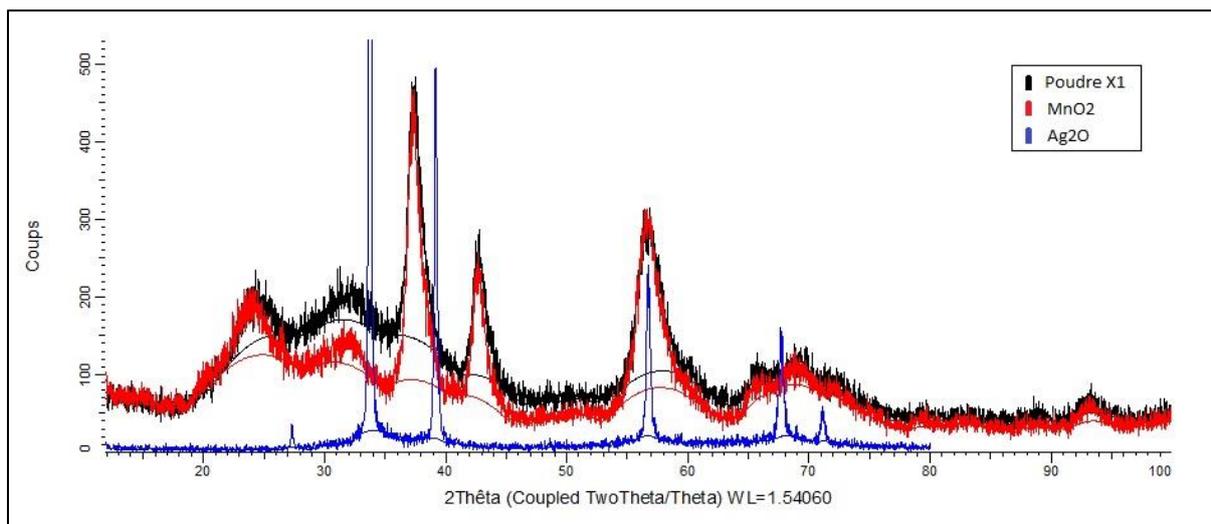


Figure IV-11 : Résultats DRX avant piégeage

Ce diffractogramme expose une différence notable entre les spectres des deux oxydes et celui de la poudre X1. Pour la poudre référence X1, tous les pics correspondant à l'oxyde d'argent n'apparaissent pas sur ce spectre. Cela signifierait que l'Ag<sub>2</sub>O se serait transformé en un ou plusieurs autres composés lors de l'étape d'imprégnation.

Cette hypothèse est renforcée par l'analyse DRX d'un mélange simple de 90% de MnO<sub>2</sub> et 10% d'Ag<sub>2</sub>O, cette fois sans broyage ni imprégnation en eau où les pics relatifs à l'oxyde d'argent apparaissent clairement (cf Annexe D).

La base de données associée à l'analyse DRX a mis en évidence que les composés pouvant être formés seraient des oxydes mixtes composés d'argent et de manganèse : AgMnO<sub>4</sub> et Ag<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>. Toutefois, ces analyses DRX étant peu précises en raison de l'important bruit de fond, nous ne pouvons affirmer avec certitude que ces oxydes mixtes ont réellement été formés.

#### IV.4.2.2 Conclusion

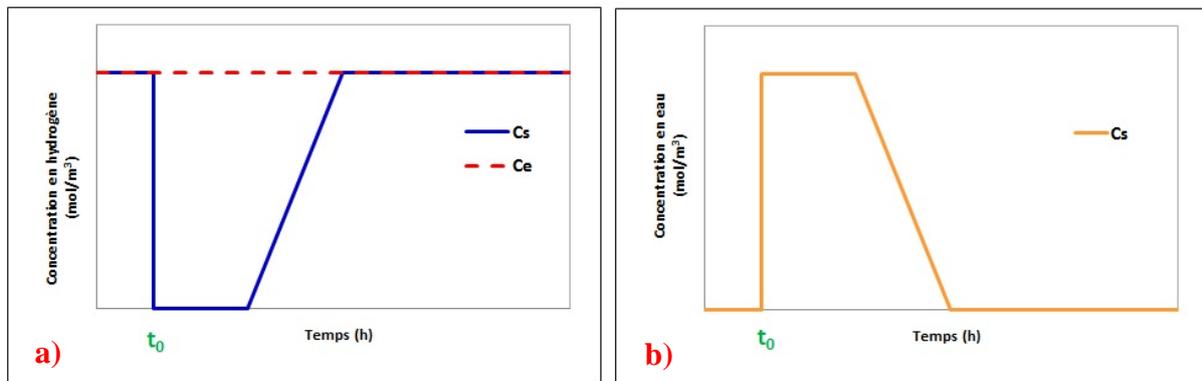
Les analyses MEB, DRX et ATG ont permis de mettre en évidence la formation d'un nouveau composé lors de la préparation du mélange des oxydes, plus particulièrement lors de l'étape d'imprégnation. Pour la suite de la thèse, il sera supposé que le composé formé est un oxyde mixte de type Ag<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. La mise en exergue de ces composés remet donc en cause le mécanisme initial de piégeage.

## IV.5 Détermination des capacités de piégeage de l'hydrogène

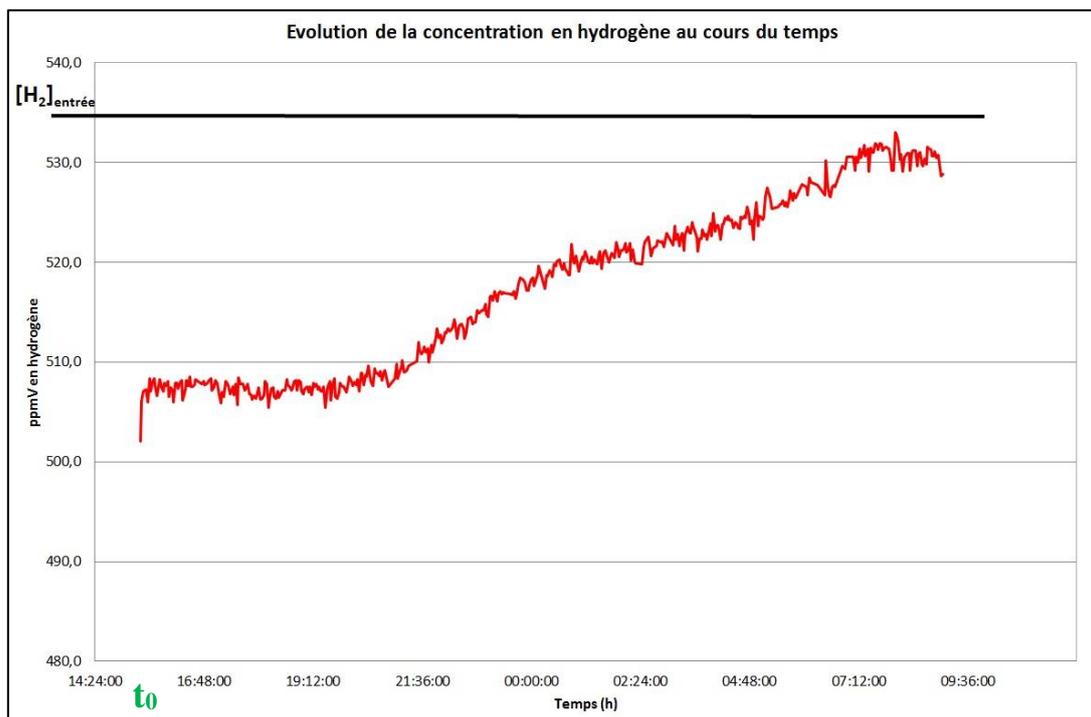
### IV.5.1 Courbes de percée des essais en réacteur ouvert à lit fixe

Dans le cas des essais sur le réacteur ouvert à lit fixe, nous avons obtenu les quantités d'hydrogène ayant réagi et les quantités d'eau formée, en utilisant les courbes de percées. Il s'agit de courbes montrant la variation de la concentration en hydrogène et en eau formée en sortie de réacteur en fonction du temps. Ces courbes ont été obtenues grâce à l'analyse de la

concentration en hydrogène en sortie de réacteur par le micro-chromatographe en phase gazeuse et par celle de la concentration en eau par le miroir refroidi. Le micro-GC était programmé pour effectuer des analyses toutes les deux minutes et le miroir refroidi mesurait en continu la température de gelée du flux gazeux qui, par les formules de Sonntag, vu au chapitre III a permis d'accéder à la concentration en eau en sortie de réacteur. La Figure IV-12 montre l'allure théorique des courbes de percée attendues dans le cas d'une efficacité totale du piègeur.



En pratique, les courbes de percée obtenues ont l'allure de la Figure IV-13 pour l'hydrogène et celle de la Figure IV-14 pour l'eau.



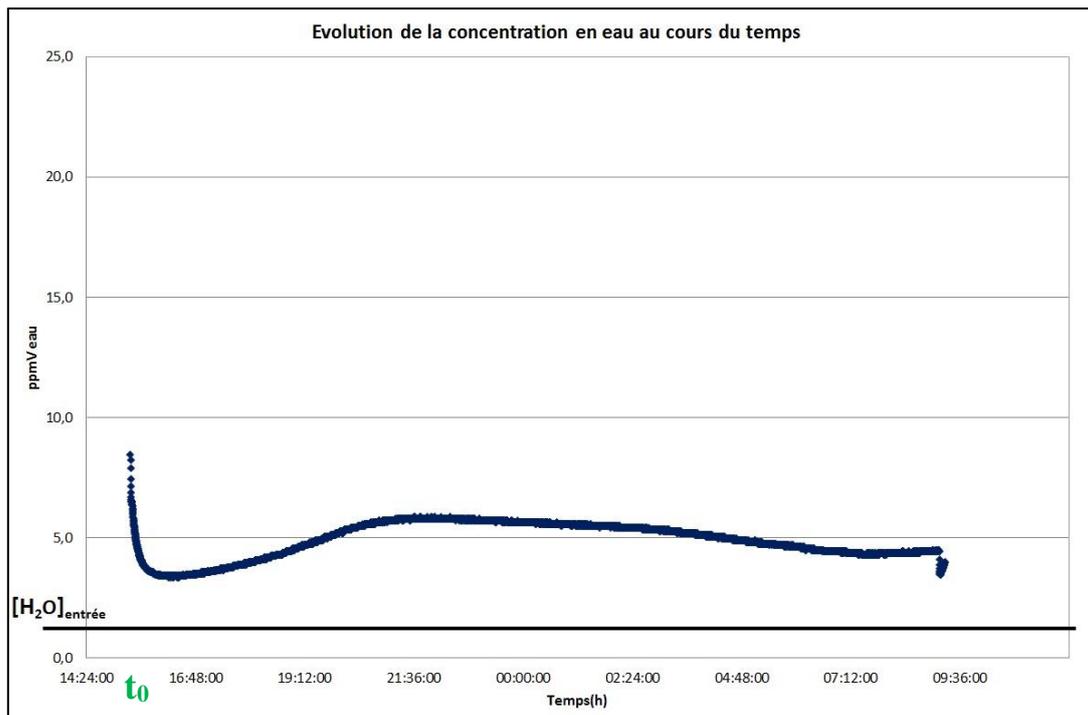


Figure IV-14 : Courbe de percée de l'eau

Les quantités d'hydrogène consommé et d'eau formée sont estimées à partir des bilans matières selon :

$$n_{\text{H}_2\text{consommé}} = Q_v \int_0^{t_f} (C_e - C_s) dt \quad (\text{IV-7})$$

$$n_{\text{H}_2\text{Oformée}} = Q_v \int_0^{t_f} C_s dt \quad (\text{IV-8})$$

Avec,  $n_i$  la quantité d'hydrogène consommé (ou d'eau formée) en mol,

$Q_v$  le débit volumique total entrant dans le réacteur en  $\text{m}^3/\text{s}$

$C_e$  la concentration en hydrogène en entrée du réacteur (ou l'eau résiduelle du circuit) en  $\text{mol}/\text{m}^3$

$C_s$  la concentration en hydrogène (ou en eau) en sortie du réacteur en  $\text{mol}/\text{m}^3$

Et  $t_f$  le temps auquel l'essai est arrêté en s.

#### IV.5.2 Capacité de piégeage

La capacité de piégeage correspond au volume d'hydrogène consommé par gramme de poudre. Elle est directement déduite de la quantité d'hydrogène consommé  $n_{\text{H}_2\text{consommé}}$ , calculée précédemment :

$$Ca = \frac{n_{\text{H}_2\text{consommé}} \cdot V_m}{m_{\text{poudre}}} \quad (\text{IV-9})$$

Avec,  $Ca$  la capacité de piégeage en  $\text{Ncm}^3/\text{g}$ ,

$V_m$  le volume molaire en  $\text{cm}^3/\text{mol}$  ( $V_m = 22\,400 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) dans les conditions normales de température et de pression ( $0^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$ )

$m_{\text{poudre}}$  la masse de la poudre introduite dans le réacteur en gramme.

### ***IV.5.3 Capacité théorique de consommation de l'hydrogène***

La capacité théorique est calculée de la même manière. Suivant les réactions prises en compte, deux capacités théoriques sont obtenues. Dans le cas où les réactions (IV-1) et (IV-2) ont lieu, la capacité théorique vaut  $250 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ . Dans le deuxième cas, où cette fois la réaction produisant du  $\text{MnO}$  n'est pas prise en compte contrairement à celle formant le  $\text{MnOOH}$ , donc les réactions (IV-2) et (IV-3), la capacité théorique est de  $120 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ .

Ces résultats montrent donc que le maximum de capacité pouvant être obtenu est de  $250 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ . Ils mettent aussi en évidence la différence d'efficacité entre les deux systèmes réactionnels proposés. En effet, pour la chimisorption formant le  $\text{MnOOH}$ , une mole d'hydrogène est consommée pour deux moles d'oxydes alors que dans l'autre cas c'est une mole d'hydrogène pour une mole d'oxyde, ce qui explique ce doublement de capacité.

Néanmoins, ces capacités théoriques permettent juste d'avoir un ordre de grandeur de capacités étant donné que les réactions de consommation de l'hydrogène ont été remises en cause précédemment.

## **IV.6 Analyses des résultats des essais expérimentaux**

### ***IV.6.1 Test avec du $\text{MnO}_2$ seul***

Dans un premier temps, trois tests avec de l'oxyde de manganèse seul ont été effectués sur le réacteur ouvert à lit fixe afin d'évaluer la capacité de piégeage de ce dernier sans ajout de catalyseur. Les valeurs obtenues étaient inférieures à  $1 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ , valeurs très faibles en comparaison avec celles des recherches précédentes (cf chapitre II). Le  $\text{MnO}_2$  seul ne peut donc pas piéger efficacement l'hydrogène. Les résultats sont présentés en Annexes E et F.

### ***IV.6.2 Test avec l' $\text{Ag}_2\text{O}$ seul***

De la même manière, des tests avec l' $\text{Ag}_2\text{O}$  seul ont été réalisés sur le réacteur ouvert à lit fixe et ont montré que l' $\text{Ag}_2\text{O}$  seul ne permettait pas non plus de piéger l'hydrogène car les valeurs obtenues étaient elles aussi inférieures à  $1 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ .

Les courbes de ces essais ne sont pas présentées ici car elles ont la même allure que celles du  $\text{MnO}_2$  seul et ont peu d'intérêt pour cette thèse.

### ***IV.6.3 Tests de répétabilité***

#### **IV.6.3.1 Principe des essais**

Avant de pouvoir comparer les différentes capacités de piégeage, il faut, dans un premier temps, s'assurer de la répétabilité des essais. L'étude consista à effectuer trois tests dans les mêmes conditions opératoires et avec la même poudre et à comparer les capacités obtenues.

Pour cela, le réacteur continu à lit fixe a été utilisé, la concentration en hydrogène dilué dans de l'argon était fixée à  $200 \text{ ppmV}$  et la masse déposée dans le réacteur valait  $1 \text{g}$ . A

température ambiante et pression atmosphérique, les concentrations en hydrogène et en eau étaient suivies avec le micro-chromatographe en phase gazeuse et le miroir refroidi sur 24h. La poudre utilisée est nommée X1, il s'agit de la poudre référence composée de 90% de MnO<sub>2</sub> Merck® « surface activée » et de 10% d'Ag<sub>2</sub>O ayant eu une imprégnation en eau.

Les résultats de ces trois essais sont présentés dans le Tableau IV-2 :

Essai	1	2	3
Capacité (Ncm <sup>3</sup> /g)	18,15	10,41	25,16

*Tableau IV-2 : Tests de répétabilité*

Ces tests ne montrent donc pas une bonne répétabilité, cela pouvant provenir de plusieurs paramètres :

- La présence d'eau résiduelle adsorbée dans les tuyauteries
- Du banc d'essai (baie de mélange et appareils utilisés)
- La mise en forme du réacteur (dépôt de la poudre, des porals et des billes de verres)
- La non-homogénéité de la poudre

Afin d'identifier le ou les paramètres empêchant la bonne répétabilité des essais, plusieurs analyses ont été effectuées sur l'influence de l'eau et sur l'homogénéité de la poudre. La mise en forme du réacteur, dépendant directement de l'opérateur n'a pas pu être testée.

#### IV.6.3.2 Homogénéité de la poudre

Dans l'objectif d'identifier la raison de la mauvaise répétabilité des essais expérimentaux, deux études sur l'influence de l'homogénéité de la poudre utilisée ont été réalisées.

##### **IV.6.3.2.1 Fabrication de 1g de poudre**

Lors de la fabrication des différentes poudres, 20g de poudre (constituant un lot) étaient préparés pour chacune d'entre-elles. Les tests sur l'installation CIGNE consistent à faire réagir l'hydrogène avec seulement 1g du lot de 20g de poudre. En conséquence si l'ensemble des 20g de poudre n'est pas homogène, il est fortement possible que les 1g prélevés ne le soient pas non plus.

L'idée de ces tests d'homogénéité était de préparer trois échantillons de 1g de poudre chacun fabriqués avec le même protocole et pour une même composition de poudre, celle de la poudre référence, c'est-à-dire 90% de MnO<sub>2</sub>, 10% d'Ag<sub>2</sub>O avec une imprégnation en eau (poudres P1, P2 et P3 cf Annexe A) et de comparer les capacités de piégeage obtenues, énoncées dans le Tableau IV-3 (cf Annexes E et F pour les conditions opératoires et les graphes des essais)

Essai	18	19	20
Capacité (Ncm <sup>3</sup> /g)	19,60	13,75	33,46

*Tableau IV-3 : Tests sur l'homogénéité de la poudre*

Ces résultats montrent que la non homogénéité de la poudre ne semble pas être la raison de la mauvaise répétabilité des essais. Néanmoins, étant donné la difficulté à assurer une bonne homogénéité de la poudre, surtout sur de très petites quantités et avec les erreurs sur les

masses pesées à prendre en compte, des analyses complémentaires par spectrométrie d'absorption atomique du laboratoire ont été effectuées.

#### IV.6.3.2 Analyses à l'aide de la spectrométrie d'absorption atomique

Ces analyses consistaient à doser l'élément manganèse présent en solution afin de voir si les proportions en solution étaient bien celles de la poudre fabriquée. Pour cela, différents échantillons d'une même composition de poudre, ayant déjà réagi avec l'hydrogène mais ayant des capacités de piégeage différentes, ont été dissous dans de l'acide chlorhydrique, unique acide permettant de dissoudre l'oxyde de manganèse, puis analysés par spectrométrie d'absorption atomique. Les résultats ont montré des concentrations équivalentes pour ces différents échantillons. Tous montraient une composition en  $MnO_2$  autour de 85% massique.

L'homogénéité des échantillons n'est donc pas remise en cause et ne permet pas d'expliquer les différences de capacités.

Ainsi, pour la suite de la campagne d'essais, pour comparer les capacités de piégeage il a été décidé d'effectuer pour chacune des poudres, trois à quatre tests comparatifs sur le réacteur continu à lit fixe. Tous les essais ayant vocation à être comparés entre eux ont été effectués dans des conditions identiques et sur une durée de 24h. Les capacités de piégeage seront donc comparées sur 24h.

#### IV.6.3.3 Influence de l'eau résiduelle

Au début de chaque essai, une étape de balayage de la conduite est nécessaire afin d'éliminer l'eau résiduelle présente dans les canalisations ainsi que dans le réacteur. Pour cela, de l'Argon pur est envoyé avec un débit de 6L/min dans les conduites jusqu'à atteindre une concentration résiduelle en eau de 8 ppmV, valeur seuil à partir de laquelle l'essai était lancé.

Il a donc été décidé de laisser le balayage en argon se faire plus longtemps afin d'atteindre une concentration en eau restante dans les conduites entre 4 et 5 ppmV. Quatre tests ont été effectués dans les mêmes conditions avec la poudre X2 composée de 89% de  $MnO_2$ , 10% d' $Ag_2O$  et 1% de platine. Le Tableau IV-4 rassemble les résultats des différents essais.

Essai	22	23	24	25
Capacité (Ncm <sup>3</sup> /g)	16,27	21,36	17,15	17,43

Tableau IV-4 : Influence de la concentration en eau résiduelle

Les capacités de piégeage obtenues montrent une meilleure répétabilité, la présence d'eau résiduelle doit donc être réduite au maximum. Les graphes correspondants à chacun de ces essais ainsi que les conditions opératoires sont présentés en Annexes E et F.

#### IV.6.4 Comparaison des capacités de piégeage obtenues

Dans l'objectif de déterminer la formulation de la poudre la plus efficace pour le piégeage de l'hydrogène, chacune des poudres préparées au laboratoire a été testée grâce au réacteur ouvert à lit fixe de l'installation CIGNE sur une durée de 24h. Ces essais avaient pour but d'identifier si l'ajout d'un catalyseur avait un effet bénéfique sur le piégeage et si c'était le

cas, quel catalyseur fallait-il choisir. L'autre différence entre les poudres vient de la solution d'imprégnation lors de leur fabrication, ces tests avaient donc aussi pour objectif de déterminer la solution d'imprégnation permettant d'obtenir la meilleure capacité de piégeage.

Des essais ont aussi été réalisés avec le réacteur fermé pour déterminer la capacité maximale de piégeage atteignable.

#### IV.6.4.1 Essais sur le réacteur continu à lit fixe

##### IV.6.4.1.1 Effet du catalyseur

Les premiers essais avec le réacteur continu à lit fixe ont consisté à comparer l'efficacité des trois poudres ayant été imprégnées par de l'eau, la poudre X1 composée de 90% de  $MnO_2$  et de 10% d' $Ag_2O$  et les poudres X2 et X3 composées de 89% d'oxyde de manganèse, 10% d'oxyde d'argent et 1% de catalyseur, du platine pour la poudre X2 et du palladium pour X3. Afin de diminuer le nombre d'essais à effectuer en raison de la mauvaise répétabilité des tests sur l'installation CIGNE, il a été décidé d'annuler les expérimentations avec les poudres composées de cuivre car d'après l'étude bibliographique du chapitre II il s'agissait du catalyseur ayant le moins d'influence sur la réaction.

La Figure IV-15 présente les résultats des tests de ces trois poudres ainsi que les valeurs des capacités moyennes obtenues dans les encadrés gris. Cet histogramme compare les valeurs de ces capacités pour des essais de 24h, la suite de ce chapitre montrera qu'il ne s'agit pas des valeurs maximales, d'où la nécessité de préciser la durée de l'essai. Pour un temps donné, plus la capacité est élevée, plus la vitesse du piégeage est rapide. Ces moyennes ont été calculées en prenant en compte l'ensemble des résultats obtenus pour chaque poudre.

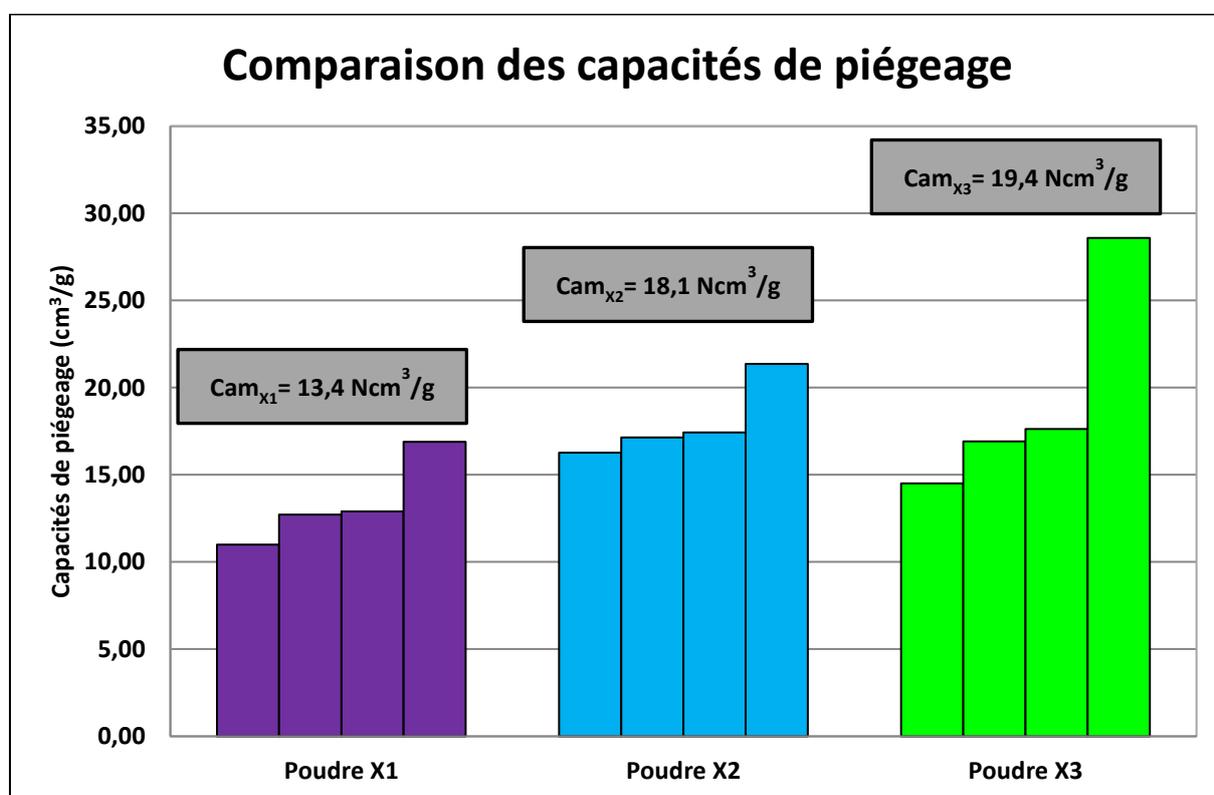


Figure IV-15 : Résultats des essais des poudres à imprégnation en eau

Les courbes de percées de l'hydrogène et de l'eau pour chacun des essais sont disponibles en Annexe F. Les résultats des essais mettent en évidence que certains essais ne sont pas répétables et possèdent une capacité bien plus élevée que les autres essais de la même série.

En revanche, si on écarte les essais « aberrants », on peut raisonnablement conclure que les essais sont plutôt reproductibles. Il est alors possible de comparer les essais entre eux. L'effet d'un catalyseur (X2 et X3) est assez net avec une forte augmentation de la capacité sur la durée de l'essai par rapport à la poudre sans catalyseur (X1). Il n'est cependant pas possible de trancher entre le platine (X2) et le palladium (X3), puisque la différence entre la capacité de ces deux poudres n'est pas significative.

#### IV.6.4.1.2 Effet de la solution d'imprégnation

Ces essais ont pour but de déterminer la meilleure solution d'imprégnation pour le mélange des poudres. Les résultats sont présentés par la Figure IV-16.

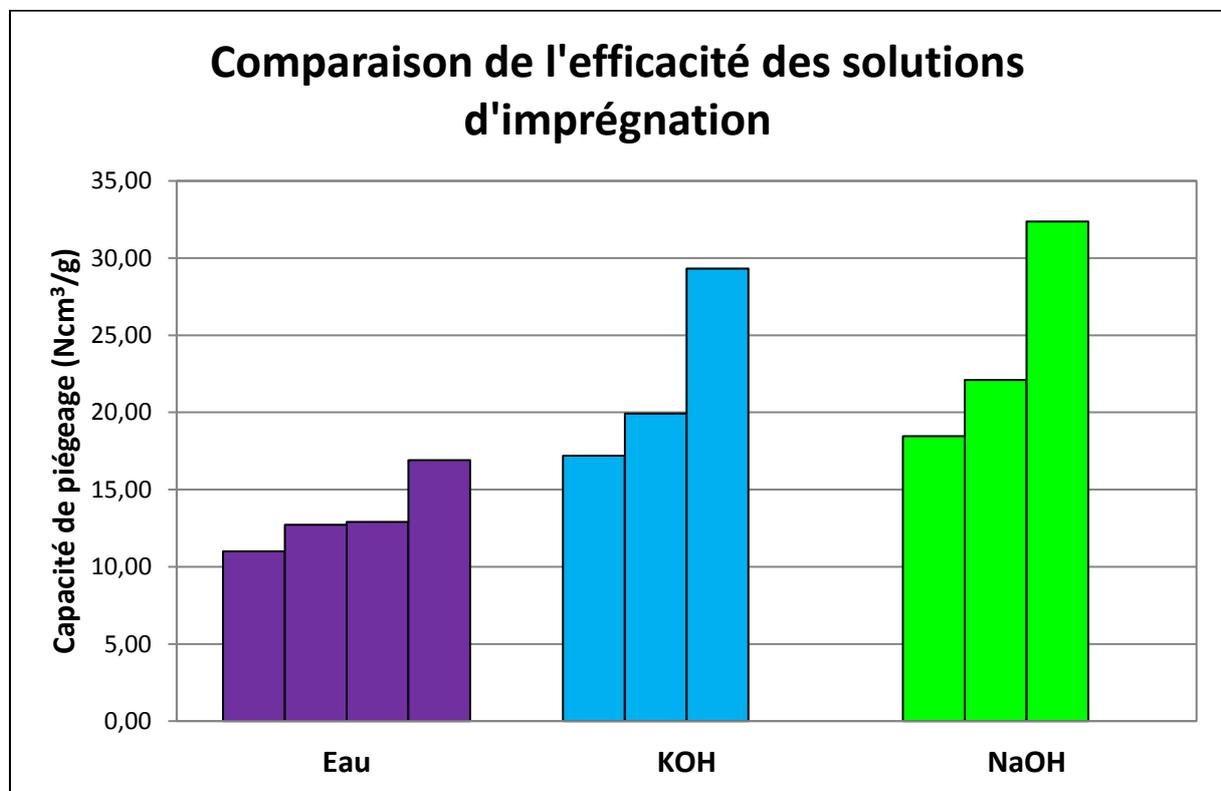


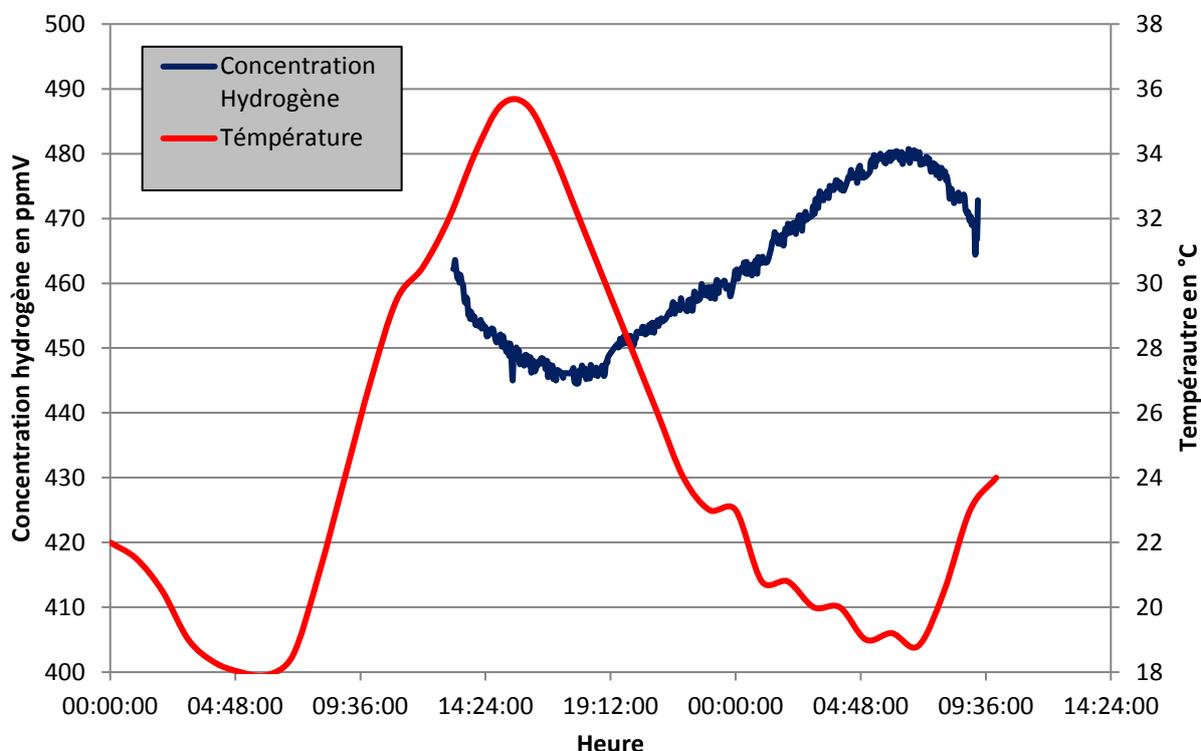
Figure IV-16 : Efficacité de la poudre suivant la solution d'imprégnation

La reproductibilité des expériences réalisées avec NaOH et KOH n'est pas parfaite mais il semblerait à première vue que ces solutions aient un effet positif sur la vitesse de réaction.

Cependant, ces tests ont été effectués au début de l'été où la différence de température entre le jour et la nuit est assez importante. Le débitmètre régulateur de l'argon semble être assez sensible à la température. En effet, en journée, lorsqu'il fait chaud le débit en Argon est bien plus important que la consigne ce qui va diluer l'hydrogène. La nuit lorsque la température redescend, le débit d'argon est à la consigne, la concentration en hydrogène remonte alors. La concentration d'hydrogène en entrée étant fluctuante (Figure IV-17) et donc inconnue, il est

impossible d'intégrer correctement les courbes de percée par rapport à une valeur de référence sans commettre une erreur significative. Une variation de la concentration d'hydrogène en entrée de 10% peut entraîner une erreur de plus de 200% sur le calcul la capacité.

Les capacités pour ces tests ne peuvent donc pas être comparées. Il s'agit des tests 35 à 45 présentés en Annexe F.



*Figure IV-17 : Variation de la température au cours du temps*

#### **IV.6.4.1.3 Conclusion**

Au cours de ces essais expérimentaux, des difficultés de reproductibilité des essais ont été rencontrés. Ces difficultés nous ont amené à effectuer des choix concernant les tests à effectuer car pour chacune des poudres trois tests à minima devaient être effectués pour obtenir une moyenne de la capacité. Au final, cinq poudres ont été testées permettant d'identifier l'influence de l'ajout d'un catalyseur et de la solution d'imprégnation. Le gain apporté par les catalyseurs et les solutions d'imprégnation KOH ou NaOH n'étant pas très clair, nous avons choisi de travailler avec une poudre composée de 90% de  $MnO_2$ , 10% d' $Ag_2O$  et ayant été préparée avec de l'eau comme solution d'imprégnation. De plus cela contribue au développement d'un procédé industriel simple et peu coûteux.

#### **IV.6.4.2 Essais sur le réacteur fermé**

Pour déterminer la capacité maximale en réacteur fermé, il suffit de mettre le réactif ( $H_2$ ) en large excès par rapport à la poudre oxydante. Une mesure est effectuée afin de connaître la concentration du réacteur au début (noté  $t_0$ ) de la réaction puis des mesures quotidiennes sont effectuées jusqu'à la fin de la réaction (noté  $t_{final}$ ), c'est-à-dire lorsque la concentration en dihydrogène au sein du réacteur ne varie plus.

La quantité d'hydrogène ayant été consommé est calculée directement par différence entre le produit du volume du réacteur avec les concentrations initiales et finales en H<sub>2</sub> au sein du réacteur. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-5 suivant :

Test	N°1	N°2
[H <sub>2</sub> ] à t <sub>0</sub> ppmV	18 200	18 000
[H <sub>2</sub> ] à t <sub>final</sub> en ppmV	13 800	9 600
Capacité (Ncm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /g poudre)	115	231

*Tableau IV-5 : Détermination des capacités de piégeage avec le réacteur fermé*

Les capacités obtenues sont très différentes car elles sont toutes les deux inexactes compte tenu de problèmes rencontrés lors des tests.

Le test N°1 a dû être stoppé en raison d'un problème technique, la réaction n'ayant pas pu se terminer la capacité est donc sous-estimée. Le problème était le suivant : il n'y avait plus assez de gaz pour effectuer des prélèvements dans le ciel du réacteur. En effet, lorsqu'on effectue un test en réacteur fermé, il faut que celui-ci soit en légère surpression, l'excès de gaz permettant ainsi de faire les analyses.

La capacité du test n°2 a été surestimée. Le réacteur présentait une petite fuite faussant le résultat. Il semblerait que le joint d'étanchéité ait été mal positionné.

Les résultats de la capacité en réacteur fermé ne sont donc pas satisfaisants suite à des problèmes techniques. Néanmoins, il est possible d'affirmer que la capacité est supérieure à 115 Ncm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/g poudre.

## IV.7 Etude du mécanisme de piégeage

En vue d'identifier les différentes étapes du piégeage du dihydrogène par le mélange des deux oxydes, les courbes de percée ont, dans un premier temps, été analysées. La caractérisation des poudres a été effectuée en parallèle dans l'objectif de déterminer la présence ou non de nouvelles phases cristallographiques afin de pouvoir expliciter précisément un mécanisme de piégeage.

### *IV.7.1 Allures des courbes de percée obtenues*

Le tracé des courbes de percée a permis dans un premier temps de calculer les capacités de piégeage en hydrogène. A présent, il permet d'identifier et de comprendre les différentes étapes du mécanisme de piégeage et de déterminer la cinétique de la réaction entre l'hydrogène et la poudre oxydante.

Sur les figures suivantes, les courbes rouges reproduisent l'évolution de la concentration en hydrogène mesurée par le micro-chromatographe en phase gazeuse et les bleues retracent la concentration en eau mesurée à l'aide du miroir refroidi.

Deux allures de courbes ont été obtenues lors des essais, la Figure IV-18 représente les courbes apparaissant dans la majorité des essais et la Figure IV-19 celles des cas plus rares, correspondant à une capacité plus élevée que pour les cas majoritaires.

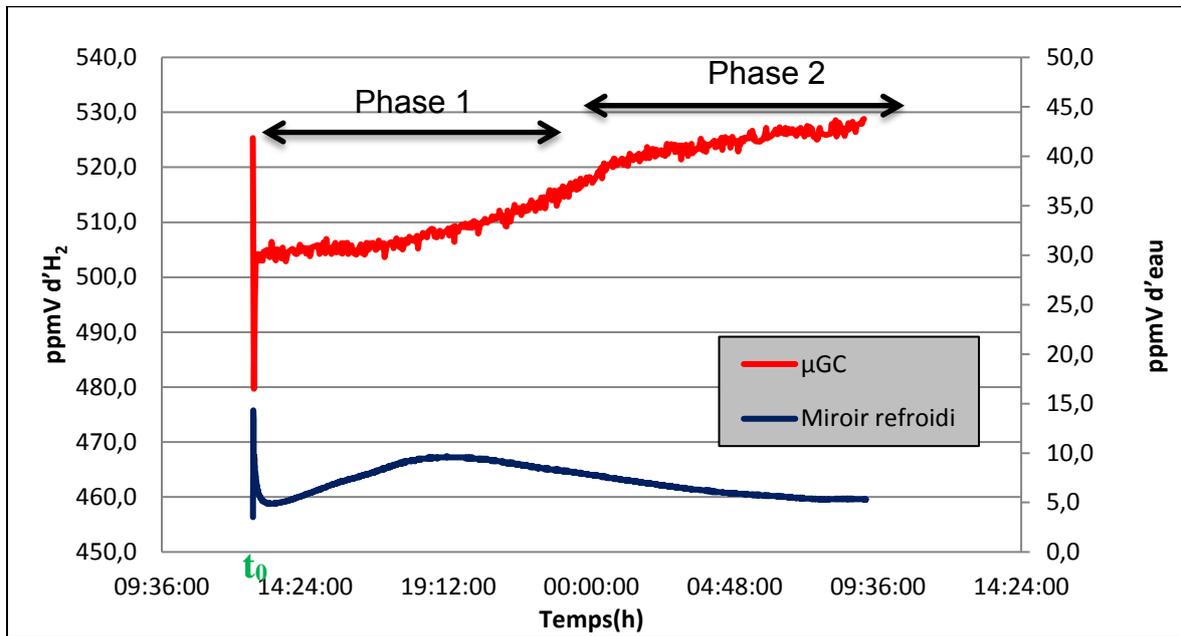


Figure IV-18 : Allure 1 des courbes de percée

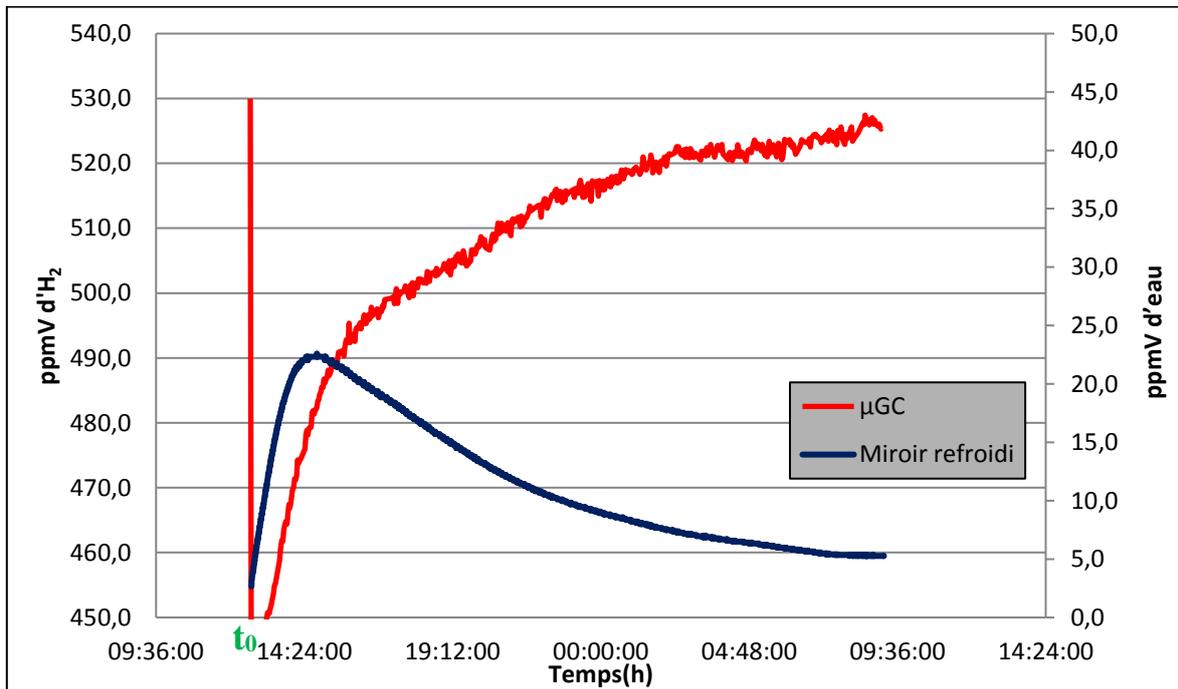


Figure IV-19 : Allure 2 des courbes de percée

#### IV.7.2 Analyse de l'allure 1 des courbes de percées

Pour l'allure 1, concernant la concentration en hydrogène, il s'agit d'une allure sigmoïde, la vitesse de réaction est stable puis vient une période de transition et une deuxième période de

stabilité de la vitesse mais de valeur inférieure à la précédente. Le pic en début de réaction correspond à un artefact. Ce dernier est dû à la présence d'argon dans le réacteur fermé qui se mélange aux gaz entrant dans le réacteur. Pour l'eau, il y a une forte augmentation de la concentration au début de l'essai, puis un maximum apparaît au bout de 6h de réaction. Pour ce qui est de l'eau, il est clair que de l'eau a été formée au cours de la réaction

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer l'allure sigmoïde de la concentration en hydrogène. Elle peut être expliquée par différents phénomènes se déroulant en deux phases distinctes au cours de la réaction.

La phase 1 pourrait correspondre à une réaction de surface à l'interface hydrogène-oxyde mixte et la deuxième phases à un ralentissement de la réaction dû aux limitations diffusionnelles interne et externe. En effet, la réaction entre l'hydrogène gazeux et l'oxyde mixte peut être limitée dans un premier temps par la diffusion interne en raison de la difficulté de l'hydrogène à s'insérer dans les pores de l'oxyde mixte et à travers la couche de produits formés puis par la diffusion externe dans le cas où l'hydrogène atteindrait difficilement la surface du solide.

La phase 2 pourrait aussi correspondre à la présence d'une deuxième réaction de consommation de l'hydrogène plus lente que la précédente.

Pour ces allures de courbes, les calculs de la quantité d'eau formée lors des réactions montrent que la quantité d'eau formée est plus faible que celle d'hydrogène consommé. Le Tableau IV-6 illustre cette hypothèse. Il présente les résultats d'un test avec 1g de poudre X3 (89% MnO<sub>2</sub>, 10% Ag<sub>2</sub>O et 1% de Pd).

Capacité (cm <sup>3</sup> /g)	n <sub>MnO<sub>2</sub>i</sub> (mol)	n <sub>Ag<sub>2</sub>Oi</sub> (mol)	n <sub>H<sub>2</sub>consommé</sub> (mol)	n <sub>H<sub>2</sub>Oformée</sub> (mol)
16,92	1,01.10 <sup>-2</sup>	4,24.10 <sup>-4</sup>	7,44.10 <sup>-4</sup>	1,75.10 <sup>-4</sup>

Tableau IV-6 : Résultats de l'essai 26

Cette différence de quantité de matière peut s'expliquer par :

- La consommation de l'hydrogène par une autre réaction ne formant pas d'eau, par exemple avec la réduction de l'oxyde de manganèse seul pour former par chimisorption du MnOOH
- L'adsorption d'eau sur les tuyauteries de l'installation

Concernant le mécanisme de piégeage, Kozawa [8], [9] a montré que les deux oxydes pris séparément ne permettaient pas de consommer l'hydrogène mais qu'il s'agissait bien de l'association des deux qui rendait possible la réaction. Chaudron [1] a pour sa part mis en évidence le rôle de catalyseur de l'oxyde d'argent sur la réduction du MnO<sub>2</sub> par l'hydrogène. Il a considéré que l'Ag<sub>2</sub>O était en réalité un promoteur de la réaction car ce dernier est convertit en Ag pur. Comme détaillé au chapitre II, il a montré que la teneur optimale en promoteur était comprise entre 10 et 20%, au-delà de cette concentration la quantité d'oxyde de manganèse devient trop faible pour obtenir une capacité de piégeage maximale.

### IV.7.3 Analyse de la deuxième allure de courbes

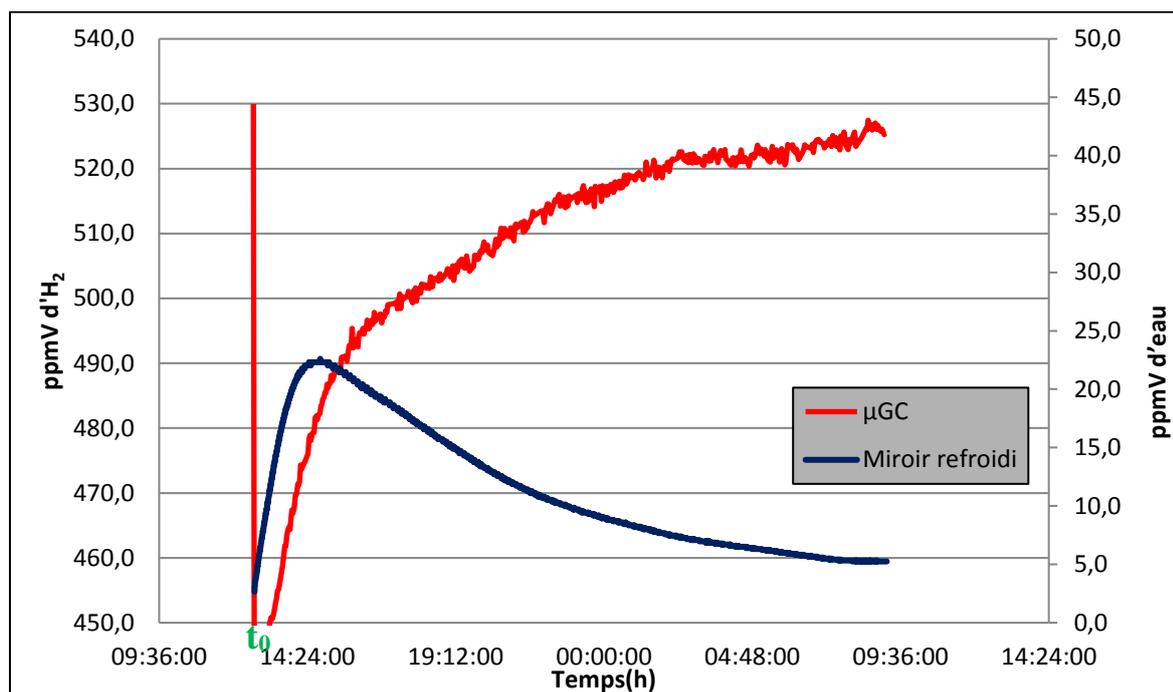


Figure IV-20 : Deuxième allure de courbe

La deuxième allure de courbes (cf Figure IV-20) montre que l'hydrogène est consommé très rapidement au début de la réaction puis cette dernière ralentie, peut-être en raison des limitations diffusionnelles ou d'une deuxième réaction plus lente.

