

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



www.cea.fr

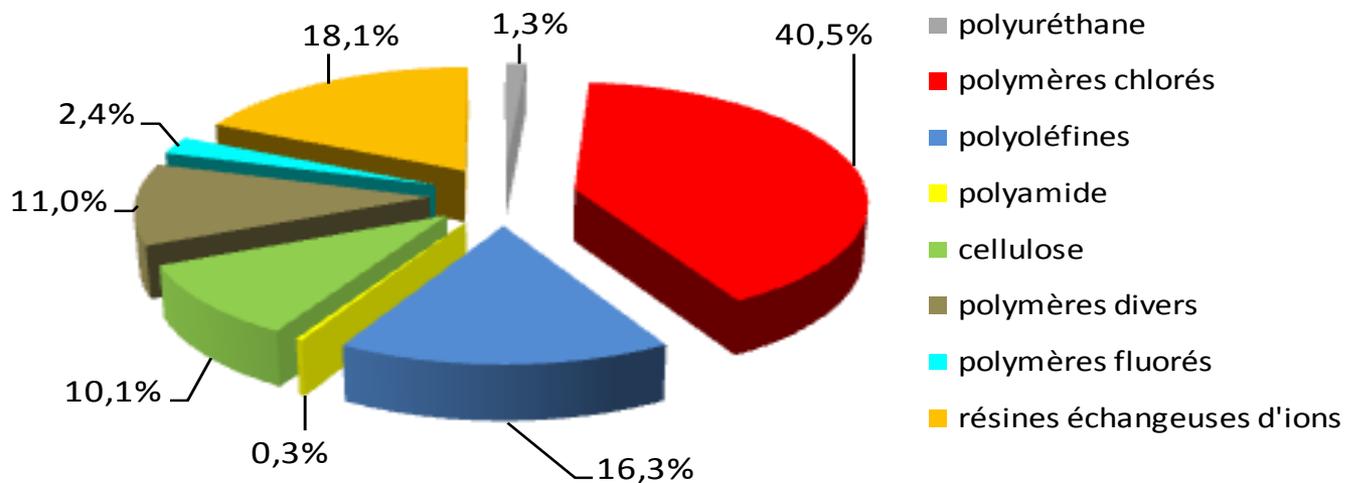
QUANTIFICATION DE LA RADIOLYSE DES MATÉRIAUX POLYMÈRES CONTENUS DANS LES COLIS DE DÉCHETS MAVL

**T. ADVOCAT, S. ESNOUF, V. DAUVOIS,
M. FERRY, N. CARON (CEA)
Y. NGONO-RAVACHE (CIMAP)
F. COCHIN (AREVA-NC)**

9 Octobre 2014



~ 40 000 colis (~ 17% de la population de colis MAVL)
contiennent ~ 3600 t de matériaux organiques



Distribution (%) des matériaux organiques (D'après ANDRA, Laville, 2011).

REX
exploitation

Connaissance des déchets et des colis

Inventaire radiologique

Géométrie

Inventaire matériaux

Activation - Contamination

Activités- Puissances émises

REX exploitation
/ CESAR 5.3 /

Hypothèses sur la
configuration du
colis

Calcul de la puissance absorbée

Calculs MCNP
CODA / PENELOPE

Calcul du terme source total

Intégration
dans le temps

Intégration
dans l'espace

Calculs 3DIP/RABBI/ MEGRAD

Validation / Qualification

Mesures sur colis réels

Mesures sur matériaux contaminés

Acquisition de données Base de données PRELOG

Bibliographie

Irradiations de simulation / analyse des gaz

Lixiviations / analyse des PDH

Dosimétrie

Evolution chimique de la cible

G constant ou non
R&D

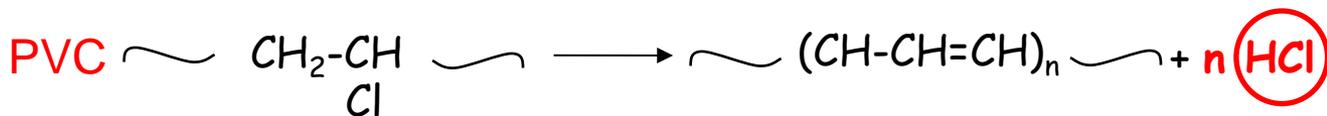
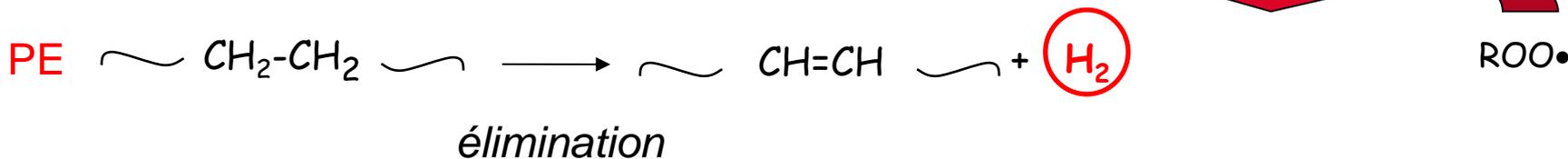
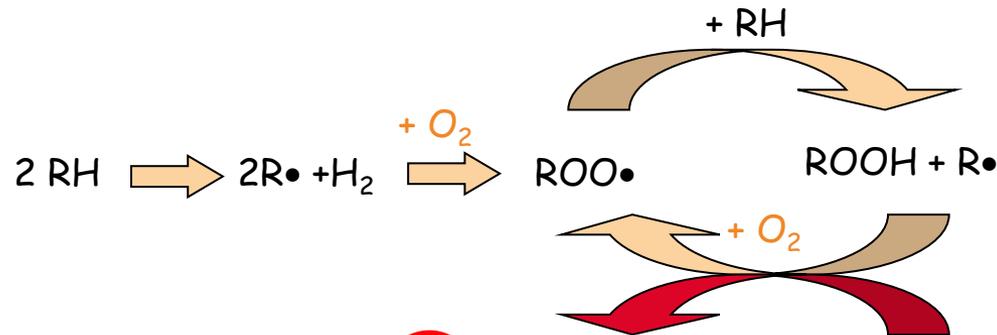
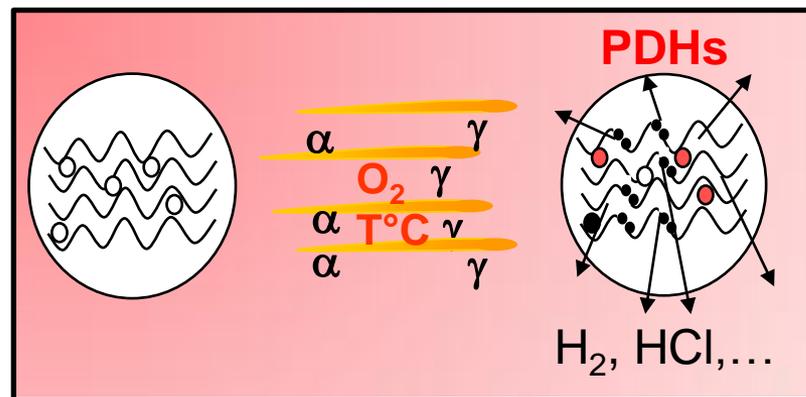
Lois de
comportement :
-Effet de la dose
-Effet du TEL

