

## Introduction

L'industrie nucléaire produit entre autre des **déchets radioactifs** de Haute Activité et Moyenne Activité à Vie Longue (HA et MA-VL). Ces derniers sont actuellement entreposés chez les producteurs dans l'attente d'être stockés de manière définitive pour **stockage en couche géologique profonde**, c'est le projet CIGEO (Centre Industriel de stockage GEOlogique).

Dans le cas des déchets MA-VL, la nature physique des déchets et leur niveau d'activité, conduisent à l'observation de **phénomène de radiolyse**. Cette réaction génère de l'hydrogène, qui, en trop forte proportion dans l'air, peut conduire à une **explosion** en présence d'une source d'inflammabilité.

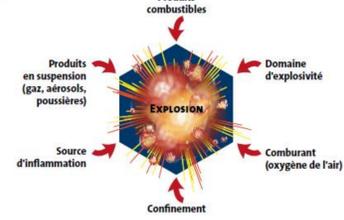
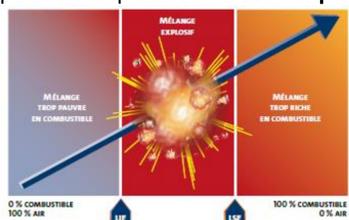
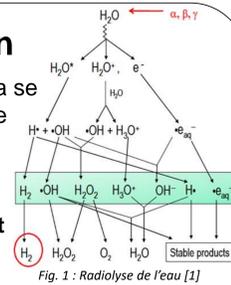
Afin de se prémunir de ce risque, l'ANDRA a **établi** dans son Dossier d'Option de Sûreté plusieurs **niveaux de défense**. Toutefois, dans le but d'optimiser la sûreté et faire reculer l'occurrence du risque, **d'autres leviers** pourraient être envisagés par l'utilisation de dispositifs agissant, directement sur l'hydrogène.

## Radiolyse, hydrogène et explosion

Sous l'effet d'un **rayonnement ionisant** la matière va se décomposer par action directe (ionisation) et indirecte (excitation). C'est la **radiolyse**.

Cette réaction crée alors de nombreux composés, dont des radicaux  $H^*$ , qui en se recombinant forment du dihydrogène  $H_2$ .

Lorsque son taux dépasse **4% dans l'air** (Limite Inférieure d'Explosion - LIE), le risque d'explosion est présent. Sous certaines conditions, la propagation rapide d'une combustion peut survenir, provoquant une augmentation de température et pression : c'est l'**explosion**.



## Options retenues pour CIGEO

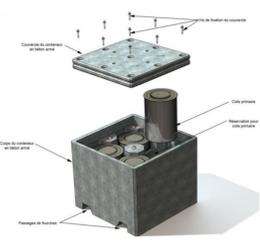
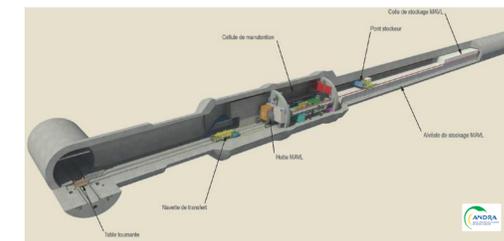
Pour le dimensionnement de CIGEO face à ce risque, l'ANDRA s'est basée sur le REX de dégazage des colis MA-VL déjà produits, soit **401 d' $H_2$ /an/colis** (valeur majorante). Elle se fixe également comme objectif de ne jamais dépasser 25% de la LIE en condition normale, et **75% en condition incidentelle**.

Tab. 1 : Délai d'atteinte d'une concentration de 75% LIE fonction du taux de dégazage colis (valeurs de référence vs dérogation) [3]

Zone	Local	Délai d'atteinte de 75% LIE	
		40L/colis/an (semaines)	100L/colis/an (semaines)
Installation de surface	Cellule de déchargement des emballages de transports verticaux	23	9
	Zone tampon des colis de stockage confectionnés (ouest)	65	-
Transfert des colis	Hotte de transfert (accumulation homogène)	32	-
	Hotte de transfert (accumulation partie haute)	3	1,3
Installation souterraine	Alvéoles MAVL	5	2

Afin de respecter ces critères l'ANDRA définit 3 lignes de **défense** :

- la **limitation** en entrée des taux de **dégazage** des colis primaires,
- le **dimensionnement** suffisant des alvéoles et de la **ventilation** pour évacuer et diluer les gaz de radiolyse,
- la **surveillance** des taux de dégazage et débits de ventilation.