La courbe de percée de l'eau présente un pic atteignant plus de 20 ppmV. Cela peut correspondre à une formation d'eau lors de la réaction mais aussi à la désorption d'eau de la conduite, par le balayage en continu.

Ces courbes à l'allure marginale sont écartées de l'étude car elles sont peu fiables.

### IV.7.4 Test de validation du mécanisme de piégeage

Les essais précédents ont été effectués sur une durée relativement courte (24h), et à la fin de l'essai, la poudre n'était pas complètement consommée. Un test jusqu'à saturation a été réalisé afin de s'assurer que l'allure de la courbe était la même.

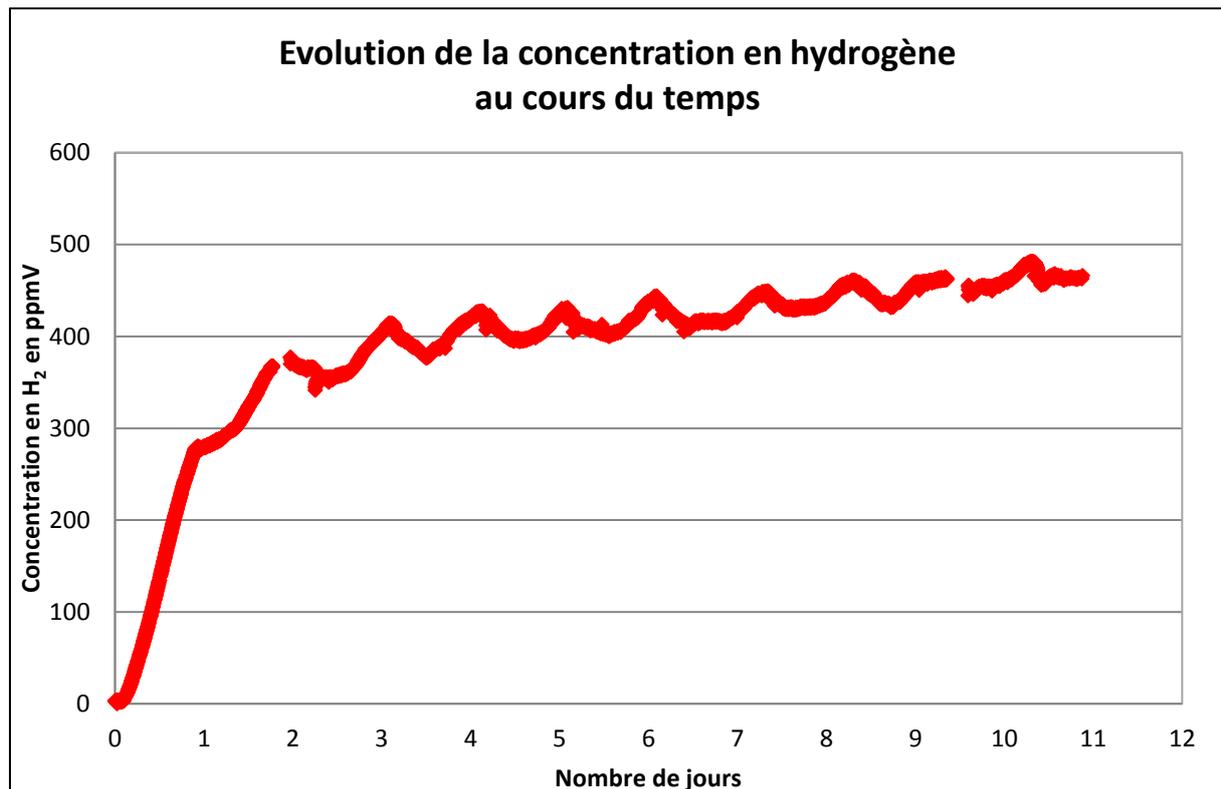
Le test effectué sur le réacteur ouvert à lit fixe consistait à saturer un lit composé de 20g de poudre référence (90% MnO<sub>2</sub>, 10% Ag<sub>2</sub>O, imprégnation eau) afin :

- De saturer complètement la poudre
- D'effectuer des analyses DRX et ATG plus précises en raison de la plus grande masse de poudre ayant réagi et d'un rendement supérieur à celui des tests de 24h
- D'émettre une hypothèse sur le mécanisme de piégeage

Les 20g de poudre formant un lit fixe de 10 cm de hauteur pour 1 cm de diamètre ont été saturés au bout d'une vingtaine de jours de réaction avec l'hydrogène.

Les conditions opératoires pour cet essai sont température ambiante et pression atmosphérique, mais cette fois un très faible débit d'hydrogène (0,6 L/min d'argon et 0,3 mL/min d'H<sub>2</sub>) à une concentration de 500 ppmV est envoyé dans le réacteur afin d'optimiser le contact entre le gaz et le solide.

La Figure IV-21 montre l'évolution de la concentration en hydrogène au cours du temps pour cet essai.



*Figure IV-21 : Essai jusqu'à saturation*

Cette courbe remet en évidence les problèmes de la baie de mélange rencontrés précédemment dus à la température. La fluctuation cyclique observée n'affecte pas l'exploitation des résultats ici puisque l'interprétation est qualitative.

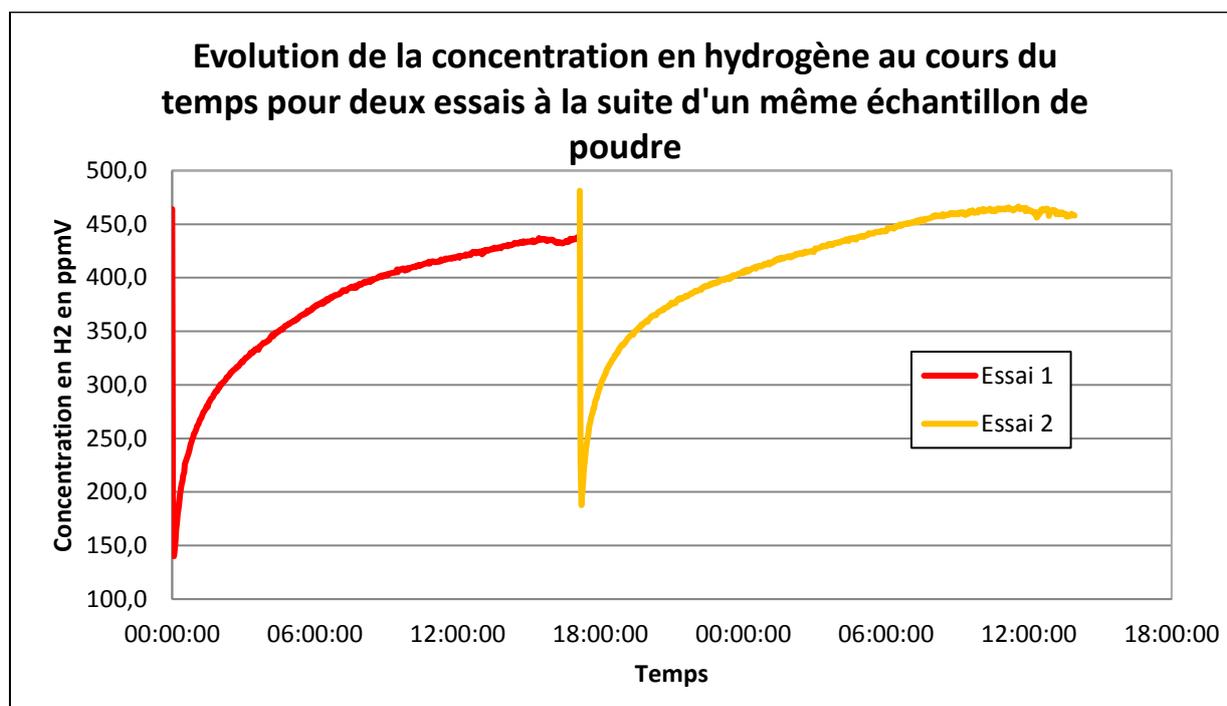
Les deux cinétiques distinctes sont toujours présentes. La « phase 1 » où la vitesse est rapide est de courte durée. La « phase 2 » où la vitesse est plus lente est présente jusqu'à saturation de la poudre.

Ce test a aussi permis d'obtenir une valeur minimale de la capacité de piégeage de 125 Ncm<sup>3</sup>/g.

### **IV.7.5 Influence du séchage de la poudre sur le piégeage**

Avant chaque essai, la poudre est mise à l'étuve à 100°C afin d'éliminer la présence éventuelle d'eau. Deux essais successifs ont été effectués sur la même poudre sur le dispositif CIGNE, avec une mise à l'étuve de 24h entre les deux essais.

La vitesse à la fin du premier essai devrait correspondre à la vitesse initiale de l'essai suivant, or ce n'est pas ce qui est observé comme le montre la Figure IV-22.



*Figure IV-22 : Influence du séchage de la poudre*

Ces observations soulèvent une nouvelle interrogation. Cela peut être dû à une régénération de la poudre lors du séchage (oxydation à 100°C en présence d'O<sub>2</sub>). La vitesse de l'essai 2 est cependant plus lente que l'essai 1. Si régénération il y a, celle-ci n'est pas totale.

### **IV.7.6 Identification de nouveaux composés formés**

Afin de comprendre plus précisément le mécanisme de piégeage des analyses ATG et DRX ont été effectuées sur la poudre après piégeage.

#### **IV.7.6.1 Analyses thermogravimétriques des poudres après piégeage**

Etant donné que la formule de l'oxyde mixte formé n'est pas confirmée, les réactions se passant lors du piégeage n'ont pas pu être identifiées. La courbe de perte de masses (cf Annexe C) de l'analyse d'une poudre après piégeage est donc difficile à examiner.

#### IV.7.6.2 Analyses DRX

Les analyses DRX de certains échantillons après piégeage ont permis de mettre en évidence la présence potentielle de certains composés. L'adjectif « potentielle » est utilisé ici car les diffractogrammes sont difficilement analysables et de nombreux composés peuvent correspondre à certains pics du diffractogramme. La Figure IV-23 expose le diffractogramme d'un échantillon de la poudre saturée par l'essai sur le réacteur à lit fixe où 20g de poudre ont été insérés dans le réacteur.

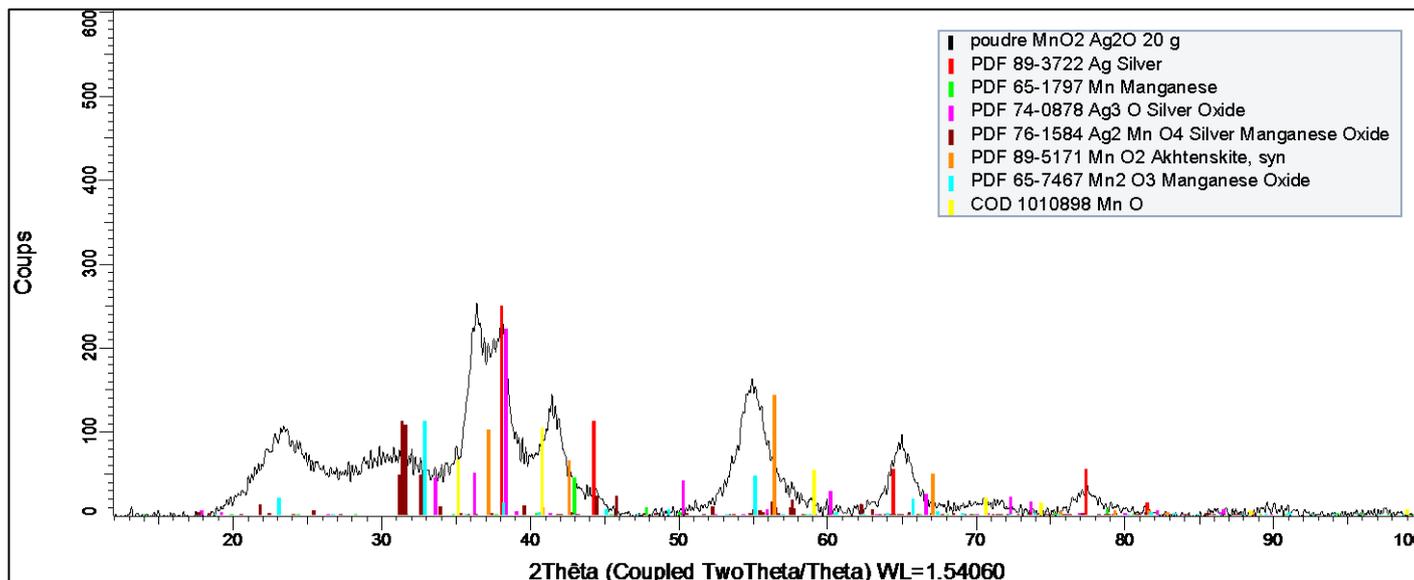


Figure IV-23 : DRX de la poudre saturée après piégeage

En analysant ce diffractogramme, ainsi que ceux en Annexe D, il est certain que de l'argent pur a bien été formé au cours du piégeage. Cette figure montre aussi que plusieurs constituants ont pu être formés lors du piégeage de l'hydrogène, tels que du MnO, du Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du Mn mais étant donné le bruit de fond important de ce type de diffractogramme il ne peut pas être affirmé que ces derniers soient présents dans cet échantillon de poudre.

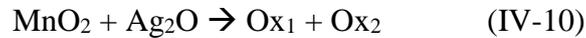
L'analyse d'un échantillon de poudre après piégeage d'un gramme de poudre ayant réagi seulement 24h (donc pas totalement saturée) a montré que du MnOOH pouvait être présent dans cet échantillon de poudre (cf Annexe D).

#### IV.7.7 Proposition de mécanisme de piégeage

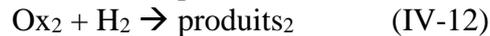
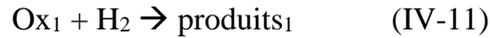
Les résultats de la caractérisation de la poudre avant piégeage vu précédemment, ont permis de mettre en évidence la formation d'un nouveau composé lors de la préparation de la poudre. Les premières hypothèses du mécanisme du piégeage évoquées au IV.2 sont donc totalement remises en question. D'autre part, les analyses des poudres après réactions ont montré que de l'argent métallique a été formé lors du piégeage mais la présence d'autres composés ne peut être affirmée. Néanmoins, la formation d'oxyde mixte permet de mettre en évidence deux mécanismes de piégeage hypothétiques.

#### IV.7.7.1 Mécanisme 1

Le premier mécanisme débiterait par la présence de deux oxydes mixtes (observés en DRX au lors de la caractérisation des poudres) nommés  $Ox_1$  et  $Ox_2$  formés lors de la préparation de la poudre avec le  $MnO_2$  et l' $Ag_2O$  d'après la réaction suivante :



Ces deux oxydes mixtes réagiraient en parallèle avec l'hydrogène de la manière suivante :

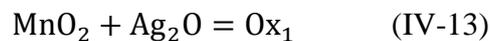


La réaction avec l'oxyde mixte 1 serait une réaction rapide et de courte durée alors que la réaction avec le deuxième oxyde mixte serait bien plus lente, ce qui expliquerait les deux phases observées sur les courbes de percée.

Les produits obtenus pour un piégeage de ce type sont de l'argent métallique et de l'eau car ils ont été observés en DRX et par les analyses au miroir refroidi, mais aussi d'autres constituants composés de manganèse et/ou d'argent. Certains de ces produits pourraient être régénérés.

#### IV.7.7.2 Mécanisme 2

Pour ce deuxième mécanisme hypothétique, l'oxyde d'argent réagirait avec le  $MnO_2$  pour former un oxyde mixte appelé  $Ox_1$  en surface lors de la préparation de la poudre :



Cet oxyde réagirait avec l'hydrogène pour former les produits (cendres) et de l'argent pur qui réagirait avec le  $MnO_2$  du cœur pour former le réactif  $Ox_2$  qui serait ensuite consommé par réaction avec l'hydrogène :



Il y aurait donc deux phases, une première phase limitée par la vitesse de la réaction avec l'hydrogène et une deuxième phase limitée par la réaction de formation de l'oxyde mixte 2 qui consommerait par la suite l'hydrogène. La formation de ce deuxième oxyde mixte pourrait s'effectuer en l'absence d'hydrogène et serait accélérée par la température ce qui pourrait correspondre au phénomène observé précédemment, décrit au IV.7.5. La Figure IV-24 est un schéma représentatif du mécanisme 2.

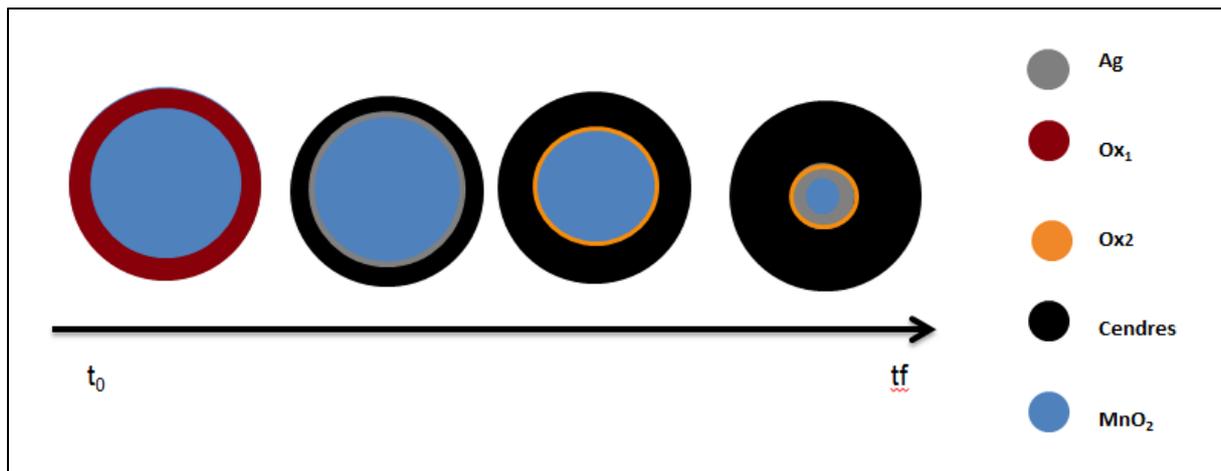


Figure IV-24 : Hypothèse mécanisme 2

## IV.8 Etude cinétique

Cette étude cinétique a pour objectif de déterminer l'ordre global de la réaction de piégeage et donc la vitesse de réaction associée.

### IV.8.1 Cas où le piègeur est en excès

#### IV.8.1.1 Essais sur le réacteur fermé

Pour l'étude cinétique dans le cas où le piègeur est en excès, il était préférable d'effectuer des tests directement sur le réacteur fermé car il s'agit d'une étude en dynamique et d'autre part, cela permet de se rapprocher au mieux des conditions de stockage des déchets où la poudre oxydante sera déposée dans le fût comme dans un réacteur fermé.

Les essais avec ce réacteur ont consisté à remplir ce dernier avec un mélange d'hydrogène et d'argon avec une concentration en hydrogène comprise entre 0,1 et 2% volumique et une masse de poudre entre 0,1 et 5g.

Le type d'allure obtenu pour ces tests est représenté par la Figure IV-25.

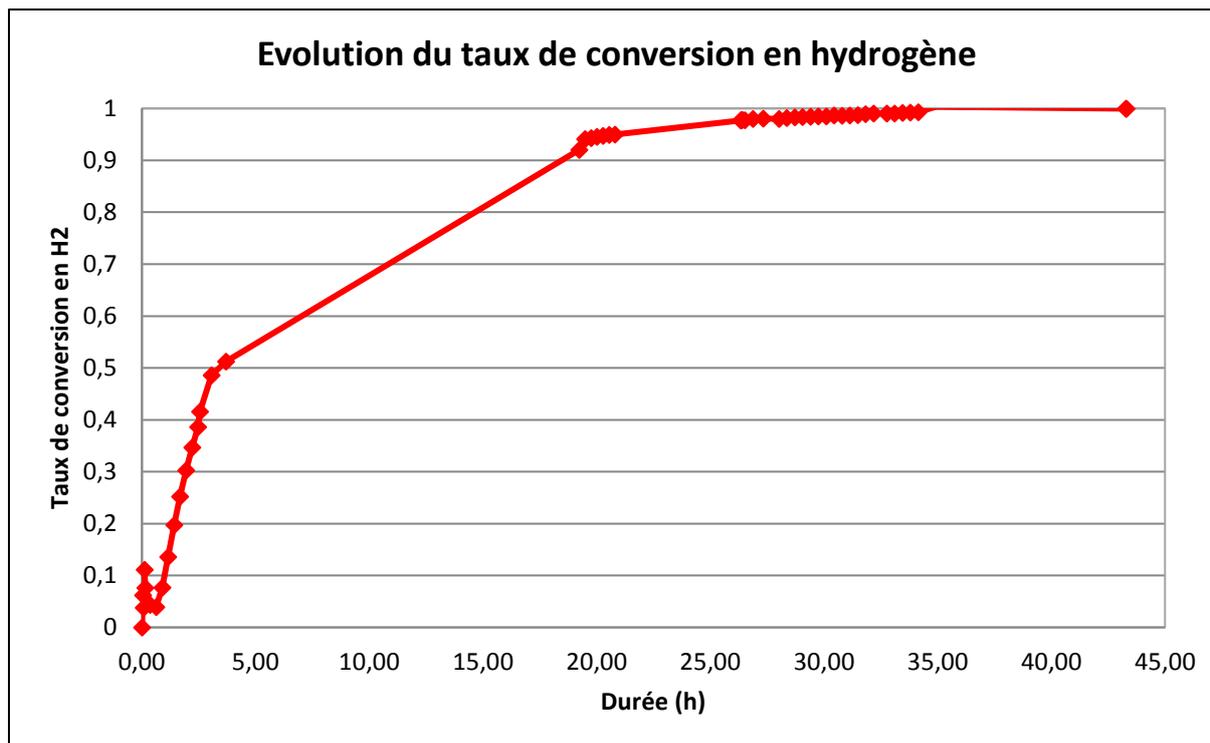


Figure IV-25 : Allure des courbes obtenues avec le réacteur fermé

Ce graphique montre que tout l'hydrogène injecté dans le réacteur atteint un taux de conversion de 100%. Le mélange de poudres oxydantes ayant été mis en excès pour cet essai, cela confirme la consommation de l'hydrogène par cette poudre.

Les zones où des points manquent correspondent à une défaillance du micro-GC durant la nuit.

Un test pour évaluer la capacité de piégeage de la poudre a été effectué. Le test consistait à injecter le mélange hydrogène-argon avec une concentration de 1000 ppmV en hydrogène dans le réacteur et de mesurer la variation de la concentration en hydrogène au cours du temps à l'aide du micro-chromatographe en phase gazeuse.

Pour obtenir la quantité totale d'hydrogène consommé par la poudre oxydante, il faut prendre en compte l'hydrogène prélevé par le micro-GC.

$$n_{\text{H}_2\text{consommé}} = n_{\text{H}_2\text{initiale}} - n_{\text{H}_2\text{finale}} - \sum n_{\text{H}_2\text{prélevé}} \quad (\text{IV-17})$$

Pour ce test, 0,5g de la poudre référence (90%  $\text{MnO}_2$ , 10%  $\text{Ag}_2\text{O}$ , imprégnation en eau) ont été déposés dans le fond du réacteur. Une fois que tout l'hydrogène injecté fut totalement consommé, 6 autres injections ont été effectuées pour analyser l'effet de la saturation de la poudre sur le taux de conversion.

La Figure IV-26 représente l'évolution du taux de conversion en hydrogène en fonction du temps pour les différentes injections effectuées avec 1000ppmV d'hydrogène. Dans ces cas-ci le taux de conversion n'atteint pas les 100 % en raison d'un volume prélevé non négligeable.

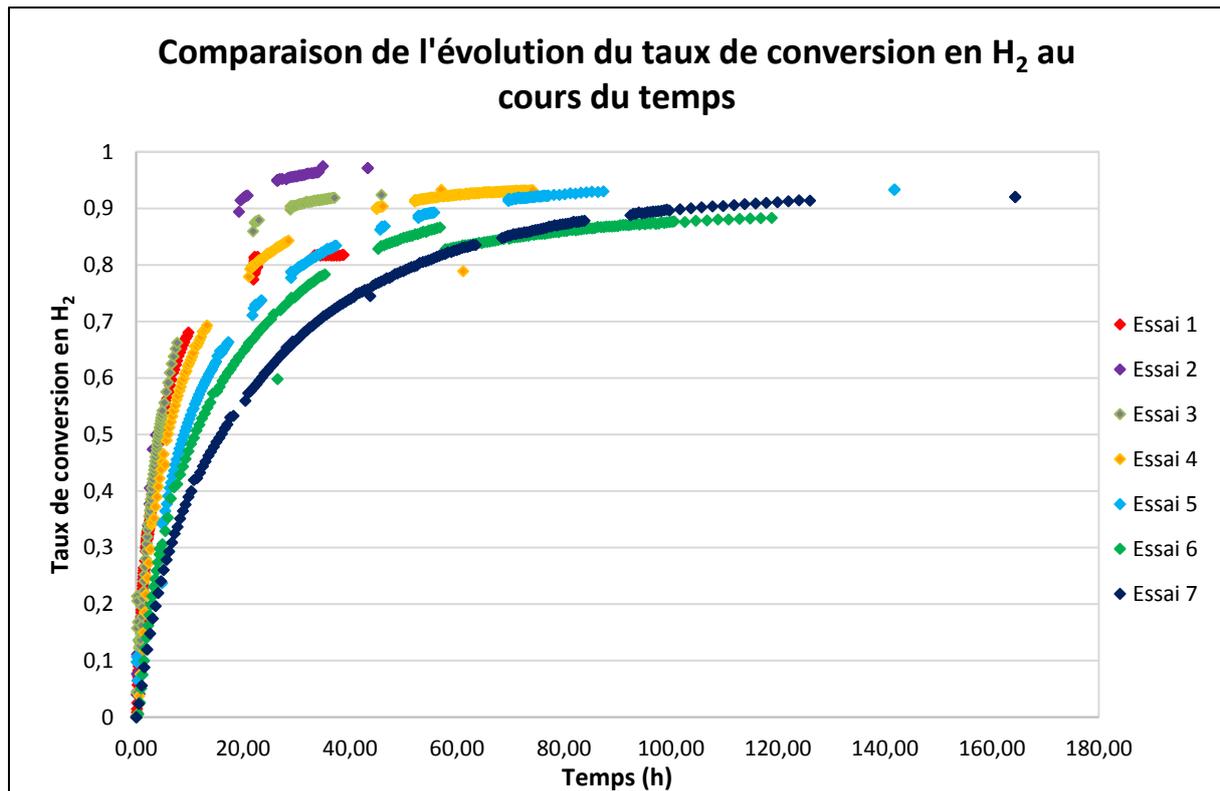


Figure IV-26 : Etude de la saturation de la poudre

Ce graphe montre clairement que plus la poudre est saturée, plus la consommation de l'hydrogène est ralentie.

#### IV.8.1.2 Obtention de la cinétique intrinsèque

Le calcul du module de Thiele vu au chapitre II permet de mettre en évidence le phénomène limitant. Dans ce cas-ci le module de Thiele est très inférieur à 1 ce qui montre que le régime limitant la réaction est le régime chimique. Ainsi, lorsque la poudre est en excès, la cinétique intrinsèque de la réaction peut se mettre sous la forme suivante :

$$r = k \cdot C_{H_2}^a \quad (IV-18)$$

Où  $a$  est l'ordre de la réaction et  $k$  la constante de vitesse.

Afin de déterminer l'ordre de la réaction des tests ont été effectués en réacteur fermé. Ils consistaient à étudier l'évolution de la concentration en hydrogène au cours du temps comme précédemment expliqué, avec une quantité de poudre en large excès afin de consommer tout l'hydrogène injecté et de se rapprocher du cas réel dans un fût.

Le bilan matière en dihydrogène sur le réacteur fermé permet d'obtenir l'évolution de la concentration en fonction du temps. Etant donné qu'il n'y a ni entrée ni sortie d'hydrogène le bilan peut se mettre sous la forme suivante :

$$-rV = \frac{dn_{H_2}}{dt} \quad (IV-19)$$

Ce qui donne l'équation différentielle suivante pour la détermination de l'évolution de la concentration en hydrogène en fonction du temps :

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = -k \cdot C_{H_2}^a \quad (IV-20)$$

En intégrant cette équation différentielle pour les ordres 0, 1 et 2 les trois allures de courbes peuvent être comparées à celle obtenue expérimentalement et vont en optimisant les valeurs de la constante cinétique se rapprocher au maximum de l'allure réelle. La Figure IV-27 présente les résultats de ces simulations.

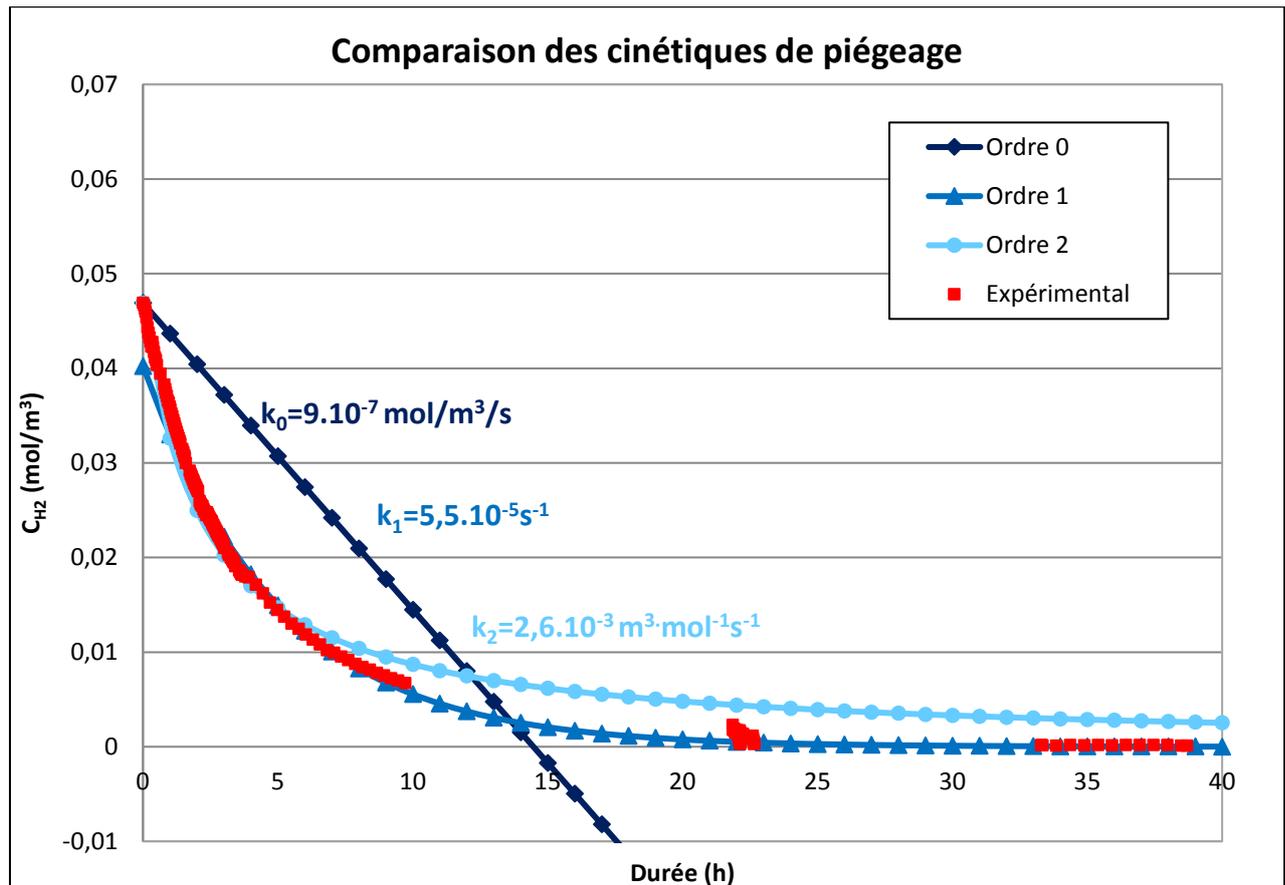


Figure IV-27 : Détermination de l'ordre de la réaction

Ce graphe montre explicitement que l'ordre de réaction se rapprochant le plus de la courbe expérimentale est l'ordre 1 avec une constante cinétique de  $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

Ainsi, s'agissant d'une réaction du premier ordre par rapport à l'hydrogène, sa concentration en fonction du temps peut s'exprimer sous la forme :

$$C_{H_2} = C_{H_2_0} \cdot e^{-k \cdot t} \quad (IV-21)$$

Où  $C_{H_2_0}$  est la concentration initiale en hydrogène et  $t$  le temps en seconde.

### IV.8.2 Cas où le piègeur n'est plus en excès

#### IV.8.2.1 Modèle à cœur rétrécissant

Lorsque la poudre n'est pas en excès, la consommation de l'hydrogène se fait différemment en raison de la saturation de la poudre au fur et à mesure de la réaction. Pour déterminer la vitesse apparente dans ces conditions, on propose d'utiliser le modèle à cœur rétrécissant, décrit au chapitre II. Il s'agit d'un modèle qui prend en compte les différents phénomènes se déroulant lors de la réaction gaz-solide entre les oxydes et l'hydrogène. Ces phénomènes sont la réaction chimique en elle-même, les phénomènes de diffusion externe de l'hydrogène jusqu'aux particules solides et les phénomènes de diffusion interne de l'hydrogène à travers la poudre d'oxyde et la couche de produits formés. Ces trois phénomènes peuvent affecter ensemble ou séparément la vitesse apparente de la réaction chimique.

Les trois vitesses apparentes résultant du régime limitant ont été mises en évidence au chapitre II. Le module de Thiele étant inférieur à 1, le modèle proposé par la suite est donc inspiré de l'expression de la vitesse en régime chimique.

Afin de tenir compte des deux phases (1 et 2) observées sur les courbes de percée, le piégeage est modélisé comme étant la somme de deux réactions chimique d'ordre 1 consommant de l'hydrogène. La première réaction est présente uniquement dans la phase 1. Alors que la deuxième réaction est présente dans les phases 1 et 2. Ce qui revient aux réactions suivantes :



La vitesse volumique de la réaction 1 peut se mettre sous la forme suivante :

$$r_1 = \frac{3}{R_0} \cdot k_1 C_{\text{H}_2} (1 - X_{\text{Ox1}})^{\frac{2}{3}} \quad (\text{IV-22})$$

Où, de la même manière,  $k_1$  serait la constante cinétique de la réaction 1 en m/s et  $X_{\text{Ox1}}$  le taux de conversion de l'oxyde mixte 1.

Aussi, la vitesse volumique de la réaction 2 s'écrit de la façon suivante :

$$r_2 = \frac{3}{R_0} \cdot k_2 C_{\text{H}_2} (1 - X_{\text{Ox2}})^{\frac{2}{3}} \quad (\text{IV-23})$$

Où,  $k_2$  serait une constante cinétique globale du système en m/s et  $X_{\text{Ox2}}$  le taux de conversion de l'oxyde mixte 2.

Les vitesses  $r_1$  et  $r_2$  sont exprimées en mol/m<sup>3</sup> de gaz dans le réacteur/s.

#### IV.8.2.2 Bilans matière sur le réacteur fermé

Le bilan matière sur l'hydrogène au sein du réacteur fermé est le suivant :

$$\frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = - r_1 - r_2 \quad (\text{IV-24})$$

Avec :  $C_{H_2}$  la concentration d'hydrogène dans le réacteur en mol. m<sup>-3</sup>  
t le temps en s

Le bilan sur l'oxyde mixte 1 est le suivant :

$$\frac{dn_{Ox1}}{dt} = -r_1 V \quad (IV-25)$$

Et  $n_{Ox1} = n_{Ox10}(1 - X_{Ox1})$

Avec :

$n_{Ox1}$  la quantité d'oxyde mixte 1 en mol

$n_{Ox10}$  la quantité initiale d'oxyde mixte 1 en mol

$X_{Ox1}$  l'avancement sur l'oxyde mixte 1

t le temps en s

V le volume du réacteur en m<sup>3</sup>

De la même manière le bilan sur l'oxyde mixte 2 est :

$$\frac{dX_{Ox2}}{dt} = r_2 \cdot \frac{V}{n_{Ox20}} \quad (IV-26)$$

Le modèle se résume donc au système de trois équations différentielles suivant, ayant pour variables la concentration en hydrogène dans le réacteur et les taux de conversion des deux oxydes mixtes.

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = -\frac{3}{R_0} k_1 C_{H_2} (1 - X_{Ox1})^{2/3} - \frac{3}{R_0} k_2 C_{H_2} (1 - X_{Ox2})^{2/3} \quad (IV-27)$$

$$\frac{dX_{Ox1}}{dt} = \frac{3}{R_0} k_1 C_{H_2} (1 - X_{Ox1})^{2/3} \frac{V}{n_{Ox10}} \quad (IV-28)$$

$$\frac{dX_{Ox2}}{dt} = \frac{3}{R_0} k_2 C_{H_2} (1 - X_{Ox2})^{2/3} \frac{V}{n_{Ox20}} \quad (IV-29)$$

Les constantes cinétiques  $k_1$  et  $k_2$  sont les inconnues du système.

Les quantités initiales en oxydes mixtes sont déterminées grâce aux capacités de piégeage de l'hydrogène de chacune des réactions. Pour cette étude, la capacité totale Ca a été fixée à 125 Ncm<sup>3</sup>/g. Cette capacité totale est la somme des deux capacités Ca<sub>1</sub> et Ca<sub>2</sub> respectivement obtenues par la consommation de l'hydrogène suivant les réactions 1 et 2.

Ainsi :

$$n_{Ox10} = \frac{Ca_1}{V_m} \times m_{poudre} \quad (IV-30)$$

$$n_{Ox20} = \frac{Ca_2}{V_m} \times m_{poudre} \quad (IV-31)$$

Avec  $V_m$  le volume molaire dans les CNTP égal à 22 400 cm<sup>3</sup>/mol et  $m_{poudre}$  la masse de poudre en g.

La Figure IV-28 permet d'illustrer le modèle. L'aire totale sous la courbe correspond à la capacité totale de l'essai. L'aire de la réaction 1 correspond à la capacité de la réaction 1, l'aire de la réaction 2 correspond à la capacité de la réaction 2.

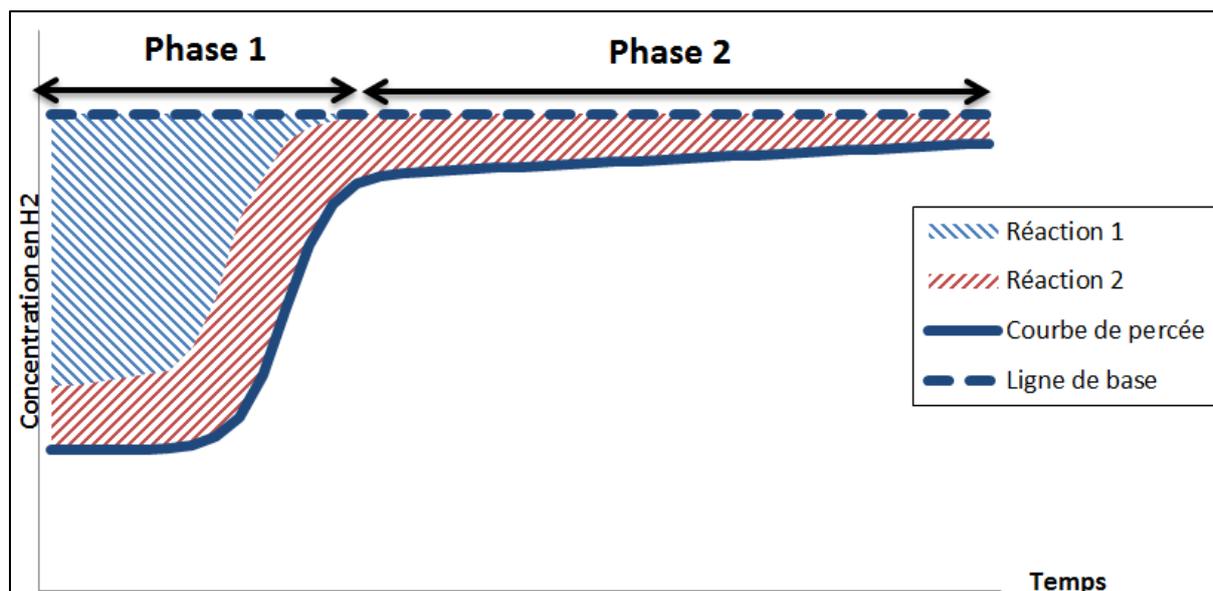


Figure IV-28 : Représentation qualitative de la courbe de percée associée au modèle

En intégrant uniquement sur la « phase 2 » il est possible d'obtenir la capacité de cette phase. La durée de « la phase 2 » étant connue, il est possible de déterminer la capacité horaire de la deuxième réaction. En faisant l'approximation qu'elle varie peu en 24h (étant donné que le piégeage est loin d'être fini au bout de 24h), cette dernière permet ensuite de déterminer la capacité de piégeage de la deuxième réaction pendant la phase 1 qui a une durée fixée. La capacité totale de la réaction 2,  $Ca_2$  est alors obtenue. Pour déterminer la capacité  $Ca_1$ , il suffit alors de soustraire à la capacité totale la capacité  $Ca_2$ .

Les résultats ont donné une valeur de  $9 \text{ Ncm}^3/\text{g}$  pour  $Ca_1$  et  $116 \text{ Ncm}^3/\text{g}$  pour  $Ca_2$

Etant donné que les deux capacités de piégeage sont connues, les taux de conversion des deux oxydes mixtes peuvent être déterminés pour chacun des points des essais en réacteur fermé :

$$X_{\text{Ox1}} = \frac{Ca_1 \text{RFi}}{Ca_1} \text{ et } X_{\text{Ox2}} = \frac{Ca_2 \text{RFi}}{Ca_2}$$

### IV.8.2.3 Détermination des constantes cinétiques

#### IV.8.2.3.1 Description des essais effectués

Afin de déterminer les deux constantes  $k_1$  et  $k_2$ , une succession de tests en réacteur fermé et réacteur ouvert à lit fixe a été effectuée. Les tests consistaient à saturer les poudres petit à petit pour obtenir des points à différents taux de conversion des oxydes afin d'avoir des points situés sur les deux paliers.

L'ensemble des tests est un cycle répété trois fois des essais suivants avec la même poudre :

- Deux essais en réacteur fermé successifs (ou RF) avec injection d'un mélange à 1000 ppmV d'hydrogène
- Un essai en réacteur ouvert à lit fixe (RO) pour saturer un peu la poudre avec une concentration en hydrogène de 500 ppmV

La Figure IV-29 représente schématiquement l'ensemble des tests effectués pour la détermination des constantes cinétiques.

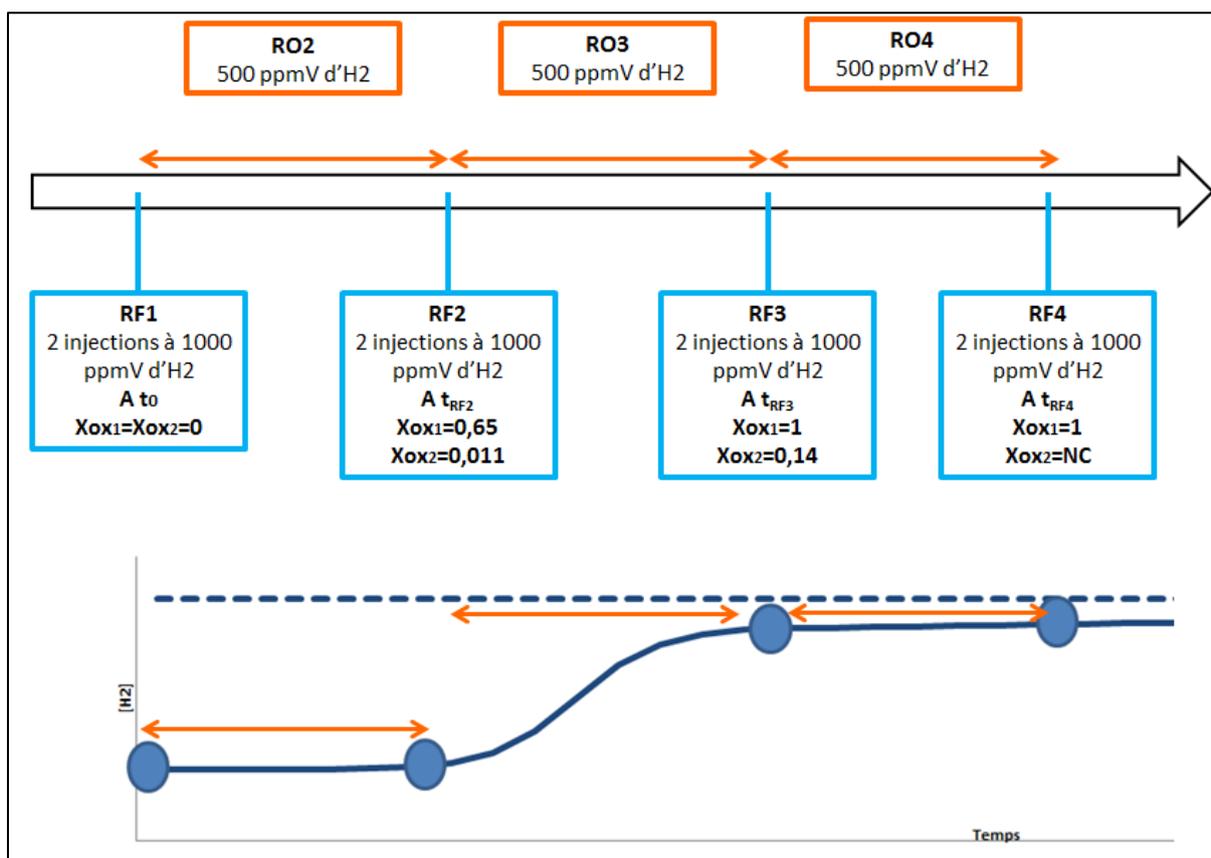


Figure IV-29 : Déroulement des différents essais pour la détermination des constantes cinétiques

Le premier test (RF1) était en réacteur fermé où deux injections d'hydrogène à 1000 ppmV dans l'argon ont été effectuées. Ensuite la poudre a été déposée dans le réacteur ouvert à lit fixe pour réagir avec l'hydrogène pendant quelques heures (RO2) afin de saturer un peu plus la poudre avant le test en RF2 réalisé de la même manière que le RF1. S'enchaîne ensuite le RO3 afin d'atteindre un taux de conversion des deux oxydes supérieur aux précédents puis le RF3, RO4 et enfin RF4 de la même façon que précédemment. Dans la suite seront explicités l'intérêt des différents tests.

#### IV.8.2.3.2 Résultats de la modélisation

Les deux seules inconnues au modèle sont les constantes des deux réactions. Il y a trois variables dans le modèle : la concentration en hydrogène et les taux de conversion des oxydes mixtes. Pour le résoudre, il est nécessaire d'effectuer une discrétisation. Le plan d'expérience proposé est décrit dans le Tableau IV-7.

	RF1	RF2	RF3	RF4
$X_{ox1}$	0	0.65	1	1
$X_{ox2}$	0	0.011	0.14	NC
[H <sub>2</sub> ] en ppmV	1000 → 0	1000 → 0	1000 → 0	1000 → 0

Tableau IV-7 : Plan d'expérience

Quatre tests en adéquation avec le plan d'expérience ont été effectués sur la poudre retenue en réacteur fermé afin de déterminer les constantes associées au modèle et de vérifier si celui-ci était satisfaisant.