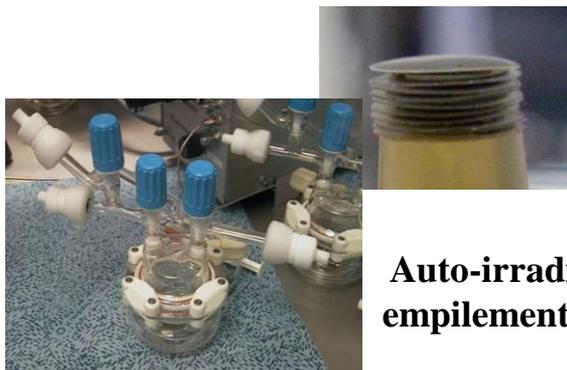
Caractéristiques

■ Organisation moléculaire, supra-moléculaire

■ Sous irradiation :

- Rupture de liaisons chimiques
- Création de radicaux, scission, réticulation
- Rôle capital de l'atmosphère (en présence d' O₂, formation d'espèces oxydées :
 - alcools,
 - cétones, aldéhydes, acides
- Emission systématique de gaz de radiolyse





**Auto-irradiation α
empilement PuO₂-PP**

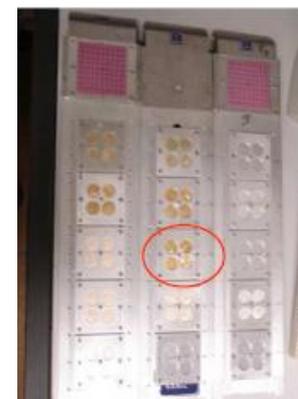
Mobilisation des compétences de la communauté scientifique nationale du CEA et du CNRS, et des outils industriels d'irradiation



Colis réel de déchets instrumenté



**Irrad. externe (I.L. eq. α)
études d'émission gazeuse
ex situ**



**Irrad. externe (C eq. α)
pour pré-irradiation**



**Irrad. externe γ
études d'émission gazeuse
ex situ**



**Irrad. externe (C eq. α , e-)
études d'émission gazeuse
in situ**



PUR Manche EPR joint EVA Pirelli Hypalon

Études de lixivation

Rendement radiochimique de production de gaz X : $G(X)$ mole/J

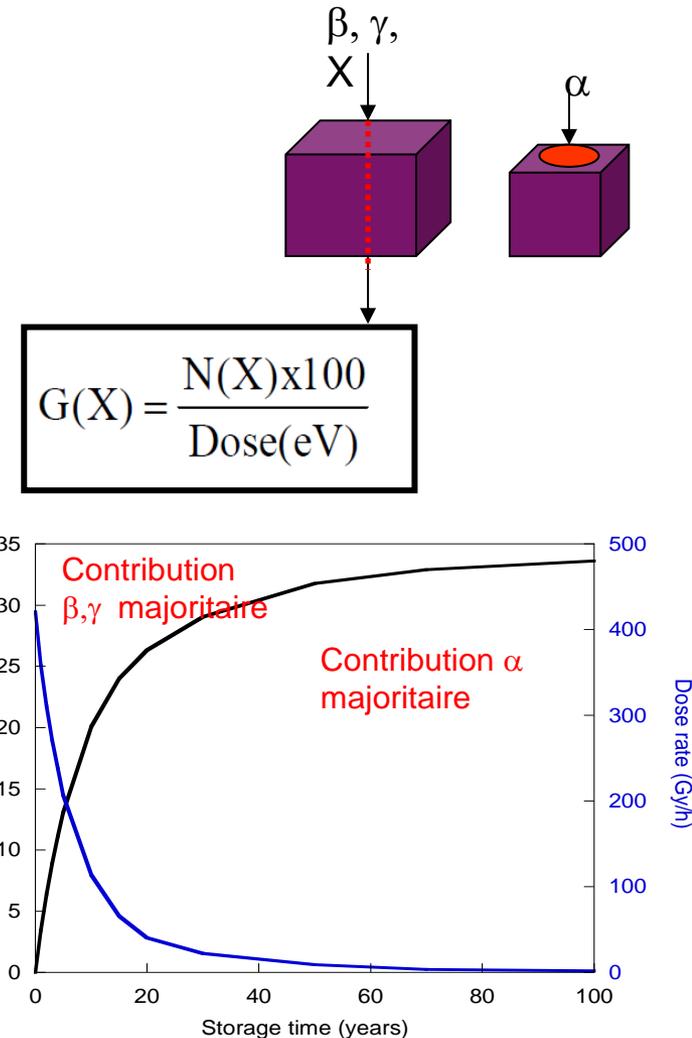
- Le Paramètre important est la dose absorbée = quantité d'énergie absorbée par unité de masse du polymère
- Nombre de molécules produites ou détruites pour 100 eV d'énergie absorbée
- $G(X)$ mole/J = f(rayonnement (α, β, γ, n), oxydation, T)
- $D_{\text{gaz}}(X) = P_{\text{absorbée}} \text{ (J/s)} \times G(X)_{\text{mole/J}}$