Dans le cas d'une perte de ventilation, ou du blocage d'un colis dans le procédé, les **délais d'atteinte d'une atmosphères explosives (ATEX)** seraient suffisamment **longs** pour permettre le rétablissement du fonctionnement normal, et ainsi, écarter le risque explosion.

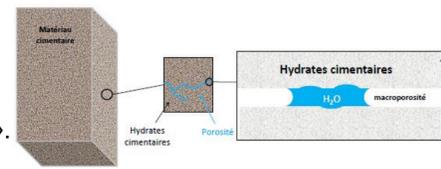
## Options complémentaires envisageables

### • Réduire la production : Ciments MKP

Dans les **matrices cimentaires** couramment utilisées, de l'**eau est présente**, dans les **pores et interstices** et sous forme d'**hydrate** « solide ».

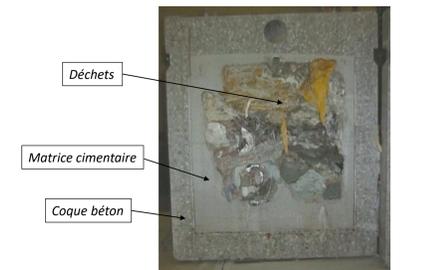
Dans le cas des **ciments phospho-magnésiens**, le rapport eau/ciment permet un dosage optimum qui conduit :

- À une ouvrabilité correcte du mélange (pas de surdosage en eau),
- À la complète hydratation des minéraux ( $MgO + KH_2PO_4 + 5 H_2O > MgKPO_4.6H_2O$ ),
- A la **limitation de l'eau résiduelle** présente dans les porosités.



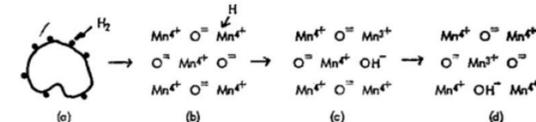
Ainsi, la probabilité d'interaction eau / rayonnement est limitée, ce qui **diminue** le phénomène de **radiolyse**.

La production d'hydrogène au sein de la matrice MKP est alors **réduite d'un facteur 2 à 5** par rapport à une matrice classique type ciment Portland [9].



### • Limiter la diffusion : Piégeur $MnO_2/Ag_2CO_3$

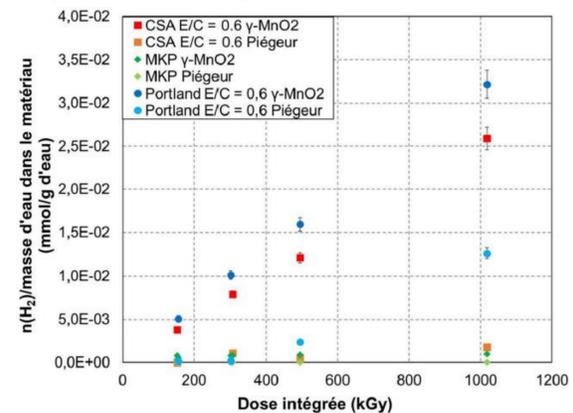
L'incorporation d'un piégeur dans la matrice cimentaire permet de limiter d'avantage la quantité d'hydrogène qui sera relarguée du colis de déchets. Le **piégeur  $MnO_2/Ag_2CO_3$**  agit selon l'interaction suivante :



- Dissociation du  $H_2$  en  $H$  par le promoteur  $Ag_2CO_3$ ,
- Réduction par  $H$  de  $Mn^{4+}$  en  $Mn^{3+}$  qui forme un  $H^+$ ,
- Réaction de  $H^+$  avec  $O^{2-}$  qui forme  $OH^-$ ,
- L'hydrogène est alors intégré à la molécule.