Les taux d'avancement  $X_{ox1}$  et  $X_{ox2}$  sont liés. Si une valeur est fixée, l'autre l'est aussi. Il a été choisi deux couples de taux d'avancement dans la « phase 1 » et deux autres couples dans la « phase 2 ». Le premier point de chaque couple permet de calculer la constante, et le deuxième de la valider (ou de l'invalidier). Le test RF4 n'étant pas exploitable, il y a donc qu'un seul point pour la « phase 2 » ce qui peut laisser une incertitude quant à la modélisation.

Le modèle (équations IV-15, IV-16 et IV-17) a été programmé dans le logiciel de calcul numérique Scilab®. Pour résoudre le problème, il est nécessaire de déterminer dans un premier temps la constante  $k_2$  grâce à la « phase 2 » où a lieu uniquement la réaction avec l'oxyde mixte 2, la « phase 1 » possédant deux inconnues ( $k_1$  et  $k_2$ ).

La première étape est donc de déterminer la constante  $k_2$  grâce au test RF3. Plusieurs simulations sont effectuées grâce à Scilab® en faisant varier  $k_2$  jusqu'à ce que le modèle corresponde aux résultats expérimentaux. Pour une constante  $k_2$  égale à  $5.10^{-10}$  m.s<sup>-1</sup> le modèle correspond parfaitement au résultat expérimental du test RF3 (cf Figure IV-30).

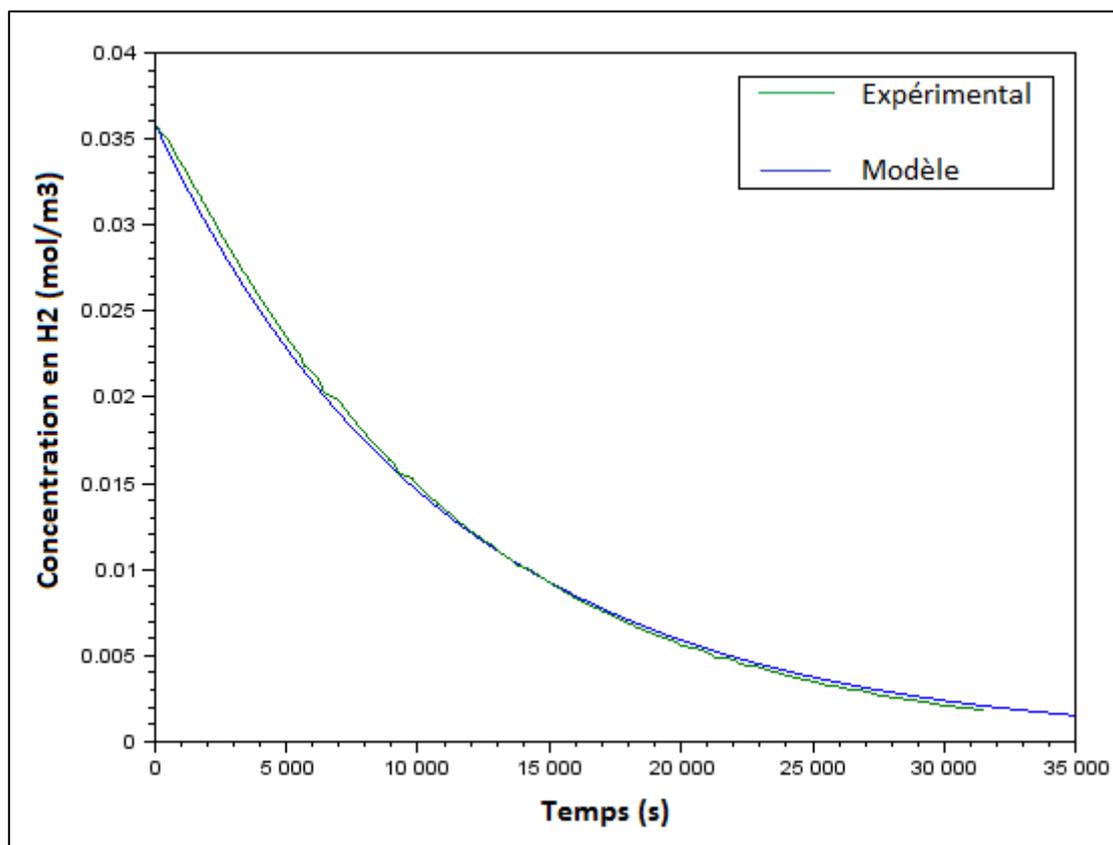
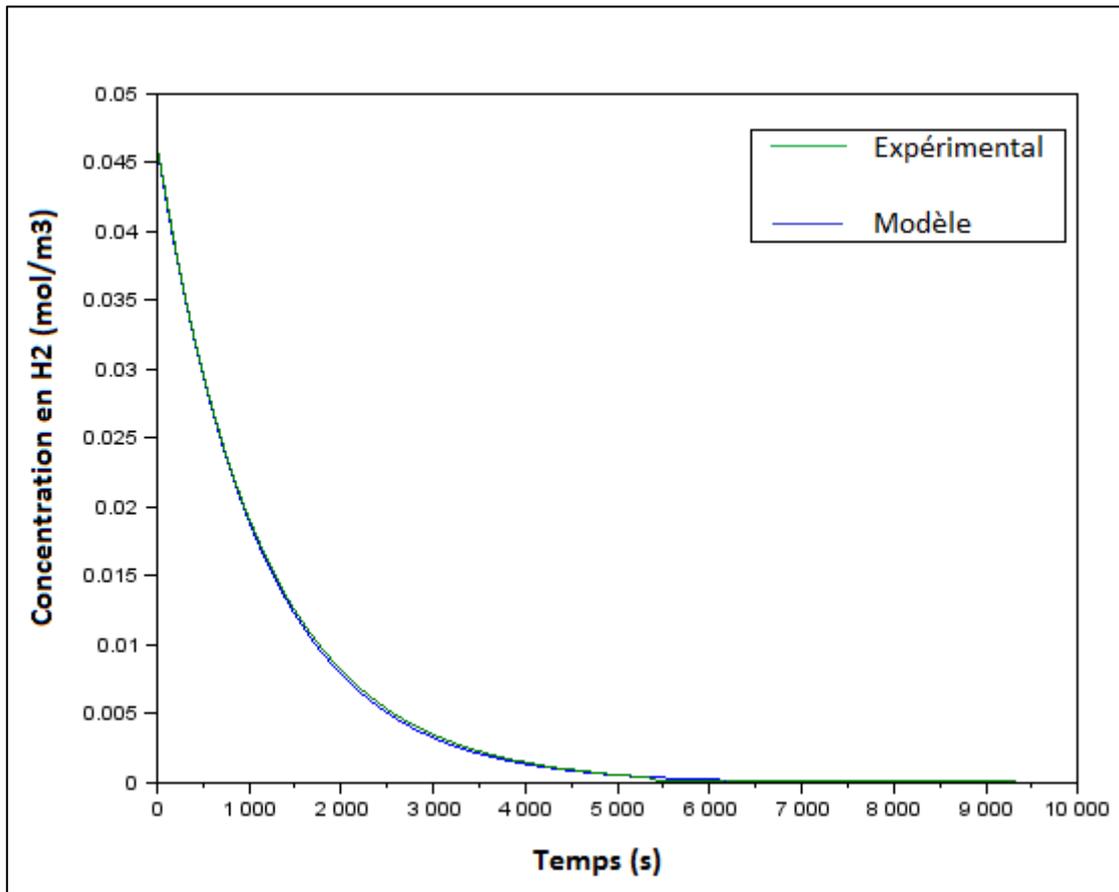


Figure IV-30 : Résultats RF3

De la même façon,  $k_1$  va être déterminé grâce au test RF1. Une constante  $k_1$  égale à  $4.10^{-9}$   $m.s^{-1}$  permet de faire correspondre le modèle et l'expérience, cf Figure IV-31.



*Figure IV-31 : Résultats RF1*

Enfin une simulation avec tous les paramètres calculés du modèle est effectuée sur le point RF2 afin de vérifier si le modèle correspond. Le résultat est présenté sur la Figure IV-32.

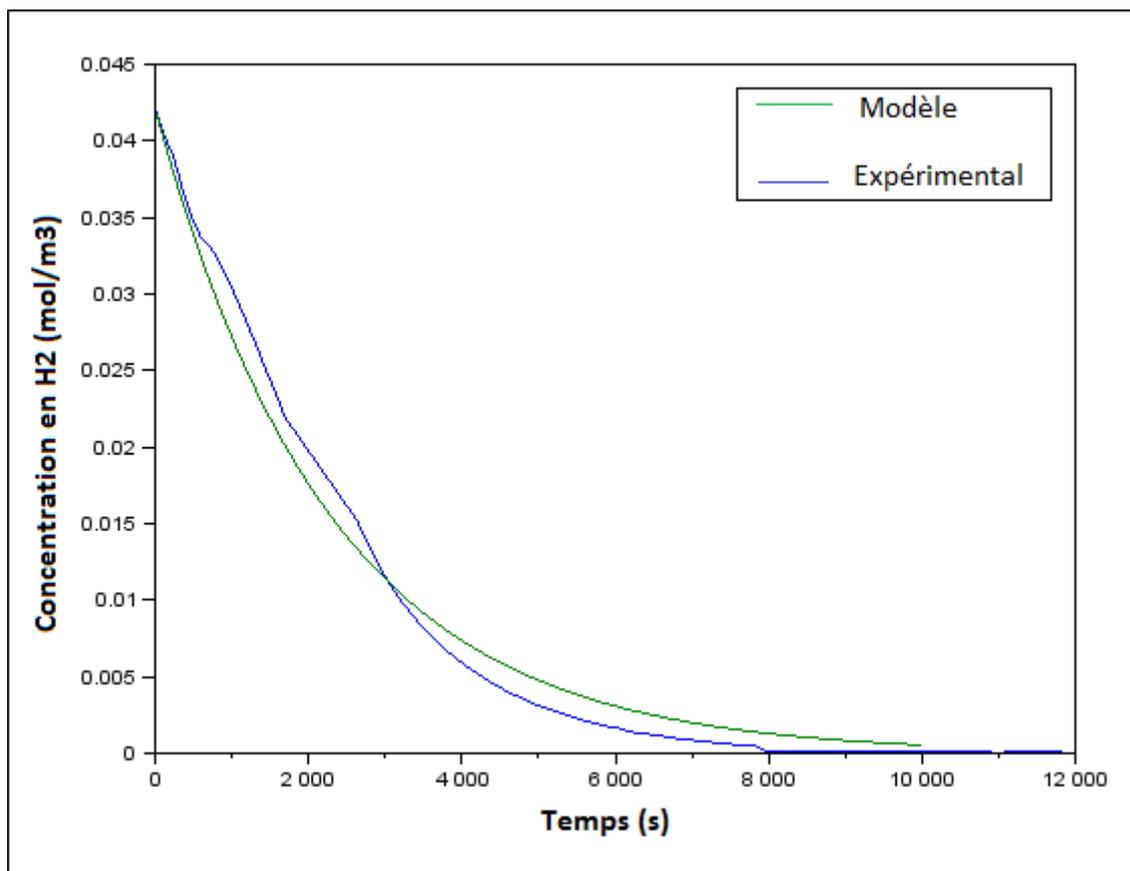


Figure IV-32 : Vérification des résultats : RF2

Les résultats expérimentaux coïncident avec le modèle, celui-ci est donc validé. Les constantes associées sont :

- $k_1 = 4.10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$
- $k_2 = 5.10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$

Les simulations de ce modèle ont été effectuées pour déterminer les constantes cinétiques correspondant au mécanisme 1. Pour le mécanisme 2, le système d'équations différentielles est identique au premier, les constantes cinétiques sont donc inchangées.

## IV.9 Vérification du choix de la nsutite

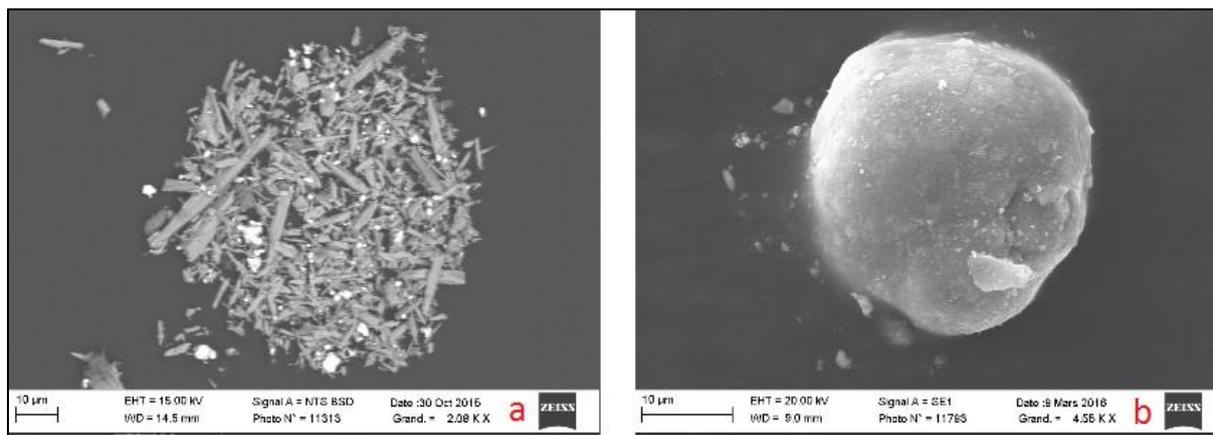
Etant donné que ce piègeur a pour but final d'être utilisé dans les colis de déchets tritiés, il était important de vérifier qu'un lot de MnO<sub>2</sub> simple de Merck® permettait ou non de piéger le dihydrogène.

C'est pour cela qu'une poudre référence composée de 90% d'oxyde de manganèse simple Merck® (phase pyrolusite) et de 10% d'oxyde d'argent a été préparée (avec une imprégnation en eau). Cette poudre a été testée, de la même manière, sur le banc expérimental CIGNE avec le réacteur ouvert à lit fixe sur une durée de 24h et les capacités de piégeage obtenues pour les trois tests effectués étaient comprises entre 0 et 5 Ncm<sup>3</sup> d'hydrogène par gramme de poudre (Cf Annexe G où seul un essai est présenté).

Afin de comprendre d'où venait cette différence, de nombreux tests ont été effectués avec dans le but d'augmenter la surface spécifique de la poudre qui était de 4 m<sup>2</sup>/g, mesurée par la

méthode BET, contrairement à celle du  $MnO_2$  « surface activée » qui a une surface spécifique de  $88,1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Un broyeur à billes a ainsi été utilisé dans l'objectif d'augmenter la surface spécifique de la poudre afin d'obtenir de meilleurs résultats. La surface spécifique obtenue est alors passée de 4 à  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  mais les capacités obtenues restaient toujours inférieures à  $5 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ . Le broyeur à bille n'a donc pas permis d'atteindre la surface spécifique souhaitée.

Des analyses MEB ont été effectuées sur le lot de  $MnO_2$  simple et sur celui « surface activée ». Les deux échantillons de poudres ont présenté deux structures cristallographiques différentes, des bâtonnets pour la poudre du  $MnO_2$  simple (a) et des grains sphériques pour celui « surface activée » (b) (cf Figure IV-33).



**Figure IV-33 : Comparaison au MEB des deux poudres (a) poudre  $MnO_2$  simple, (b) poudre  $MnO_2$  « surface activée »**

La différence de capacités vient donc de la qualité de la poudre, l'oxyde de manganèse « surface activée » Merck® doit donc être choisi pour une utilisation à échelle industrielle.

## IV.10 Précision des résultats

### IV.10.1 Incertitudes des mesures

Les résultats des essais sur l'installation CIGNE sont à prendre avec beaucoup de vigilance en raison du nombre important de sources d'incertitudes. En effet, plusieurs types d'erreurs sont à prendre en compte :

- Les erreurs systématiques : elles proviennent d'un mauvais étalonnage des appareils de mesure, d'un mauvais réglage à 0 de la balance utilisée, du vieillissement des composants et du protocole expérimental
- Les erreurs aléatoires : elles découlent des fluctuations des paramètres physiques tels que la température ou la pression et de l'opérateur

Pour les essais sur CIGNE, les incertitudes viennent :

- Des débitmètres (l'incertitude vaut  $0,02 \text{ L}/\text{min}$  pour l'argon et  $0,02 \text{ mL}/\text{min}$  pour l'hydrogène)
- Du micro-chromatographe en phase gazeuse

- Du miroir refroidi
- Des manomètres à aiguille et de leur lecture par l'expérimentateur
- De la préparation du réacteur par l'opérateur
- De la température ambiante et de la pression atmosphérique qui varient au cours du temps

Pour la préparation des poudres les erreurs résultent :

- De la balance
- De l'éprouvette graduée
- De l'expérimentateur

Ainsi, pour la détermination des capacités de piégeage des différentes poudres, trop de paramètres doivent être pris en compte pour évaluer l'incertitude absolue de la capacité.

C'est pour cela qu'une étude de sensibilité a été effectuée afin de connaître l'étendue des résultats en fonction des fluctuations des conditions expérimentales.

#### ***IV.10.2 Etude de sensibilité***

Cette étude de sensibilité consiste à évaluer l'impact qu'ont les variations des conditions expérimentales au cours du temps sur les valeurs des capacités de piégeage.

Etant donné qu'il existe deux types de courbes de percée de l'hydrogène présentant des résultats très différents, l'étude de sensibilité se portera sur ces deux allures de courbes afin d'avoir un ordre de grandeur des variations pouvant être atteintes dans les deux cas, pour deux tests donnés.

Par exemple, quatre tests ont été effectués pour la poudre X3 composée de 89% de  $MnO_2$ , 10% d' $Ag_2O$  et 1% de palladium avec imprégnation en eau, les résultats obtenus ont été présentés précédemment, les valeurs des capacités obtenues sont les suivantes : 17,63 ; 16,92 ; 28,59 et 14,51  $Ncm^3/g$ .

La valeur la plus élevée de 28,59  $Ncm^3/g$  correspond à la deuxième allure de courbe. Pour une concentration initiale souhaitée à 500 ppmV, les consignes imposées aux débitmètres d'argon et d'hydrogène étaient de 1L/h pour l'argon et 0,5mL/min pour l'hydrogène. Et par rapport aux différentes variables dont dépend la concentration, celle de l'hydrogène en entrée du réacteur fluctue entre 510 et 550 ppmV, ce qui induit une valeur de la capacité de piégeage réelle comprise entre 10 et 55  $Ncm^3/g$ .

Dans le cas de la première allure de courbe la valeur de la capacité est située entre 1 et 38  $Ncm^3/g$ .

#### ***IV.10.3 Calculs statistiques***

Afin de comparer de façon équitable les résultats des capacités de piégeage, le calcul des écart-type et des coefficients de variation [10] ont été effectués. Pour ces calculs, les valeurs aberrantes des essais ayant exceptionnellement bien fonctionné n'ont pas été prises en comptes.

Poudre	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Moyenne	Variance	Ecart type	CV = coefficient de variation ( $\sigma/\mu$ )
X1	11,00	12,72	12,91	12,21	0,74	0,86	7%
X2	16,27	17,43	17,15	17,29	0,36	0,60	3%
X3	17,63	16,92	14,51	15,71	2,19	1,48	9%
X5	19,93	17,20	-	18,56	1,24	1,11	6%
X9	18,46	22,10	32,37	24,31	34,68	5,88	24%

*Tableau IV-8 : Calculs d'incertitudes*

#### **IV.10.4 Conclusion**

Cette partie a permis de mettre en évidence que de nombreux paramètres et outils expérimentaux pouvaient être source d'erreurs et qu'il est donc important de garder un regard critique sur ces résultats. Les essais effectués durant l'été ont amplifié les erreurs en raison de la variation de température entre le jour et la nuit, ce qui rend les essais des poudres X5 et X9 peu comparables aux autres.

### **IV.11 Etape de l'adsorption de l'eau**

Pour cette étude du piégeage du tritium au sein de colis de déchets radioactifs, le mécanisme de piégeage envisage deux étapes : une première étape de consommation de l'hydrogène tritié par le mélange des deux oxydes formant de l'argent, de l'eau tritiée et d'autres produits actuellement inconnus, puis une seconde étape d'adsorption de cette eau tritiée sur un tamis moléculaire de type zéolithe.

Le principal enjeu de la thèse était de comprendre le mécanisme d'action de la poudre oxydante composée d'oxyde de manganèse et d'oxyde d'argent sur l'hydrogène qui permet de consommer ce dernier. Bien que n'étant pas l'objectif premier de cette thèse, nous avons tenu à résumer les principaux résultats obtenus au sujet de l'adsorption de l'eau car cette étape joue un rôle important dans le procédé global de piégeage.

Dans le cadre de la valorisation du tritium, des études sur la détritiation d'effluents ou de déchets tritiés ont été effectuées.

Les centres de recherche sur la fusion nucléaire ainsi que les laboratoires utilisant de l'hydrogène tritié nécessitent des systèmes de détritiation de l'air au sein de leur structure afin de limiter les émissions de particules  $\beta^-$  lors de la désintégration radioactive du tritium. Pour cela l'hydrogène tritié est oxydé en eau tritiée et celle-ci est adsorbée par un tamis moléculaire [11].

Ce type de procédé d'adsorption est utilisé dans le cadre de la détritiation de l'air mais aussi pour la détritiation de gaz inertes, pour la purification chimique des gaz d'échappement du plasma et pour les séparations isotopiques [12]–[14].

Différents adsorbants peuvent être utilisés, des tamis moléculaire type zéolithe ou du gel de silice. Les mécanismes d'adsorption de l'eau tritiée ne sont pas les mêmes. Dans le cas des tamis moléculaires, les molécules d'eau migrent à travers les pores puis sont stabilisées dans

les cavités. Pour le gel de silice, les molécules sont piégées à la surface de l'adsorbant par liaisons hydrogène [15].

A basse température (25°C) et à une pression de vapeur d'eau de 20 mmHg, le gel de silice a une capacité d'adsorption supérieure à celle des zéolites 13X et 5A, en effet pour le gel de silice elle est de 16 mmol/mL alors que pour les zéolites elle est de 10 mmol/mL [16]. Néanmoins à plus haute température et plus faible pression de vapeur d'eau les zéolites ont de meilleures performances [13]. Un autre type de zéolite, la zéolite CaY avec un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5.0 a aussi montré de bonnes performances dans le cadre des systèmes de détritiation d'atmosphère [17].

La cinétique d'adsorption de l'eau tritiée par ces trois types d'adsorbant suit un ordre 1 [16].

L'étude du vieillissement artificiel des zéolites 5A a été effectuée par des cycles d'adsorption-désorption de 32h à 723K [11] ; ils ont montré que ces zéolites diminuaient leur performance d'adsorption de 9%.

Ces différentes études mettent en évidence l'intérêt d'utiliser un adsorbant de type zéolite pour piéger l'eau tritiée formée au sein de la structure du tamis moléculaire.

## IV.12 Conclusion

L'étude du piégeage de l'hydrogène par une poudre composée d'oxydes de manganèse et d'argent a été longuement étudiée au cours de cette thèse. Ce chapitre a permis de détailler les différents résultats obtenus concernant le piégeage. Une étude préliminaire concernant la caractérisation a été effectuée dans le but de connaître toutes les particularités de la poudre et en particulier sa composition après qu'elle ait été préparée. Les résultats MEB, DRX et ATG ont montré qu'un nouveau composé avait été formé lors de la fabrication de la poudre avec la solution d'imprégnation. Ce composé n'a pas pu être identifié avec certitude mais il pourrait s'agir d'un oxyde mixte de type  $\text{Ag}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ . Cette découverte a donc remis en cause le mécanisme proposé en début de chapitre.

Ensuite, des tests sur l'installation CIGNE avec le réacteur ouvert à lit fixe ont été réalisés sur plusieurs poudres de composition et de mode de fabrication différents afin de déterminer l'influence de l'ajout de catalyseur ou de la solution d'imprégnation de la poudre sur l'efficacité du piégeage. Des difficultés de reproductibilité des essais sont apparues et ont limité le nombre d'essais à effectuer. Les capacités de piégeage obtenues pour chacune des poudres testées n'ont pas montré de réelles différences. Le choix s'est donc porté sur un mélange de poudre composés de 90% d'oxyde de manganèse et 10% d'oxyde d'argent avec une imprégnation en eau, d'autant plus que cela rend le procédé industriel simple et peu coûteux.

Des tests en réacteur fermé ont permis d'obtenir la capacité minimale de piégeage de la poudre, celle-ci a été estimée à 125  $\text{Ncm}^3/\text{g}$ .

Deux mécanismes de piégeage ont été proposés dans ce chapitre, ces derniers concernent la consommation de l'hydrogène par des oxydes mixtes.

Les tests en réacteur fermé ont aussi été réalisés pour étudier la cinétique de réaction. Un modèle comportemental a été développé pour la détermination des constantes cinétiques en lien avec les mécanismes suggérés. Enfin, la cinétique de réaction lorsque le piègeur est en excès a été étudiée et il s'est avéré qu'elle était d'ordre 1. Cette dernière sera utilisée pour la modélisation du piégeage du tritium au sein de colis de déchets, présentée dans le chapitre suivant.

## IV.13 Bibliographie

- [1] V. Chaudron, “ Etude de la mitigation du risque hydrogène dans un réacteur de fusion thermonucléaire par réduction d'un oxyde métallique,” Institut National Polytechnique de Lorraine, 1998.
- [2] C. Maruejols, “ Evaluation de moyens de mitigation innovants du risque hydrogène dans les réacteurs de fusion thermonucléaire,” Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003.
- [3] X. Lefebvre, K. Liger, and M. Troulay, “ Procédé et dispositif de réduction du dégazage de déchets tritiés issus de l'industrie nucléaire,” FR 11 61500, 2011.
- [4] K. Galliez, “ Étude et compréhension du piégeage irréversible de l'hydrogène à l'aide d'un mélange MnO<sub>2</sub>/Ag<sub>2</sub>O,” Université de Nantes, 2012.
- [5] A. Roman and B. Delmon, “Promoter and carrier effects in the reduction of NiO/SiO<sub>2</sub>,” *J. Catal.*, vol. 30, pp. 333–342, 1973.
- [6] H. Charcosset, R. Frety, A. Soldat, and Y. Trambouze, “Increase of reducibility of NiO by H<sub>2</sub>, due to pretreatment with salt solutions,” *J. Catal.*, vol. 22, no. 2, pp. 204–212, Aug. 1971.
- [7] T. Kiyoshi and I. Masao, “Study on thermal decomposition of MnO<sub>2</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by thermal analysis,” *Trans. Jpn. Inst. Met.*, vol. 24, pp. 754–758, 1983.
- [8] A. Kozawa and K. V. Kordesch, “ Silver catalyzed manganese dioxide hydrogen gas absorber,” 05/618,022.
- [9] A. Kozawa and K. . Kordesch, “Silver-catalysed MnO<sub>2</sub> as hydrogen absorber,” *Electrochimica Acta*, vol. 26, no. 10, pp. 1489–1493, 1981.
- [10] N. Becheikh, “ Modélisation et simulation numérique de la dégradation photocatalytique d'un polluant modèle dans microréacteur,” Université de Lorraine, 2012.
- [11] C. Malara, I. Rikapito, R. A. H. Edwards, and F. Toci, “Evaluation and mitigation of tritium memory in detritiation dryers,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 273, no. 2, pp. 203–212, Jul. 1999.
- [12] Y. Iwai and T. Yamanishi, “Isotopic distribution coefficient of tritiated water adsorbed on faujasite-type zeolite,” *ResearchGate*, vol. 56, no. 1, pp. 158–162, Jul. 2009.
- [13] F. Toci, A. Viola, R. A. H. Edwards, T. Mencarelli, and V. Forcina, “Sorbent materials for fusion reactor tritium processing,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 28, pp. 373–377, Mar. 1995.
- [14] K. Kotoh, S. Takashima, and Y. Nakamura, “Molecular-sieving effect of zeolite 3A on adsorption of H<sub>2</sub>, HD and D<sub>2</sub>,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 84, no. 7–11, pp. 1108–1112, Jun. 2009.
- [15] M. Nakashima and E. Tachikawa, “Radiolytic gas production from tritiated water adsorbed on molecular sieve 5A,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 24, pp. 41–46, 1987.
- [16] M. Nakashima and E. Tachikawa, “Removal of tritiated water vapor by molecular sieves 5A and 13X, silica gel and activated alumina,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 19, pp. 571– 577, 1982.
- [17] Y. Iwai and T. Yamanishi, “Development of tritiated vapor absorbent applicable to the atmospheric detritiation system in a nuclear facility,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 68, no. 9, pp. 1642–1649, Sep. 2010.

# **Chapitre V : Modélisation du piégeage du tritium au sein d'un colis de déchets**



## V.1 Introduction

Une modélisation a été effectuée dans l'objectif de quantifier l'influence concrète du piègeur sur le dégazage du tritium au sein de colis de déchets tritiés. Ce dernier chapitre détaille précisément l'étude de la compétition entre le phénomène de piégeage et la diffusion du tritium au sein d'un fût de déchets radioactifs tritiés. Pour cela, une première partie explicitera les différents phénomènes mis en jeu au sein du colis de déchets. Puis seront présentées les équations du modèle pour finalement aboutir aux résultats de la modélisation et aux conclusions quant à l'efficacité du piègeur sur la limitation du taux de dégazage en tritium des colis de déchets.

## V.2 Description des phénomènes mis en jeu

### *V.2.1 Le type de colis de déchets étudié dans le cadre de cette thèse*

Le cadre de cette étude concerne la diffusion et le piégeage du tritium au sein d'un colis de déchets de type MA-VL (Moyenne Activité – Vie Longue), c'est-à-dire des déchets dont l'activité est comprise entre  $10^6$  et  $10^{10}$  Bq/g et dont la période radioactive est supérieure à 30 ans. Pour ce chapitre, le colis étudié est un fût cylindrique en acier inoxydable de  $1,9 \text{ m}^3$  composés de déchets contaminés par du tritium tels du matériel de maintenance ou des déchets technologiques [1] L'activité initiale est de  $3,55 \cdot 10^8$  Bq/g. Il faut savoir qu'un gramme de tritium équivaut à 359 TBq, ce colis contient donc 4,70g de tritium. Les déchets ont une densité apparente de  $2500 \text{ kg/m}^3$ . Le taux de vide dans le colis est de 25% et la température interne vaut  $60^\circ\text{C}$ . Enfin, le taux de dégazage des déchets en hydrogène tritié est estimé à 20% par an [2], il s'agit d'une hypothèse majorante afin de maximiser le taux de dégazage mais dans la réalité ce taux de dégazage est compris entre 6 et 10%. Etant donné que le stockage est réalisé à température ambiante et pression atmosphérique, cette étude est faite sous ces mêmes conditions.

### *V.2.2 Le dégazage du tritium*

Au sein d'un colis de déchets tritiés, le tritium est, dans un premier temps, relâché (ou dégazé) des déchets (cf Figure V-1) pour former les molécules tritiées HT,  $\text{T}_2$ , HTO et  $\text{T}_2\text{O}$ . Les isotopes de l'hydrogène diffusent ensuite à l'intérieur du fût puis à travers les parois de ce dernier. L'ensemble du tritium est supposé sous la forme d'hydrogène tritié (approche enveloppe). Le taux de dégazage du tritium d'un colis correspond à la quantité d'hydrogène tritié rejetée du fût par unité de temps.

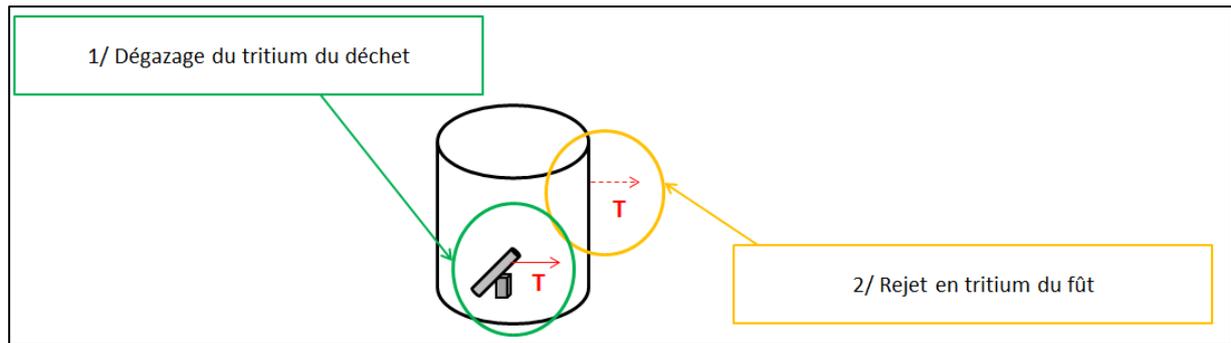


Figure V-1 : Diffusion du tritium

L'évolution de la quantité molaire d'hydrogène tritié dégazé au cours du temps est représentée par la formule suivante [1] :

$$n_{\text{relarguée}}(t) = n_0[1 - (1 - \tau)^t]e^{-\lambda t} \quad (\text{V-1})$$

Où  $n_0 = \frac{Am \cdot \rho_d \cdot V}{\lambda \cdot Na}$  en mol est la quantité initiale en tritium dans les déchets

$Am$  l'activité des déchets en Bq/kg

$\rho_d$  la densité des déchets en  $\text{kg/m}^3$

$V$  le volume du colis en  $\text{m}^3$

$\lambda$  la constante de désintégration radioactive en  $\text{s}^{-1}$

$Na$  le nombre d'Avogadro en  $\text{mol}^{-1}$

$\tau$  le taux de dégazage des déchets dans le colis (% de l'inventaire/s)

La Figure V-2 représente l'évolution de la quantité en hydrogène tritié relargué au cours du temps, en l'absence de piégeage, conformément à l'équation (V-1). Un maximum apparait au bout de 7,5 ans signifiant que tout le HT a été dégazé et donc que tout l'hydrogène tritié se trouve sous forme gazeuse au sein du colis. Cette quantité diminue ensuite au cours du temps en raison de la décroissance radioactive du tritium qui a une demi-vie de 12,32 ans.

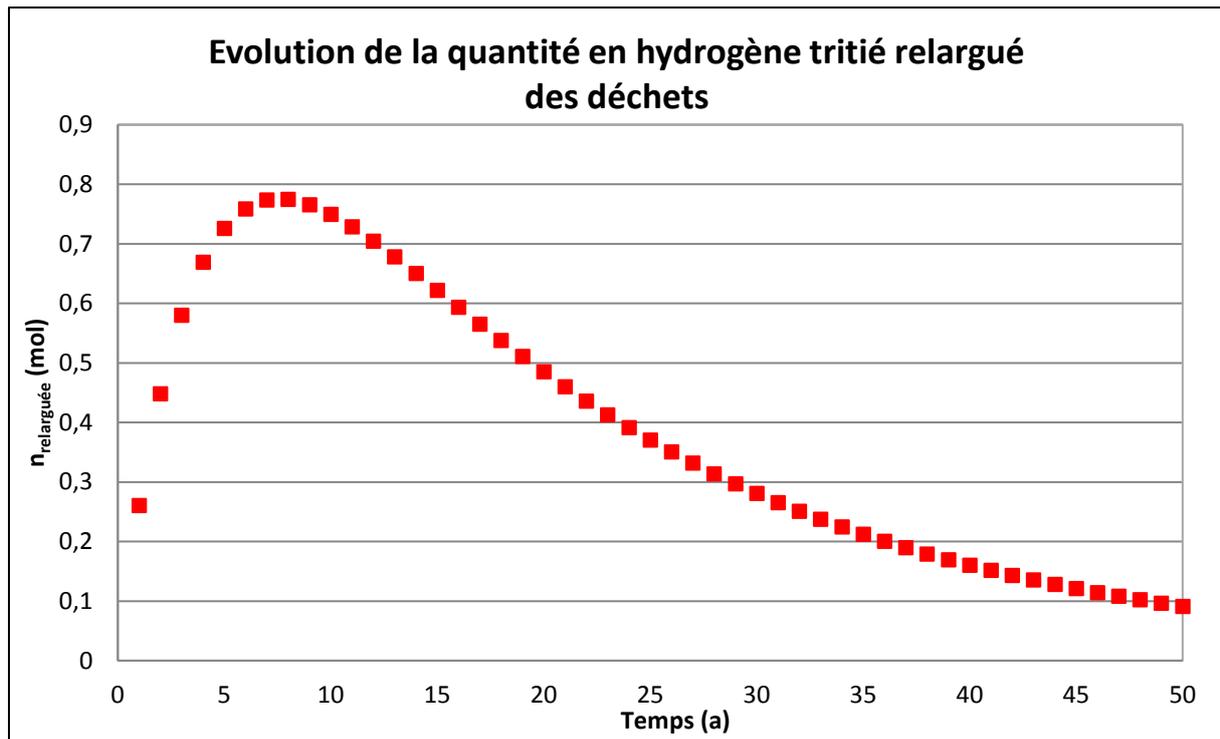


Figure V-2 : Représentation de l'évolution du nrelarguée au cours du temps

### V.2.3 La diffusion à travers la paroi

Le transfert de l'hydrogène tritié à travers la paroi du fût est régi par plusieurs phénomènes [3] :

- La dissociation moléculaire du gaz à l'interface gaz-métal
- L'adsorption des atomes par pénétration dans les pores du métal (échelle macroscopique)
- L'absorption des atomes par pénétration dans le réseau métallique (échelle microscopique)
- La diffusion dans le métal
- La désorption
- La déadsorption
- La recombinaison moléculaire de l'hydrogène tritié

L'ensemble de ces phénomènes est appelée la perméation du gaz à travers le métal. La quatrième étape correspondant à la diffusion des atomes dans le métal est l'étape limitante de l'ensemble de ce processus.

C'est la relation de Sievert (V-2) qui relie la concentration de part et d'autre de la paroi dans le cas de la dissolution de gaz diatomique dans un solide métallique [4], [5]:

$$C_p = K_s \sqrt{P_T} = K_s \sqrt{C_f RT_{\text{int}}} \quad (\text{V-2})$$

Où :

- $K_s$  est la constante de Sievert en  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ , il s'agit de la constante d'équilibre de la réaction :  $\text{H}_2 \Leftrightarrow 2\text{H}$

- $P_T$  la pression partielle en hydrogène tritié dans le colis en Pa
- $C_p$  et  $C_f$  les concentrations en hydrogène tritié respectivement dans la paroi et dans le fût en mol/m<sup>3</sup>
- $R$  la constante des gaz parfait
- $T_{int}$  la température à l'intérieur du fût en Kelvin

La loi de Sievert qui fait intervenir la pression en  $P^{\frac{1}{2}}$  exprime le fait que l'hydrogène tritié est dissocié avant d'être dissous dans l'acier [6]. La constante  $K_s$  est obtenue avec les coefficients de diffusion  $D$  et de perméation  $Pe$  au sein de l'acier 316L tel que :  $K_s = \frac{Pe}{D}$ . Pour une température interne de 60°C,  $K_s$  vaut  $7,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ .

Ces coefficients sont déterminés avec les corrélations de Tison suivantes pour de l'acier 316L [7] (où la température est en Kelvin) :

$$D = 6,2 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-6456,67}{T_{int}}\right) \text{ in } m^2 \cdot s^{-1} \quad (V-3)$$

$$Pe = 2,30 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{-7739,96}{T_{int}}\right) \text{ in } mol \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1/2} \quad (V-4)$$

Les coefficients  $D$  et  $Pe$  valent respectivement  $2,37 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $1,87 \cdot 10^{-17} \text{ mol.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ .

#### V.2.4 La présence du piègeur dans le colis

Avec l'ajout du piègeur, c'est-à-dire un mélange de poudre oxydante et de tamis moléculaire, les molécules d'hydrogène tritié seront converties en eau tritiée. Cette dernière sera ensuite adsorbée par le tamis moléculaire. La Figure V-3 ci-après schématise le mécanisme de piégeage au sein d'un colis.

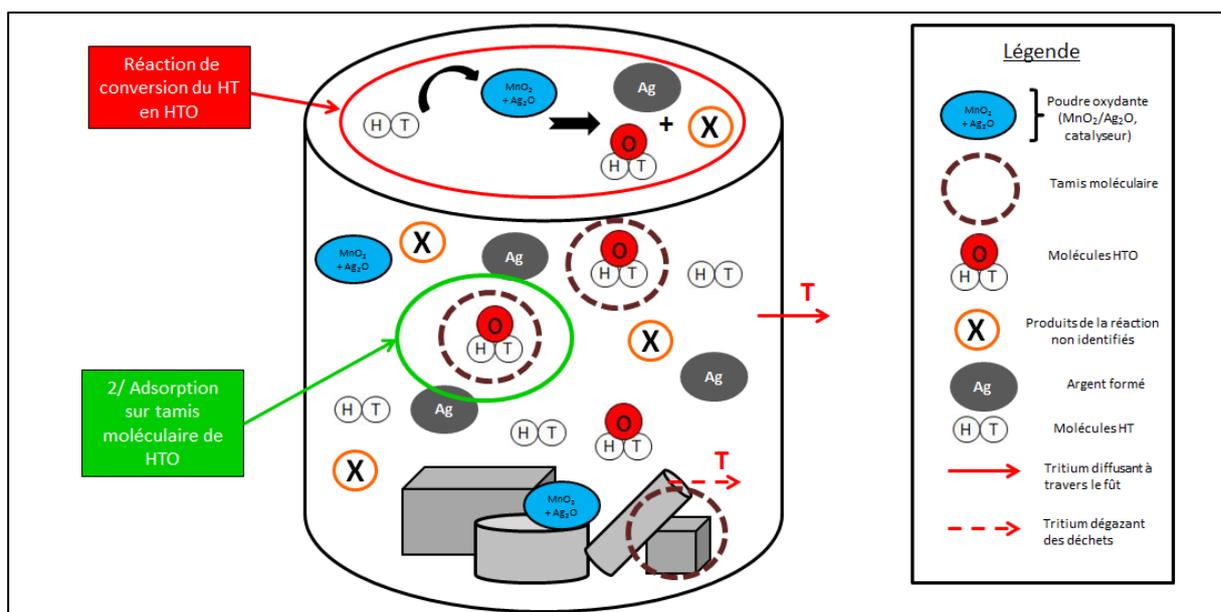


Figure V-3 : Phénomène de piégeage

En première hypothèse, l'adsorption de l'eau sur le tamis moléculaire sera considérée comme totale.

## V.3 Modèle phénoménologique

### V.3.1 Hypothèses du modèle

Pour étudier le phénomène de diffusion au sein du colis de déchet, il faut d'abord faire des hypothèses et identifier les variables ainsi que les paramètres mis en jeu.

En première approche les hypothèses suivantes seront considérées :

- La concentration en tritium à l'extérieur du fût est considérée comme nulle en raison d'une dilution infinie
- Le fût est en acier inoxydable
- Le fût est cylindrique
- Le fût est soudé et étanche : la diffusion du tritium au sein des soudures est considérée identique à celle du tritium à travers les parois du fût
- Dans le cadre d'une approche enveloppe permettant de garantir que le flux dégazé réel sera plus faible que celui calculé, il est recommandé de considérer que le tritium dégazé des déchets est entièrement sous forme HT

Le Tableau V-1 suivant détaille les valeurs de paramètres utilisés pour la résolution de ce problème. Les valeurs de ces grandeurs viennent d'une étude sur la diffusion du tritium à travers des colis de déchets [1].

Paramètres	Valeur
Hfût : Hauteur du fût	1,2 m
Dfût : Diamètre	1,4 m
V : Volume	1,9 m <sup>3</sup>
T <sub>int</sub> : Température interne	40 à 60°C
f : Taux de vide dans le fût	25%
e : Epaisseur de la paroi	3 à 5 mm
τ : Taux de dégazage des déchets dans le colis	20% de l'inventaire par an
ρ <sub>d</sub> : Densité des déchets	2,5 tonnes/m <sup>3</sup>
Am : Activité des déchets	3,55.10 <sup>8</sup> Bq/g

*Tableau V-1 : Paramètres utilisés pour le modèle*

Notons que ces paramètres pourront varier au cours de l'étude.

### V.3.2 Equations du modèle

Afin de modéliser les phénomènes se déroulant au sein du colis de déchets, il faut dans un premier temps établir les équations du modèle régissant ces phénomènes, en deux dimensions axisymétrique pour simplifier l'étude, en raison des symétries suivant l'axe  $\Theta$ . Pour cela il est nécessaire de séparer le colis en deux domaines distincts : l'intérieur du colis et la paroi de ce dernier.

V.3.2.1 Bilan matière dans le colis

Le bilan matière au sein du colis s'obtient de la manière suivante :

$$\text{Entrée} + \text{Production/consommation} = \text{Sortie} + \text{Accumulation}$$

L'entrée est nulle car il n'y a pas d'hydrogène tritié qui rentre dans le colis et le terme de production/consommation est décomposé en trois termes : un terme source représenté par le dégazage et deux termes puits que sont la désintégration du tritium et la réaction de piégeage consommant l'hydrogène tritié. La sortie de l'hydrogène tritié par diffusion à travers la paroi est prise en compte par une condition limite à la paroi.

$$\frac{1}{V_{\text{vide}}} \cdot \frac{dn_{\text{relarguée}}(r,z,t)}{dt} - \lambda C_f(r, z, t) - r = \frac{dC_f(r,z,t)}{dt} \quad (\text{V-5})$$

Où  $C_f$  est la concentration en HT dans le fût en  $\text{mol/m}^3$  et  $r$  la vitesse de réaction de piégeage en  $\text{mol/m}^3$  de gaz/s.

Le premier terme correspond au dégazage du déchet en HT à l'intérieur du colis, le second à la décroissance radioactive du tritium et le  $r$  correspond à la réaction de consommation du tritium sous forme gazeuse au sein du colis.

Le calcul de la dérivée du  $n_{\text{relarguée}}$  dans le colis donne la formule suivante :

$$\frac{dn_{\text{relarguée}}}{dt} = n_0[-\lambda + (\lambda - \ln(1 - \tau))(1 - \tau)^t]. \exp(-\lambda t) \quad (\text{V-6})$$

La variation du flux en hydrogène tritié dégazé des déchets peut être tracée en fonction du temps, cf Figure V-4.

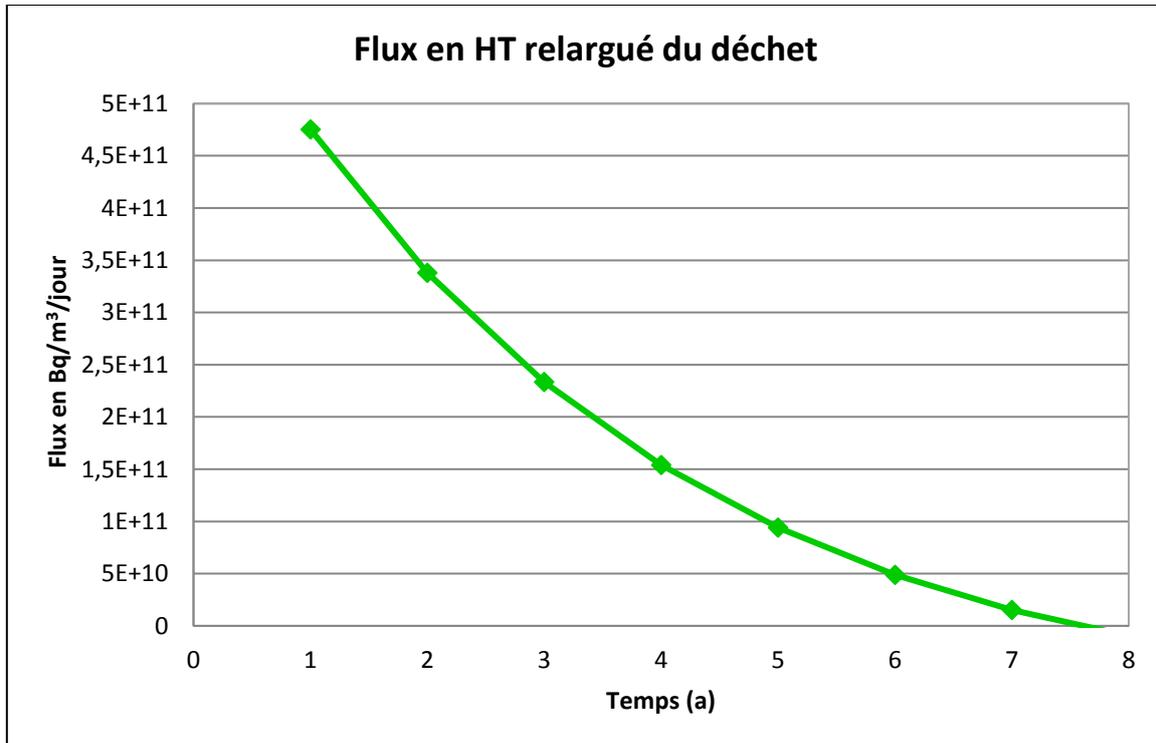


Figure V-4 : Evolution du flux en hydrogène tritié relargué des déchets en fonction du temps

Ceci confirme le fait que selon les hypothèses prises, après 7,5 ans tout le HT a été dégazé des déchets.