$$\text{TEL} = dE / dx$$

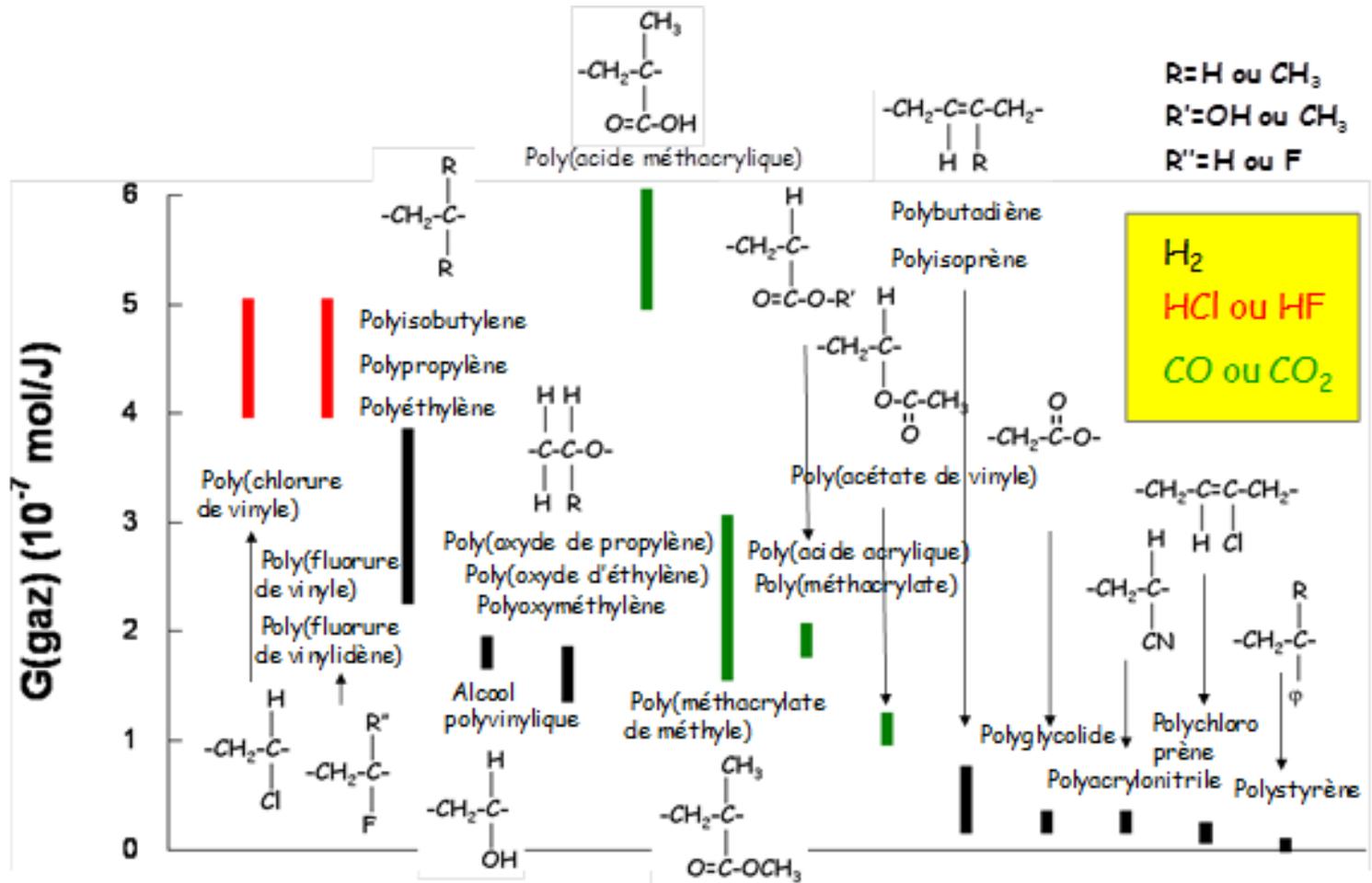
TEL

- Effet de Transfert d'Énergie Linéique : dépôt d'énergie
 - Faible pour γ, β
 - Fort pour α

Bases de données

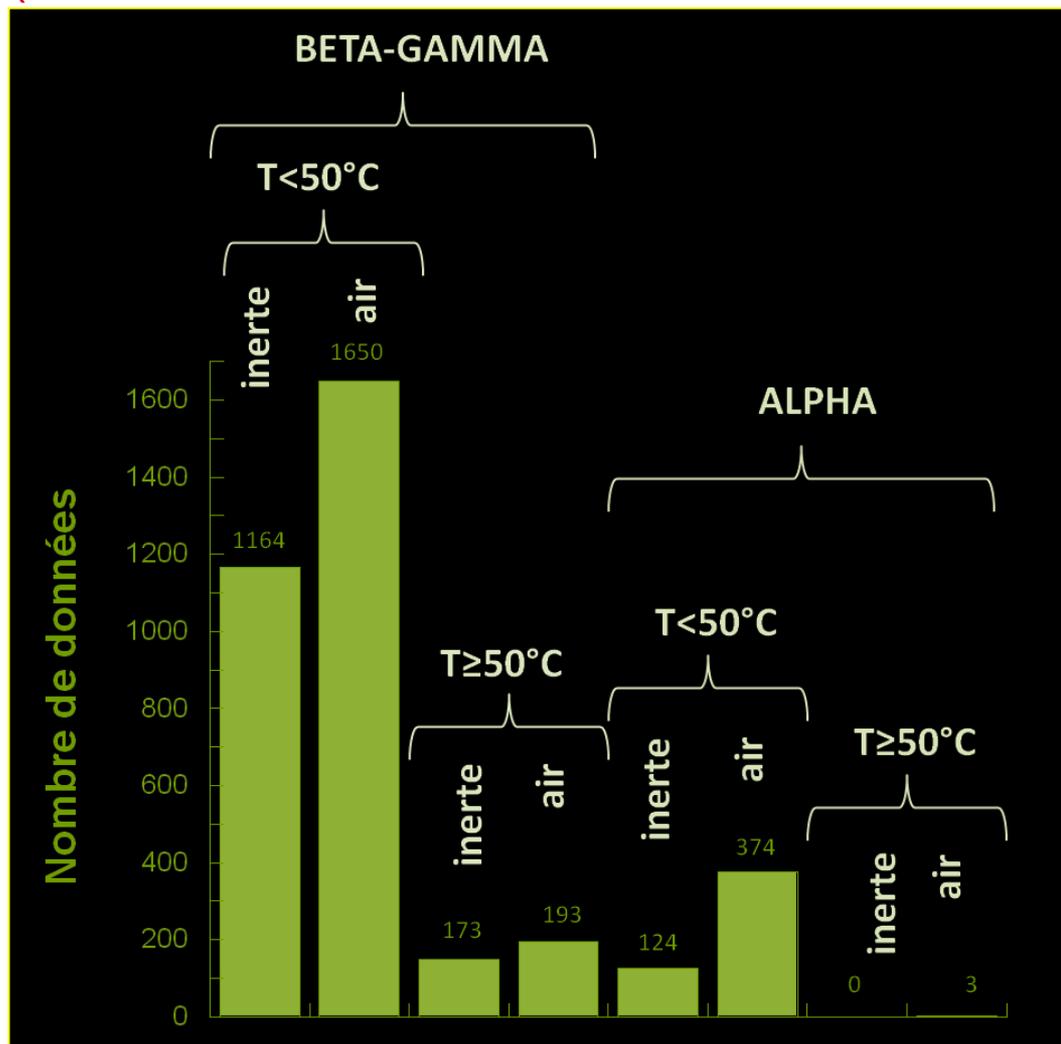


Voilet $\beta \gamma$

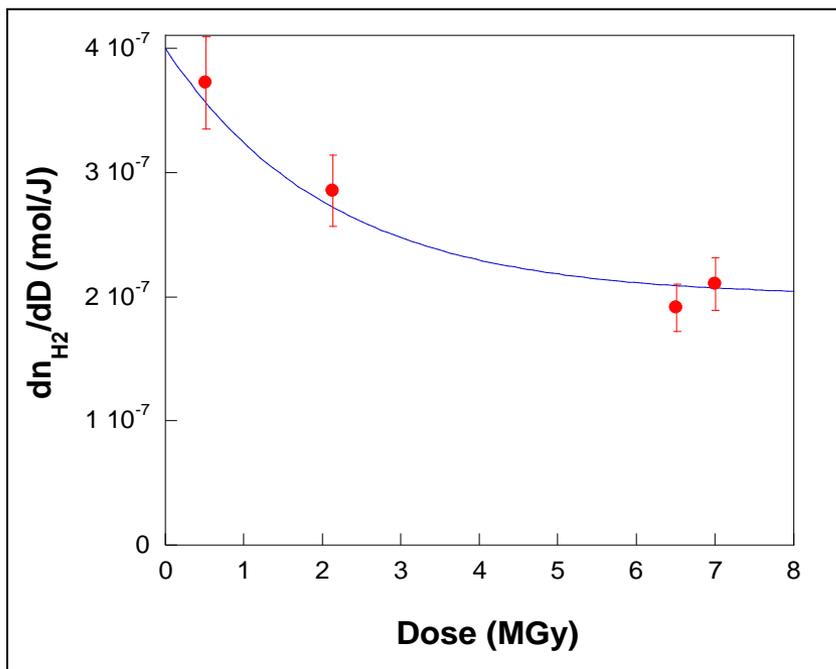


 $G(\text{H}_2) \text{ PE}_{\text{max}} = 3,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/J}$