Une étude [6] a notamment montrée que ce type piégeur :

- Résiste à l'irradiation ( $< 4$  MGy),
- Fonctionne à température ambiante et pression atmo.,
- N'a **pas d'impact sur la matrice** cimentaire (teneur 10%),
- Est influencé par la présence d'eau (diminution cinétique),
- A une capacité de piégeage de  $5,7$  mmol( $H_2$ )/g.

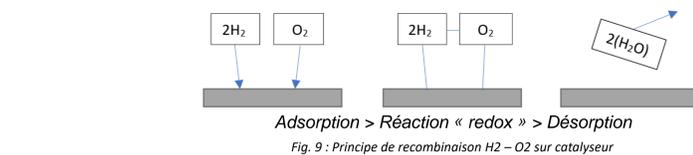
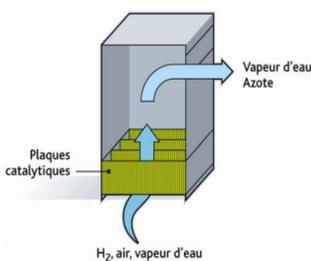


La présence du piégeur dans une matrice cimentaire entraîne une **diminution** de la quantité d'**hydrogène** émise :

- par **interaction directe** avec  $H_2$ ,
- par interaction **indirecte** avec les radicaux (radiolyse).

### • Eviter la concentration : Recombineur auto-catalytique passif

Les recombineurs, initialement prévus pour être utilisés en cas d'accident grave sur un REP, permettent de **recombinaison plusieurs dizaines de kilo d'hydrogène par heure**.



La réaction d'oxydation-réduction entre  $H_2$  et  $O_2$  est un **phénomène naturel**. La présence d'un **catalyseur** (palladium) la **favorise** par mise en relation des éléments. La réaction étant **exothermique**, un mouvement de **convection** se crée assurant un **flux** d'apport de réactifs et d'évacuation des produits. Ces éléments en font un **système** considéré comme « **passif** ».

## Conclusion

A l'heure actuelle, le **risque** de création d'une zone ATEX par accumulation d'hydrogène produit par radiolyse dans les colis de déchets, est **écarté** du fait des **dispositions prises** pour le projet CIGEO. Les technologies présentées ici ne sont pas directement développées dans le but d'améliorer la sûreté de CIGEO, elles sont plutôt dimensionnées pour les phases de conditionnement et transport des déchets (cas des ciments MKP, et piégeur  $MnO_2/Ag_2CO_3$ ) ou à la gestion accidentelle des réacteurs (cas du recombineur). Toutefois, l'**ajout** d'une ou plusieurs de ces **techniques** conduirait à la **réduction du taux d'hydrogène** présent dans l'air, permettant ainsi de **repousser encore** le risque d'atteinte de la LIE, et in fine, d'une **explosion**.

## Sources

- Marc Philippe. Les phénomènes de radiolyse dans les installations du cycle du combustible Aspects liés à la sûreté nucléaire. Cours. IRSN. 2017
- INRS. Mise en œuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives (ATEX). Guide méthodologique ED945. INRS. 2020
- ANDRA. Dossier Option de Sûreté, partie exploitation. ANDRA. 2016
- IRSN. Projet de stockage CIGEO, Examen du Dossier d'Options de Sûreté. Rapport n°2017-00013. IRSN. 2017

- LAHALLE Hugo. Conditionnement de l'aluminium dans les ciments phospho-magnésiens, Thèse. Chimie. Université de Bourgogne. 2016
- FARCY Oriane. Formulation et caractérisation de mortiers fluides pour le conditionnement de déchets tritiés. Chimie. Université de Montpellier. 2020
- GALLIEZ Kévin. Étude et compréhension du piégeage irréversible de l'hydrogène à l'aide d'un mélange  $MnO_2/Ag_2O$ . Thèse. Chimie. Université de Nantes. 2012
- ANDRA. MATRICE matériaux résistants à l'irradiation à base de ciments. Fiche projet. 2016
- CEA. Gestion optimisée des déchets. Les Défis du CEA, Sept.-Oct. 2021, n°245, p.25
- IRSN. Risque associé à l'hydrogène dans les enceintes de confinement des réacteurs du parc nucléaire français. Note d'information Technique. IRSN. 2011