### V.3.2.2 Equation de diffusion dans la paroi

La loi de conservation des espèces, c'est-à-dire l'équation de continuité s'écrit dans le cas d'une diffusion au sein d'une géométrie cylindrique :

$$\frac{\partial c_p(r,z,t)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial (j_n(r,z,t)r)}{\partial r} + \frac{\partial j_n(r,z,t)}{\partial z} = \sigma(r,z,t) \quad (V-7)$$

Avec  $j_n$  la densité surfacique de courant de particule en volume en mol/m<sup>2</sup>/s et  $\sigma$  le taux de création volumique en mol/m<sup>3</sup>/s, dans ce cas  $\sigma$  correspond à la décroissance radioactive du tritium,  $= -\lambda C_p$ .

Et d'après la première loi de Fick :  $\vec{j}_n = -D \text{grad } C_p$

Ce qui donne pour équation globale de la diffusion dans la paroi du colis de déchets :

$$\frac{\partial c_p(r,z,t)}{\partial t} - D \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial c_p(r,z,t)}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c_p(r,z,t)}{\partial z^2} \right) = -\lambda C_p(r,z,t) \quad (V-8)$$

La Figure V-5 est une représentation schématique en 3D du colis de déchets.

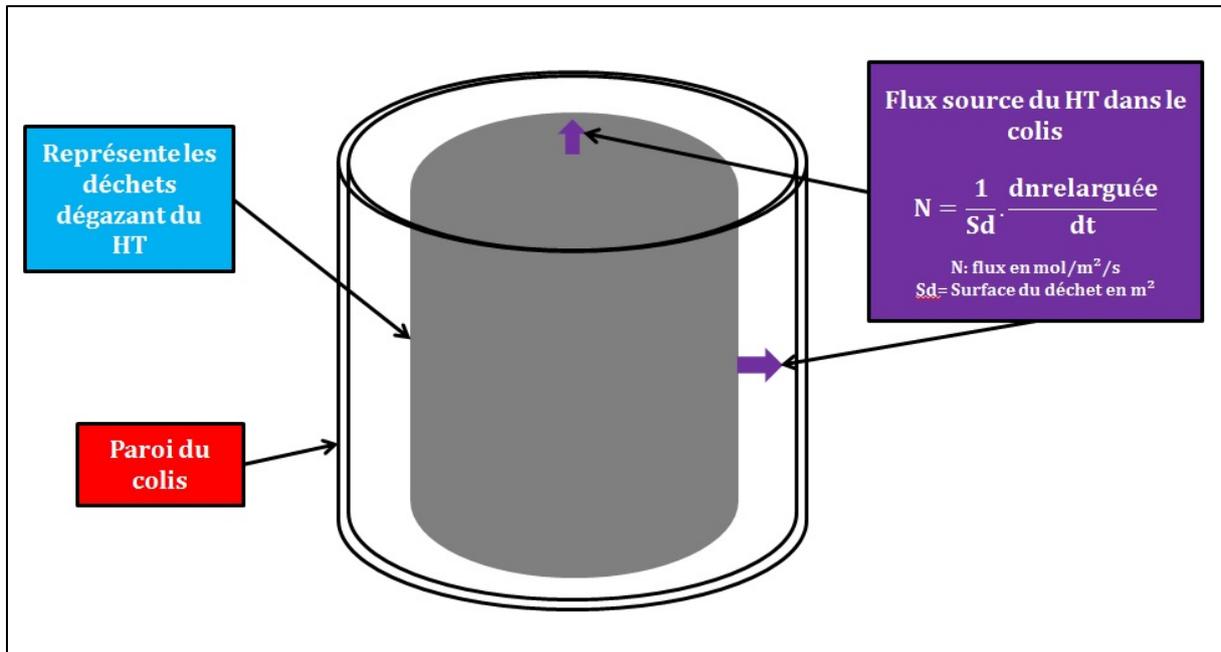


Figure V-5 : Schéma 3D simplifié du colis de déchets

## V.3.3 Conditions initiales et aux limites

### V.3.3.1 Conditions initiales

Pour la condition initiale, l'étude considère qu'à  $t_0$  les parois du colis ainsi que le colis en lui-même ne contiennent pas de molécules tritiées.

### V.3.3.2 Conditions limites aux parois du fût

#### V.3.3.2.1 **Paroi interne**

En ce qui concerne la condition à la limite intérieur du fût-paroi, les deux concentrations sont liées par la relation de Sievert.

#### V.3.3.2.2 **Paroi externe**

En sortie de paroi, la concentration en hydrogène tritiée est considérée comme nulle en raison d'une dilution infinie des molécules tritiées dans l'atmosphère extérieure.

### V.3.3.3 Variation de la pression partielle en Hydrogène tritié dans le fût

La variation de pression partielle en hydrogène tritié dans le fût au cours du temps dépend du dégazage en HT et T<sub>2</sub> des déchets et de la décroissance radioactive du tritium, elle est déterminée grâce à la formule suivante [1] :

$$P_T = \frac{Am \rho_d [1 - (1 - \tau)^t] e^{-\lambda t} R T_{int}}{f V \lambda N_a} \quad (\text{V-9})$$

Avec :

Am l'activité spécifique en tritium dans le colis à  $t_0$  en Bq/kg

$\rho_d$  la densité des déchets en kg/m<sup>3</sup>

$\tau$  le taux de dégazage des déchets dans le fût

f la fraction de vide dans le colis

$N_a$  le nombre d'Avogadro en mol<sup>-1</sup>

R la constante des gaz parfait en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>

V le volume du colis en m<sup>3</sup>

$\lambda$  est la constante de désintégration radioactive du tritium, il s'agit de la probabilité qu'a un atome de tritium de se désintégrer par unité de temps,  $\lambda$  vaut  $1,78.10^{-9} \text{ s}^{-1}$ .

Cette formule est déterminée avec la loi des gaz parfaits tel que :  $P_T = \frac{n_{relarguée} \cdot R \cdot T_{int}}{V_{vide}}$

Et  $V_{vide} = f \cdot V$  le volume vide du fût en m<sup>3</sup>.

## V.4 Description de la modélisation mise en place dans COMSOL®

### V.4.1 L'outil COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics est un logiciel de simulation permettant de résoudre des systèmes d'équations différentielles de modèles physiques allant de 0 à 3 dimensions, en utilisant la

méthode des éléments finis. Cette méthode permet de résoudre de manière discrète un système d'équations différentielles ordinaires ou partielles (EDO ou EDP) ou d'équations algébriques et différentielles (EAD), dont une solution approchée est recherchée. Cela consiste à diviser le domaine étudié en un nombre fini de mailles. Dans chacune de ces mailles les variables sont approchées par une fonction d'interpolation polynomiale dont les coefficients doivent être déterminés.

## V.4.2 Modélisation en deux dimensions

### V.4.2.1 Géométrie

Avec cette géométrie, le colis de déchets est représenté par trois cylindres (cf Figure V-6) : le premier (intérieur du fût) correspond à l'ensemble des déchets d'activité initiale  $3,55.10^8$  Bq/g, le second représente l'espace vide entre les déchets et la structure du colis, le taux de vide est de 25% et le dernier rectangle décrit la paroi du fût en acier inoxydable d'épaisseur comprise entre 3 et 5 mm.

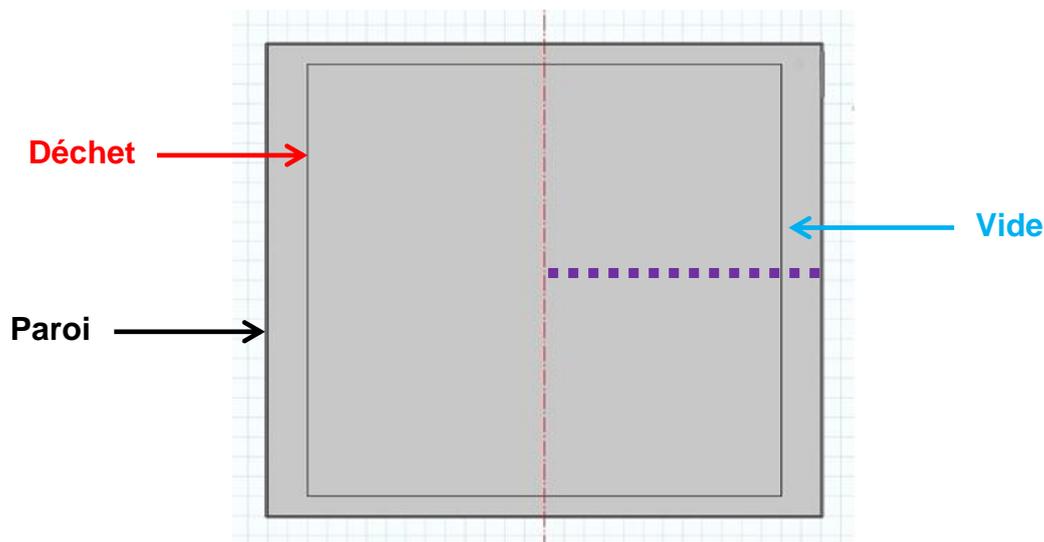


Figure V-6 : Schéma du fût en deux dimensions

Le cylindre représentant les déchets est dessiné au centre des autres cylindres et non posé au fond du colis pour simplifier les calculs de modélisation afin d'éviter toute discontinuité de flux au contact déchet-paroi.

### V.4.2.2 Maillage

Différents types de maillages sont disponibles sur l'interface du logiciel, maillages carrés, triangulaires ou plus complexes. Les maillages peuvent être affinés aux endroits où les calculs ont le plus d'intérêt. Le temps de calcul et la précision des résultats sont très sensibles à la qualité du maillage.

Pour le maillage en 2D axisymétrique, seuls les maillages de l'espace vide du fût et de la paroi étaient nécessaires pour le calcul des flux. La Figure V-7 représente le maillage imposé pour les calculs. Il s'agit d'un maillage triangulaire affiné aux extrémités que ce soit dans l'espace vide du fût ou dans la paroi. Plusieurs maillages ont été testés, plus particulièrement dans la paroi. Nous avons fait varier la taille maximale des éléments, c'est-à-dire des côtés

des triangles, de 0.1 à 0.0001 mm, afin que les résultats convergent et soient représentatifs de la réalité. Pour ce qui est du maillage dans le domaine du « vide » la taille maximale des côtés des triangles a été fixée à 0.1 mm après plusieurs tests.

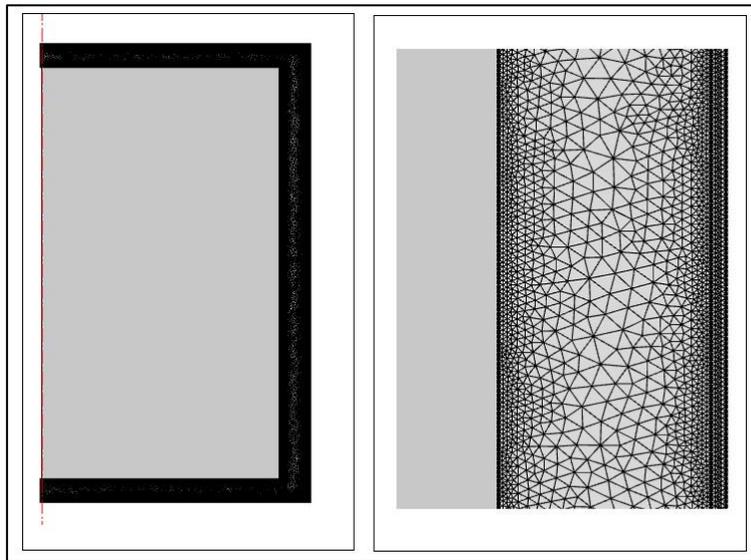


Figure V-7 : Maillage en 2D, à gauche maillage global, à droite zoom sur l'espace vide et la paroi

### V.4.3 Modélisation en une dimension

#### V.4.3.1 Géométrie

En première approche, une modélisation en une dimension a été réalisée afin d'évaluer le taux de dégazage en hydrogène tritié du colis de déchets. L'image 1D du colis de déchets correspond à la ligne en pointillés dessinée sur la Figure V-6. Pour modéliser le colis de déchets en 1D avec le logiciel COMSOL®, il faut tracer trois segments, le premier représentant le déchet, le second l'espace entre le déchet et la paroi et le dernier la paroi, comme cela est présenté sur la Figure V-8. Cette dernière montre aussi les conditions imposées aux limites pour simuler les phénomènes se déroulant du déchet à la sortie du colis.

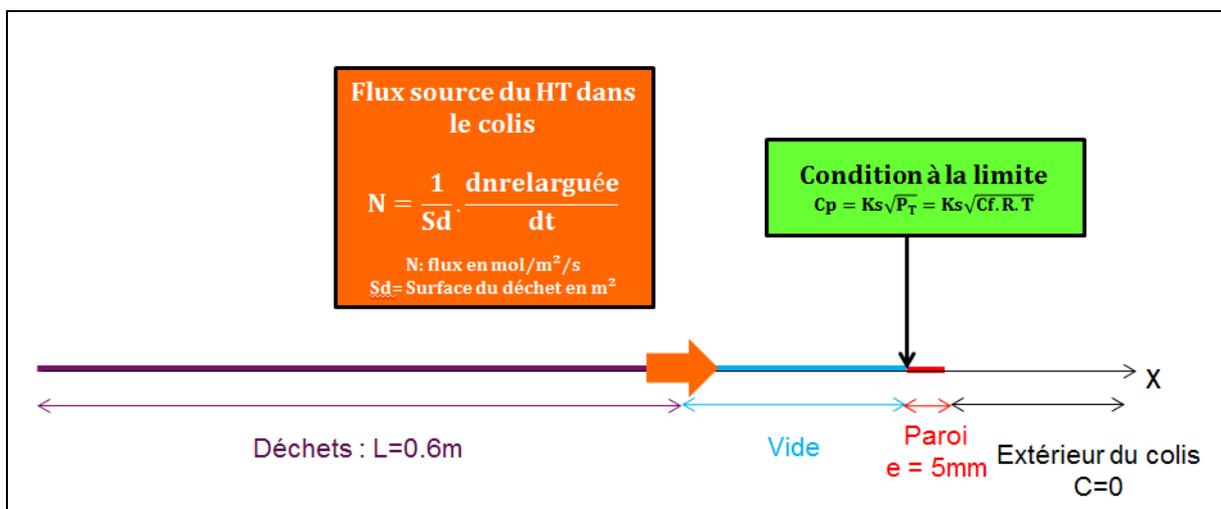


Figure V-8 : Schéma de principe de la modélisation en 1D

#### V.4.3.2 Maillage

Pour cette modélisation en une dimension la taille d'élément maximale a été fixée à 1 mm pour le domaine du vide du fût et à 0.1 mm pour la paroi, après plusieurs tests.

### **V.5 Résultats de l'étude de la diffusion du tritium à travers la paroi du fût sans piégeage**

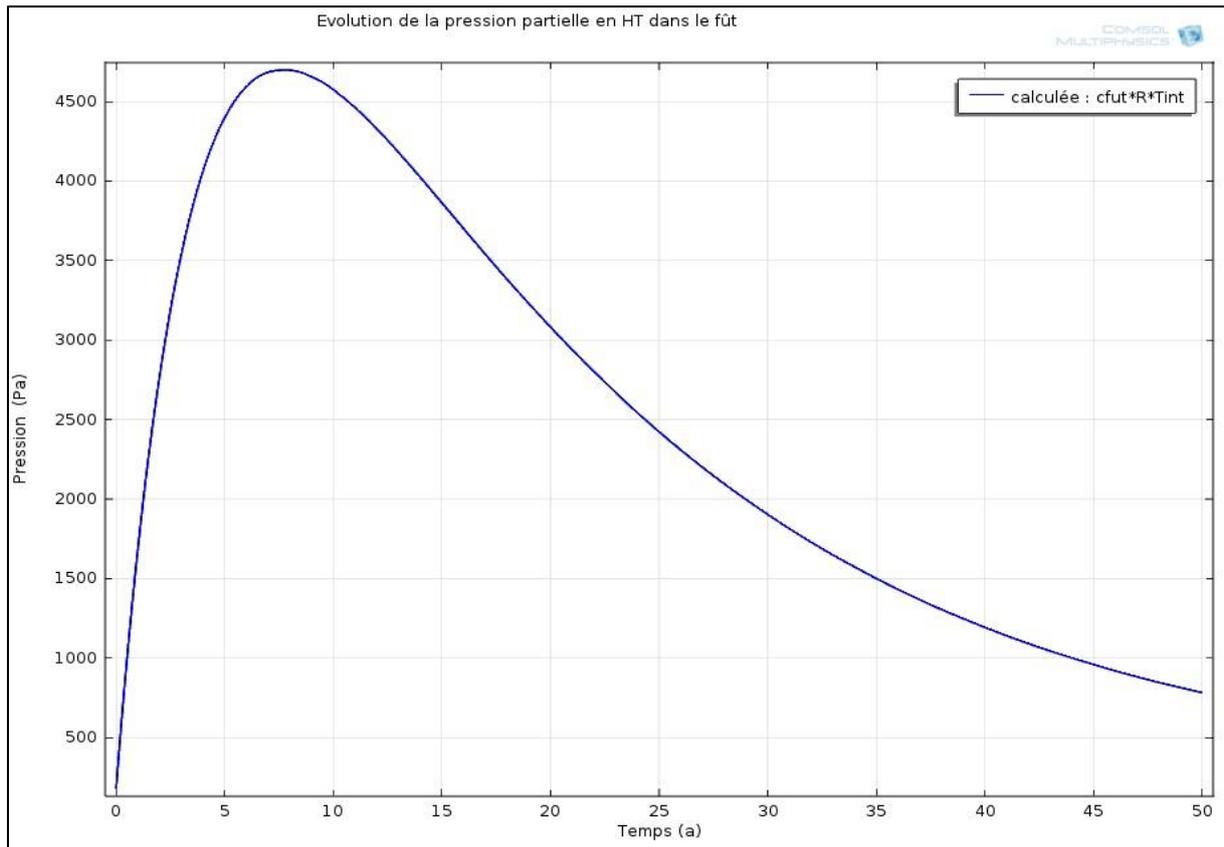
Pour l'étude de la diffusion du tritium au sein du colis de déchets, le bilan matière à l'intérieur du colis ne prend pas en compte la réaction avec le piègeur. Ce bilan s'écrit donc de la manière suivante :

$$\frac{1}{V_{\text{vide}}} \cdot \frac{dn_{\text{relarguée}}(r,z,t)}{dt} - \lambda C_f(r, z, t) = \frac{dC_f(r,z,t)}{dt} \quad (\text{V-10})$$

Le bilan dans la paroi du fût reste identique.

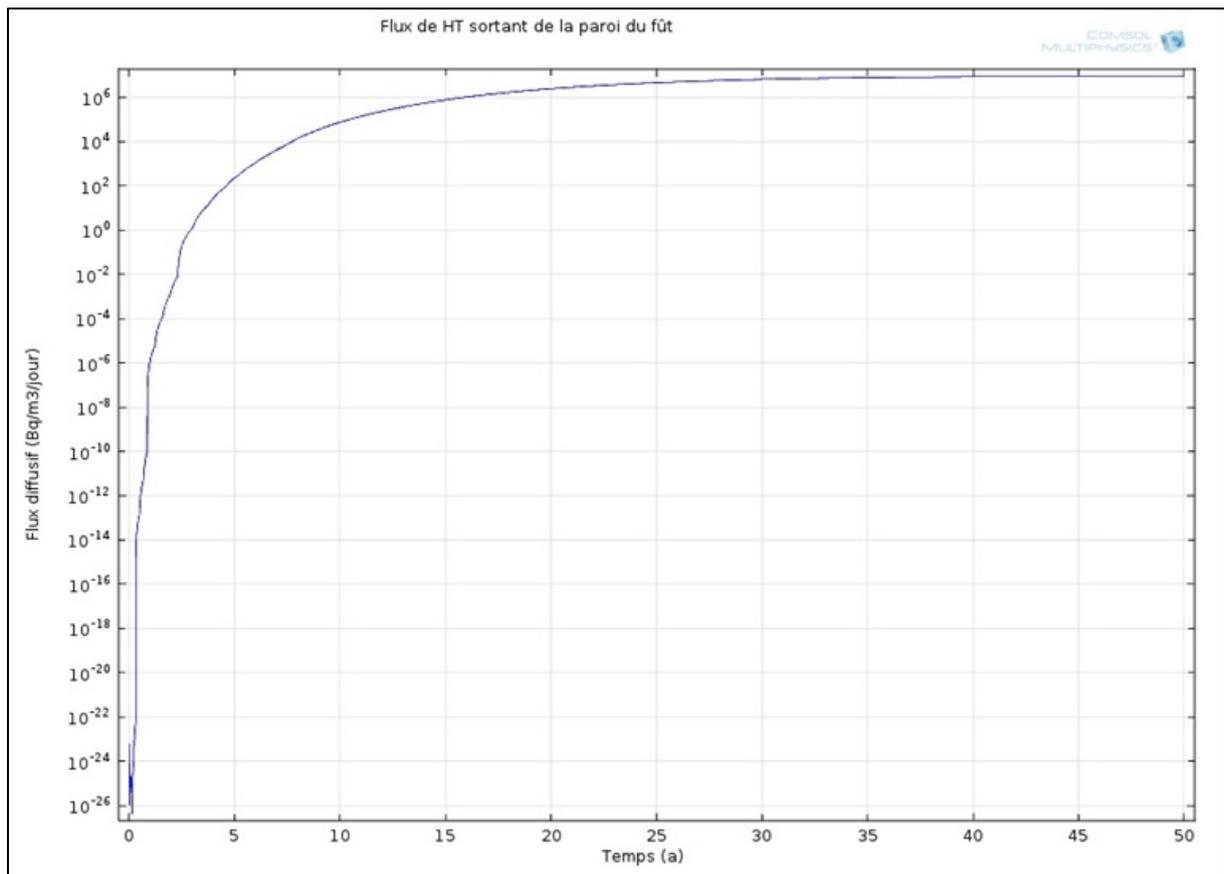
#### ***V.5.1 Résultats de la modélisation 1D***

Cette partie décrit les résultats importants de la variation en fonction du temps des différentes grandeurs calculées par le logiciel. La Figure V-9 représente l'évolution de la pression partielle en hydrogène tritié en fonction du temps, en l'absence de piégeage. L'allure de cette courbe est la même que celle du  $n_{\text{relarguée}}$ , ce qui est normal car ces grandeurs sont proportionnelles d'après la loi des gaz parfait vu précédemment. A 7,5 ans, tout le HT a été dégazé des déchets, ceci correspondant à un maximum de pression partielle de 4700 Pa.



**Figure V-9 : Pression partielle en hydrogène tritiée dans le fût**

La Figure V-10 représente l'évolution du flux total en HT sortant du colis en fonction du temps. Il atteint une valeur maximale  $8,72 \cdot 10^6$  Bq/m<sup>3</sup>/jour. A titre d'information, pour l'ANDRA les fûts de déchets radioactifs tritiés de type FMA-VL sont autorisés à dégager au maximum  $2 \cdot 10^5$  Bq/m<sup>3</sup>/jour [8], [9]. Dans le cas contraire, ces fûts sont considérés comme non conformes et renvoyés aux producteurs. Pour cette étude, le flux en HT sortant des déchets est donc supérieur à la valeur qui serait autorisée.

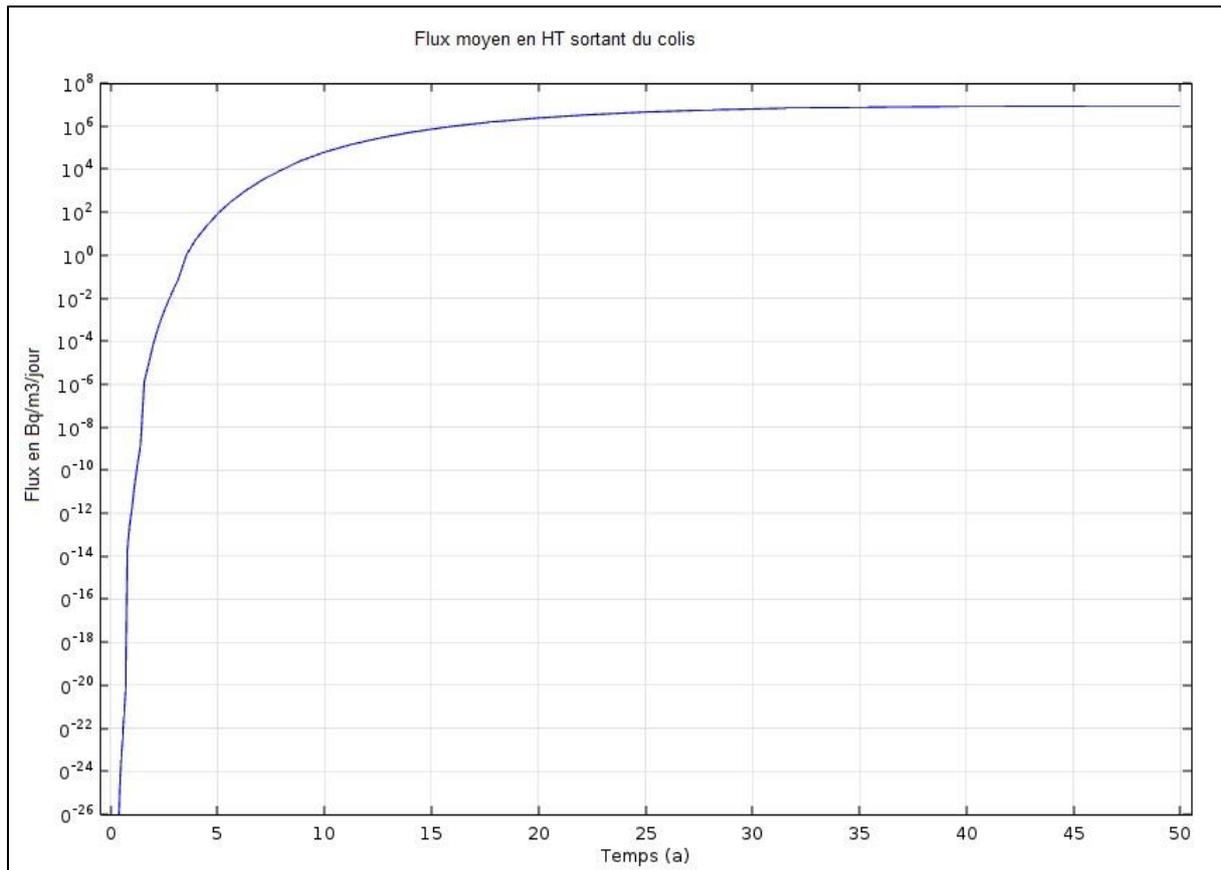


*Figure V-10 : Evolution du flux en hydrogène tritié sortant du colis*

L'étude de l'influence du piégeage sur la quantité d'hydrogène tritiée sortant du colis permettra donc de montrer si le piégeage est efficace ou non et s'il permettrait de satisfaire aux critères de l'ANDRA pour le stockage des déchets tritiés.

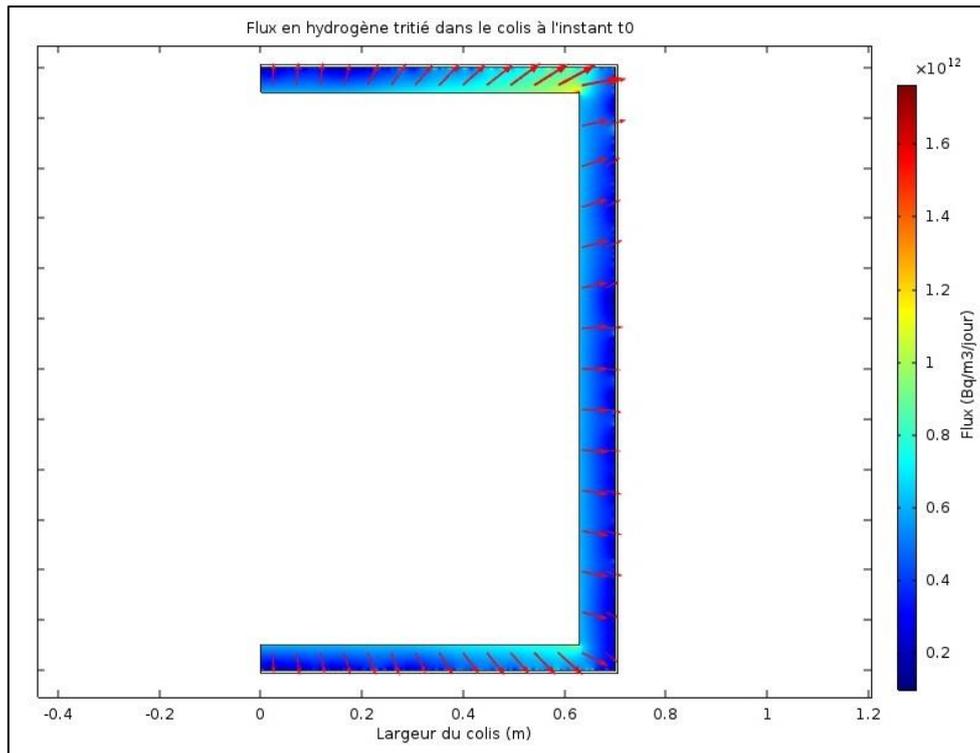
### ***V.5.2 Résultats de la modélisation 2D***

En deux dimensions, la même valeur de flux sortant du colis a été obtenue comme le montre la Figure V-11.

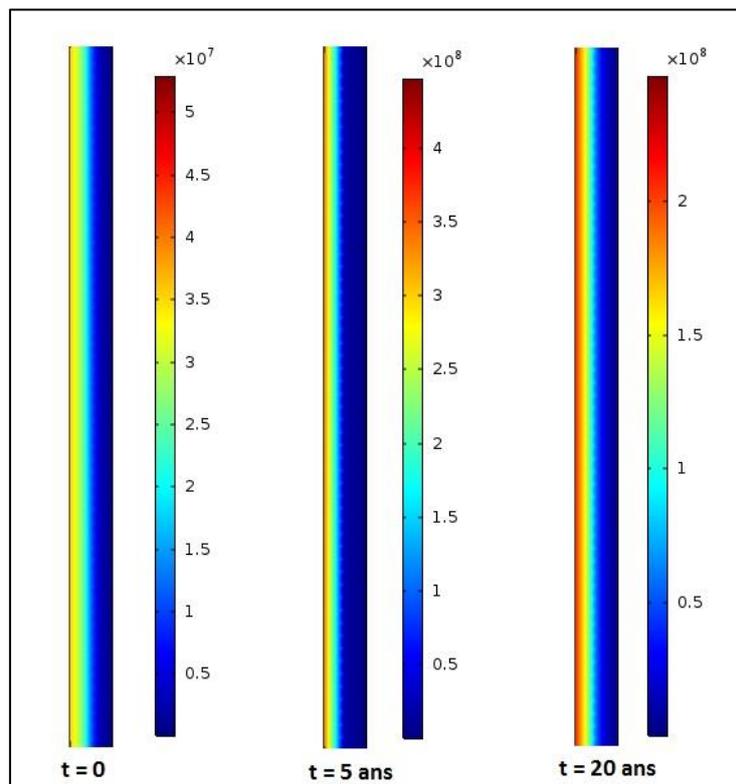


**Figure V-11 : Flux moyen sortant du colis en 2D**

La particularité de la modélisation en deux dimensions est qu'elle permet de voir comment se passe spatialement, les phénomènes physiques. La Figure V-12 montre le sens de diffusion de l'hydrogène tritié dégazé des déchets et la Figure V-13 décrit l'évolution du flux dans la paroi du colis pour trois temps définis, au temps initial, à 5 ans et à 20 ans.



*Figure V-12 : Flux produit par les déchets*



*Figure V-13 : Flux en HT en Bq/m<sup>3</sup>/jour à travers la paroi du colis*

Les flèches de la Figure V-12 représentent bien le sens du flux et montrent qu'à  $t_0$  le tritium commence déjà à se dégazer des déchets. La Figure V-13 présente l'évolution du flux en HT

dans la paroi pour différents temps et retrace bien la lenteur du phénomène de diffusion au sein de l'acier 316L.

L'évolution de la pression partielle avec une simulation en deux dimensions est identique à celle en une dimension, de même que le flux sortant du colis de déchet. L'obtention de ces mêmes résultats montre qu'il n'est pas utile de faire un modèle en deux dimensions pour résoudre ce genre de problème. Pour la suite de cette étude, les résultats correspondent à une simulation en une dimension.

## V.6 Résultats de la compétition phénomène de piégeage – diffusion du tritium

Pour étudier l'influence du piégeage sur le taux de dégazage en tritium des déchets, il est nécessaire de rajouter un terme de réaction dans le domaine du « vide » du fût, en considérant que la réaction a lieu en tout point du colis car le piègeur serait réparti uniformément dans le fût. Cette hypothèse est valable dans le cas où le réactif est en excès. Le chapitre IV a montré que la cinétique était d'ordre 1 par rapport à l'hydrogène tritié dans le cas où le piègeur est en excès. Le terme à rajouter au bilan dans le colis est donc le suivant :

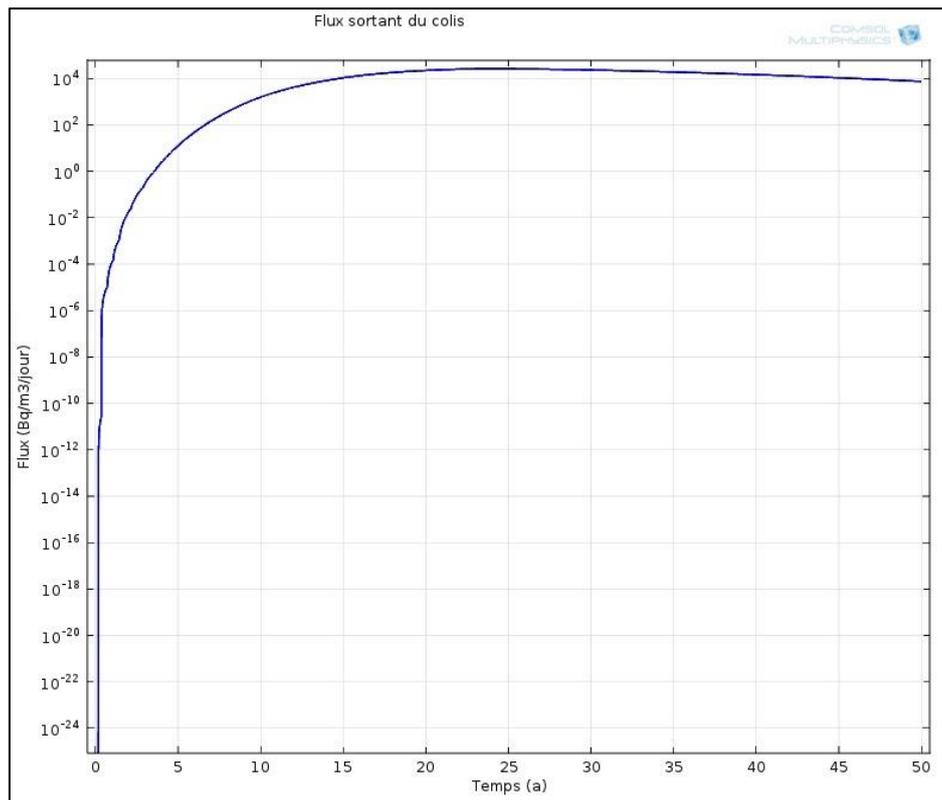
$$-r = -kC_f \quad (\text{V-11})$$

Où  $C_f$  est la concentration en HT dans le fût en  $\text{mol/m}^3$ ,  $r$  la vitesse de réaction de piégeage en  $\text{mol/m}^3$  de gaz/s et  $k$  la constante cinétique en  $\text{s}^{-1}$ .

Le bilan global dans le colis devient donc le suivant :

$$\frac{1}{V_{\text{vide}}} \cdot \frac{dn_{\text{relarguée}}(r,z,t)}{dt} - \lambda C_f(r, z, t) - k C_f = \frac{dC_f(r,z,t)}{dt} \quad (\text{V-12})$$

Avec la valeur de la constante cinétique obtenue au chapitre IV valant  $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , les résultats de la simulation sont présentés sur la Figure V-14.



*Figure V-14 : Influence du piégeage sur le taux de dégazage en HT du colis*

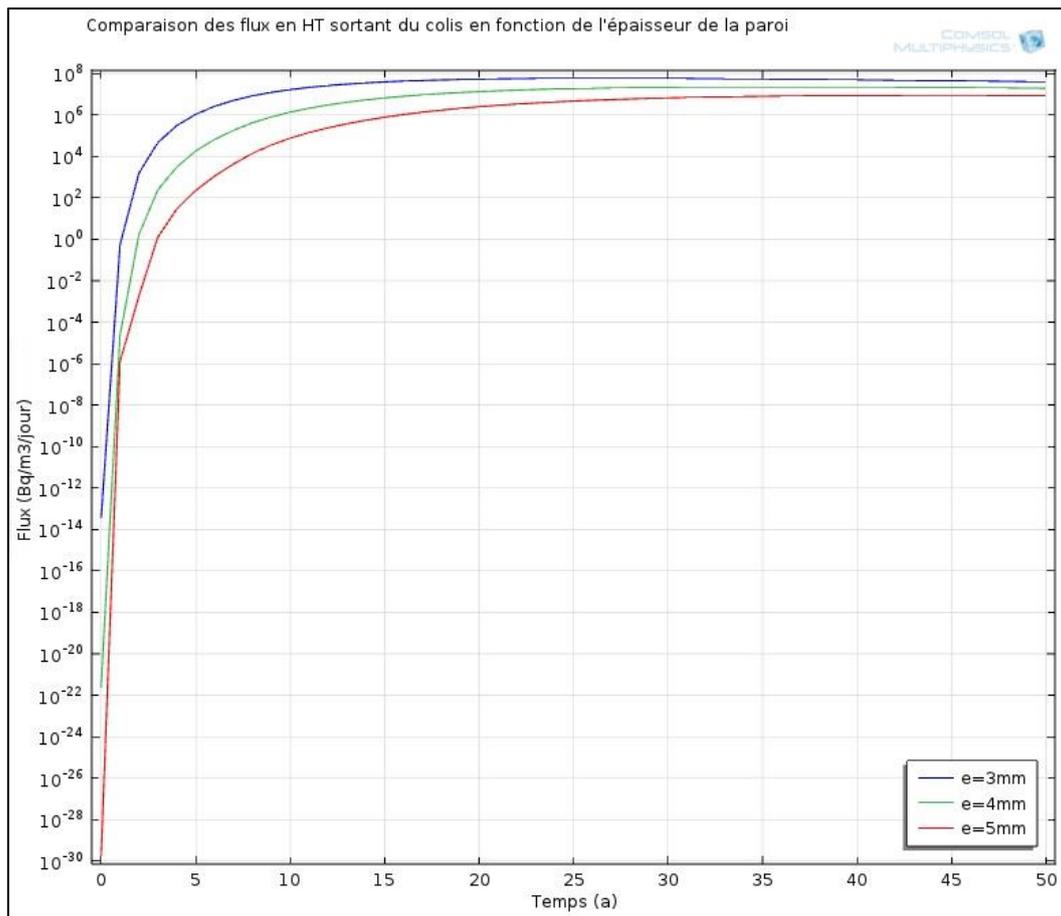
Ce graphe montre explicitement une réduction du taux de dégazage, ce dernier passant de  $8,72 \cdot 10^6$  à  $2,63 \cdot 10^4$  Bq/m<sup>3</sup>/jour. L'ajout du piègeur a donc une influence significative sur le taux de dégazage. Ce dernier permet donc bien de limiter la diffusion du tritium à l'extérieur du déchet. Le critère de l'ANDRA concernant le taux de dégazage des déchets tritiés de ce type étant de  $2 \cdot 10^5$  Bq/m<sup>3</sup>/jour, l'ajout du piègeur dans le colis permet donc bien de satisfaire aux critères de l'ANDRA.

## **V.7 Etude paramétrique**

Afin d'identifier les paramètres pouvant influencer sur le taux de dégazage des déchets, une étude paramétrique a été effectuée. Celle-ci permettra d'optimiser la mise en forme des colis de déchets par le choix de l'épaisseur de la paroi du colis ainsi que de comprendre l'impact des valeurs de l'activité initiale des déchets, du taux de dégazage des déchets au sein du colis et de la température interne au sein du fût. Cette étude a été effectuée sur un colis de déchets non soumis à la présence du piègeur.

### **V.7.1 Influence de l'épaisseur de la paroi**

Dans un premier temps, l'effet sur le flux en hydrogène tritié dégazé du colis, de l'épaisseur de la paroi, a été modélisé. Les tests ont été effectués avec une épaisseur de paroi comprise entre 3 et 5 mm. Les résultats sont représentés sur la Figure V-15.



*Figure V-15 : Influence de l'épaisseur de la paroi*

Ce graphe montre que l'épaisseur de la paroi a une réelle influence sur le taux de dégazage en HT du colis. Plus l'épaisseur est importante, plus les molécules tritiées mettent du temps à diffuser à travers la paroi, ce qui limite le taux de dégazage. Ainsi, à 25 ans le taux de dégazage d'un colis ayant une épaisseur de 3 mm vaut  $10^8$  Bq/m<sup>3</sup>/jour contre  $10^7$  Bq/m<sup>3</sup>/jour pour un colis d'épaisseur de paroi de 5 mm.

### *V.7.2 Influence de la température interne*

Une autre étude est celle de l'influence de la température des déchets radioactifs sur ce taux de dégazage en hydrogène tritié du colis. En moyenne, pour ce type de déchet MA-VL, la température interne est comprise entre 40 et 60°C, l'étude paramétrique se situe donc dans cet intervalle de température. Ce test permet d'étudier l'influence de la température sur la diffusion dans l'acier. La Figure V-16 représente l'évolution du flux en HT sortant des déchets en fonction du temps et de la température interne, de même que la Figure V-17, à plus grande échelle.

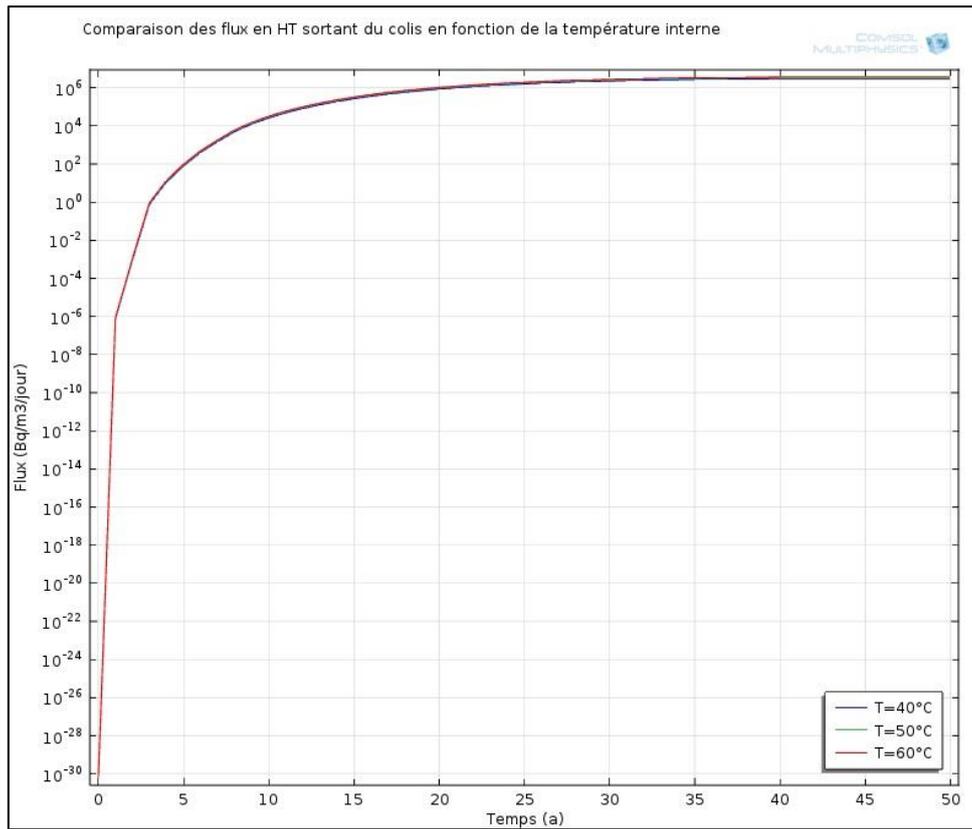


Figure V-16 : Influence de la température interne

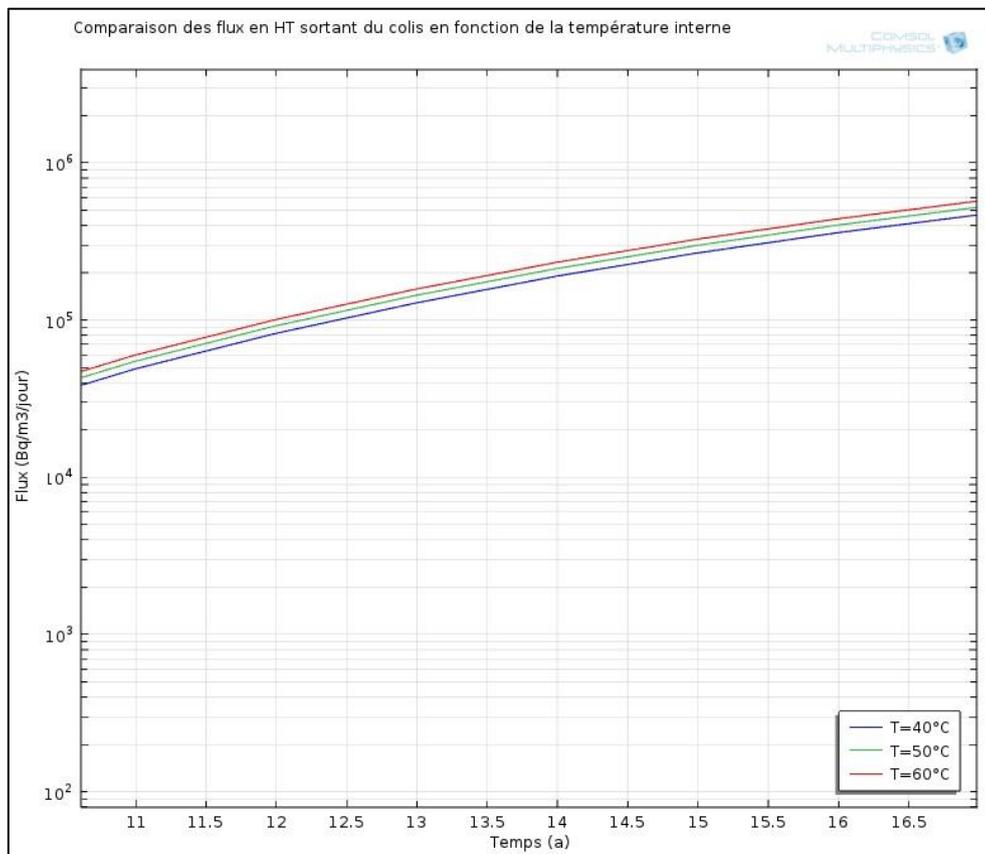


Figure V-17 : Influence de la température (2)

Les résultats de cette étude montrent que pour une température interne comprise entre 40 et 60°C, le flux d'hydrogène tritié sortant de la paroi est peu modifié.

Un autre test a été effectué, mais cette fois avec une température interne comprise entre 50 et 1000°C, afin de voir si en imposant une plus grande température interne, la différence serait significative, la Figure V-18 montre ces résultats. Cela se comprend par le fait que la température n'intervient que dans le terme de la constante de Sievert pour la condition de diffusion à la paroi et sous la forme d'une racine carrée.