(~ 3500 données de rendement de radiolyse)



Evolution du $G(\text{H}_2)$ avec la dose



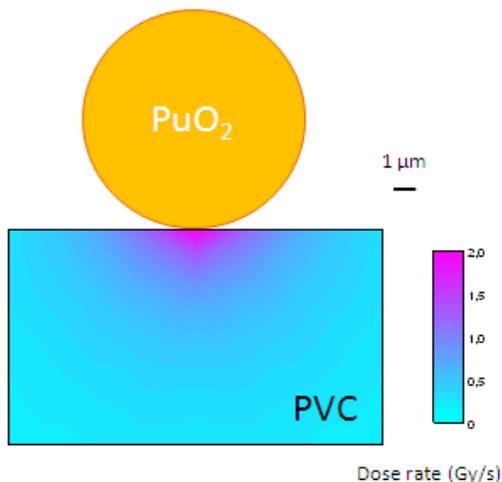
Exemple du PE soumis à des irradiations de simulation avec des ions lourds

Dans la majorité des cas :

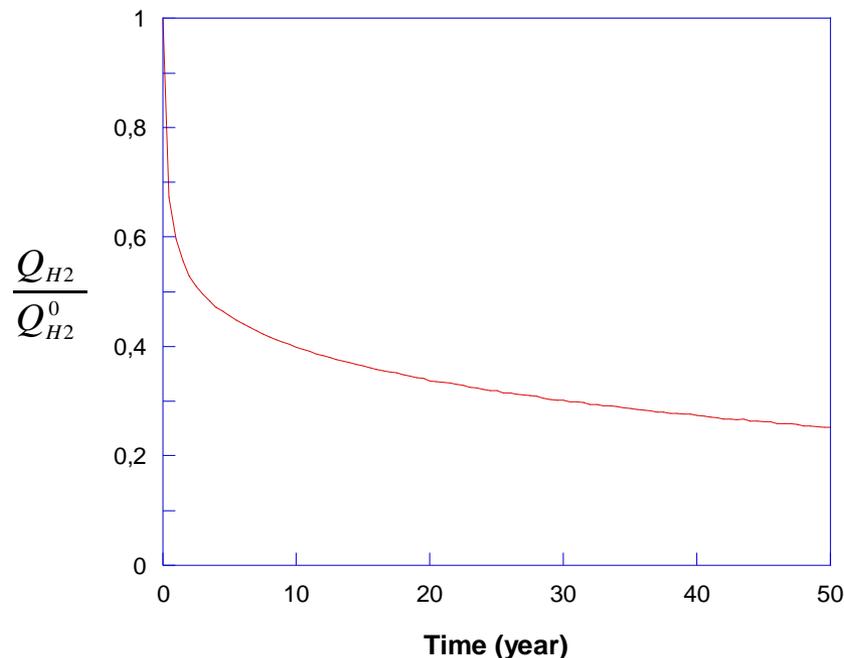
- Diminution des rendements $G(\text{H}_2)$ et $G(-\text{O}_2)$ quand la dose augmente
- Création d'insaturations (doubles liaisons) ayant un effet protecteur

Code 3DIP

- Calcul du Profil de dose déposée dans la matière
- Evolution temporelle de la composition chimique de la cible : **diminution de la formation de gaz de radiolyse**



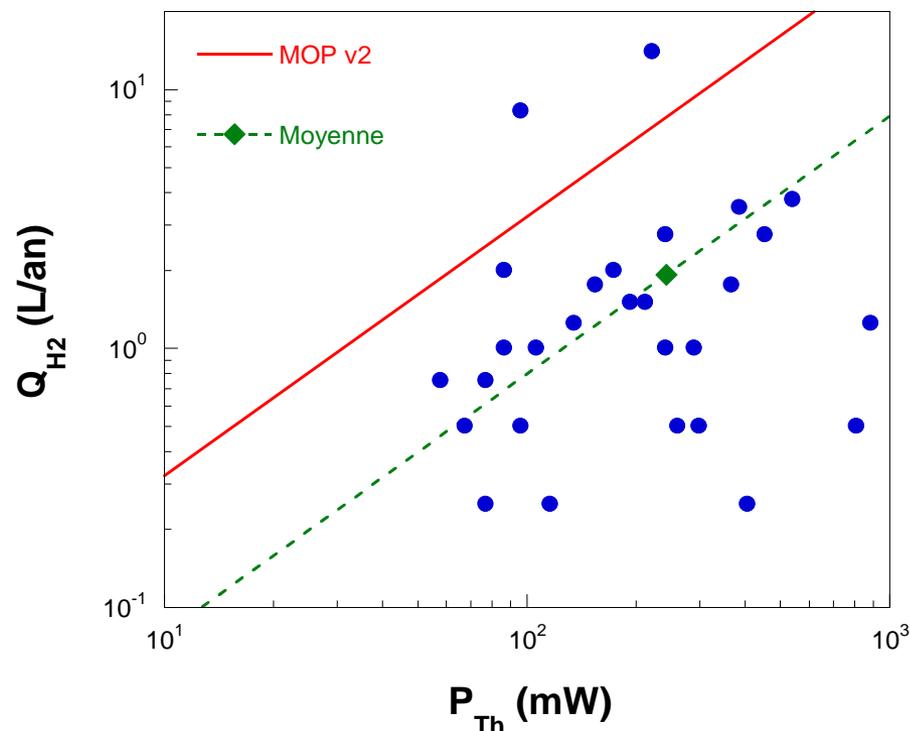
*Profil de dose pour une sphère de PuO_2
(6 GBq/g), $\phi=5 \mu\text{m}$, sur du PVC*



Evolution temporelle de la production d' H_2



- Exemple Colis CEA de 870 L : déchets technologiques contaminés α (PuO_2) cimentés

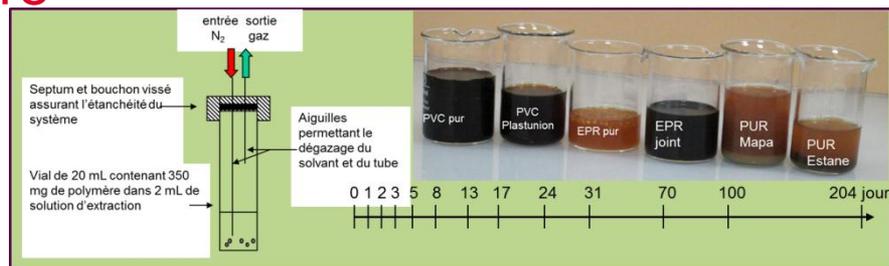


L'estimation du modèle est conservatrice et réaliste vis-à-vis des mesures unitaires réalisées sur colis actifs réels

Questions:

- Quelle est la quantité de PDHs générée par radiolyse?
- Les PDHs ont-ils une capacité de complexation des actinides en phase aqueuse ?
- La migration des actinides est-elle favorisée après Complexation dans l'argilite du stockage ?