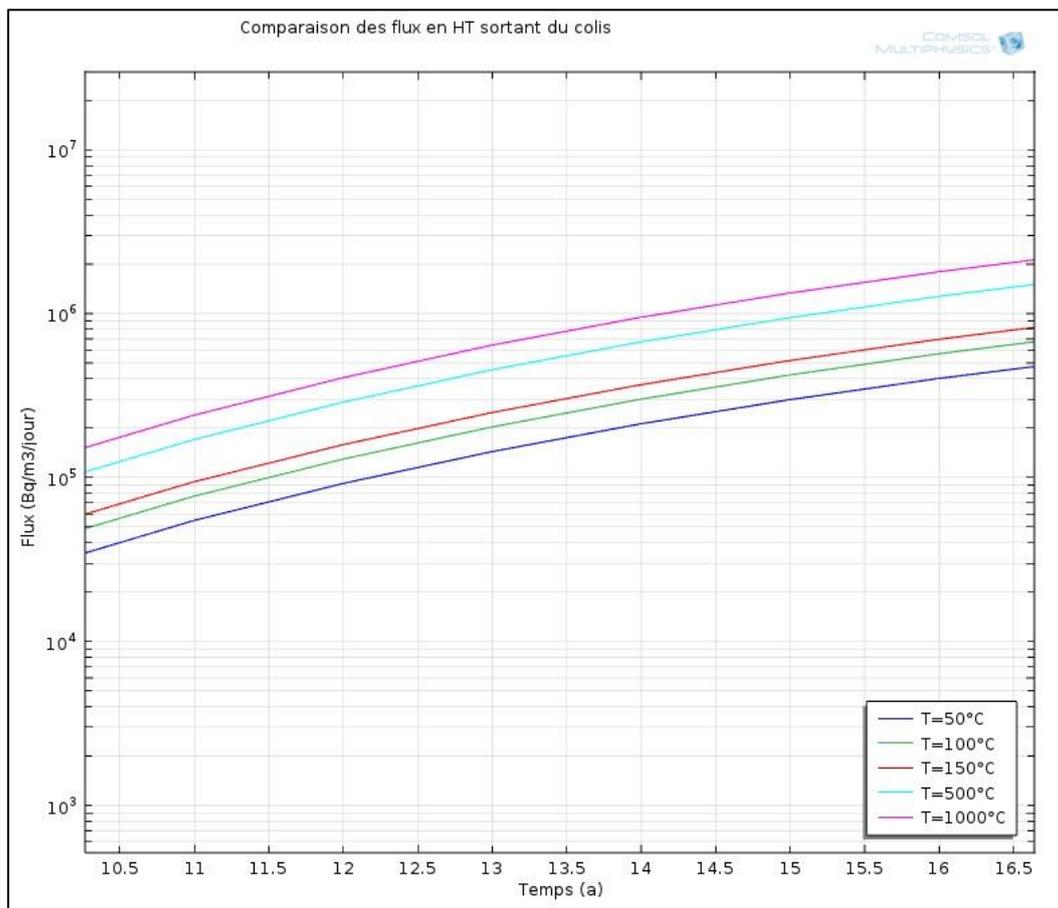


Figure V-18 : Influence de la température interne (3)

Ce dernier graphique montre une nouvelle fois le faible impact de la température interne sur la diffusion des molécules tritiées dans la paroi, car pour une différence de température considérable, d'un facteur  $10^2$ , le flux dégazé du colis passe de  $3,5 \cdot 10^4$  Bq/m<sup>3</sup>/jour à 50°C à  $16 \cdot 10^4$  Bq/m<sup>3</sup>/jour à 1000°C.

Cependant, même si la température interne des déchets a peu d'influence sur le taux d'hydrogène tritié sortant du colis, cette dernière joue sur le taux de dégazage des déchets au sein des colis. En effet, plus la température dans le colis est haute, plus le dégazage des déchets se fait rapidement, ce qui a donc pour conséquence d'accélérer la diffusion du tritium dans le déchet puis à travers la paroi.

### V.7.3 Influence de l'activité initiale des déchets

Un autre paramètre ayant une influence sur le taux de dégazage des déchets est l'activité initiale des déchets. Une étude a donc été effectuée pour évaluer cette influence. La Figure V-19 représente le graphe correspondant à cette étude.

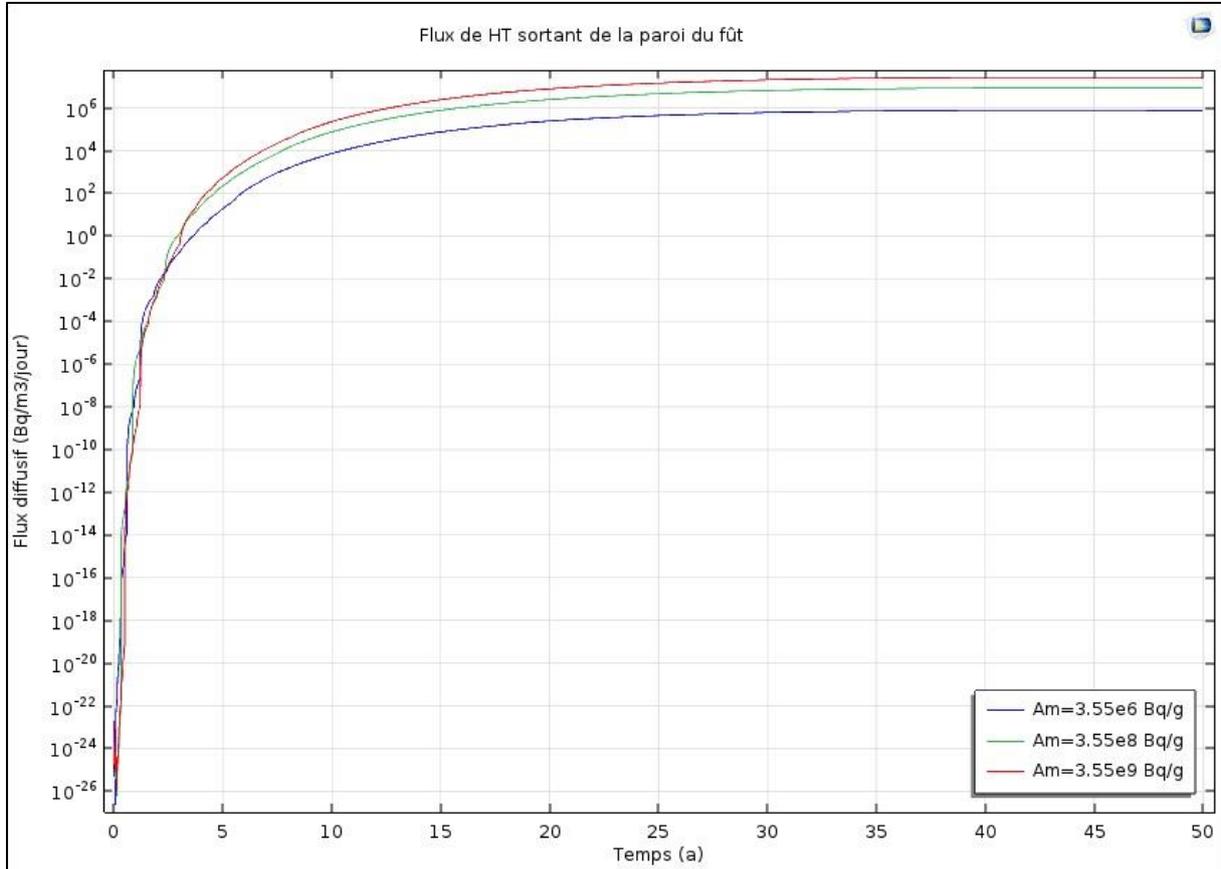


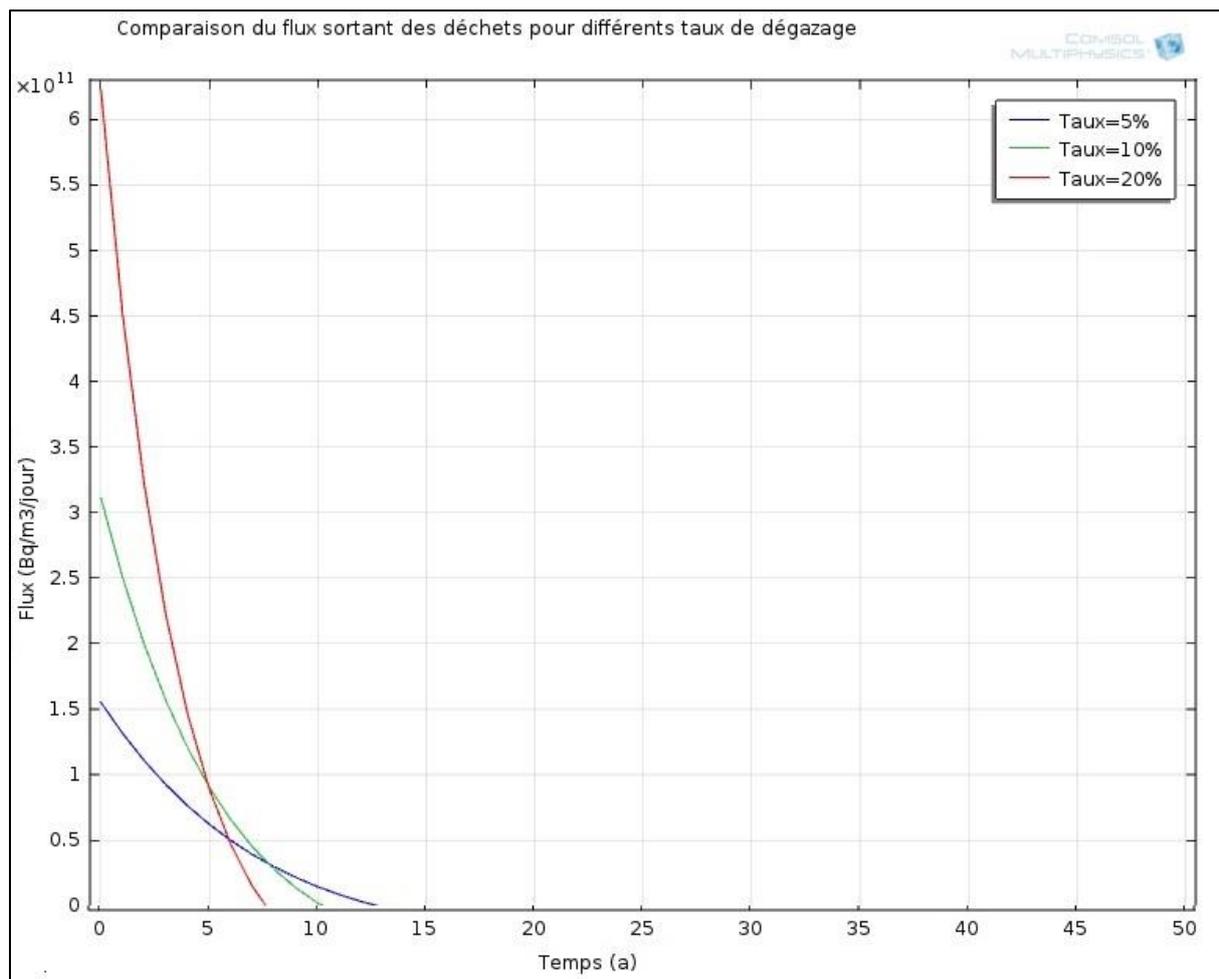
Figure V-19 : Influence de l'activité des déchets

Ce dernier montre que plus l'activité initiale des déchets est importante, de l'ordre de  $10^9$  Bq/g plus le taux de dégazage de ce colis de déchets de type MA-VL sera important. Une réflexion doit donc être faite en amont du stockage des déchets sur l'activité initiale de chacun des colis.

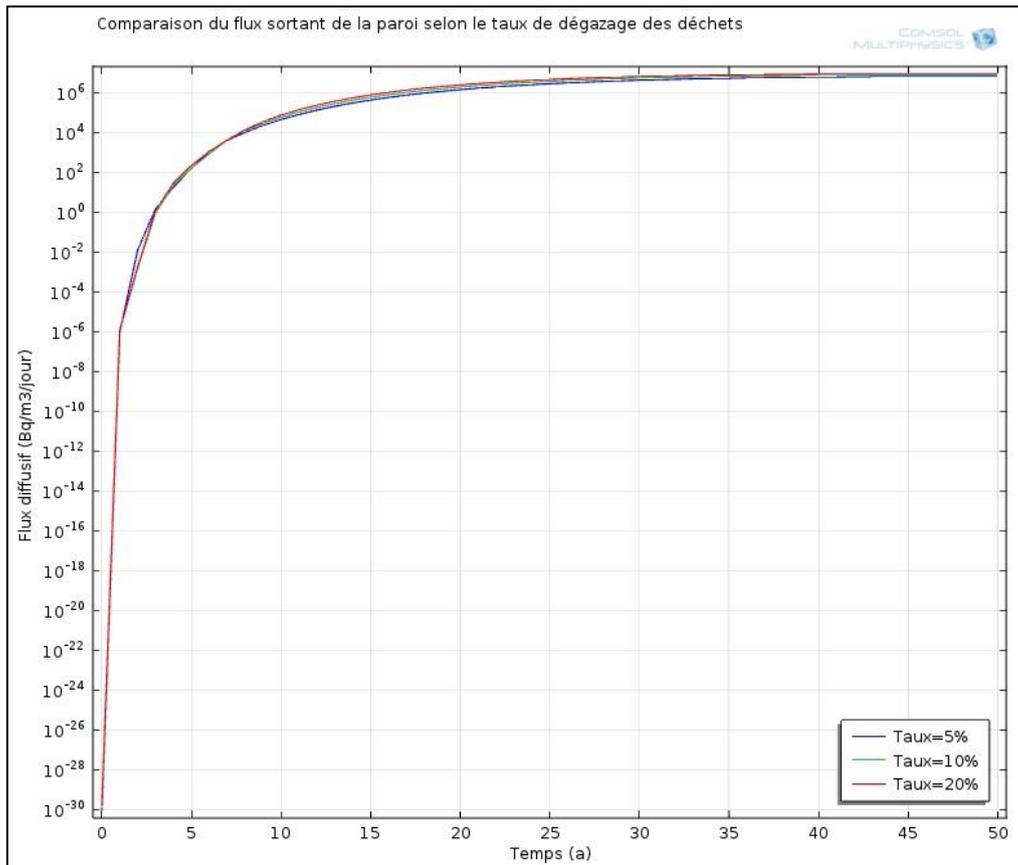
### V.7.4 Influence du taux de dégazage

Un autre paramètre ayant une importance non négligeable sur la valeur du flux en hydrogène tritié sortant du colis est le taux de dégazage des déchets au sein du fût. En première approche, ce taux de dégazage a été imposé à 20% de l'inventaire en HT par an. Dans la réalité, sa valeur se situe entre 6 et 10%, c'est pourquoi cette étude paramétrique analyse l'influence d'un taux de dégazage des déchets compris entre 5 et 20% sur le flux sortant des déchets.

La Figure V-20 représente les variations du flux dégazé des déchets en fonction du temps et de la valeur du taux de dégazage imposé par la modélisation et la Figure V-21 reproduit celles du flux sortant du colis.



*Figure V-20 : Influence du taux de dégazage des déchets*

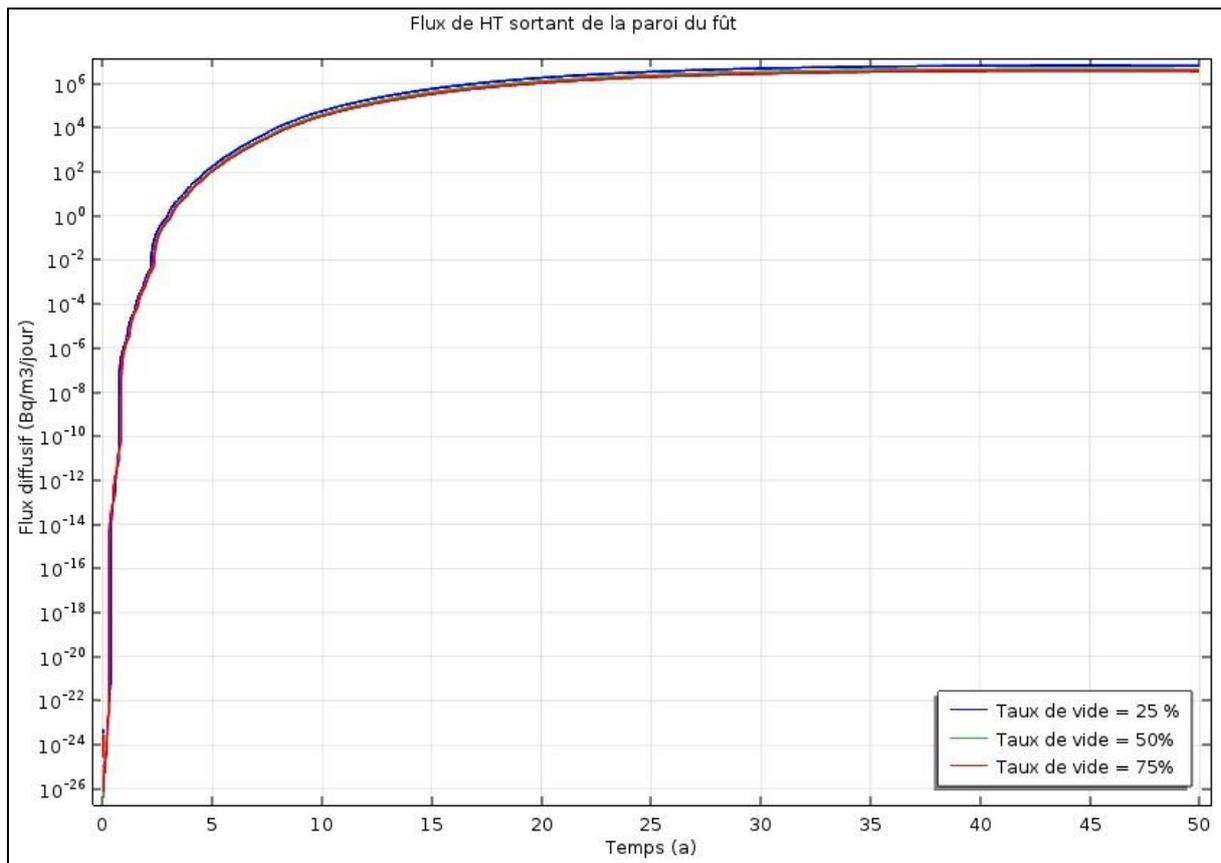


**Figure V-21 : Influence du taux de dégazage des déchets (2)**

Ces deux figures montrent que la valeur du taux de dégazage des déchets a peu d'influence sur le flux dégazé des déchets en sortie de colis, pour des valeurs comprises entre 5 et 20%. Cependant, dans le cadre de telles études, il est préférable de maximiser le taux de dégazage en hydrogène tritié des colis de déchets afin de prévoir le conditionnement de ce type de déchets.

### ***V.7.5 Influence du taux de vide au sein du colis***

Pour un même type de colis de déchets, lors du remplissage du fût par les déchets, le taux de vide est différent d'un colis à un autre étant donné que la masse et le volume des déchets ne sont pas forcément identiques pour chacun des fûts. Il est donc important de voir si d'un colis à un autre, plus ou moins rempli, le taux de dégazage a une différence considérable. La Figure V-22 représente l'évolution du flux sortant du fût en fonction du temps pour trois taux de dégazage : 25%, 50% et 75%.



*Figure V-22 : Influence du taux de vide*

Ce graphe montre que le taux de vide dans le fût a peu d'influence sur le taux de dégazage en hydrogène tritié du colis.

### **V.7.6 Conclusion**

Cette étude paramétrique a permis de mettre en évidence l'importance de certaines grandeurs de géométrie du fût ou de caractéristiques du colis. Ainsi, l'épaisseur de la paroi est un paramètre essentiel à prendre en compte pour le dimensionnement du colis, de même que l'activité initiale des déchets. La température interne, le taux de dégazage des déchets et le taux de vide dans le fût ont, de leur côté, peu d'influence sur le flux en hydrogène tritié dégazé des colis.

## **V.8 Mise en forme du colis de déchets pour son stockage définitif**

### **V.8.1 Quantité de piègeur à mettre dans le colis**

La capacité minimale de piégeage obtenue pour un mélange de poudre composée de 90% de MnO<sub>2</sub>, 10% d'Ag<sub>2</sub>O avec une imprégnation en eau a été estimée à 125 Ncm<sup>3</sup>/g comme détaillé au chapitre précédent. Cette valeur permet de déterminer la quantité minimale de piègeur à déposer dans le colis.

Pour le colis étudié, la quantité de tritium au sein du colis est de 4,70g, ce qui correspond à un volume de 35 071 cm<sup>3</sup> dans les conditions normales de températures et de pression. La masse

minimale de poudre oxydante nécessaire pour piéger ce tritium est directement obtenue en faisant le rapport du volume d'hydrogène tritié sur la capacité de piégeage. Le résultat montre qu'il faudrait, au minimum, 280g de poudre pour consommer la totalité de l'hydrogène tritié du colis. Dans la réalité, une marge de sécurité sera prise et la masse de piègeur déposé dans le colis sera le double ou le triple de cette valeur.

La quantité d'eau tritiée formée n'étant pas connue en raison du manque d'informations concernant le mécanisme de piégeage, la masse de tamis moléculaire à déposer dans le colis ne peut être déterminée.

### ***V.8.2 Conditionnement des déchets***

L'association poudre oxydante-tamis moléculaire est une technique prometteuse pour limiter le taux de dégazage en tritium des fûts de déchets, néanmoins, la façon dont sera disposé ce piègeur au sein du colis n'est pas encore déterminée.

Une des techniques serait de confiner les déchets dans le fût en inox au sein d'une matrice cimentée dans laquelle aurait été incorporée la poudre [10], [11]. Ce type de matrice permet d'éviter la migration des espèces et constitue une barrière de protection ; l'utilisation de tamis moléculaire ne serait donc pas nécessaire pour ce type de solution.

## **V.9 Conclusion**

Cette étude de la compétition entre le phénomène de piégeage et la diffusion du tritium au sein du colis a permis de montrer que l'ajout du piègeur avait bien un effet bénéfique sur le taux de dégazage en hydrogène tritié des déchets. En effet, pour le colis étudié, le flux en HT sortant du colis est passé de  $10^6$  à  $10^4$  Bq/m<sup>3</sup>/jour.

L'étude paramétrique a ensuite mis en évidence l'importance du choix de l'épaisseur de la paroi du fût en acier inoxydable et de l'activité initiale des déchets qui jouent des rôles non négligeables sur la valeur du flux relâché des colis. La température interne, le taux de vide dans le fut et le taux de dégazage ont, eux, peu d'influence sur le taux en hydrogène tritié dégazé des colis.

Une quantité de 280g de poudre oxydante sera nécessaire pour piéger l'ensemble de l'hydrogène tritié de ce type de colis. L'étude de la mise en forme du colis est encore à l'étude mais l'utilisation d'une matrice cimentée est une solution envisagée. La fragilisation de l'acier par les molécules tritiées ainsi que la formation d'hélium par désintégration radioactive du tritium sont aussi des éléments importants à prendre en compte pour le dimensionnement des colis de déchets.

## V.10 Bibliographie

- [1] “Note technique interne au CEA.”
- [2] ASN, “Livre Blanc Tritium,” 2010.
- [3] J. Mascarade, “ Etude phénoménologique et modélisation d’un réacteur catalytique à membrane pour la valorisation d’eau tritiée,” Institut National Polytechnique de Toulouse, 2015.
- [4] Sievert, “Sievert, 1929 – The absorption of gases by metals – 21 37-46,” *Zeitschrift für metalkunde*, 1929.
- [5] Sievert, “The absorption of gases by metals,” *Z. Für Met.*, vol. 21, pp. 37–46, 1929.
- [6] P. Gillard, “ Etude des phénomènes de perméation de l’hydrogène à travers le palladium : aspect énergétique de la surface et rôle des impuretés,” Institut National Polytechnique de Grenoble, 1987.
- [7] P. Tison, “Influence de l’hydrogène sur le comportement des métaux,” Rapport CEA-R-5240(2), 1984.
- [8] ANDRA, “La gestion des déchets tritiés liquides et gazeux du secteur non électronucléaire - etat d’avancement à fin 2013,” 2015 2013.
- [9] ANDRA, “Gestion des déchets tritiés d’un producteur défaillant,” 2015 2013.
- [10] F. Mannone, “Immobilization of tritiated waste-water by hydraulic cements - A survey of the state-of-the-art,” Commission of the European Communities, 1988.
- [11] F. Mannone, “Management of tritium-contaminated waste - A survey of alternative options,” Commission of the European Communities, 1990.

# **Conclusion générale et perspectives**



Ce travail de thèse, qui s'inscrit dans le cadre de la gestion des déchets du projet ITER, avait pour objectif d'étudier le piégeage du tritium au sein de colis de déchets radioactifs tritiés. L'état de l'art, effectué au chapitre II a permis d'identifier le piègeur le plus efficace pour éliminer l'hydrogène tritié des colis de déchets. Il s'agit d'un mélange de 90% d'oxyde de manganèse et de 10% d'oxyde d'argent associé à un tamis moléculaire. Ce chapitre a aussi mis en évidence l'influence de la phase cristallochimique du  $\text{MnO}_2$  sur l'efficacité du piégeage et il s'est avéré que la phase nsutite était celle donnant les meilleurs résultats. C'est d'ailleurs cette phase qui a été utilisée pour les essais expérimentaux du piégeage de l'hydrogène tritié. A la fin de ce second chapitre, un mécanisme de piégeage a été supposé grâce aux résultats de recherches précédentes. Ce dernier consistait à consommer l'hydrogène tritié par le biais de réactions avec le  $\text{MnO}_2$  et l' $\text{Ag}_2\text{O}$  pour former de l'eau tritiée, du  $\text{MnO}$ , du  $\text{MnOOH}$  et de l'argent.

L'étude expérimentale développée au chapitre IV s'est avérée plus compliquée que prévue car des problèmes de non répétabilité des résultats sont apparus. Des tests multiples et variés ont été effectués en parallèle pour comprendre d'où venaient ces difficultés. Les analyses MEB et de spectrométrie d'absorption atomique ont mis en évidence qu'il ne s'agissait pas d'un problème d'homogénéité de la poudre. La diminution de la concentration en eau résiduelle avant essai a, par ailleurs, montré que les essais étaient mieux répétables. Finalement, seulement cinq poudres ont pu être testées afin de comparer l'influence des catalyseurs en platine et palladium et des solutions d'imprégnations KOH et NaOH. Les résultats ont mis en évidence une légère amélioration de la capacité de piégeage pour une poudre avec catalyseur (platine ou palladium) et que pour une imprégnation de la préparation avec une solution de NaOH à  $10^{-2}$  mol/L la capacité de piégeage était aussi un peu améliorée. Néanmoins, les différences de capacités n'étant pas si importantes et pour des raisons de coût et de simplification de procédés, le choix de piègeur s'est porté sur la poudre référence, c'est-à-dire composée de 90% de  $\text{MnO}_2$  « surface activée » et 10% d' $\text{Ag}_2\text{O}$  avec une imprégnation en eau, avec une capacité de piégeage minimale de  $125 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ .

D'autre part, lors de la caractérisation des poudres avant piégeage, les analyses MEB, ATG et DRX ont mis en exergue la formation d'un nouveau composé, un oxyde mixte de type  $\text{Ag}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ . Ce résultat a donc remis en cause le mécanisme initialement envisagé pour ce piégeage. Deux mécanismes ont ainsi été proposés pour mettre en évidence la formation d'eau tritiée et d'argent. Le premier mécanisme concerne la consommation de l'hydrogène par deux oxydes mixtes initialement formés lors de la préparation de la poudre. Cette réaction forme de l'argent, de l'eau et d'autres produits actuellement inconnus. Le second mécanisme intègre la consommation d'hydrogène par réaction avec un oxyde mixte formé lors de la préparation de la poudre. Les produits formés seraient aussi de l'argent, de l'eau et d'autres produits non identifiés. Puis, l'argent réagirait avec le  $\text{MnO}_2$  restant pour former un nouvel oxyde mixte qui consommerait, à son tour, l'hydrogène.

Concernant la cinétique de piégeage, étant donné le peu d'informations actuellement disponibles sur les espèces en jeu et le mécanisme, un modèle comportemental a été élaboré permettant de correspondre aux deux mécanismes. Enfin, du fait que le piègeur sera en excès dans le colis, une étude cinétique a été faite dans ces conditions-là et a montré que la loi de vitesse était d'ordre 1.

Pour la modélisation de la compétition entre le phénomène de piégeage et la diffusion de l'hydrogène tritié à travers la paroi du colis, c'est cette vitesse de réaction qui a été utilisée dans le modèle. La modélisation, effectuée avec le logiciel COMSOL® a permis de montrer

que l'ajout du piègeur était bénéfique à la diminution du taux de dégazage en hydrogène tritié des déchets, le flux sortant est passé de  $10^6$  à  $10^4$  Bq/m<sup>3</sup>/jour. L'étude paramétrique a, par ailleurs, mis en évidence l'influence de l'épaisseur de la paroi du colis et de l'activité initiale des déchets qui avaient un impact important sur le taux de dégazage des déchets.

Il reste, à présent, à définir très précisément la mise en forme du piègeur au sein du colis. Des études actuellement en cours concernent son insertion dans une matrice cimentée qui serait coulée au sein des colis ; le tamis moléculaire ne serait, alors, dans ce cas, pas utilisé.

D'autres recherches sont encore à effectuer pour déterminer précisément le composé formé lors de la préparation des deux oxydes. Des nouvelles techniques d'analyses de structures sont ainsi à utiliser pour obtenir de nouvelles informations sur ce ou ces composés formés. Les produits formés lors du piégeage pourront aussi être détectés par ce type de technique, ce qui permettra de déterminer précisément le mécanisme de piégeage et la cinétique associée.

Enfin, étant donné que tous les tests expérimentaux ont été effectués avec de l'hydrogène il serait intéressant d'effectuer des tests en réacteur fermé, qui représente bien les phénomènes au sein d'un colis de déchets, avec de l'hydrogène tritié. Cela permettra, d'une part, de voir si les mêmes produits se forment, si les capacités de piégeages sont identiques et si les cinétiques sont semblables et d'autre part, d'évaluer l'impact de l'hélium 3 formé par désintégration radioactive du tritium sur le piégeage et sur la diffusion du tritium à travers le colis. Effectuer directement des tests sur des colis de déchets tritiés serait aussi un axe complémentaire d'étude à développer.

# Nomenclature

<u><i>Alphabet latin</i></u>	<u><i>Signification</i></u>	<u><i>Unités</i></u>
a	Ordre de la réaction	Sans unités
Am	Activités des déchets	Bq/g
c	Vitesse de la lumière	m/s
C	Concentration	mol/m <sup>3</sup>
Ca	Capacité de piégeage	Ncm <sup>3</sup> /g de poudre
Cam <sub>Xi</sub>	Capacité moyenne de la poudre Xi	Ncm <sup>3</sup> /g de poudre
Ce	Concentration d'hydrogène ou d'eau résiduelle en entrée du réacteur	mol/m <sup>3</sup>
Cf	Concentration en hydrogène tritié dans le fût	mol/m <sup>3</sup>
C <sub>H2</sub>	Concentration en hydrogène	mol/m <sup>3</sup>
C <sub>H2<sub>0</sub></sub>	Concentration en hydrogène à t <sub>0</sub>	mol/m <sup>3</sup>
C <sub>i</sub>	Concentration du constituant i	mol/m <sup>3</sup>
C <sub>p</sub>	Concentration en hydrogène tritié dans la paroi	mol/m <sup>3</sup>
C <sub>s</sub>	Concentration en sortie du réacteur	mol/m <sup>3</sup>
C <sub>surf</sub>	Concentration du gaz à la surface de la poudre	mol/m <sup>3</sup>
CV	Coefficient de variation	Sans unités
d	Distance entre deux plans réticulaires	m
D	Coefficient de diffusion	m <sup>2</sup> /s
D <sub>fût</sub>	Diamètre du fût	m
Do	Dose reçue	Sievert
D <sub>A</sub>	Coefficient de diffusion	m <sup>2</sup> /s

$D_{A,m}$	Diffusivité moléculaire de A dans le gaz	$m^2/s$
$D_{A,k}$	Diffusivité de Knudsen	$m^2/s$
$D_e$	Coefficient de diffusion du gaz dans le solide	$m^2/s$
$e$	Epaisseur de la paroi	m
$e_i$	Pression de vapeur saturante par rapport à la glace	Pa
$E$	Energie	Joules
$E_a$	Energie d'activation	kJ/mol
$E_{max}$	Energie maximale	Joules
$f$	Taux de vide dans le fût	Sans unités
$H_{fût}$	Hauteur	m
$j_n$	Densité surfacique de courant de particules	$mol/m^2/s$
$k$	Constante cinétique	Dépend de l'ordre de la réaction
$K$	Facteur de forme	Sans unités
$K_e$	Constante d'équilibre de réaction	Sans unités
$k_D$	Coefficient de transfert de matière	m/s
$k_i$	Constante de vitesse de réaction par unité d'aire interfaciale	m/s
$k_{p_i}$	Constante cinétique par rapport au constituant i	$s^{-1}$
$K_s$	Constante de Sievert	$mol \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-1/2}$
$l$	Libre parcours moyen	m
$m$	Masse	kg
$m_{poudre}$	Masse de poudre	g
$M_i$	Masse molaire du constituant i	kg/mol
$n$	Ordre de la réaction	Sans unités
$n_0$	Quantité initiale en hydrogène tritié dans le fût	mol
$n_{Ag_2O_i}$	Quantité initiale en $Ag_2O$	mol
$n_d$	Ordre de diffraction	Sans unités

$n_{H_2\text{consommé}}$	Quantité d'hydrogène consommé	mol
$n_{H_2\text{formée}}$	Quantité d'eau formée	mol
$n_i$	Nombre de mol du constituant $i$	mol
$n_{MnO_2i}$	Quantité initiale en $MnO_2$	mol
$n_{\text{déchets}}$	Quantité de tritium encore présent dans le déchet	mol
$n_{\text{relarguée}}$	Quantité molaire d'hydrogène tritié gazeux présent dans le colis en raison du dégazage des déchets dans le fût	mol
$N$	Densité de flux	mol/m <sup>2</sup> /s
$N_A$	Nombre d'Avogadro	mol <sup>-1</sup>
$P$	Pression	Pa
$P_0$	Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé	Pa
$P_e$	Coefficient de perméation	mol/m/s/Pa <sup>1/2</sup>
$P_T$	Pression partielle en hydrogène tritié dans le colis	Pa
$Q_v$	Débit volumique	m <sup>3</sup> /s
$Q$	Facteur d'amplification	Sans unités
$r$	Vitesse de réaction globale	mol/m <sup>3</sup> /s
$r_1$	Vitesse surfacique	mol/m <sup>2</sup> /s
$r_p$	Vitesse de réaction	mol/m <sup>3</sup> /s
$R$	Constante des gaz parfaits	J/mol/K
$R_0$	Rayon moyen des particules	m
$S_d$	Surface du déchet	m <sup>2</sup>
$S_p$	Surface spécifique	m <sup>2</sup> /g
$t$	Temps	s
$t_f$	Temps auquel l'essai est arrêté	s
$T$	Température	K
$T_{\text{int}}$	Température interne	K
$T_g$	Température du fluide	K
$V$	Volume	m <sup>3</sup>

$V_m$	Volume molaire	$\text{cm}^3/\text{mol}$
$V_p$	Volume d'une particule de solide	$\text{m}^3$
$V_{\text{vide}}$	Volume de vide	$\text{m}^3$
$W$	Masse de gaz adsorbé par kg d'adsorbant	kg/kg d'adsorbant
$W_m$	Masse de gaz adsorbée constituant une monocouche couvrant la surface	kg
$x_i$	Fraction molaire du constituant i	Sans unités
$X_B$	Taux de conversion de l'oxyde	Sans unités
$X_i$	Taux de conversion du constituant i	Sans unités
$z$	hauteur	m

<u><i>Alphabet grec</i></u>	<u><i>Signification</i></u>	<u><i>Unités</i></u>
$\delta$	Diamètre moyen des pores	m
$\Delta rG$	Enthalpie libre de réaction	kJ/mol
$\Delta rH$	Enthalpie de réaction	kJ/mol
$\lambda$	Constante de désintégration radioactive	$\text{s}^{-1}$
$\lambda_d$	Longueur d'onde du rayon X	m
$\nu_i$	Nombre stœchiométrique du constituant i	Sans unités
$\phi$	Module de Thiele	Sans unités
$\Theta$	Angle entre le rayonnement et l'échantillon	Degrés
$\rho_d$	Densité des déchets	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\sigma$	Taux de création volumique	$\text{mol}/\text{m}^3/\text{s}$
$\tau$	Taux de dégazage des déchets dans le colis	% de l'inventaire par seconde
$\tau_p$	Tortuosité	Sans unités
$\chi$	Degré de vide	Sans unités

# Glossaire

ANDRA	Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs
BET	Brunauer Emmet et Teller
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives
CIGNE	Cinétique Gaz sodium (Na) Eau
DRX	Diffraction des Rayons X
ITER	International Tokamak Experimental Reactor
JET	Joint European Torus
MEB	Microscope Electronique à balayage



# Annexes



## Annexe A : Autres poudres fabriquées

Poudre	Composition	% massique MnO <sub>2</sub>	% massique Ag <sub>2</sub> O	% massique Catalyseur	Imprégnation
<b>P1</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O	90	10	-	Eau
<b>P2</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O	90	10	-	Eau
<b>P3</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O	90	10	-	Eau
<b>P1'</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Pt	89	10	1	Eau
<b>P2'</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Pt	89	10	1	Eau
<b>P3'</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O + Pt	89	10	1	Eau
<b>J1</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O au broyeur	90	10	-	Pas d'imprégnation
<b>J2</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O au broyeur	90	10	-	Pas d'imprégnation
<b>J3</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O au broyeur	90	10	-	Pas d'imprégnation
<b>B1</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O au broyeur	90	10	-	Eau
<b>B2</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O au broyeur	90	10	-	Eau
<b>B3</b>	MnO <sub>2</sub> /Ag <sub>2</sub> O au broyeur	90	10	-	Eau

Tableau 0-1 : Autres poudres fabriquées

## Annexe B : Analyses MEB

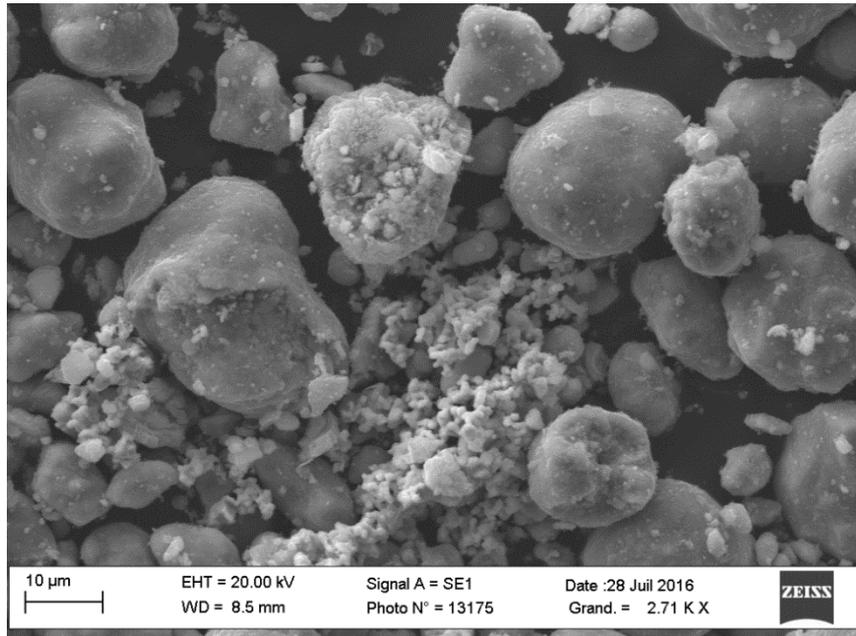


Figure 0-1 : Mélange des deux oxydes sans protocole de préparation

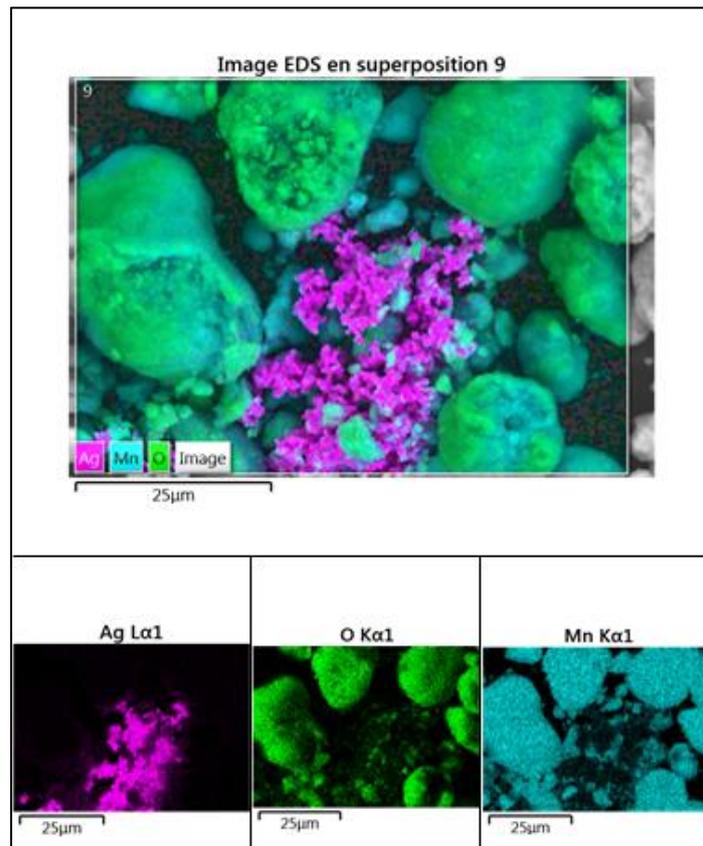


Figure 0-2 : Cartographie de l'échantillon du mélange des deux poudres de la figure précédente

# Annexe C : Analyses ATG

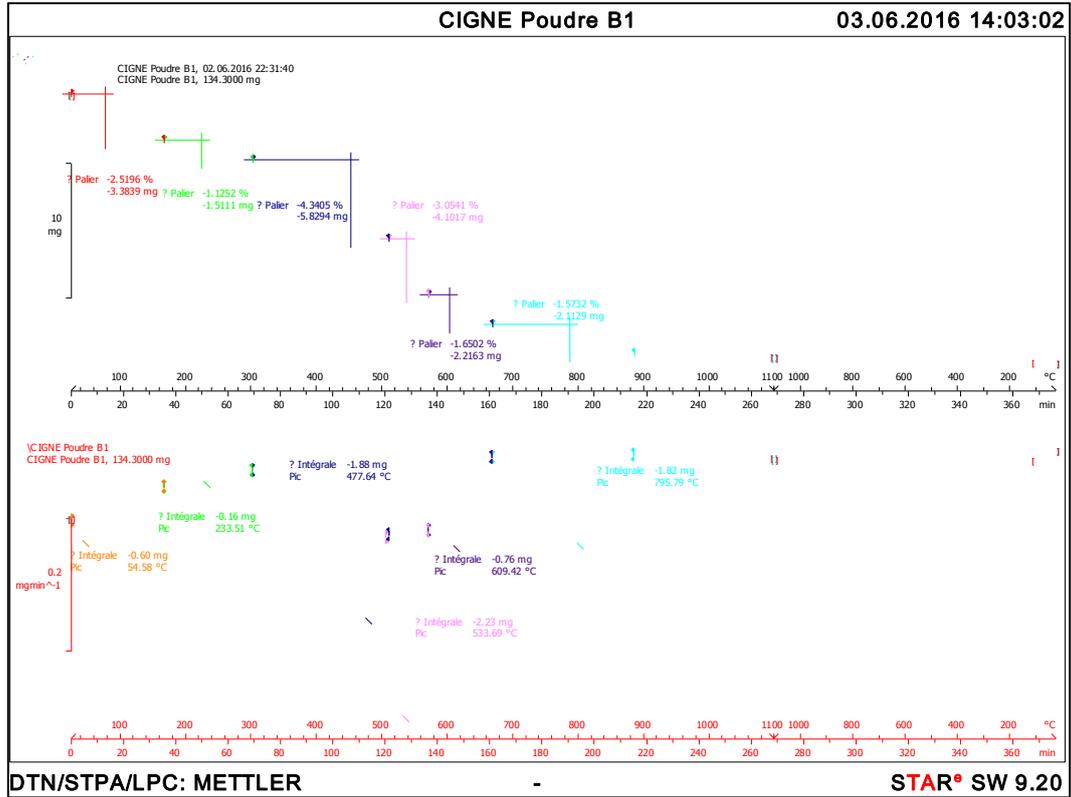


Figure 0-3 : ATG poudre B1 avant réaction

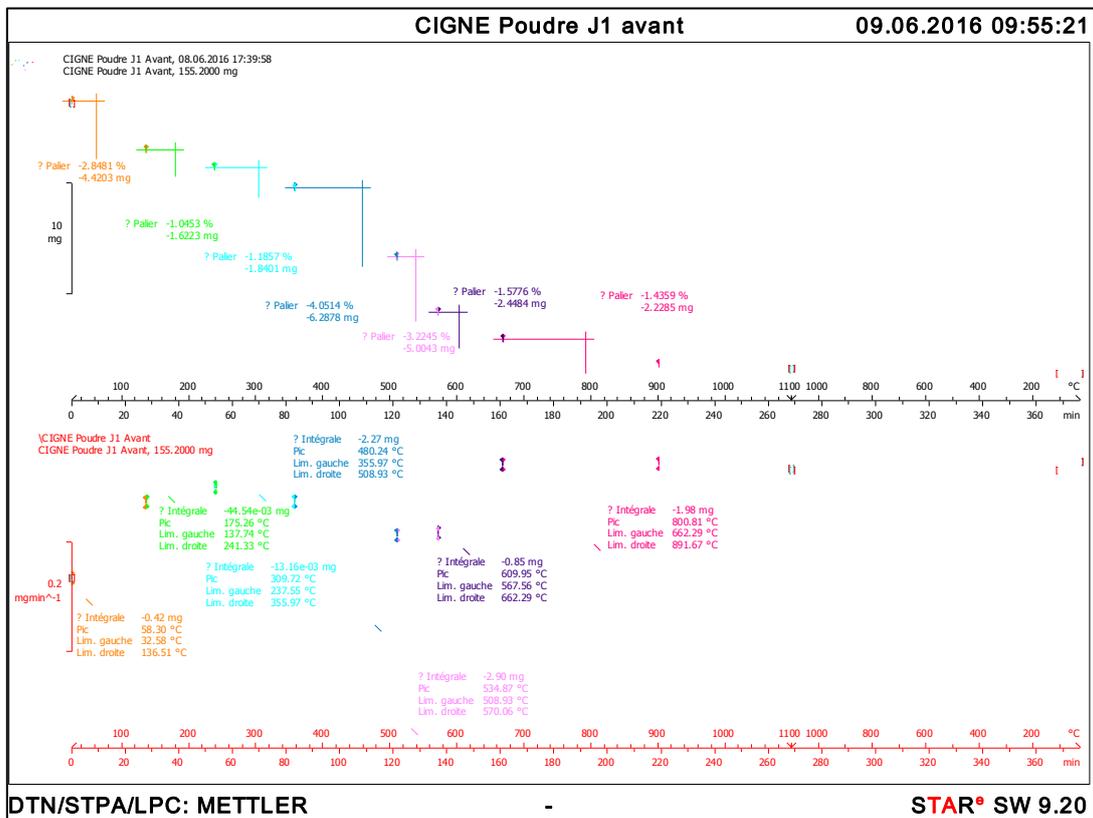


Figure 0-4 : ATG poudre J1 avant réaction

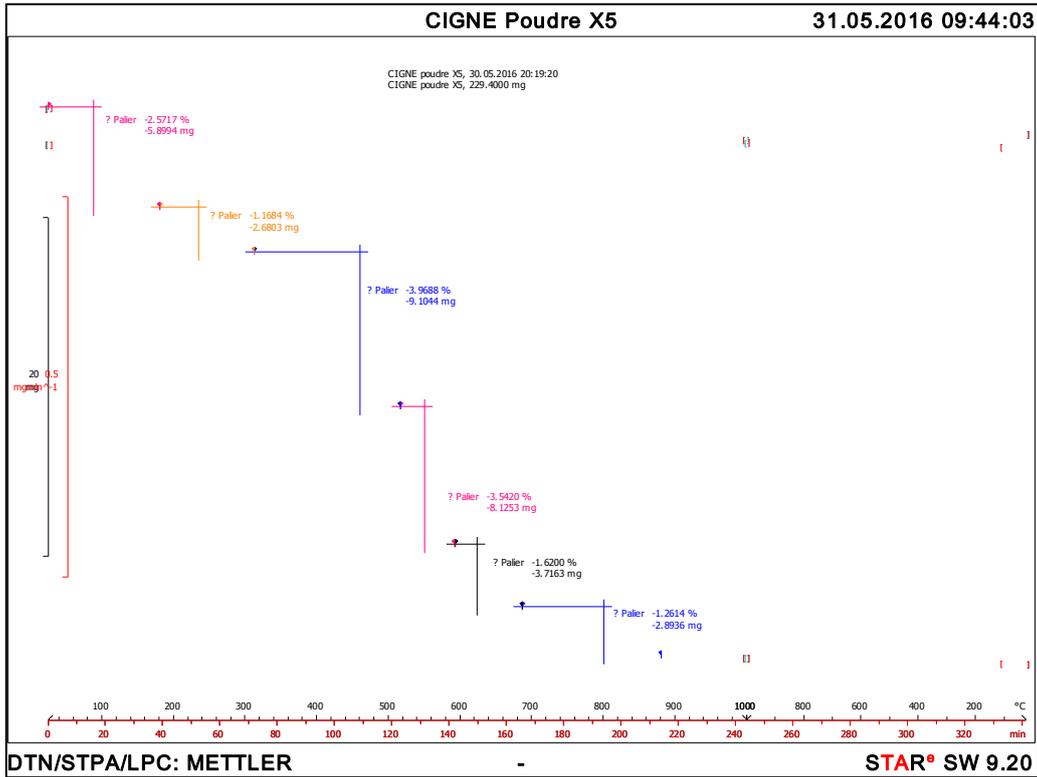


Figure 0-5 : ATG poudre X5 après essai (1)