Expérience de lixiviation d'échantillons irradiés en eau cimentaire

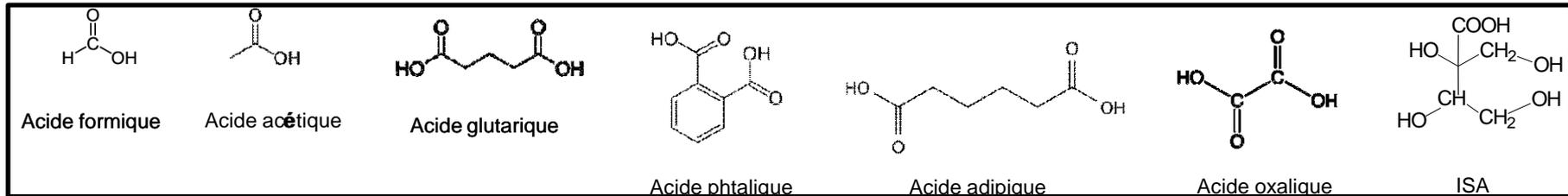


Données macroscopiques

- Perte de masse ⇔ fraction soluble
- Titrage acido-basique

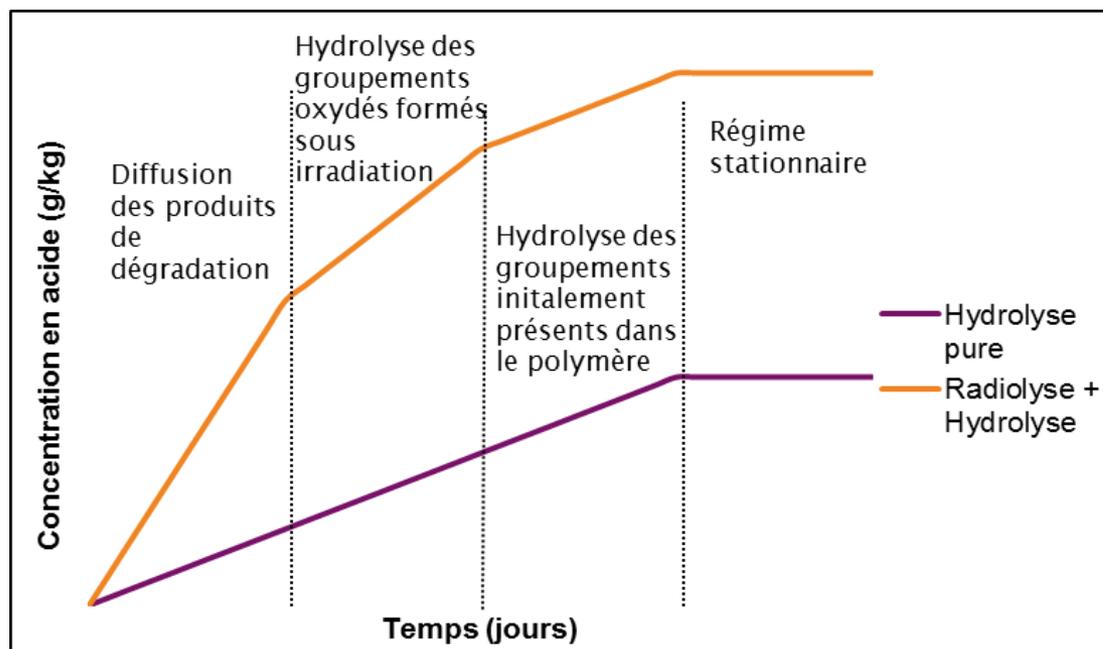
Caractérisation moléculaire

- Quantification molécules ciblées par l'ANDRA
- Identification d'autres composés



Relâchement

- Effet combiné Hydrolyse / Radiolyse
- Evolution fraction soluble = f(temps)
 - Relâchement rapide (I)
 - Stabilisation (II)



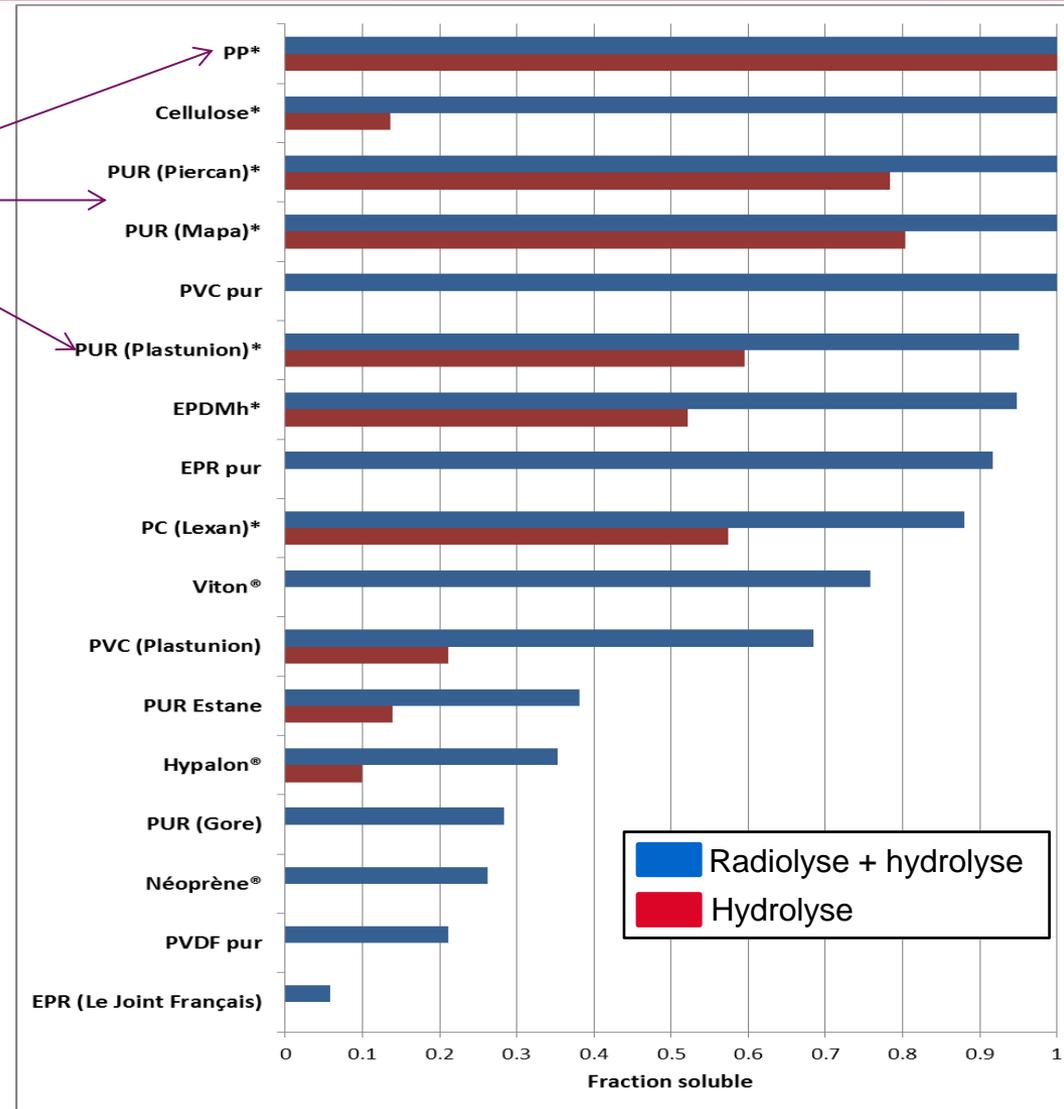
L'évolution de la fraction soluble dépend du taux d'oxydation du polymère et de l'influence de l'hydrolyse basique du polymère dégradé

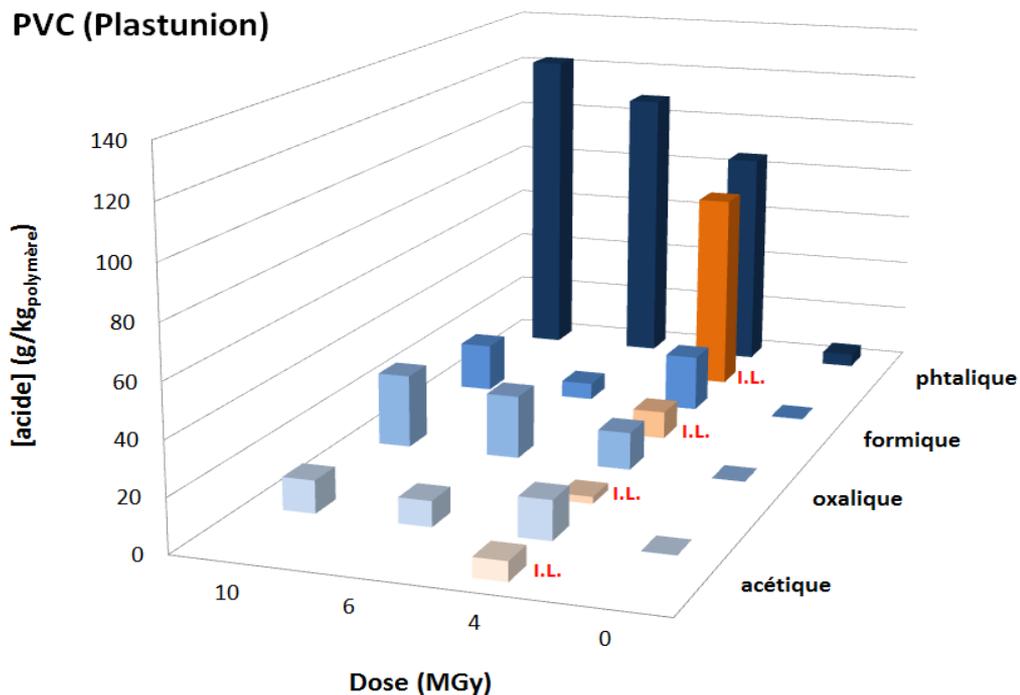
L'hydrolyse basique est prépondérante pour :

- PP
- Poly(ester-uréthanes) : hydrolyse des fonctions esters

L'effet couplé de la radiolyse et de l'hydrolyse

- Est important pour **les polymères industriels** à faible taux d'oxydation de type cellulose, PUR, ...
- Est modéré à faible pour les polymères industriels de type PVC, Néoprène,





*Résultats après 204 jours
(I.L : irradiations de simulation aux Ions
Lourds)*

Effet de la dose

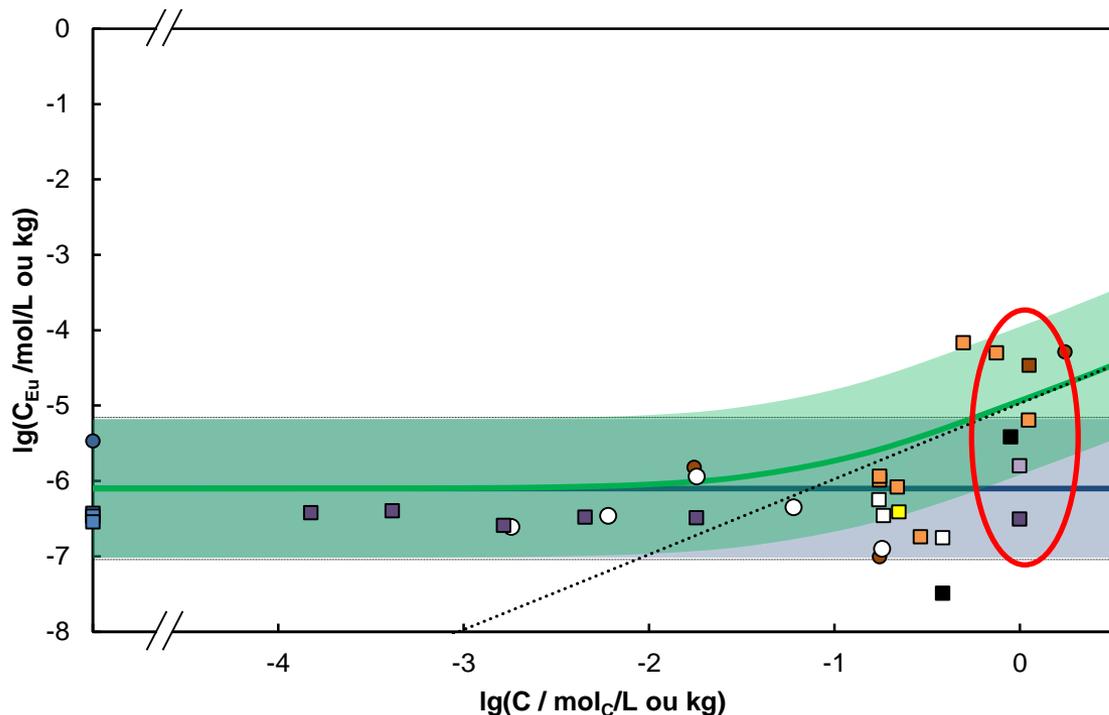
- A partir de 6 MGy, le relâchement des PDHs tend à saturer
- Quand la dose augmente, les PDHs sont plus oxydés (fonction [diacides] croit)

Effet de la nature de l'irradiation

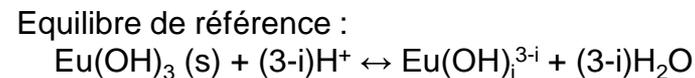
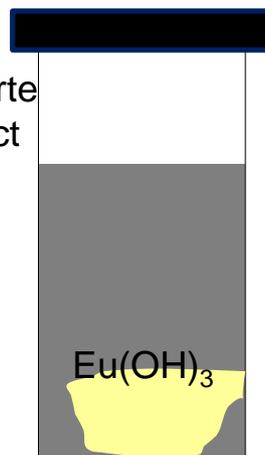
- L'irradiation γ génère plus de PDH que l'irradiation α

Objectif : Etudier le potentiel complexant des PDH vis-vis des actinides

Méthodologie : quantifier la dissolution d'un hydroxyde d'europium (analogue chimique des actinides(III)) dans une solution de lixiviation cimentaire