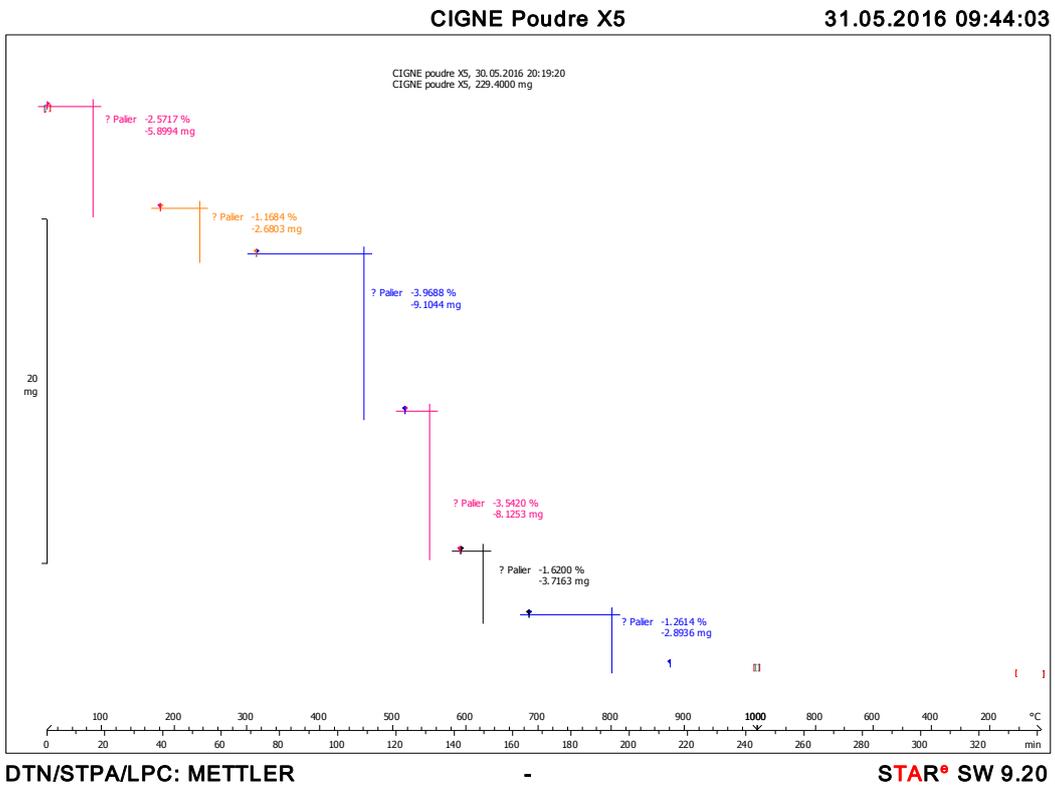


Figure 0-6 : ATG poudre X5 après essai (2)

## Annexe D : Analyses DRX

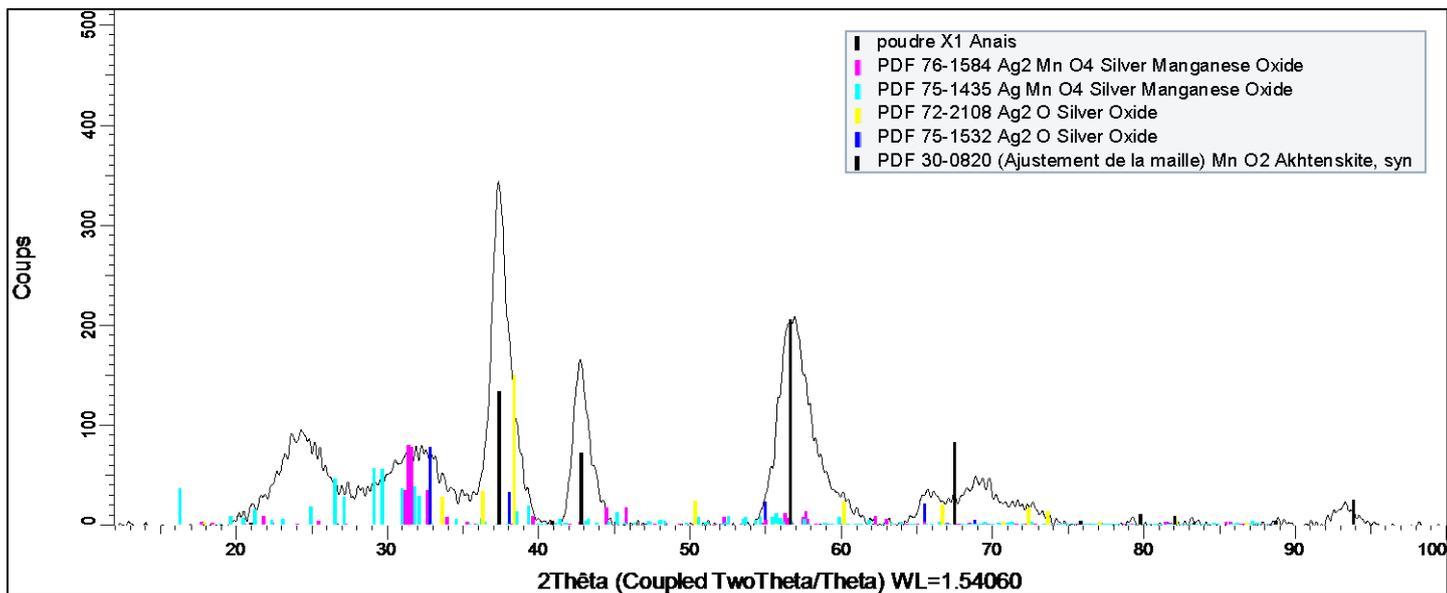


Figure 0-7 : Diffractogramme de la poudre X1

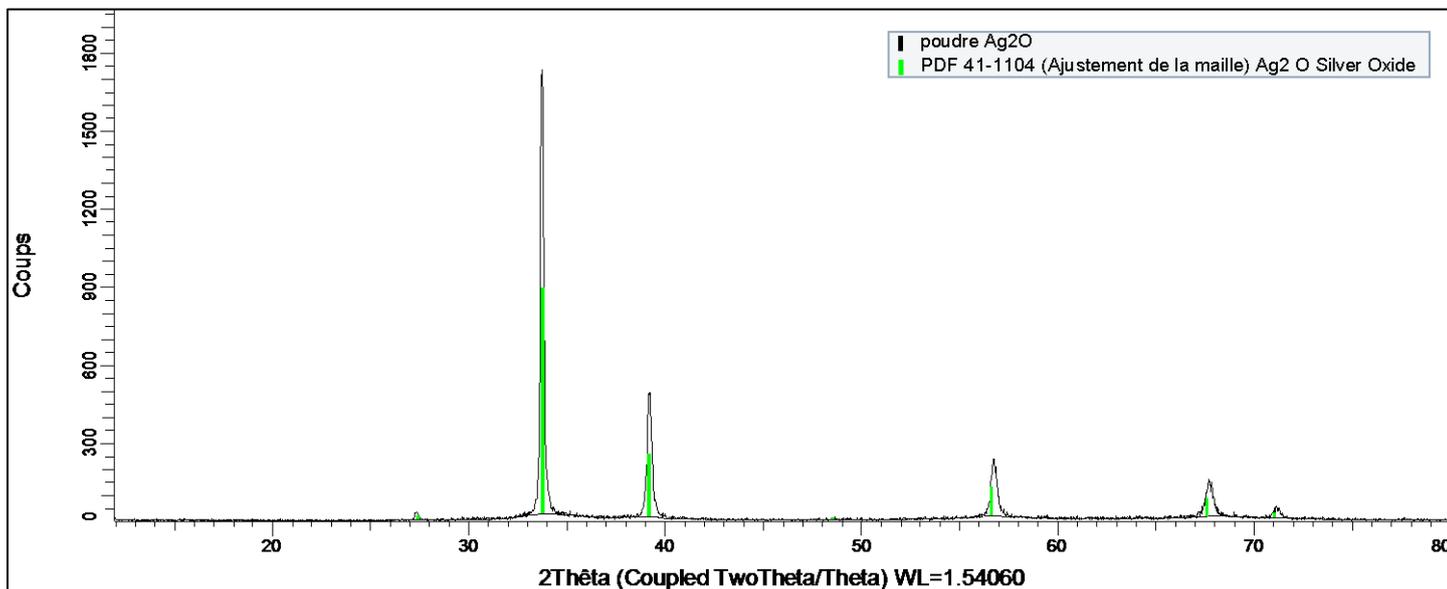


Figure 0-8 : Diffractogramme de l'Ag<sub>2</sub>O

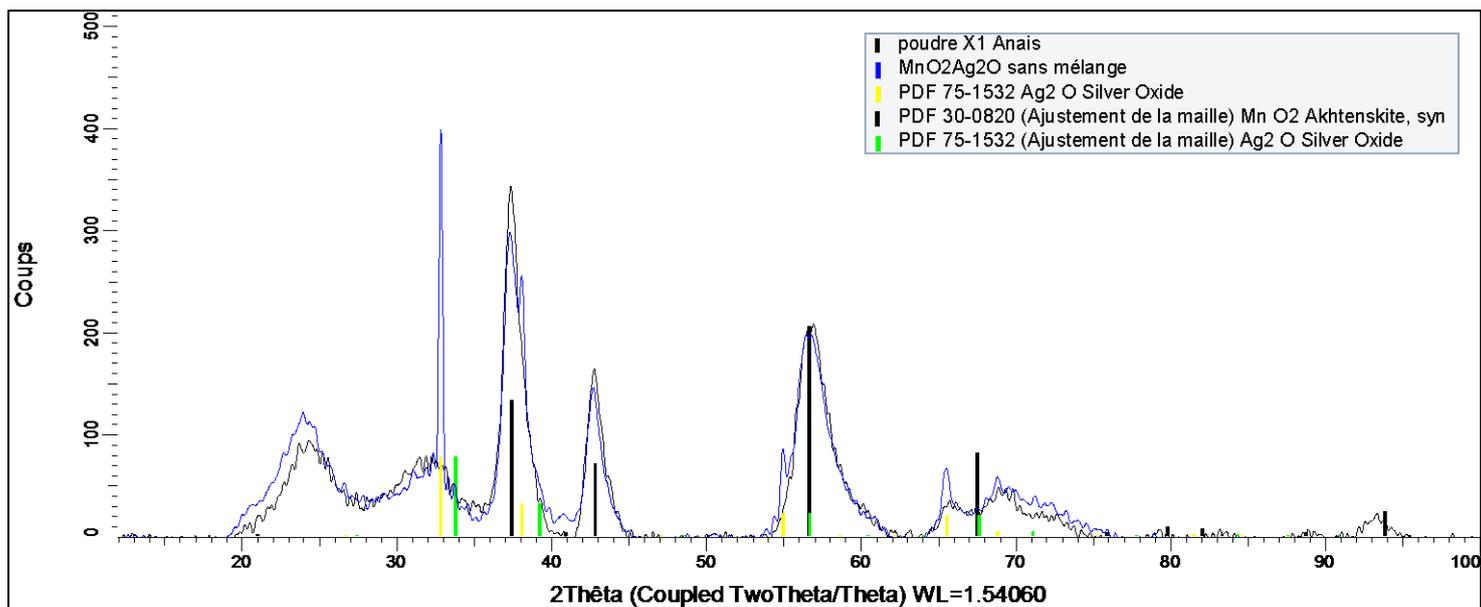


Figure 0-9 : Comparaison de la poudre référence et du mélange des deux poudres sans imprégnations

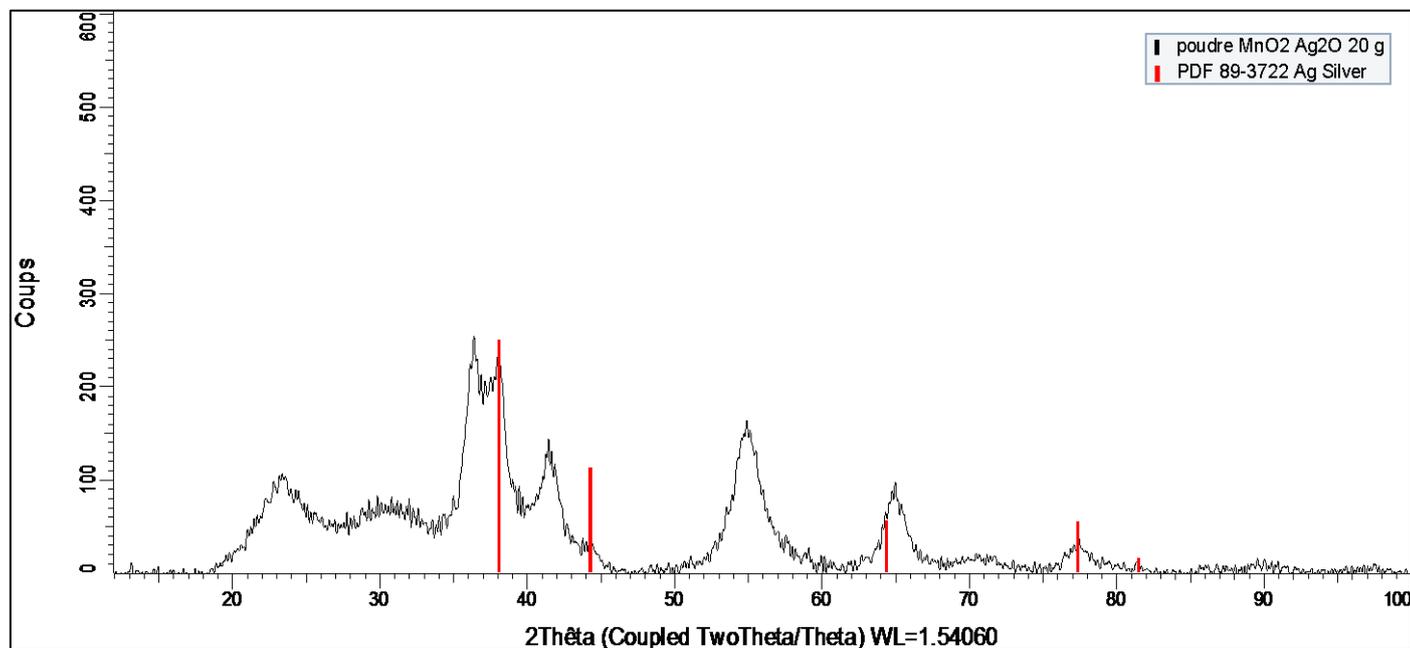


Figure 0-10 : Diffractogramme de la poudre X1 après l'essai 20g

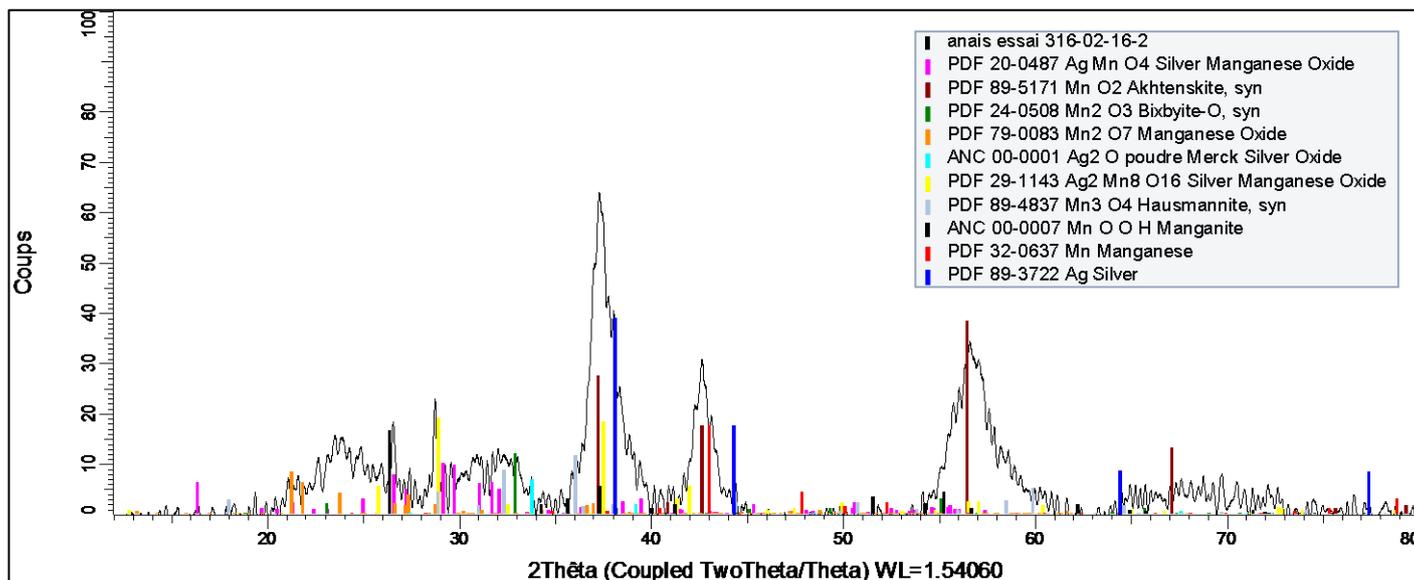


Figure 0-11 : Diffractogramme de la poudre X1 après essai 3

## Annexe E : Tableau récapitulatif des essais

Tous les essais ont été réalisés à température ambiante et pression atmosphérique.

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Essai 8	Essai 9
<b>Poudre</b>	X1	X1	X1	X2	X3	X2	X3	X2	X3
<b>Masse poudre (g)</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Durée (h)</b>	24h								
<b>Débit d'Argon (L/min)</b>	1,04	1,03	1,03	1,03	1,02	1,03	1,03	1,03	1,03
<b>Débit d'H<sub>2</sub> (mL/min)</b>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Température (°C)</b>	22	21,3	20,7	20,5	20,4	21,8	21,9	22	21,5
<b>Surpression conduite (mbar)</b>	100	123	100	110	110	108	105	110	105
<b>Concentration en H<sub>2</sub> en entrée (ppmV)</b>	210	211	218	218	219	530	524	532	536
<b>Concentration résiduelle en eau (ppmV)</b>	16	7	5	6	8	7	4	7	5
<b>nH<sub>2</sub> consommé (mol)</b>	$8,17 \cdot 10^{-4}$	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$9,34 \cdot 10^{-4}$	$4,57 \cdot 10^{-4}$	$4,72 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$7,76 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$
<b>nH<sub>2</sub> O formée (mol)</b>	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$6,30 \cdot 10^{-5}$	$3,71 \cdot 10^{-4}$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$5,39 \cdot 10^{-4}$	$8,67 \cdot 10^{-5}$	$3,92 \cdot 10^{-4}$
<b>Capacité (Ncm<sup>3</sup>/g)</b>	18,15	10,41	25,16	20,79	10,23	10,51	25,56	17,36	24,26

Tableau 0-2 : Tableau récapitulatif des essais (1)

	Essai 10	Essai 11	Essai 12	Essai 13	Essai 14	Essai 15	Essai 16	Essai 17	Essai 18
<b>Poudre</b>	X2	X2	X2	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	X1	X1	P1
<b>Masse poudre (g)</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Durée (h)</b>	24h								
<b>Débit d'Argon (L/min)</b>	1,02	1,03	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02
<b>Débit d'H<sub>2</sub> (mL/min)</b>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Température (°C)</b>	21,2	20,2	20,5	20,7	20,8	21,2	21,3	20,8	20,5
<b>Surpression conduite (mbar)</b>	102	108	100	100	110	95	96	96	110
<b>Concentration en H<sub>2</sub> en entrée (ppmV)</b>	536	539	539	532	539	535	534	534	537
<b>Concentration résiduelle en eau (ppmV)</b>	3	3	2	-	-	-	8,5	2,7	4
<b>nH<sub>2</sub> consommé (mol)</b>	4,86.10 <sup>-4</sup>	7,26.10 <sup>-4</sup>	5,37.10 <sup>-4</sup>	2,57.10 <sup>-5</sup>	1,56.10 <sup>-5</sup>	6,91.10 <sup>-6</sup>	4,95.10 <sup>-4</sup>	5,72.10 <sup>-4</sup>	8,80.10 <sup>-4</sup>
<b>nH<sub>2</sub> O formée (mol)</b>	1,15.10 <sup>-4</sup>	2,50.10 <sup>-4</sup>	1,38.10 <sup>-4</sup>	-	-	-	1,23.10 <sup>-6</sup>	5,42.10 <sup>-4</sup>	4,06.10 <sup>-4</sup>
<b>Capacité (Ncm<sup>3</sup>/g)</b>	21,66	32,39	24,03	0,57	0,35	0,15	11	12,72	19,60

Tableau 0-3 : Tableau récapitulatif des essais (2)

	Essai 19	Essai 20	Essai 21	Essai 22	Essai 23	Essai 24	Essai 25	Essai 26	Essai 27
<b>Poudre</b>	P2	P3	X3	X2	X2	X2	X2	X3	X3
<b>Masse poudre (g)</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Durée (h)</b>	24	24	24	24	24	24	24	24	24
<b>Débit d'Argon (L/min)</b>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Débit d'H<sub>2</sub> (mL/min)</b>	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,04	1,03	1,03	1,03
<b>Température (°C)</b>	21,5	21,9	21,9	22,7	22,2	22,5	22,4	22,3	21,9
<b>Surpression conduite (mbar)</b>	98	101	100	98	103	105	106	104	102
<b>Concentration en H<sub>2</sub> en entrée (ppmV)</b>	533	530	529	521	524	524	525	534	530
<b>Concentration résiduelle en eau (ppmV)</b>	5,3	5,7	7,5	6,6	5,5	5,8	4	2,5	2,6
<b>nH<sub>2</sub> consommé (mol)</b>	$6,14 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$7,87 \cdot 10^{-4}$	$7,31 \cdot 10^{-4}$	$9,64 \cdot 10^{-4}$	$7,54 \cdot 10^{-4}$	$7,65 \cdot 10^{-4}$	$7,44 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$
<b>nH<sub>2</sub> O formée (mol)</b>	$3,91 \cdot 10^{-4}$	$5,58 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$5,07 \cdot 10^{-4}$
<b>Capacité (Ncm<sup>3</sup>/g)</b>	13,75	33,46	17,63	16,27	21,36	17,15	17,43	16,92	28,59

Tableau 0-4 : Tableau récapitulatif des essais (3)

	Essai 28	Essai 29	Essai 30	Essai 31	Essai 32	Essai 33	Essai 34	Essai 35	Essai 36
<b>Poudre</b>	X1	X1	X3	X5	P1'	P2'	P3'	X5	X5
<b>Masse poudre (g)</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Durée (h)</b>	24	24	24	24	24	24	24	24	24
<b>Débit d'Argon (L/min)</b>	1,03	1,03	1,02	1,03	1,02	1,03	1,03	1,03	1,03
<b>Débit d'H<sub>2</sub> (mL/min)</b>	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
<b>Température (°C)</b>	22,4	22,5	19,8	20,5	21,3	21,7	21,7	21,4	21,4
<b>Surpression conduite (mbar)</b>	98	100	100	100	100	98	100	100	101
<b>Concentration en H<sub>2</sub> en entrée (ppmV)</b>	526	526	536	536	531	529	532	532	531
<b>Concentration résiduelle en eau (ppmV)</b>	2,4	1,8	2,4	3,8	3	1,6	1,2	2,3	2,5
<b>n<sub>H2</sub> consommé (mol)</b>	$7,37 \cdot 10^{-4}$	$5,76 \cdot 10^{-4}$	$6,39 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$9,12 \cdot 10^{-4}$	$6,72 \cdot 10^{-4}$	$6,72 \cdot 10^{-4}$	$8,92 \cdot 10^{-4}$	$7,61 \cdot 10^{-4}$
<b>n<sub>H2</sub> formée (mol)</b>	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$4,97 \cdot 10^{-4}$	$3,40 \cdot 10^{-4}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$1,97 \cdot 10^{-4}$	$2,54 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$
<b>Capacité (Ncm<sup>3</sup>/g)</b>	16,27	13,14	14,51	29,32	20,32	15,03	14,98	19,93	17,20

Tableau 0-5 : Tableau récapitulatif des essais (4)

	Essai 37	Essai 38	Essai 39	Essai 40	Essai 41	Essai 42	Essai 43	Essai 44	Essai 45
<b>Poudre</b>	J1	J2	J3	B1	B2	B3	X9	X9	X9
<b>Masse poudre (g)</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Durée (h)</b>	24	24	24	24	24	24	24	24	24
<b>Débit d'Argon (L/min)</b>	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02	1,02	1,05	1,05	1,05
<b>Débit d'H<sub>2</sub> (mL/min)</b>	0,5	1	1	1	1	1	0,5	0,5	0,5
<b>Température (°C)</b>	21,6	20,9	20,8	19,8	20,2	19,8	27	27,7	27,7
<b>Surpression conduite (mbar)</b>	100	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>Concentration en H<sub>2</sub> en entrée (ppmV)</b>	534	1035	1030	1032	1027	1028	467	443	484
<b>Concentration résiduelle en eau (ppmV)</b>	2	2,4	3	3,7	3,3	4,5	3,8	2,7	5,4
<b>n<sub>H2</sub>consommé (mol)</b>	$6,06 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$9,21 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$8,06 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$
<b>n<sub>H2</sub>oformée (mol)</b>	$1,94 \cdot 10^{-4}$	$2,98 \cdot 10^{-4}$	$2,19 \cdot 10^{-4}$	$3,77 \cdot 10^{-4}$	$3,83 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$	$5,73 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$4,44 \cdot 10^{-4}$
<b>Capacité (Ncm<sup>3</sup>/g)</b>	13,05	28,76	27,41	20,95	36,70	28,33	18,46	22,10	32,37

Tableau 0-6 : Tableau récapitulatif des essais (5)

## Annexe F : Résultats des essais expérimentaux

## Essai n°01 : X1

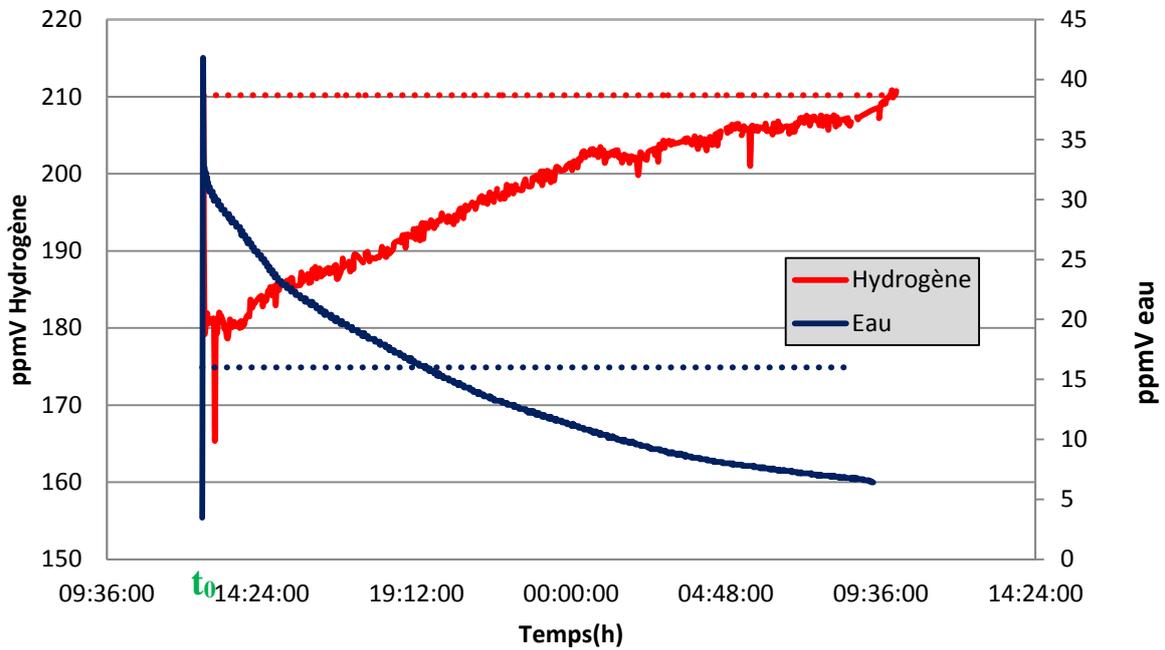


Figure 0-12: Essai 1

## Essai 02 : X1

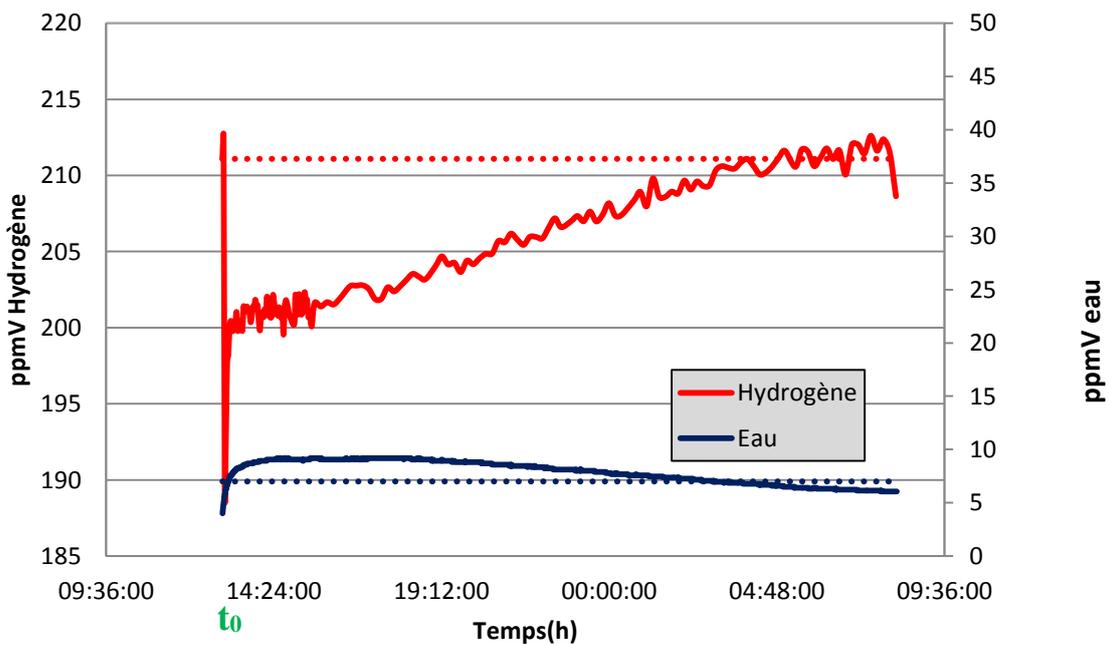


Figure 0-13 : Essai 2

### Essai n°03 : X1

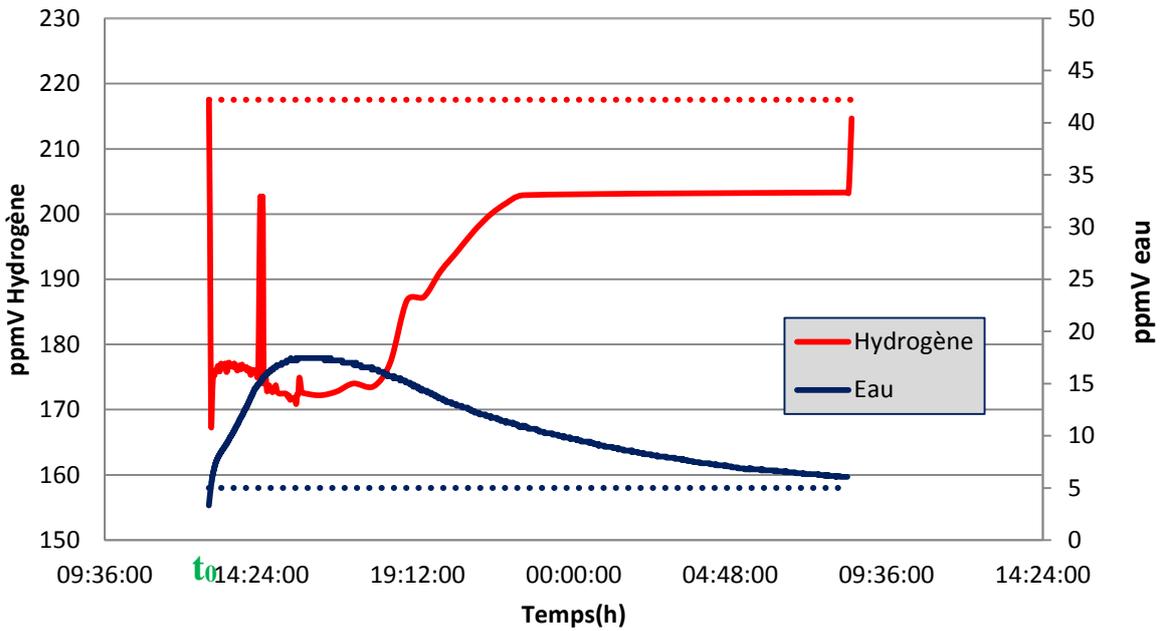


Figure 0-14 : Essai 3

### Essai n°04 : X2

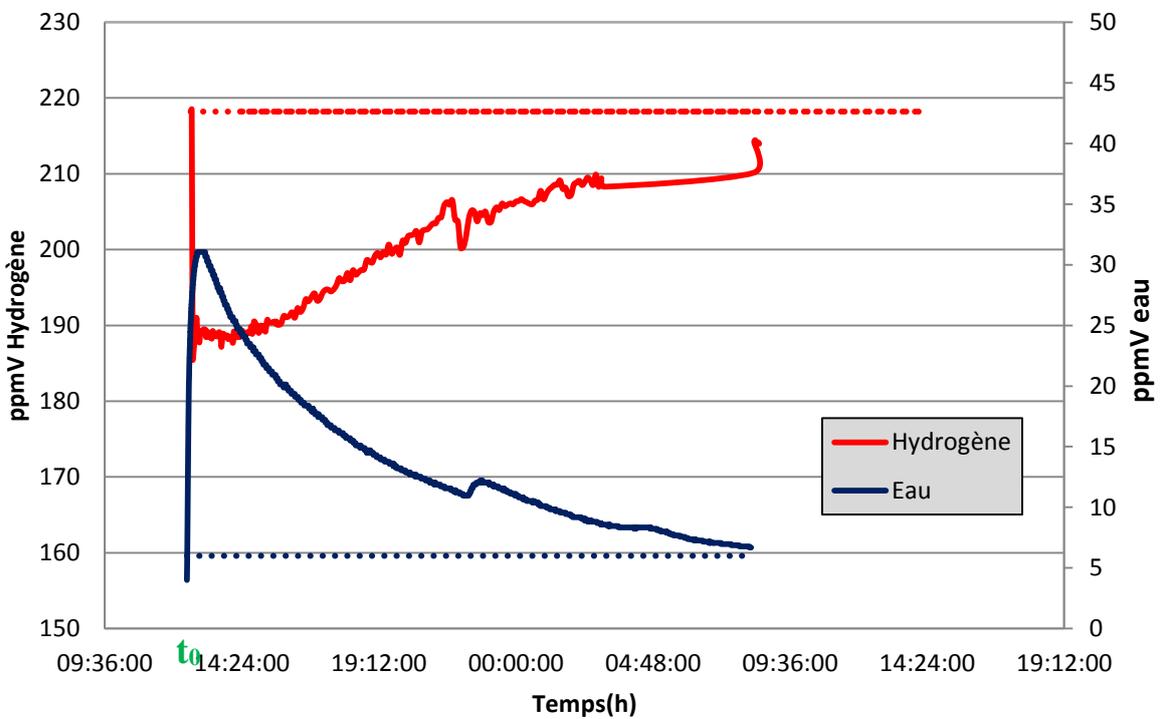


Figure 0-15 : Essai 4

### Essai n°05 : X3

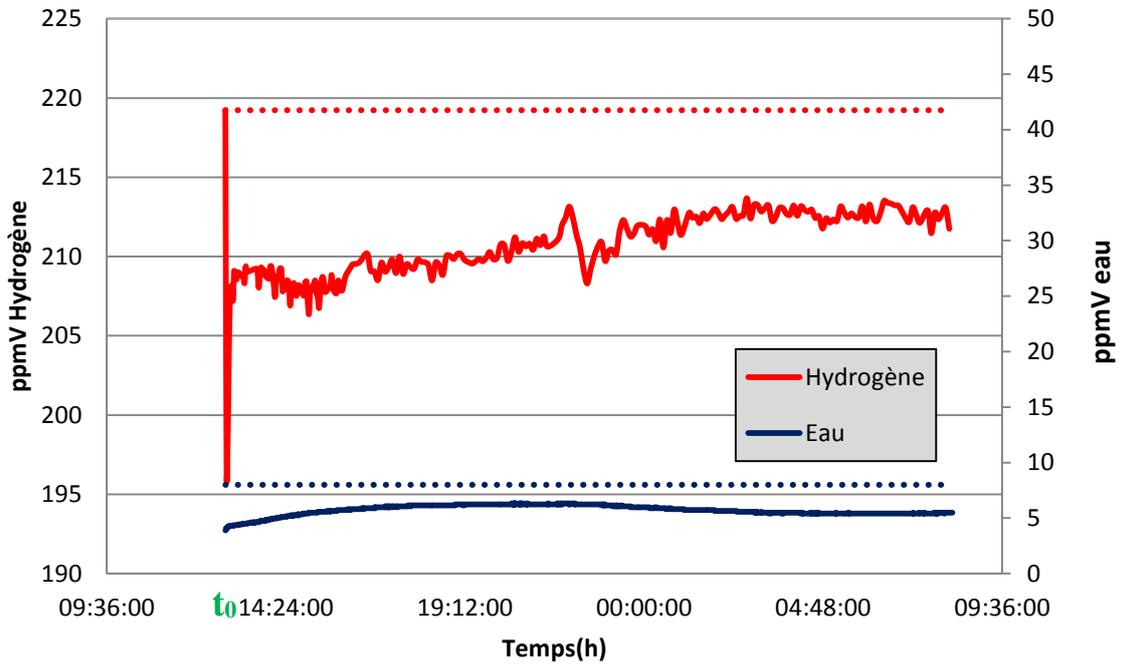


Figure 0-16 : Essai 5

### Essai n°06 : X2

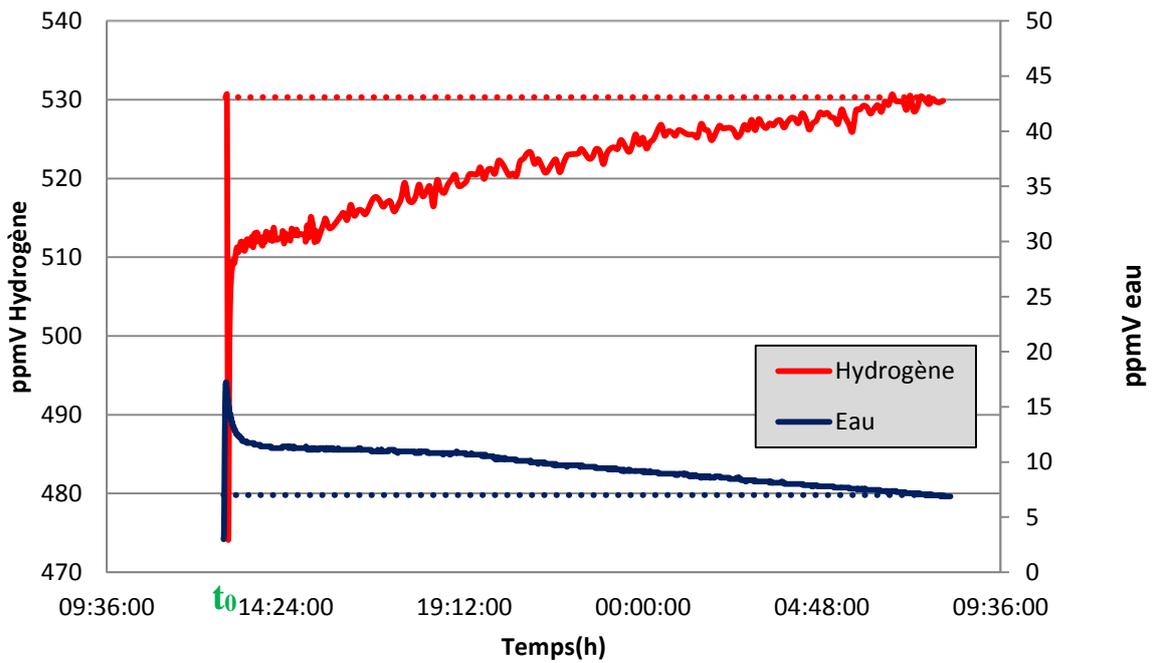


Figure 0-17 : Essai 6

### Essai n°07 : X3

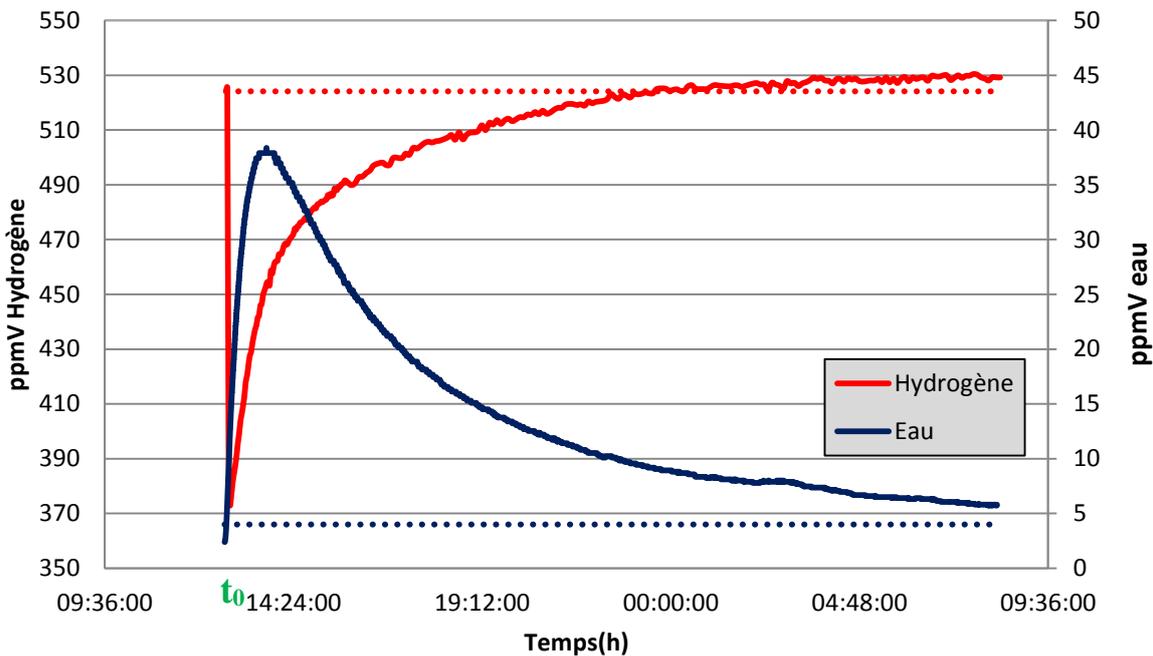


Figure 0-18 : Essai 7

### Essai n°08 : X2

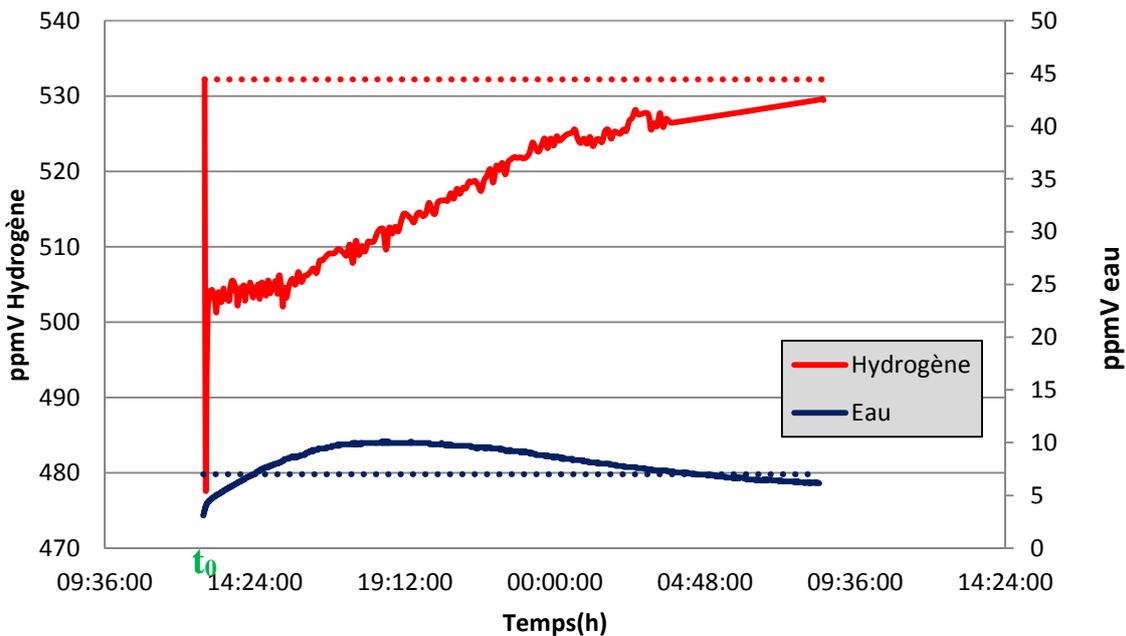


Figure 0-19 : Essai 8

### Essai n°9 : X3

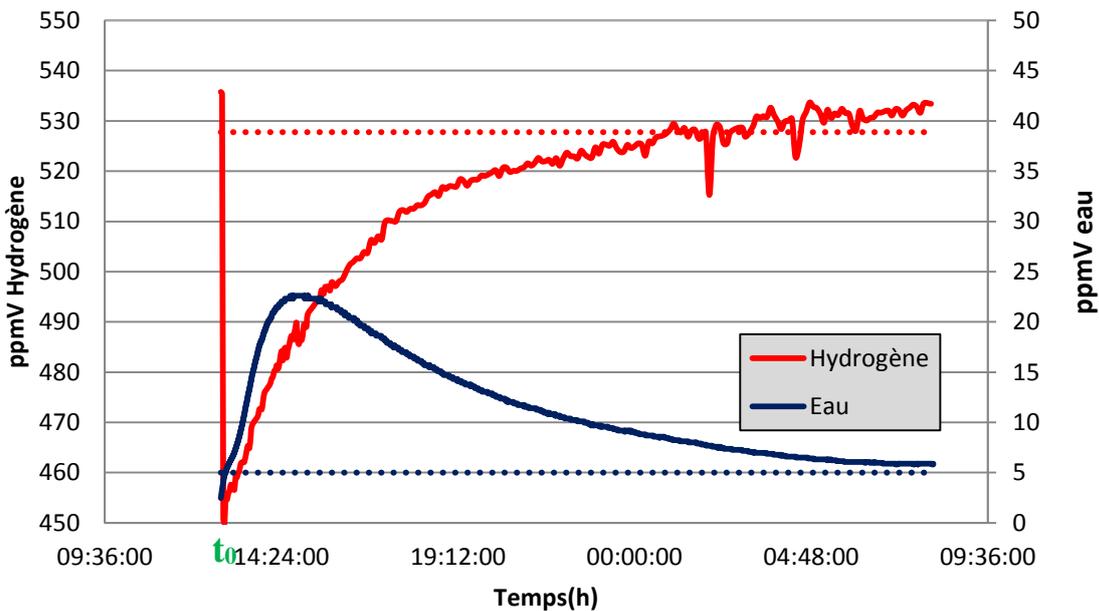


Figure 0-20 : Essai 9

### Essai n°10 : X2

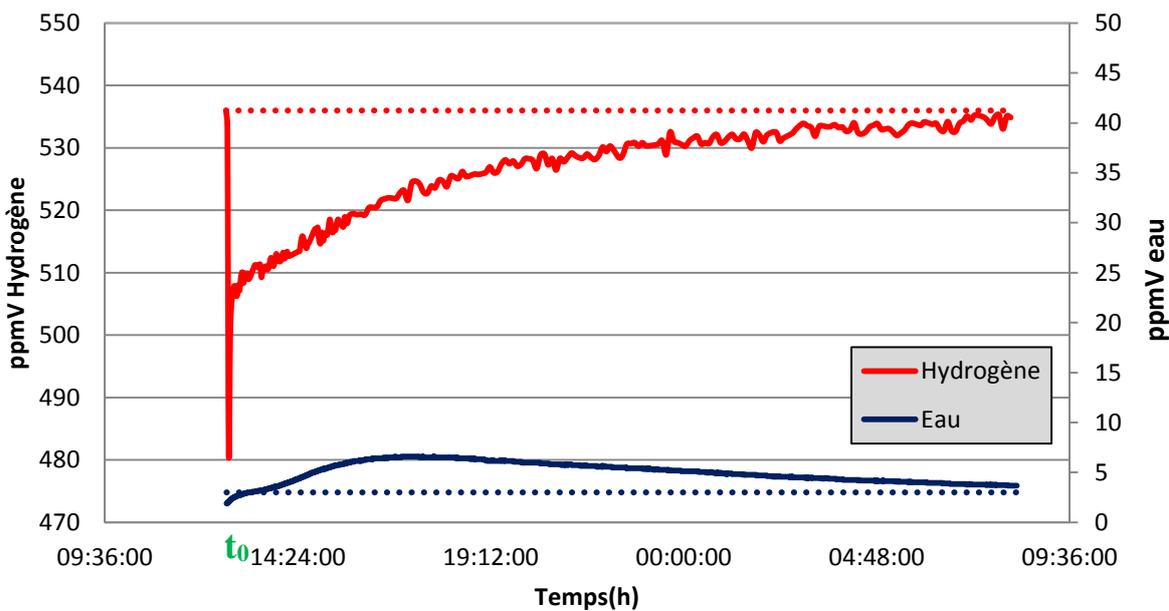


Figure 0-21 : Essai 10

### Essai n°011 : X2

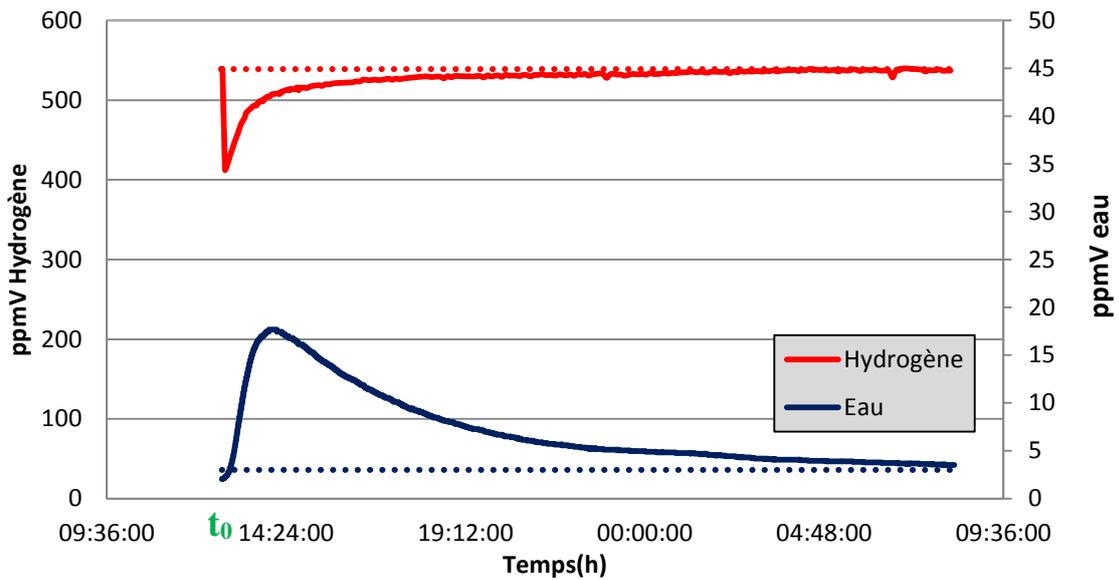


Figure 0-22 : Essai 11

### Essai n°012 : X2

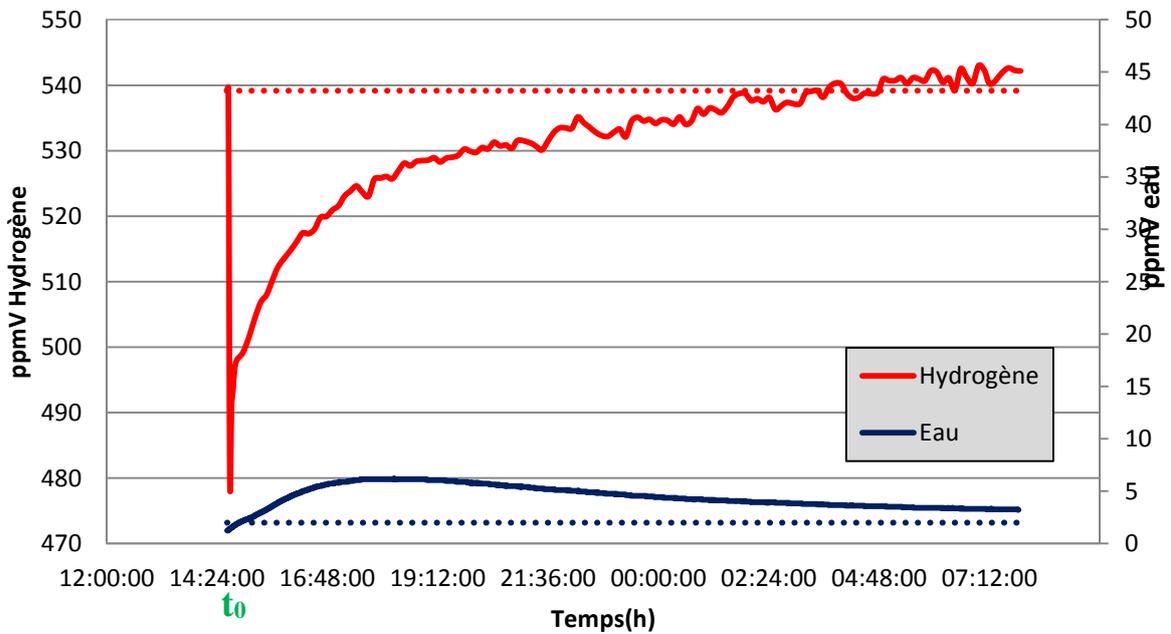


Figure 0-23 : Essai 12

### Essai n° 013 : MnO2 seul

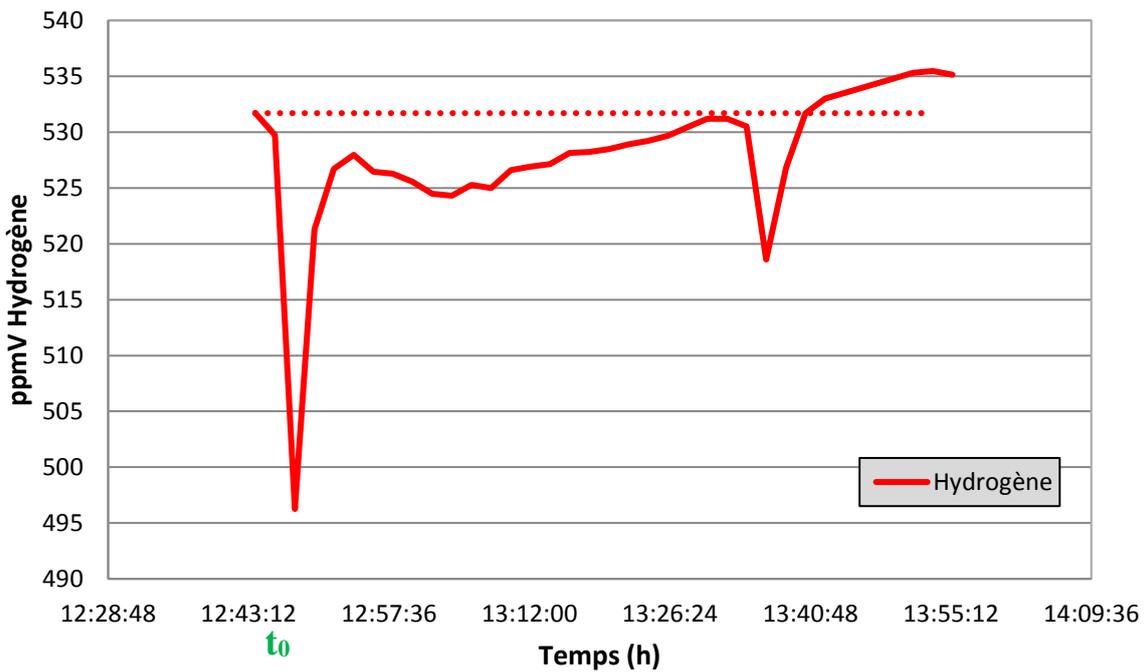


Figure 0-24 : Essai 13

### Essai n° 014 : MnO2 seul

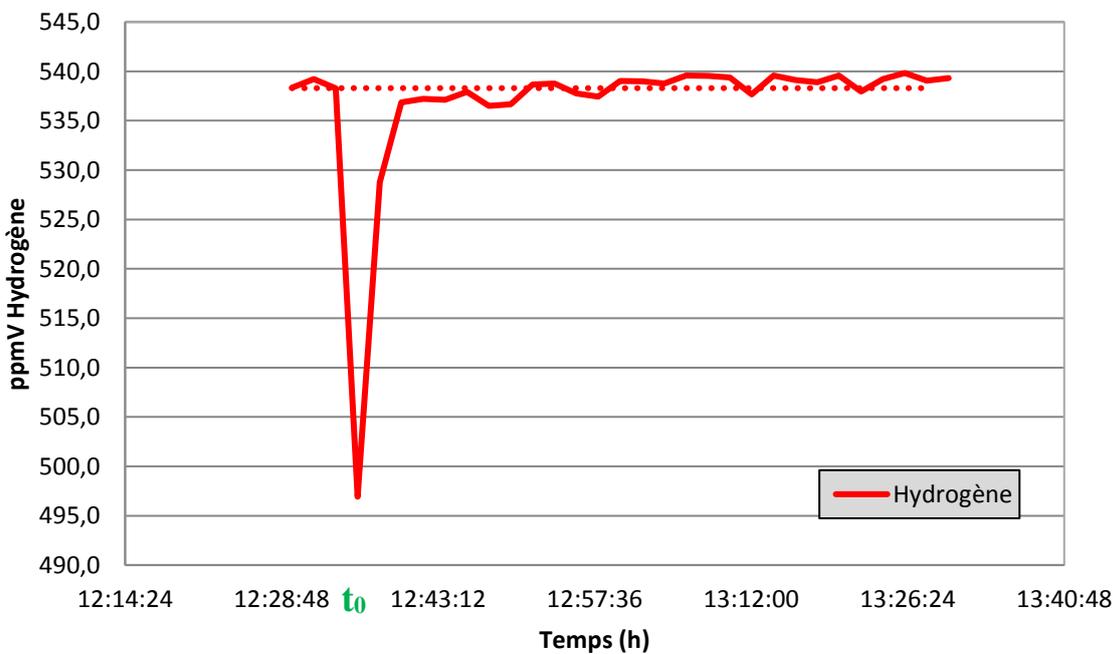


Figure 0-25 : Essai 14

### Essai n° 015 : MnO2

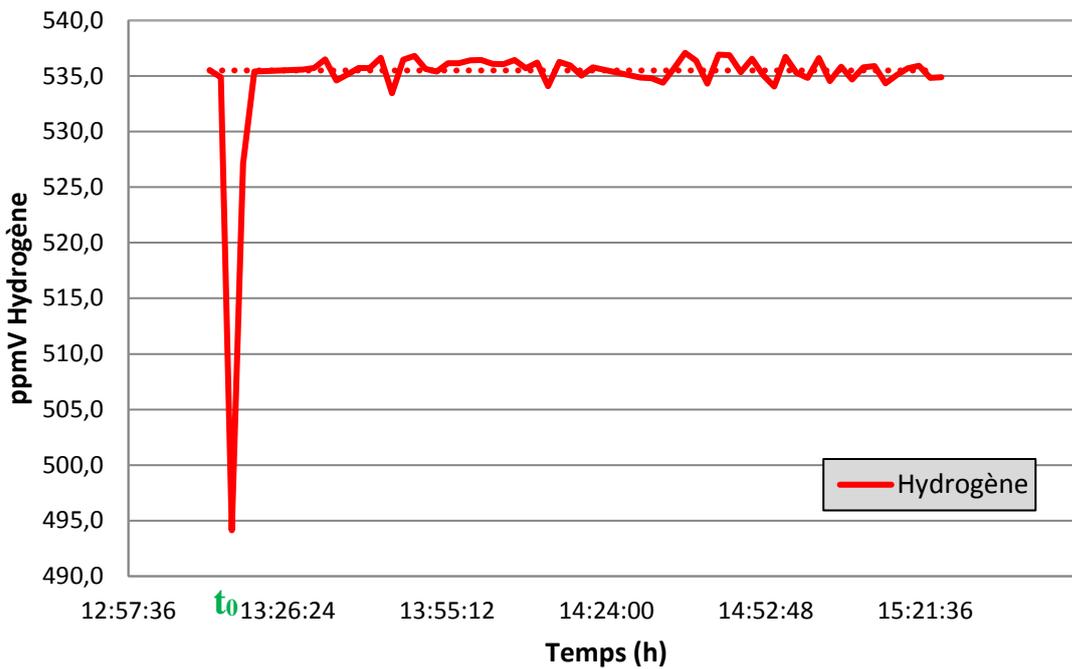


Figure 0-26 : Essai 15

### Essai n° 16 : X1

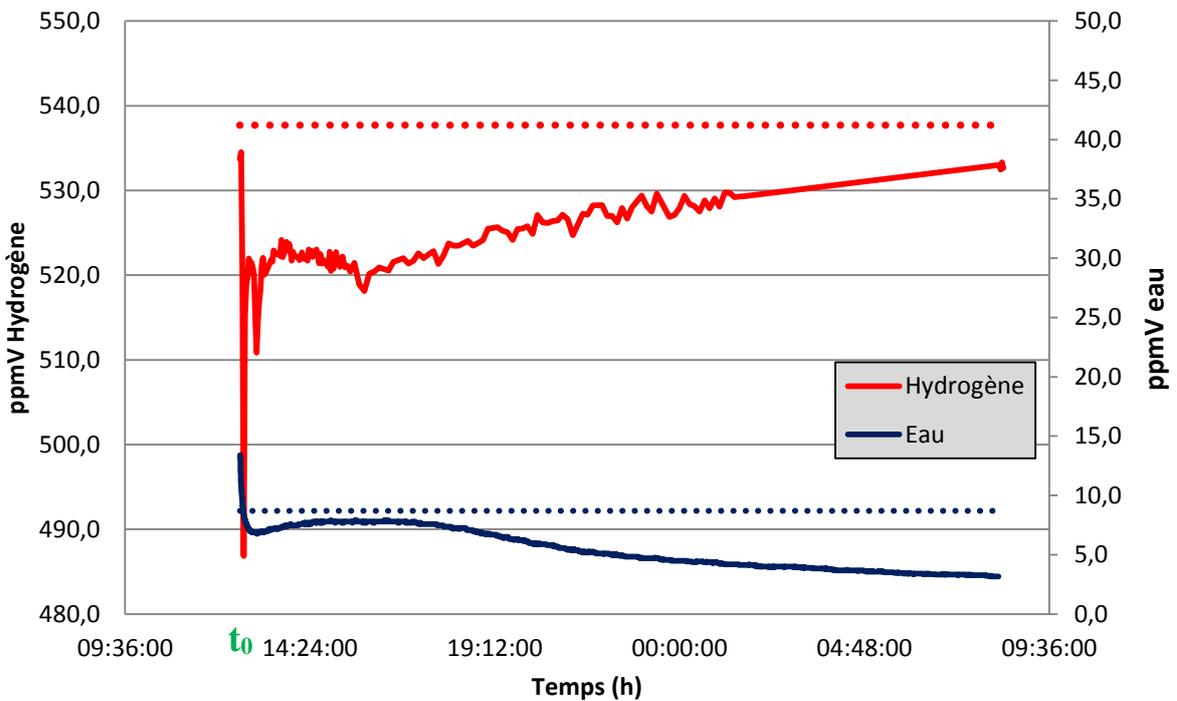


Figure 0-27 : Essai 16

### Essai n° 017 : X1

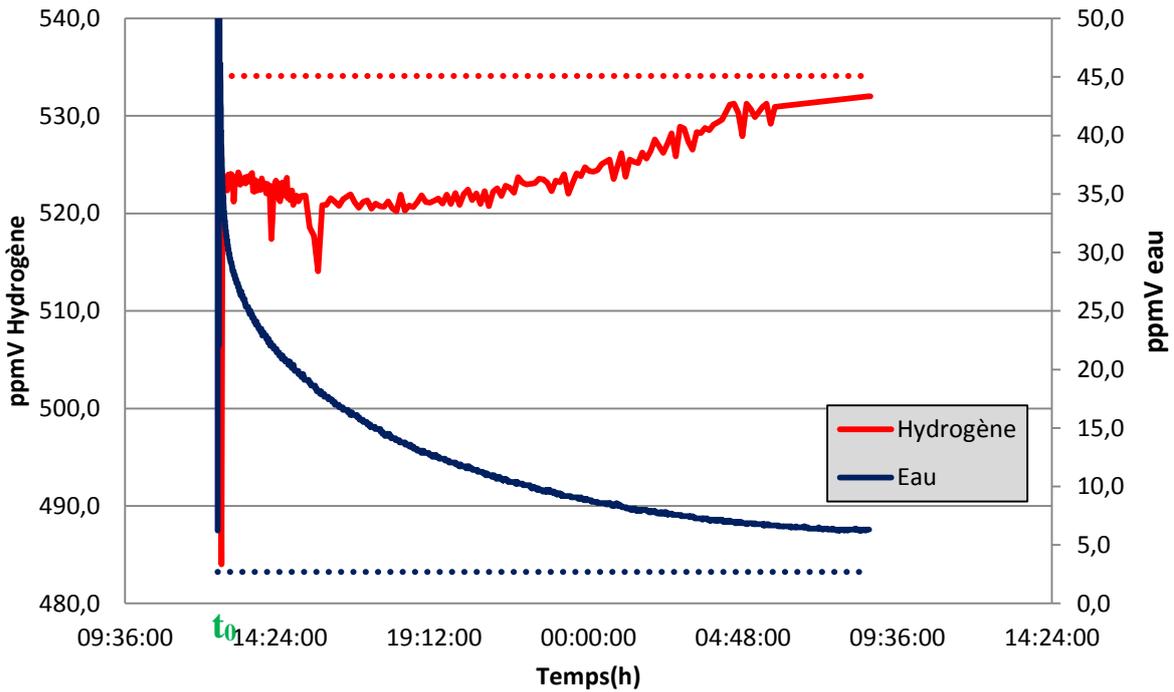


Figure 0-28 : Essai 17

### Essai n° 18 : P1

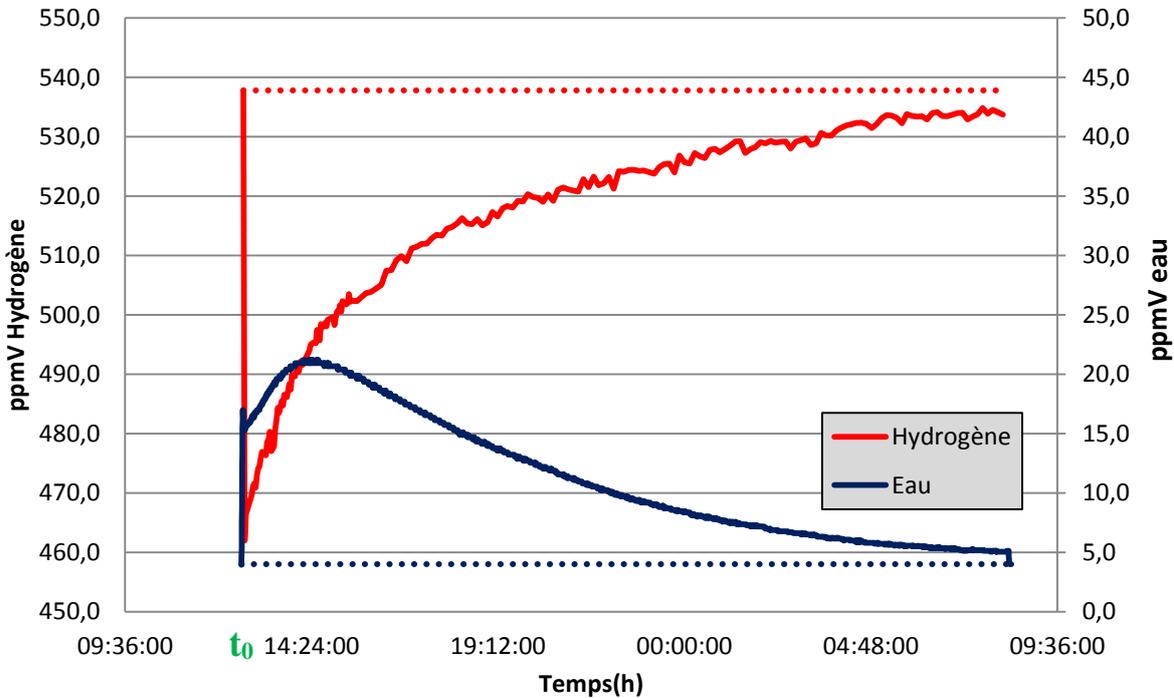


Figure 0-29 : Essai 18

### Essai n° 019 : P2

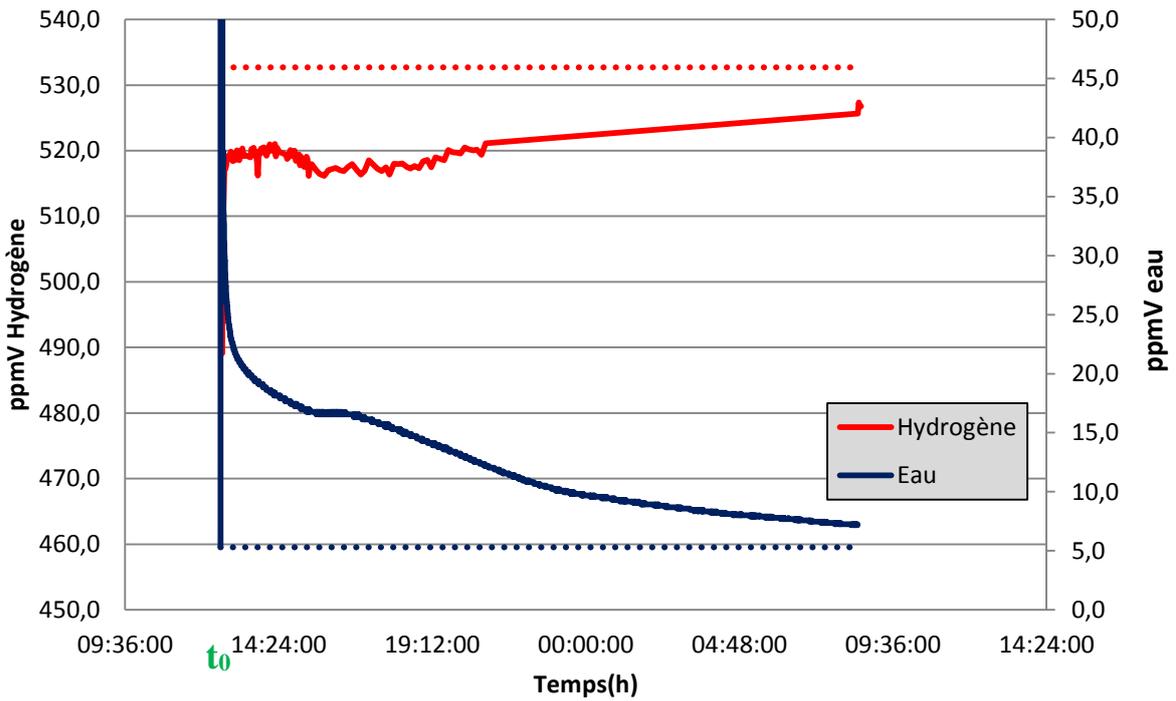


Figure 0-30 : Essai 19

### Essai n° 020 : P3

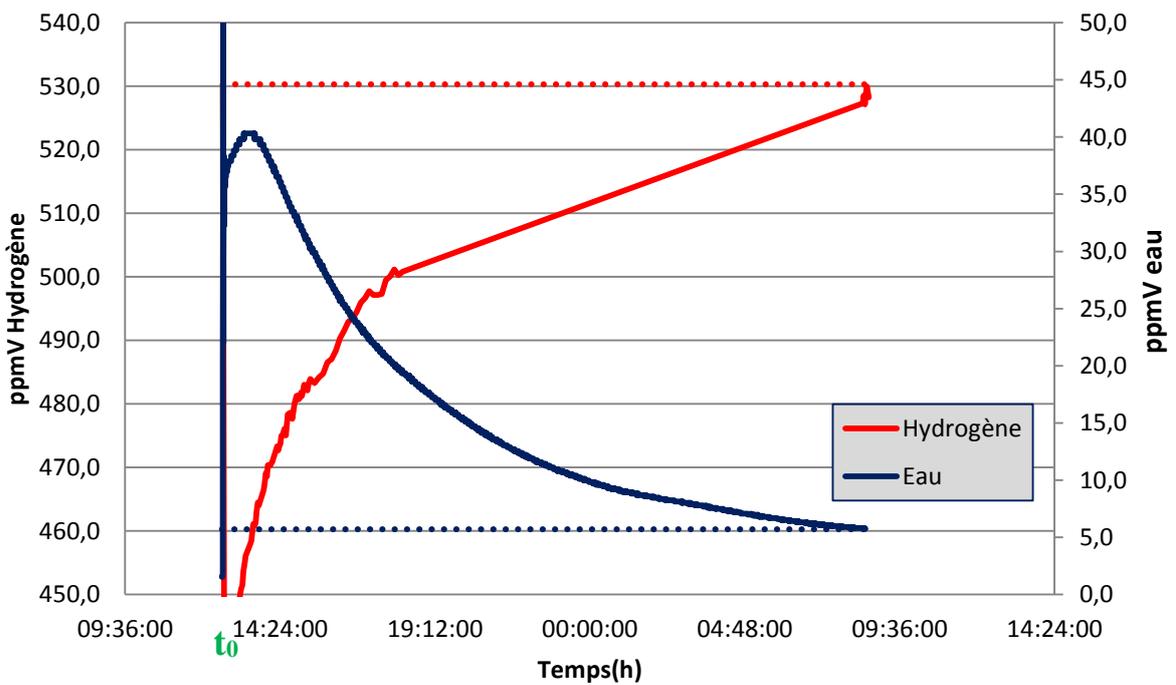


Figure 0-31 : Essai 20

### Essai n° 021 : X3

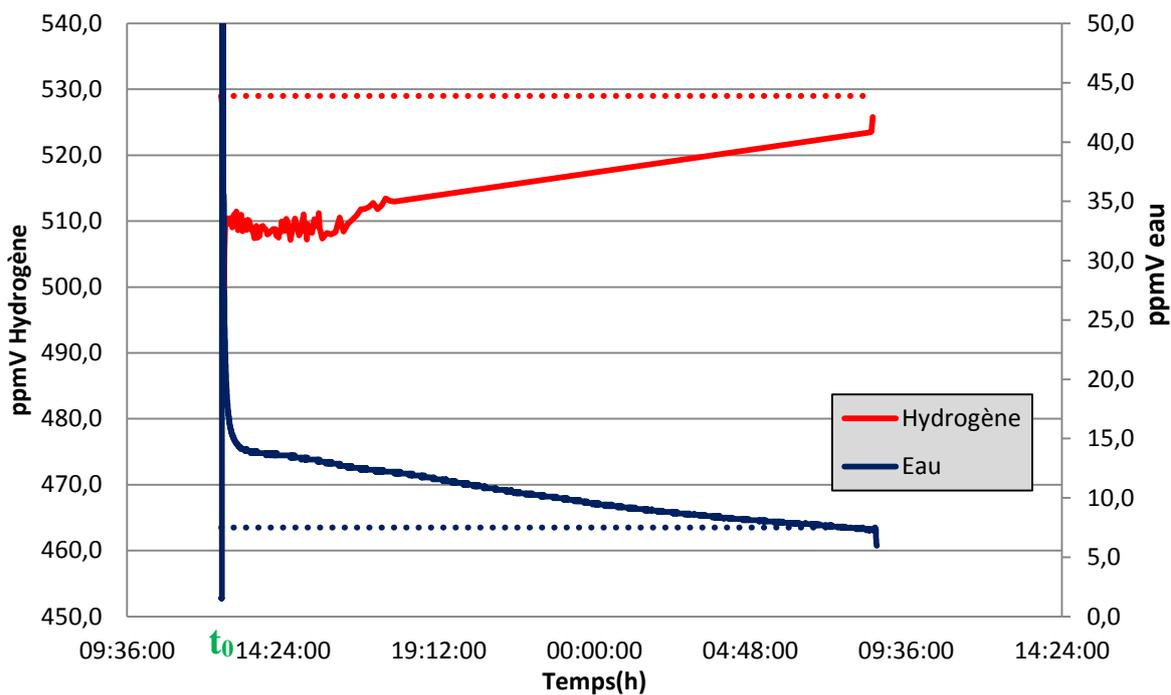


Figure 0-32 : Essai 21

### Essai n° 022 : X2

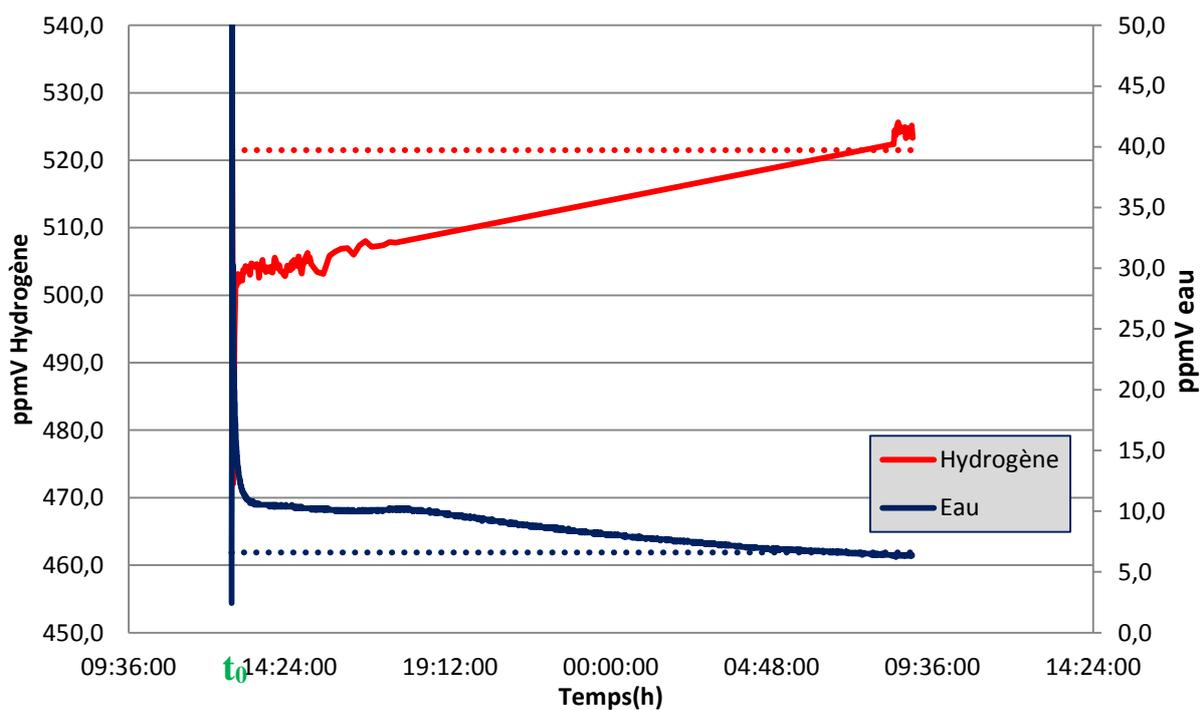


Figure 0-33 : Essai 22

### Essai n° 023 : X2

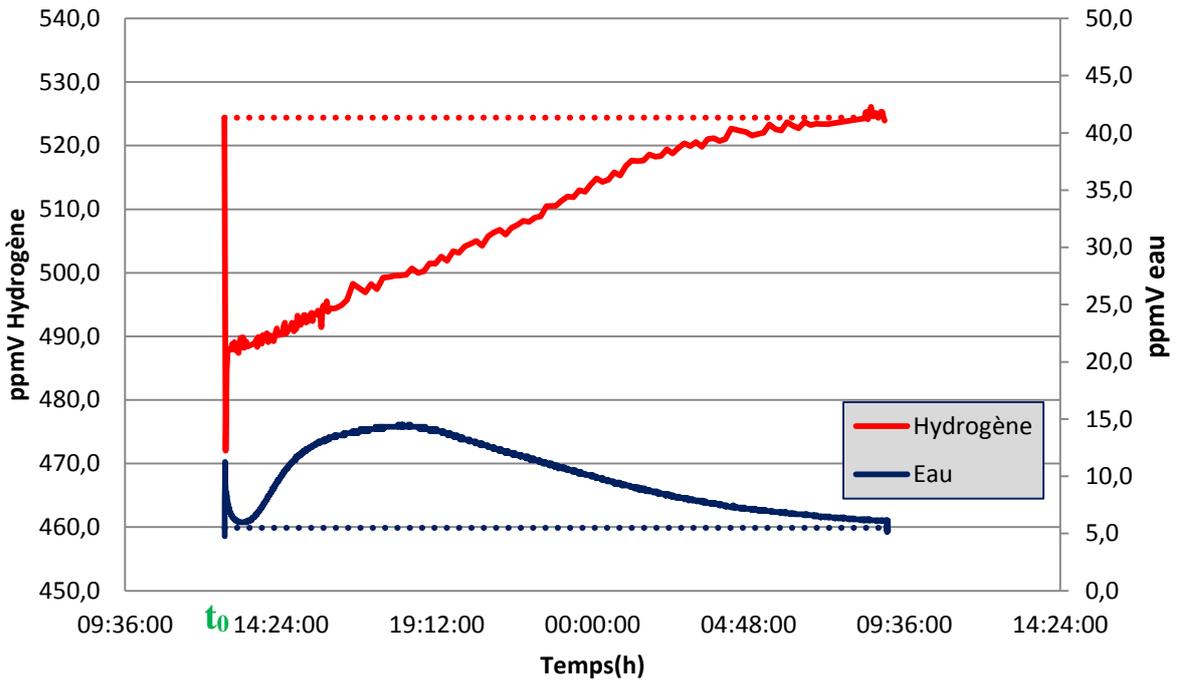


Figure 0-34 : Essai 23

### Essai n° 024 : X2

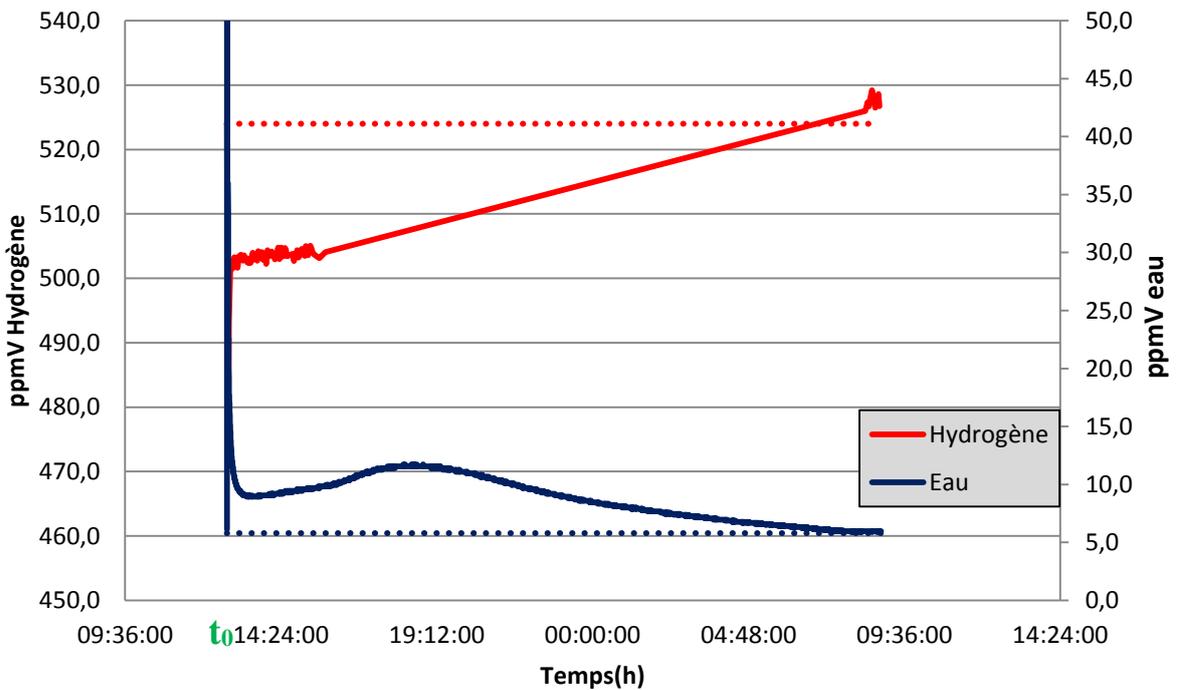


Figure 0-35 : Essai 24

### Essai n° 025 : X2

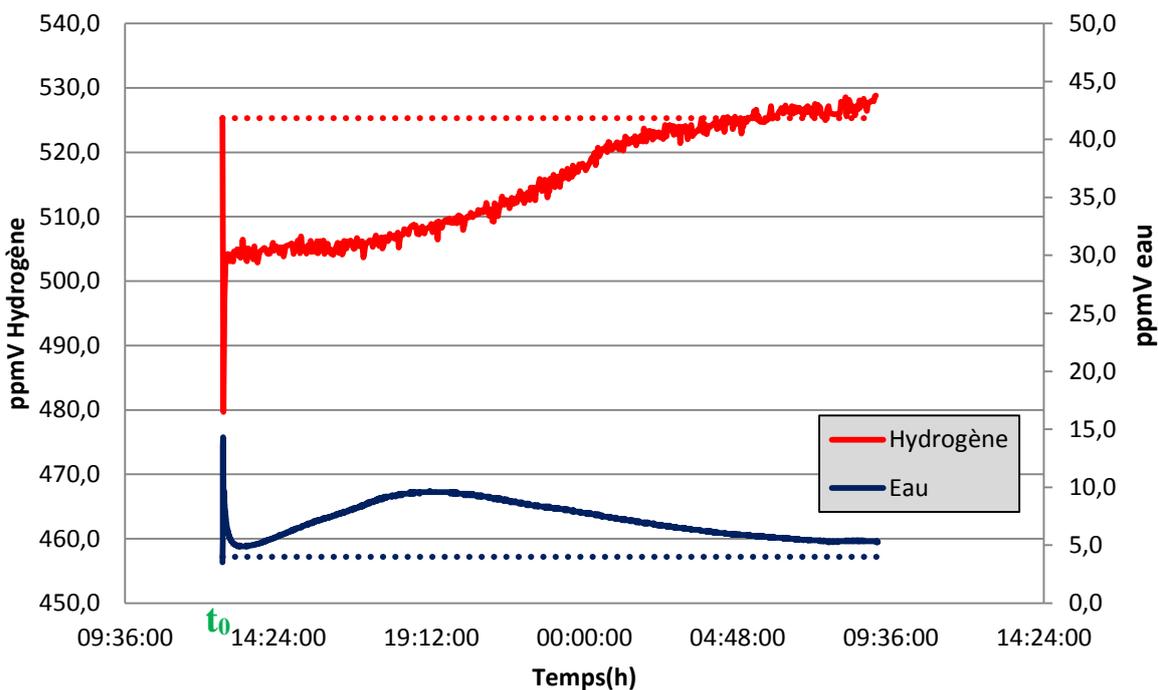


Figure 0-36 : Essai 25

### Essai n° 026 : X3

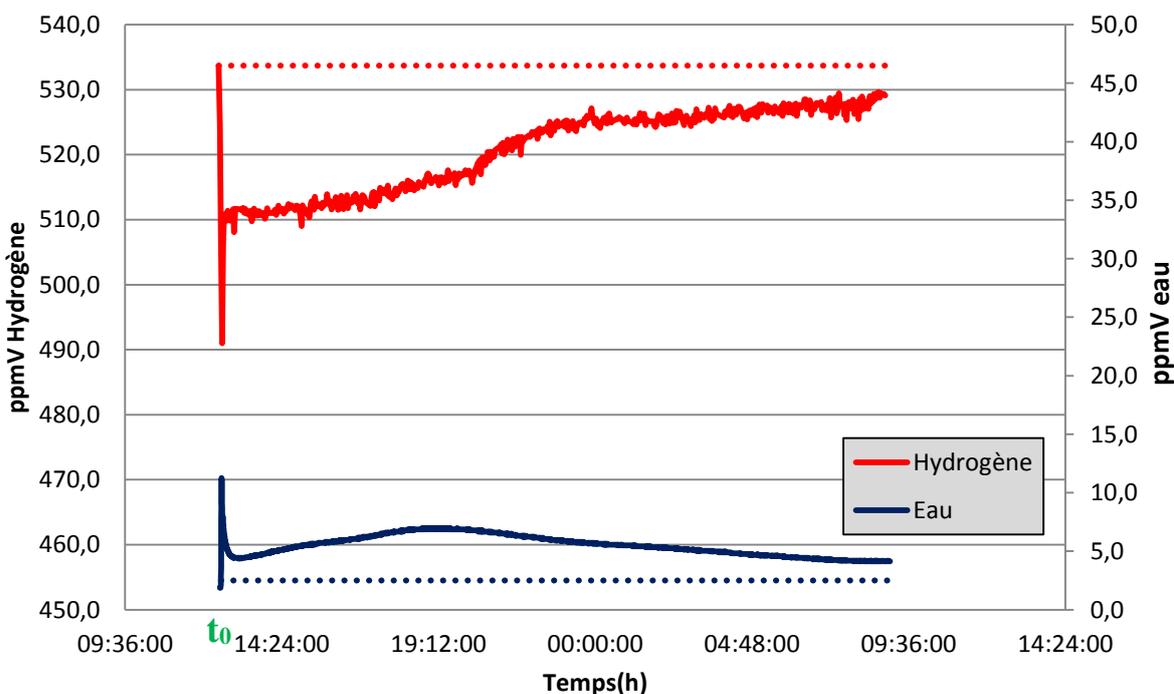


Figure 0-37 : Essai 26

### Essai n° 027 : X3

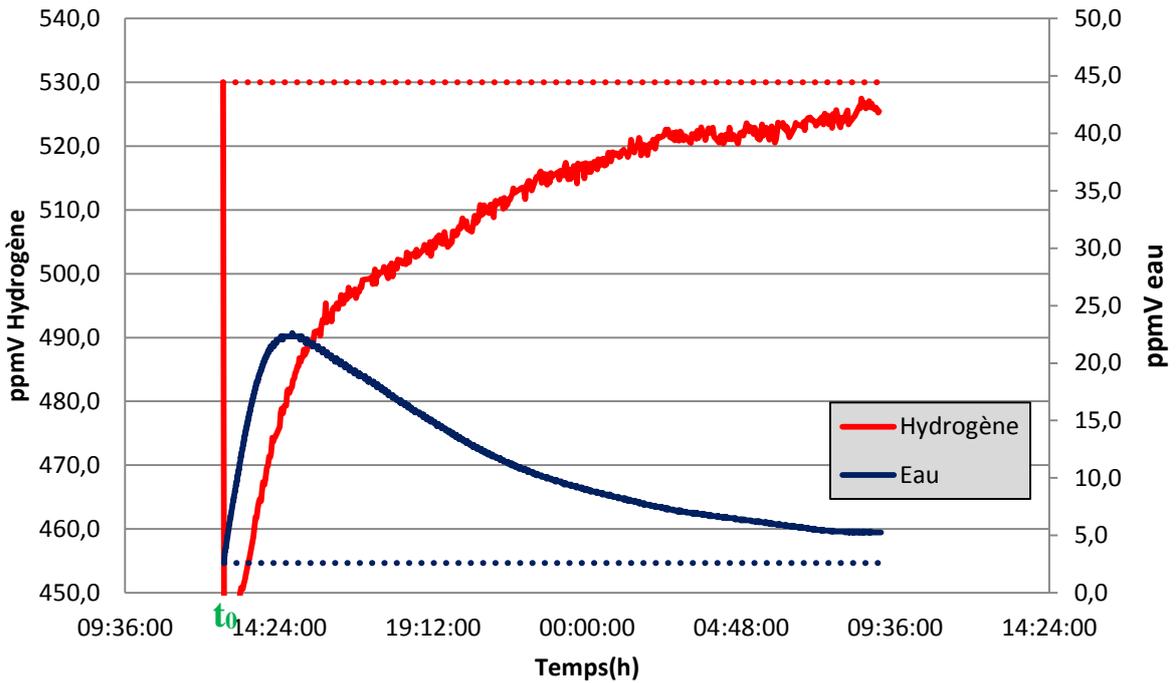


Figure 0-38 : Essai 27

### Essai n° 028 : X1

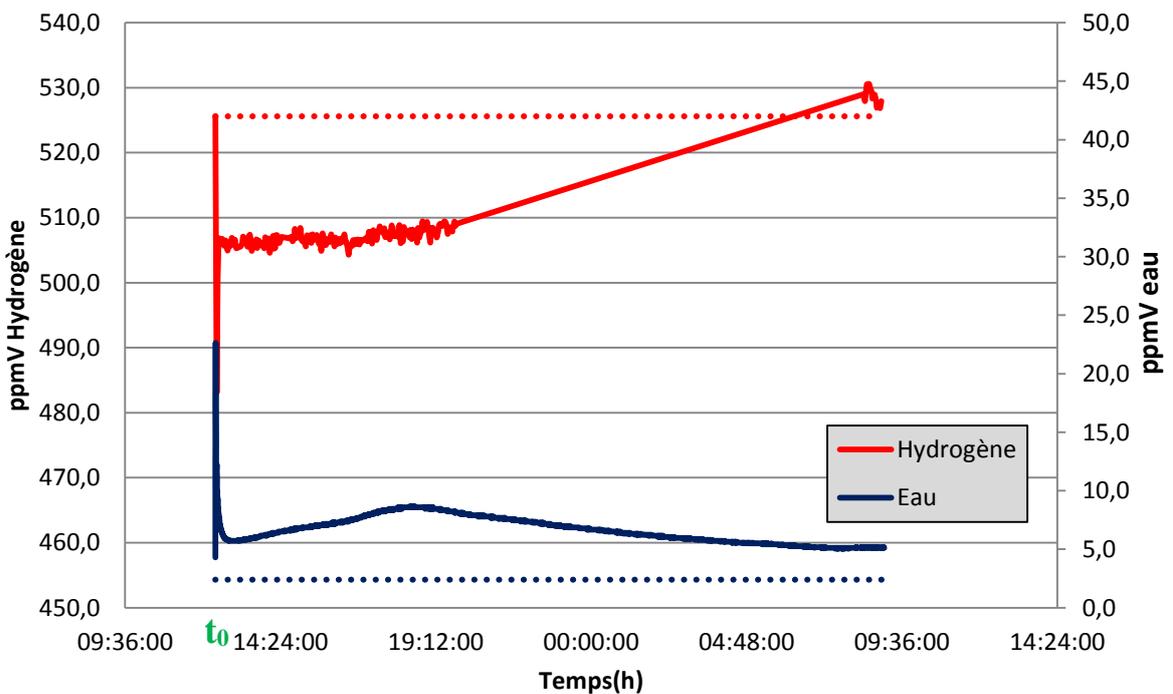


Figure 0-39 : Essai 28

### Essai n° 029 : X1

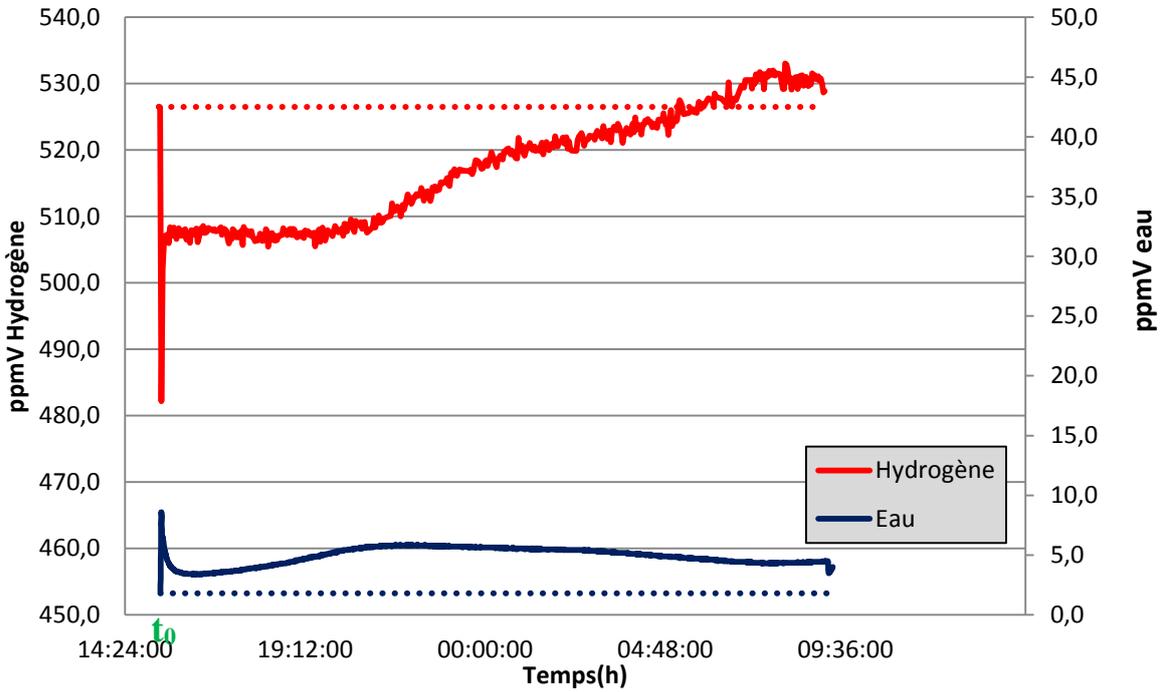


Figure 0-40 : Essai 29

### Essai n° 030 : X3

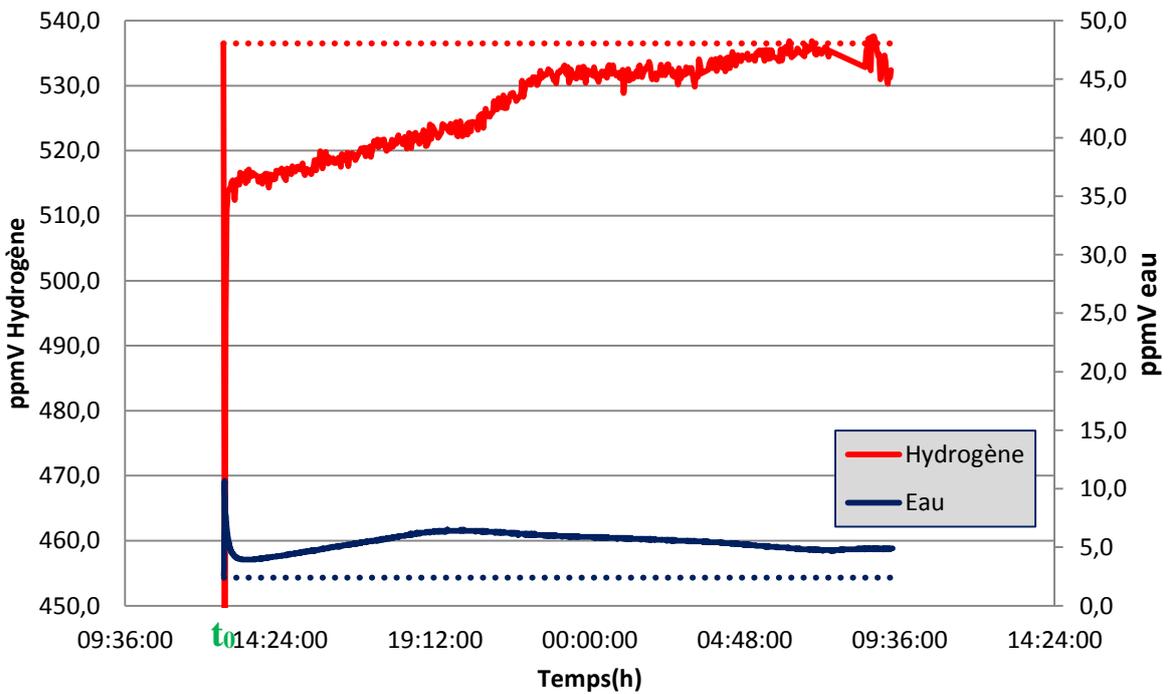


Figure 0-41 : Essai 30

### Essai n° 031 : X5

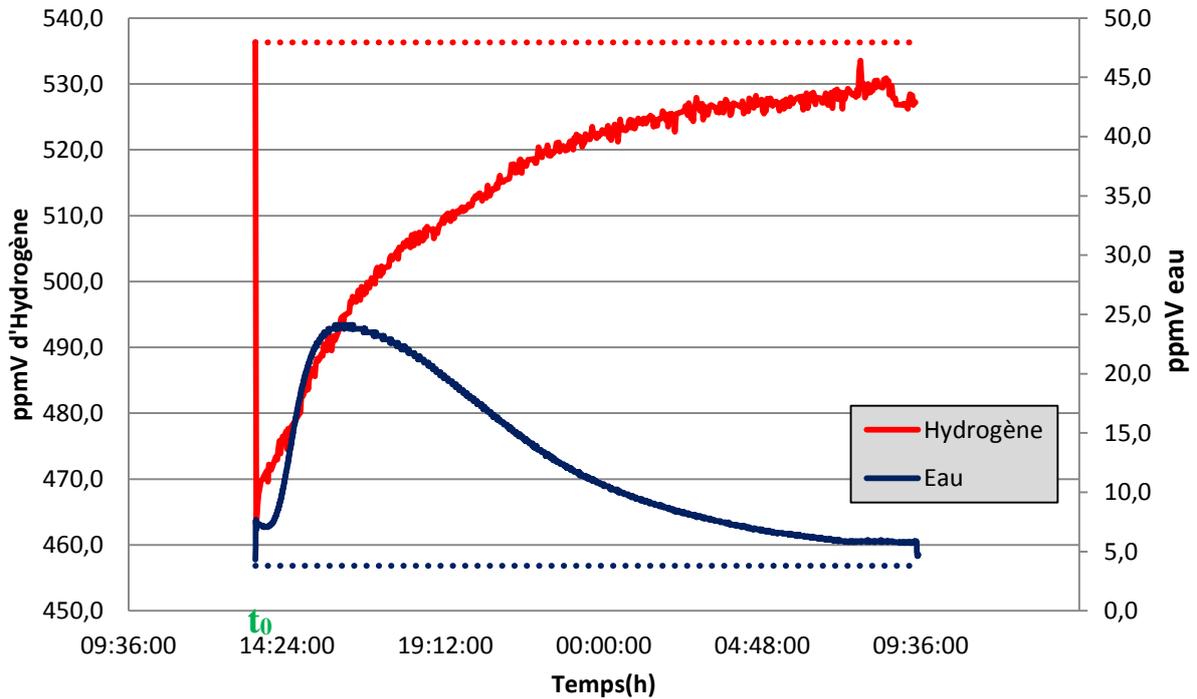


Figure 0-42 : Essai 31

### Essai n° 032 : P1'

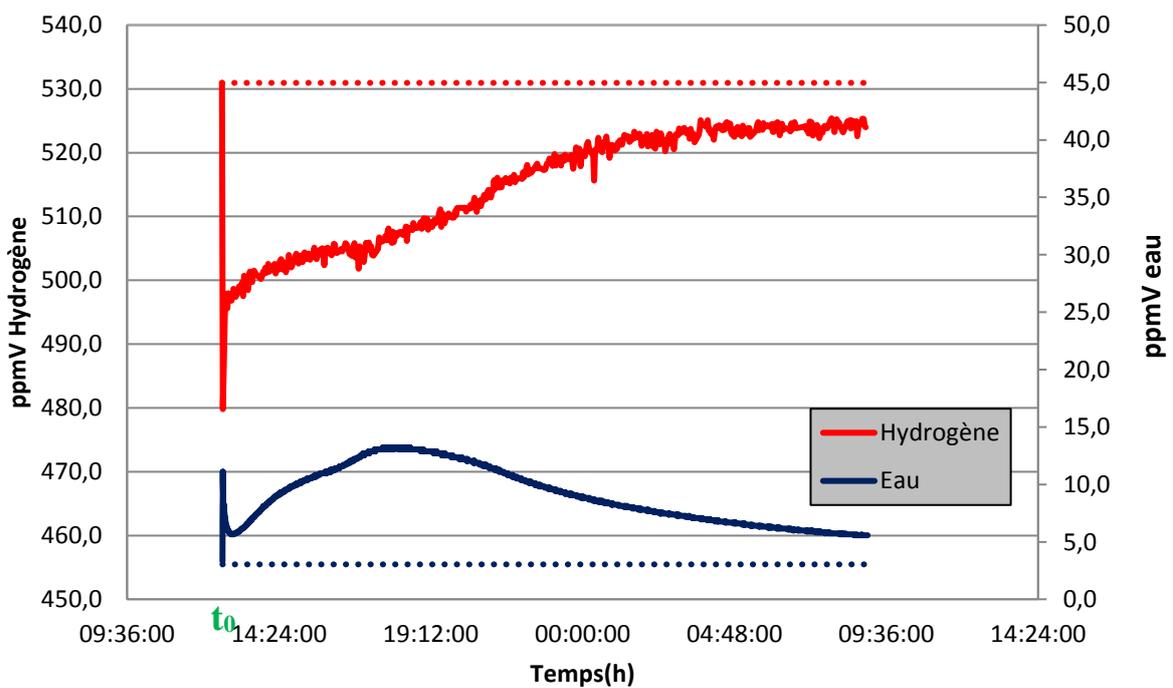


Figure 0-43 : Essai 32

### Essai n° 033 : P2'

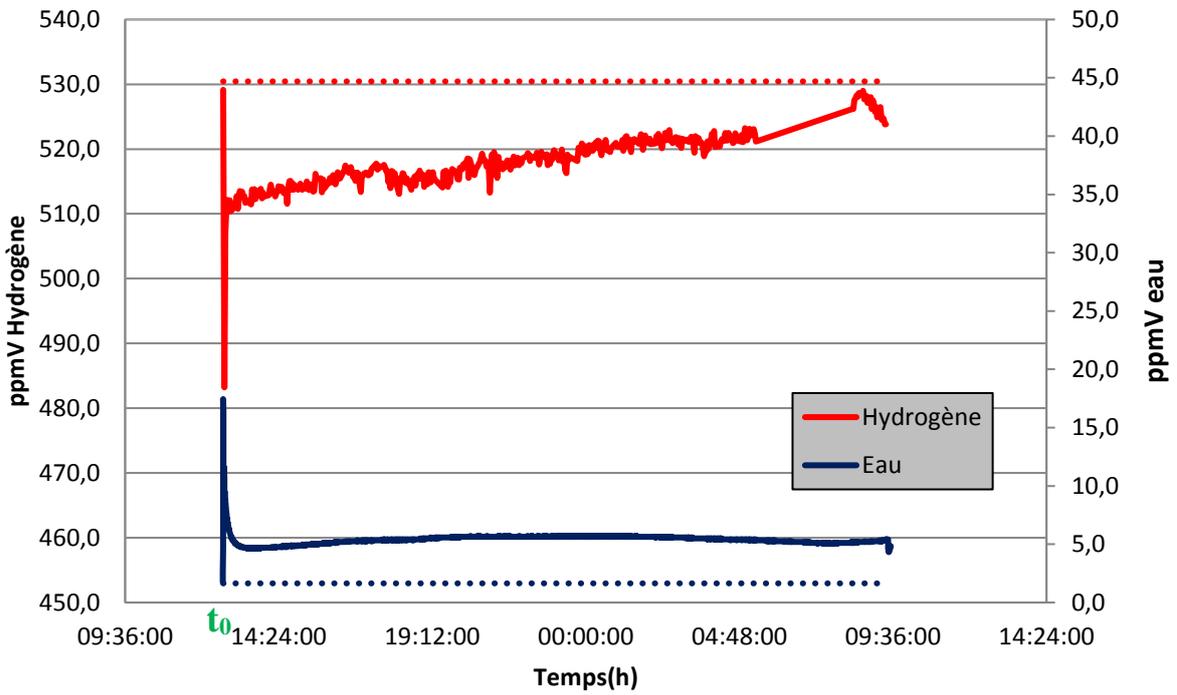


Figure 0-44 : Essai 33

### Essai n° 034 : P3'

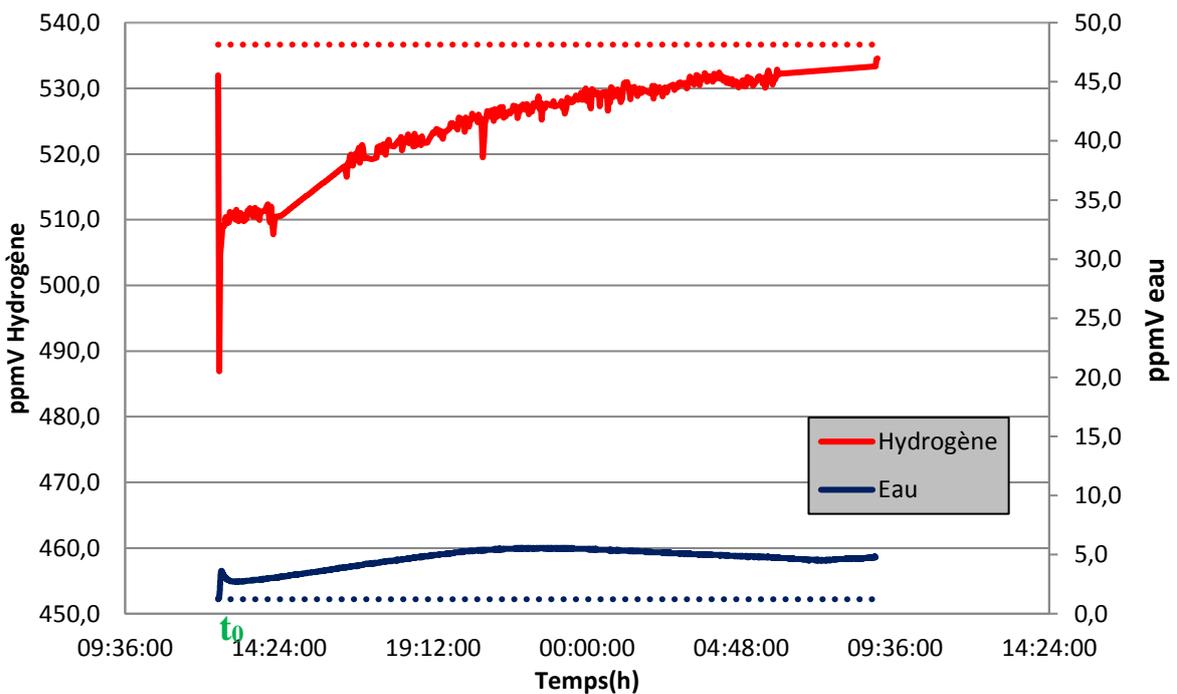


Figure 0-45 : Essai 34

### Essai n° 035 : X5

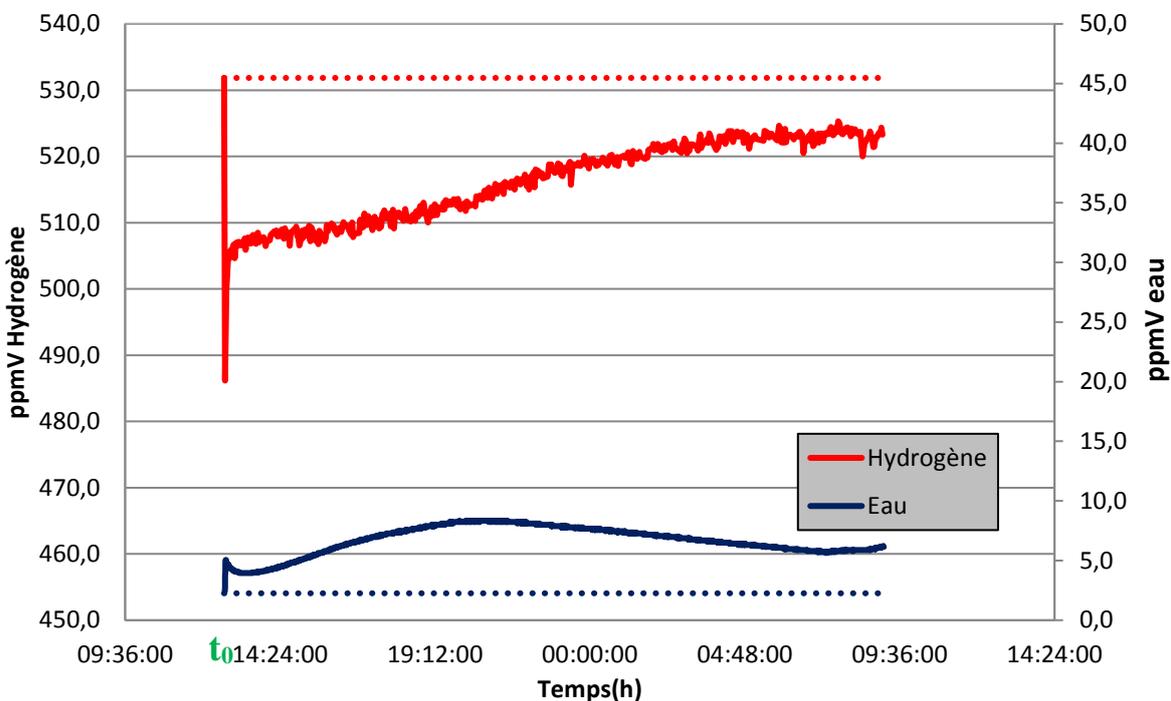


Figure 0-46 : Essai 35

### Essai n° 036 : X5

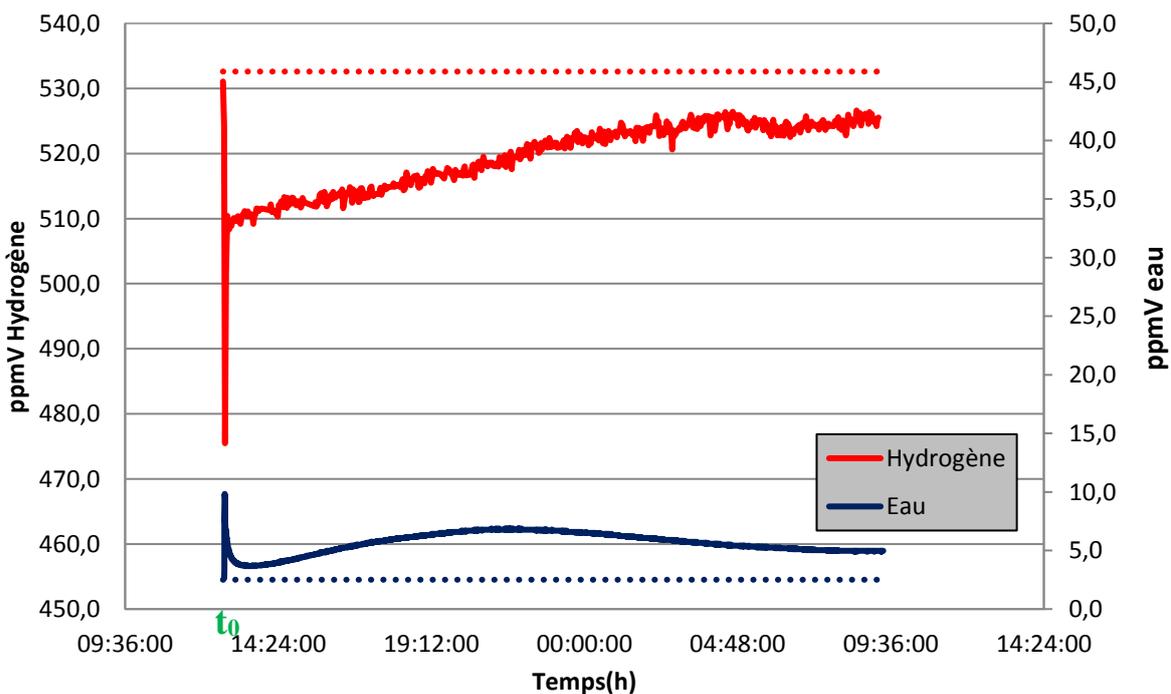


Figure 0-47 : Essai 36

### Essai n° 037: J1

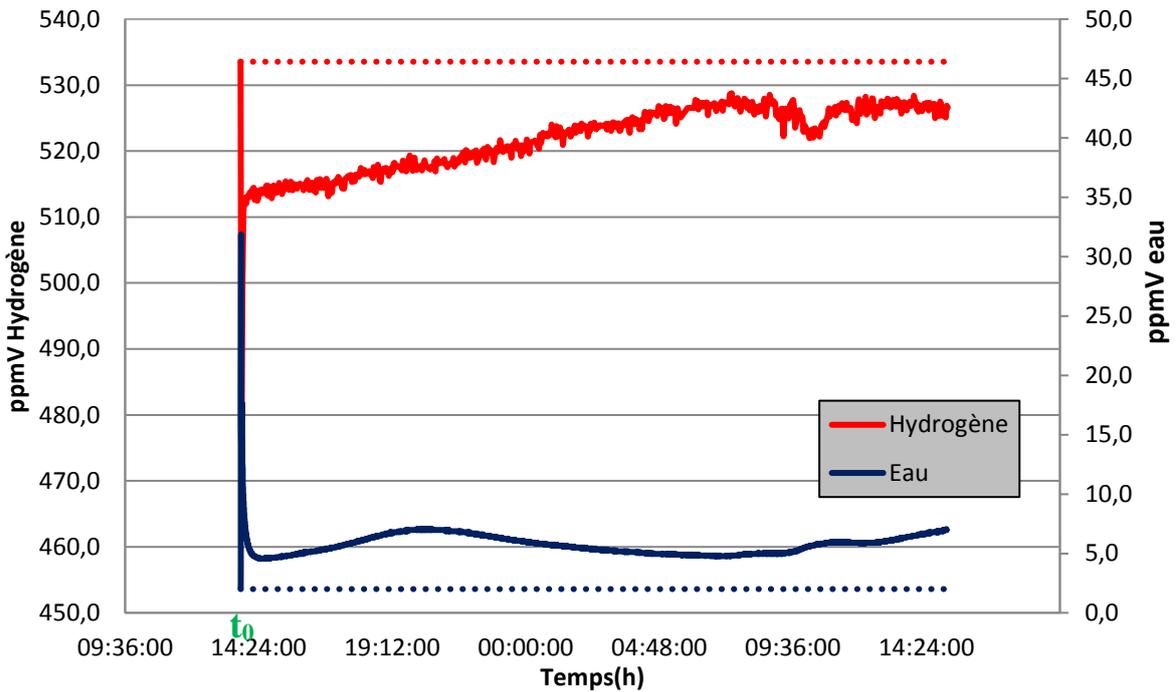


Figure 0-48 : Essai 37

### Essai n° 038 : J2

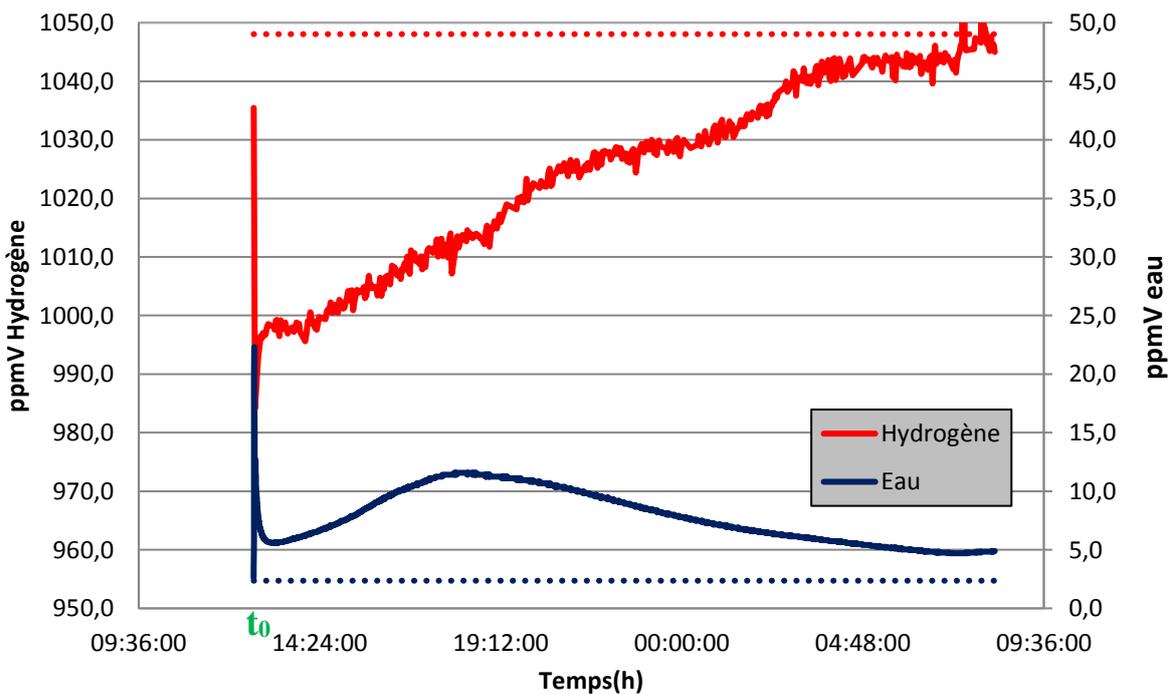


Figure 0-49 : Essai 38

### Essai n° 039 : J3

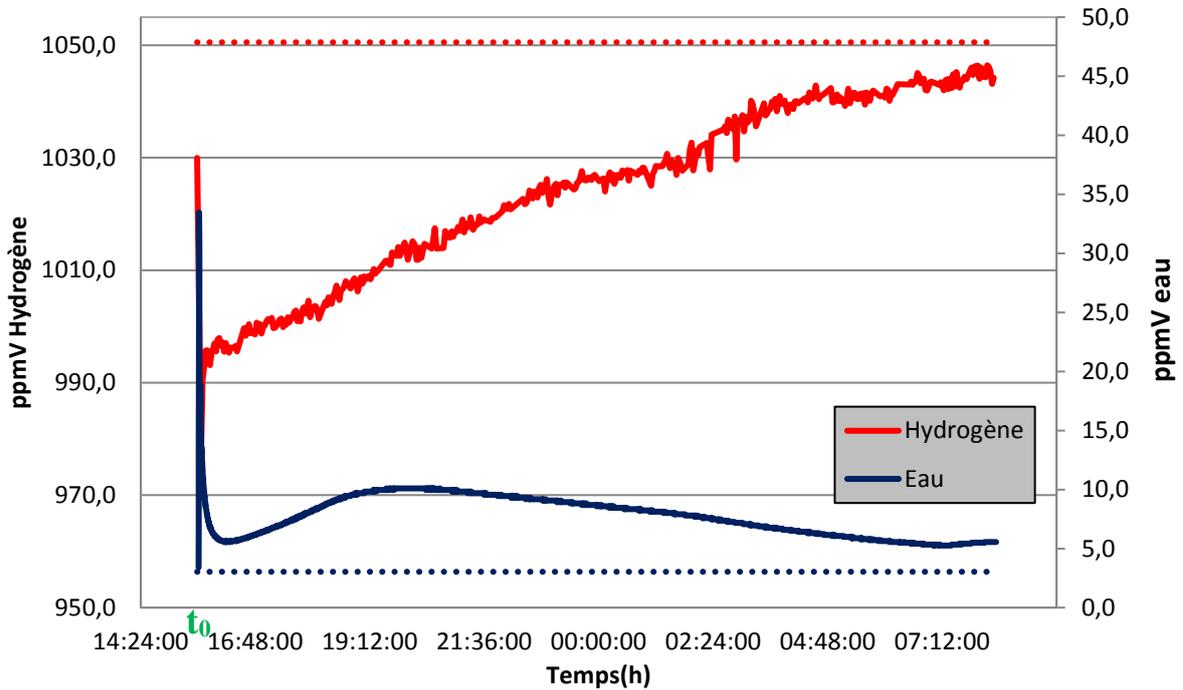


Figure 0-50 : Essai 39

### Essai n° 040 : B1

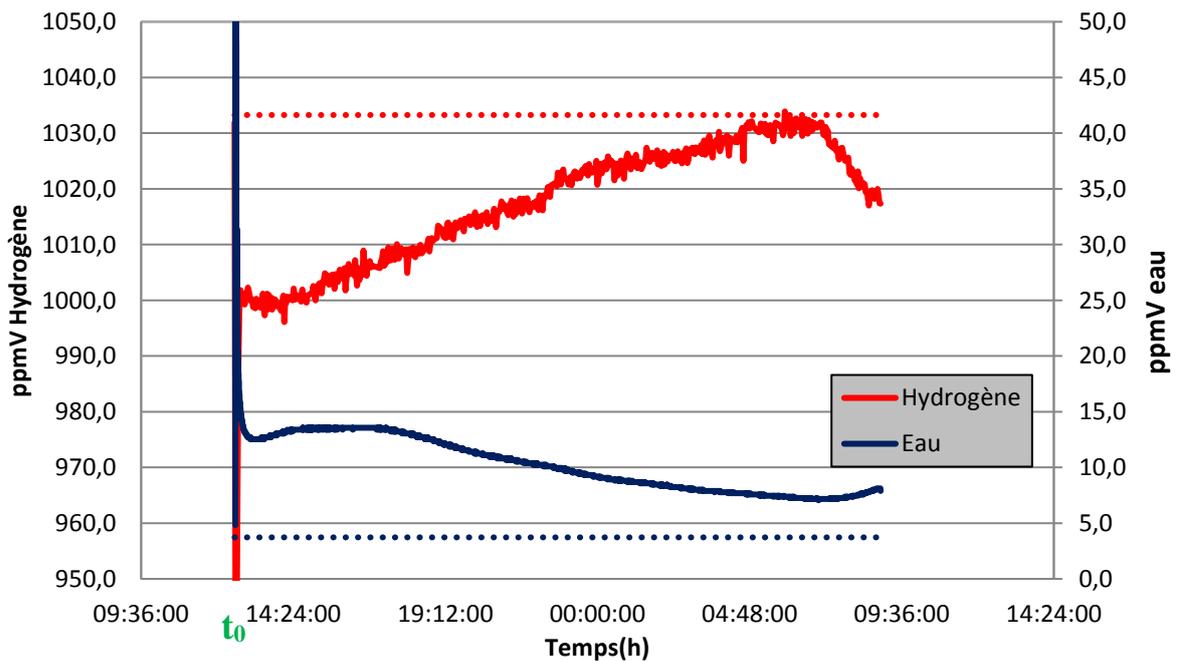


Figure 0-51 : Essai 40

### Essai n° 041 : B2

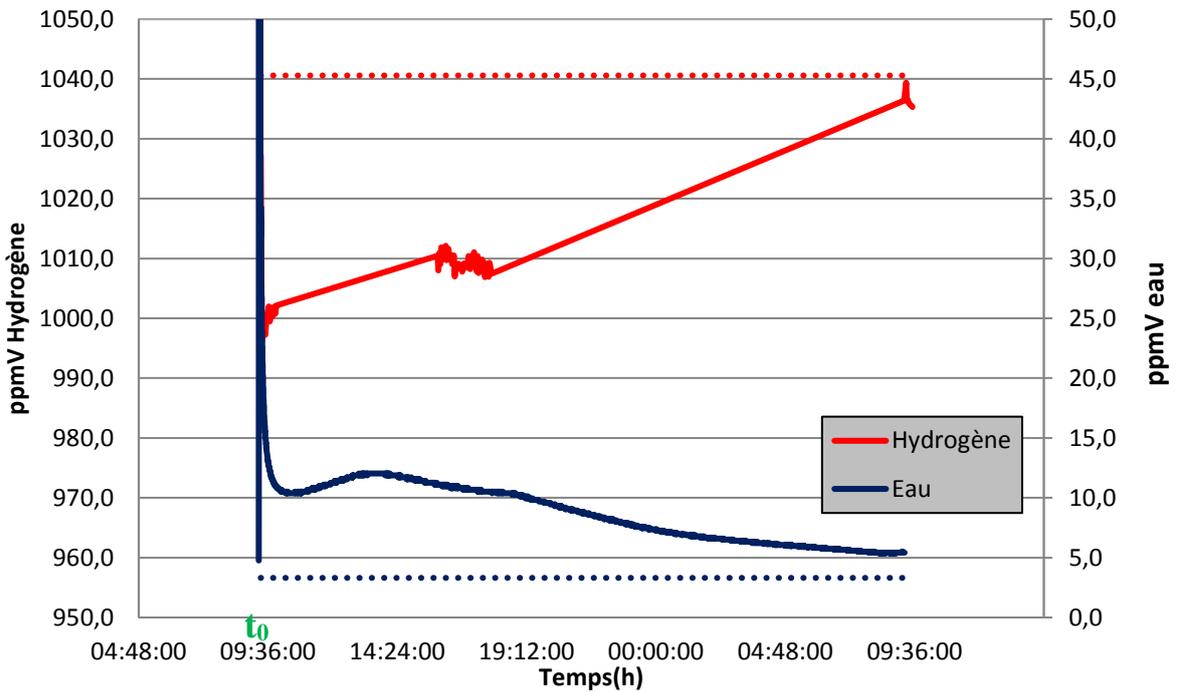


Figure 0-52 : Essai 41

### Essai n° 042 : B3

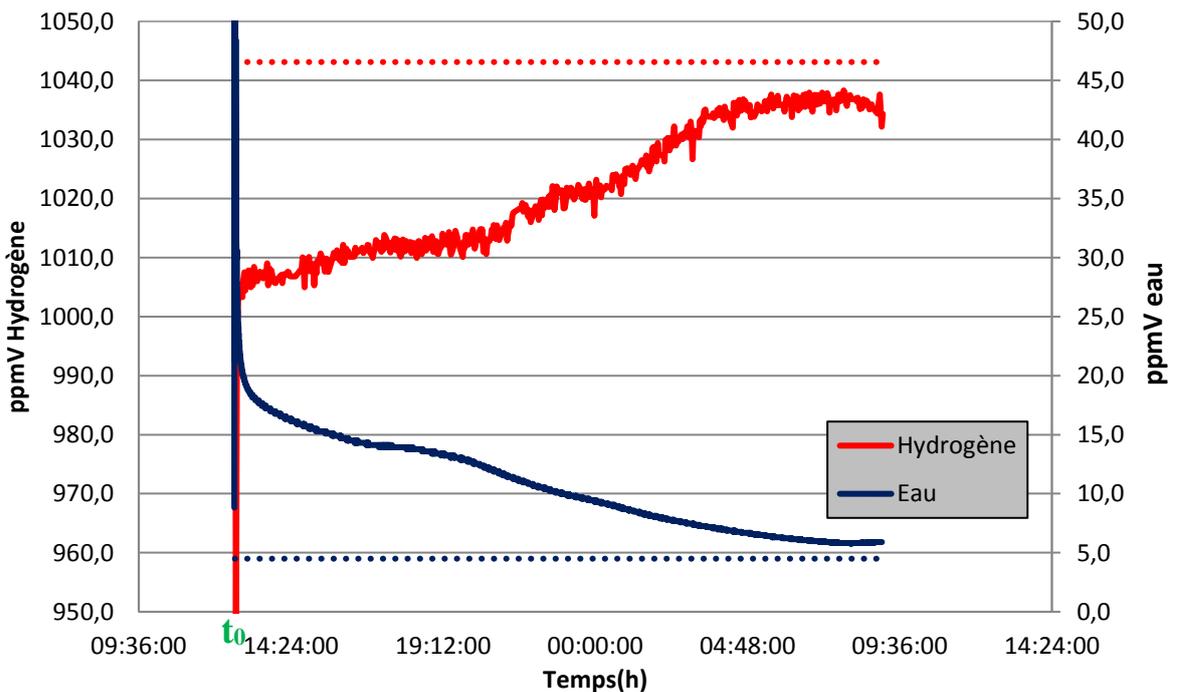


Figure 0-53 : Essai 42

## Essai n° 043 : X9

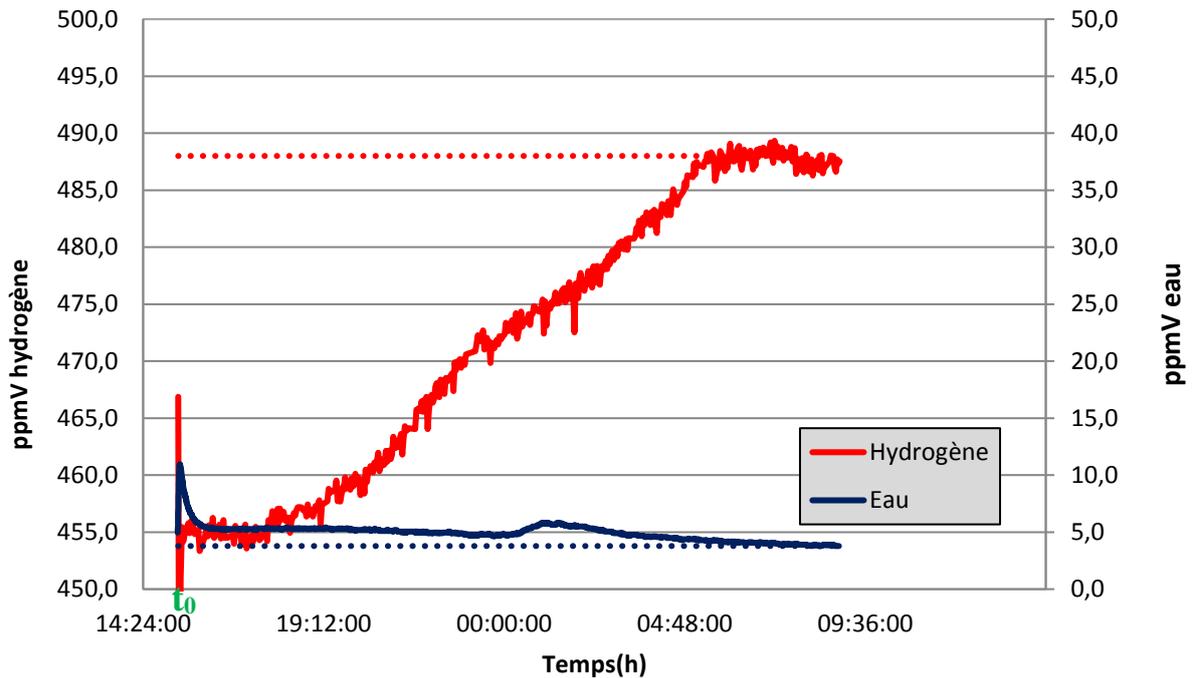


Figure 0-54 : Essai 43

## Essai n° 044 : X9

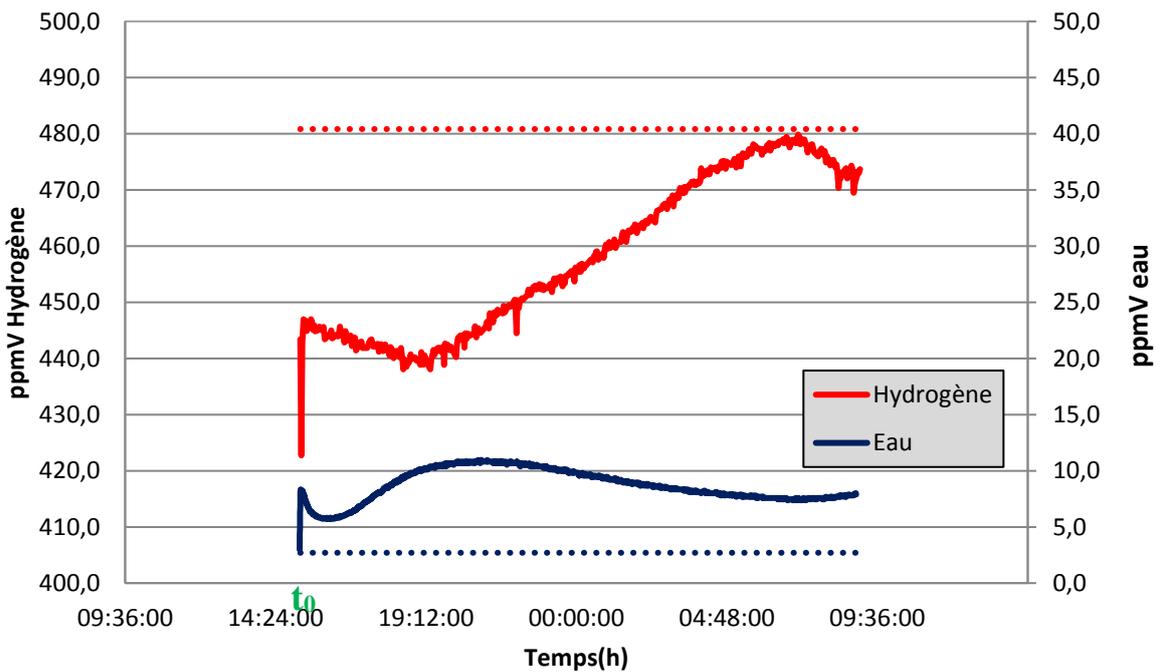


Figure 0-55 : Essai 44