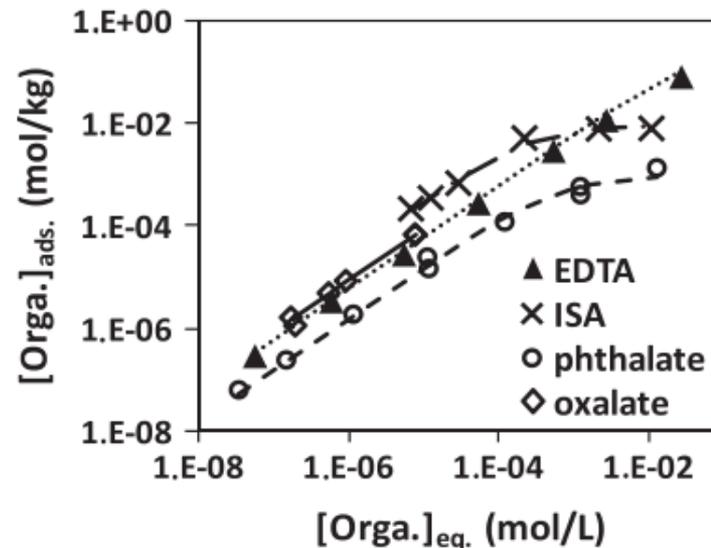
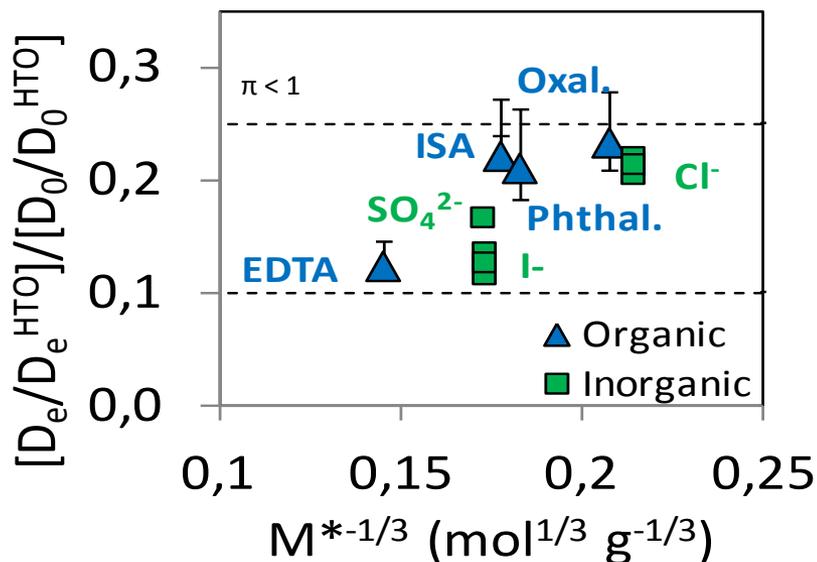
- atmosphère inerte
- 1 mois de contact
- Dosage Eu^{3+}



Résultat : augmentation limitée de la solubilité en Eu lorsque la concentration en carbone soluble est supérieure à $\sim 1 \text{ mol}_C/\text{L}$ (au-delà, limitation de la solubilité des composés organiques)

Objectif

- Quantifier le transfert des radionucléides en présence de molécules organiques (Collaboration Andra/CEA/AREVA)
- Compréhension expérimentale : carottes de roche rééquilibrée avec une eau représentative de l'eau porale



(DAGNELIE R. V. H. & Coll. (2014) Journal of Hydrology, 511, 619-627)

Résultats

- Migration par Exclusion Anionique
- Rétention significative des molécules organiques sur la surface de l'argilite : $R_d=1-30 \text{ L/kg}$

Lois de comportement des matériaux polymères sous rayonnement

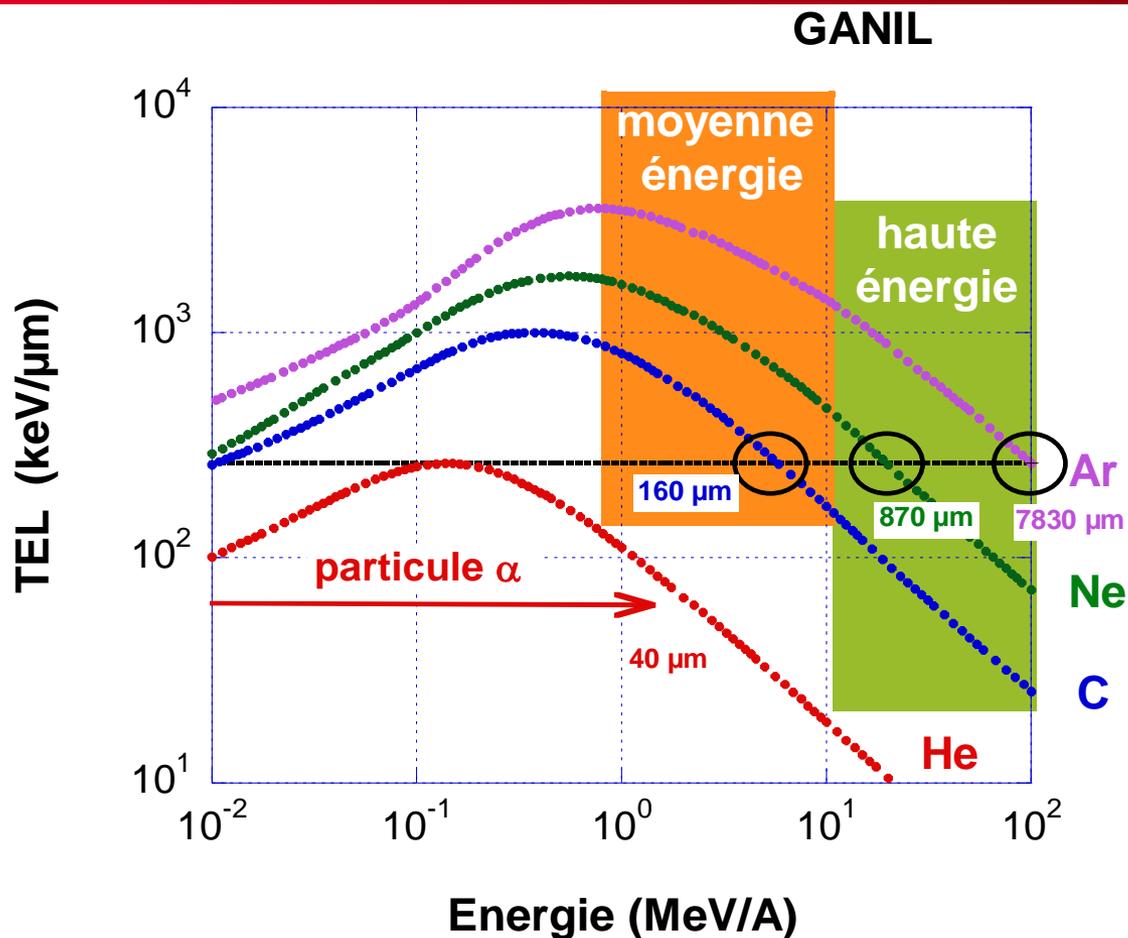
Modèle Opérationnel de calcul de dégazage de colis réels

- $G_{(X)}$: BdD PRELOG de rendement de dégazage des polymères
- $P_{\text{absorbée}}$: Outils de calcul du dépôt d'énergie des émetteurs α dans les polymères.
- Outil logiciel CEA/AREVA-NC «*STORAGE*»
 - Estime la production de gaz de radiolyse dans un colis de déchets *existant ou prospectif*
 - Alimente les études de sûreté sur le comportement des colis de déchets des usines et labos, en entreposage, au cours des transports, ...
 - Est utilisable par des clients industriels, les Autorités de Sûretés, l'Andra, etc...