### Essai n° 045: X9

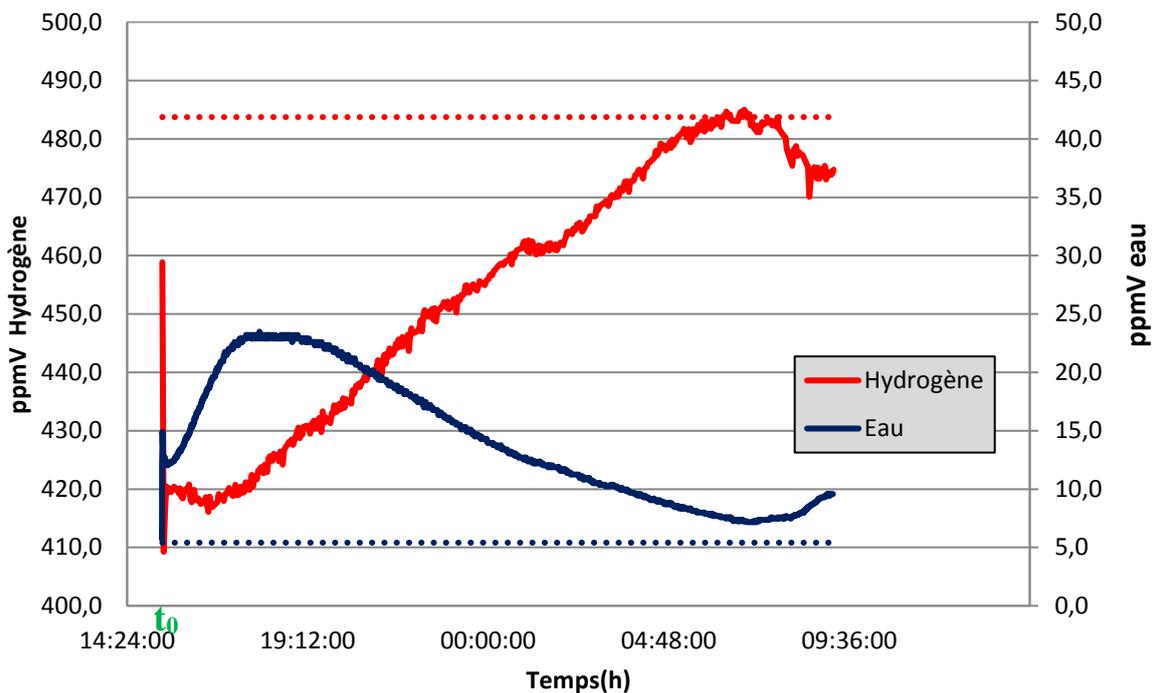


Figure 0-56 : Essai 45

## Annexe G : Essai Pyrolusite

### 90% MnO2 pyrolusite + 10% Ag2O

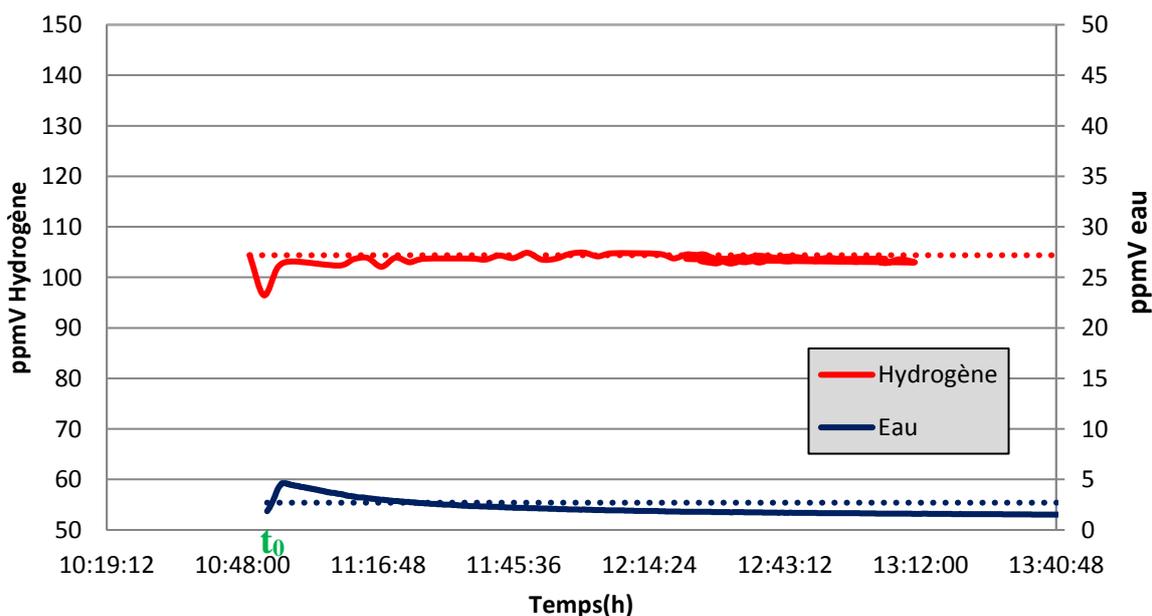


Figure 0-57 : Essai pyrolusite

## *Résumé*

Le tritium, isotope radioactif de l'hydrogène est actuellement utilisé dans le cadre d'études sur la fusion nucléaire. Avec la mise en fonctionnement de la machine ITER (International Tokamak Experimental Reactor) à l'horizon 2020, la quantité de déchets radioactifs tritiés augmentera fortement. De par sa mobilité le tritium est difficile à confiner dans un fût de déchets et les critères d'acceptabilité de l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) étant stricts pour ce qui concerne le taux de dégazage des colis de déchets tritiés, il est nécessaire de trouver des solutions adaptées pour le stockage de ces déchets radioactifs tritiés. L'une des solutions est de piéger le tritium au sein des fûts de déchets. Ce dernier peut se trouver sous trois formes dans les colis : sous forme d'eau tritiée HTO ou  $T_2O$ , sous forme gazeuse HT ou  $T_2$  ou lié à la matière organique (Organic Bounded Tritium) OBT. Une étude expérimentale a été effectuée au CEA sur l'étude du piégeage du tritium par un mélange de 90% d'oxyde de manganèse et de 10% d'oxyde d'argent. Les tests ont montré que l'ajout de catalyseurs tels Pt et Pd ainsi que l'imprégnation du mélange de poudres lors de la préparation du mélange, par des solutions de KOH ou NaOH n'améliorait pas la capacité de piégeage du mélange de poudres. Des analyses cristallographiques ont mis en évidence la formation d'un oxyde mixte lors de la préparation des poudres, remettant en cause les mécanismes établis précédemment. Deux nouveaux mécanismes ont été proposés et un modèle comportemental sur la cinétique de piégeage a été présenté. Les résultats de la modélisation de la compétition entre le phénomène de piégeage et la diffusion du tritium à travers la paroi du colis de déchet ont montré que le piègeur diminuait bien la valeur du flux en hydrogène tritié dégazé du colis.

Mots clefs : Tritium, déchets, piègeur

## *Abstract*

ITER (International Tokamak Experimental Reactor) is a fusion machine which should demonstrate scientific and technological feasibility of fusion energy by means of D-T fusion reaction. Therefore, most of the solid radioactive waste produced during operation and dismantling phase (around 34000 tons) will result not only from activation by 14 MeV neutrons, but also from contamination by tritium. One of the main issues in tritiated waste management is the confinement of tritium which presents a good ability to diffusion. One of the solutions is to trap the tritium directly in waste drums. In containers tritium is under gaseous form (HT and  $T_2$ ), tritiated water vapor (HTO and  $T_2O$ ) and organic bounded tritium species (OBT). As an hydrogen isotope, HT and  $T_2$  trapping and conversion is possible thanks to a reaction with a mix of metal oxides  $MnO_2$  and  $Ag_2O$ , which can be used for hydrogen hazards mitigation. An experimental study was conducted at the CEA on the study of tritium trapping by a mixture of 90% of manganese oxide and 10% of silver oxide. The tests showed that the addition of Pt and Pd catalysts did not improve the trapping capacity of the powder mixture, such as impregnation of the powder mixture when preparing the mixture, with solutions of KOH or NaOH. Crystal-chemical analysis revealed the formation of a mixed oxide in the preparation of powders, questioning the mechanisms previously established. Two new mechanisms have been proposed and a model on the trapping kinetics was presented. The results of modeling the competition between the trapping phenomenon and the diffusion of tritium through the wall of the waste package showed that the trapper decreased the value of the quantity of tritiated hydrogen degassed from the package.

Keywords : Tritium, wastes, trapper