Quantification et comportement des PDHs

- Complexation modérée des actinides et rétention sur l'argilite
- Etudes en cours : Evaluer l'impact sur la migration d'une fraction d'actinides complexés par les PDHs

Supports additionnels



Définition des conditions d'irradiation de simulation des particules α avec des ions lourds

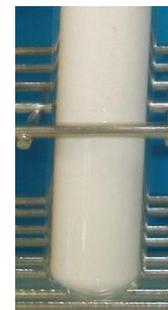
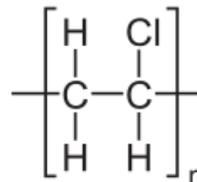


Matériau industriel = matériau de base + charges minérales, plastifiants...

Matériel : manche vinyle



Matériau de base : résine PVC



Matériau industriel : PVC plastunion

Composition du PVC plastunion :

- **63% PVC**
- 31% de phtalates
- 2,3% d'acide stéarique, calcium stéarate, talc
- 1,4% de dérivés organiques de métaux

Caractéristiques radiologiques :

- Activité α moyenne : 191 GBq (production depuis 1990)
- Activité $\beta\gamma$ moyenne par colis : 6,5 GBq (sur la production depuis 1990)
- Débit de dose au contact du colis ≤ 2 mGy/h
- Contamination surfacique labile $< 0,2$ Bq/cm² en α
- Contamination surfacique labile < 1 Bq/cm² en $\beta\gamma$

Caractéristiques intrinsèques de la matrice :

- Résistance à la compression à 28 jours > 35 MPa
 - Résistance à la traction par fendage à 28 j $> 3,5$ MPa
 - Retrait à 28 jours < 800 μ m/m
 - Perte de masse à 28 j < 120 kg/m³
- } Contraintes entreposage
CEDRA

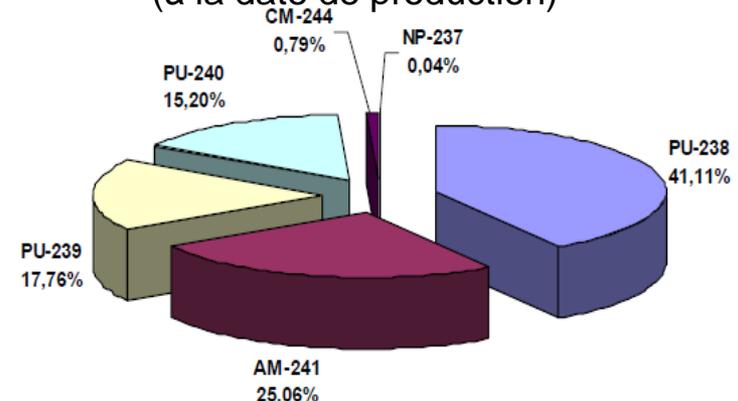
Puissance thermique :

- Pth moyenne = 0,23 W par colis

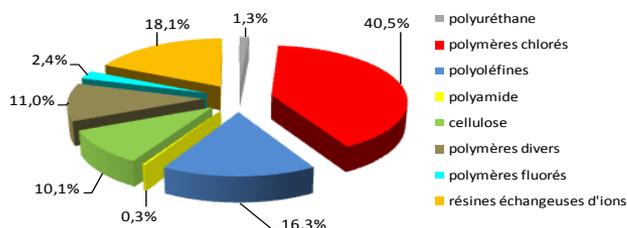
Caractéristiques physiques :

- Résistance à la chute (essai à 5m)
- Résistance au gerbage (gerbage sur 4 niveaux)
- Perméabilité aux gaz (pas de surpression)
- Production d'hydrogène < 10 L/an et par colis

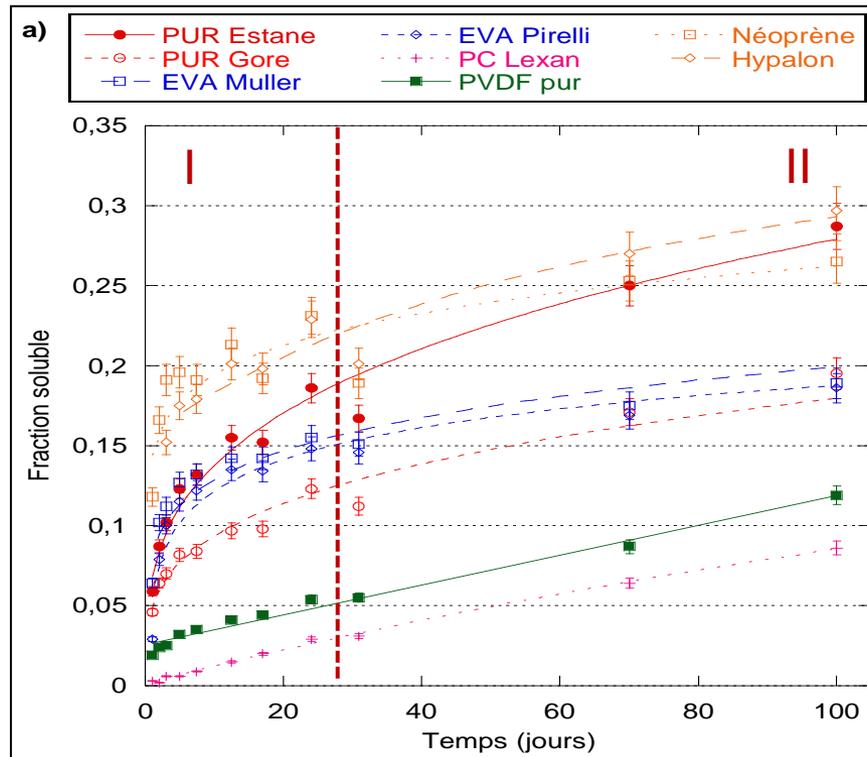
Principaux RN contributeurs dans l'activité α
(à la date de production)



exprimé en g d'acide par kg de polymère	Acide formique	Acide acétique	Acide oxalique	Acide glutarique	Acide adipique	Acide phtalique	Acide iso-saccharinique
poly(éter-uréthane)	36,2	7,4	1,8	8,2	0		
poly(ester-uréthane)	12,6	10,5	6,7	16,1	510		
PP*	19,0	25,8	n.d.	30,5	0		
EPR pur	19,0	17,8	2,3	1,2	1,8		
EPR industriel	4,6	3,3	0,6	5,9	0		
EPDM**	11,6	28,5	42,2	62,6	68,2		
Cellulose**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		45,8
PC industriel*	8,2	4,9	n.d.	9,2	0		
PVC pur***	12,2	7,5	55,5	25,5	0		
PVC industriel	21,3	14,7	14,1	7,4	0	123	
Hypalon®	3,5	1,6	2,9	15,2	69,4		
Néoprène®	7,5	1,8	5,6	2,5	54,9		
PVDF pur	1,9	2,7	1,7	0	0		
Viton®	1,2	0	8,2	3,4	0,9		



* : Calculé à partir des irradiations avec des ions lourds et des lixiviations dans l'eau cimentaire. ** : Calculé à partir des irradiations avec des ions lourds et des lixiviations dans l'eau pure. *** : Calculé à partir des irradiations avec des rayonnements GAMMA et des lixiviations dans l'eau pure.
n.d. : non déterminé



Evolution fractions solubles = f(temps) – Lixiviations en eau cimentaire – Dose intégré 4 MGy