

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON I

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT (Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : 12 décembre 2016

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Nicolas GALY**

Titre de la thèse : « Comportement du ^{14}C dans le graphite nucléaire : effets de l'irradiation et décontamination par vaporéformage. »

Résumé de la thèse

Le démantèlement des réacteurs nucléaires de première génération UNGG (Uranium Naturel Graphite Gaz) générera en France environ 23 000 tonnes de déchets de graphites irradiés. Les principaux radionucléides présents dans ces déchets sont des produits d'activation tels que le ^{14}C , le ^{36}Cl et le ^3H . Les deux premiers sont dimensionnants pour le stockage, le ^{14}C (T = 5730 ans) essentiellement en raison de son inventaire initial important et le ^{36}Cl du fait de sa longue période (302 000 ans). Le scénario de référence envisagé pour la gestion de ces déchets de faible activité à vie longue est le stockage mais une décontamination préalable plus ou moins poussée a également été envisagée. De ce fait, la connaissance de la localisation et la spéciation de ces radionucléides dans le graphite irradié est un prérequis indispensable pour l'optimisation d'un procédé de traitement et l'évaluation de la sûreté du stockage.

L'objectif de cette thèse CIFRE, réalisée en partenariat avec EDF, est de mettre en œuvre des études expérimentales permettant, dans une première partie, de simuler et d'évaluer l'impact de la température, de l'irradiation et de la corrosion radiolytique du graphite sur le comportement migratoire du ^{14}C en réacteur et sur les modifications structurales qui en découlent. Les données ainsi acquises servent d'appui à la deuxième partie de ce travail consacrée à l'étude d'un procédé de décontamination thermique du graphite en présence de vapeur d'eau.

Ce travail est mené par implantation de l'isotope stable ^{13}C permettant de simuler la présence de l'isotope radioactif ^{14}C . L'utilisation de différentes natures de graphite de référence tels qu'un graphite vierge de qualité nucléaire, un graphite modèle HOPG bien ordonné de structure lamellaire et un graphite de structure nanoporeuse de type SLX 50 permet de simuler les différents états de structure rencontrés dans un graphite irradié par des neutrons. L'étude d'échantillons inactifs permet ainsi de s'affranchir des contraintes liées à l'étude d'échantillons radioactifs et de réaliser des études paramétriques du comportement migratoire de l'espèce implantée, difficiles à mettre en œuvre sur du graphite irradié.

La première partie de ce travail consiste en l'étude des effets couplés et découplés de la température et de l'irradiation ionique (simulant l'irradiation neutronique) sur le comportement migratoire du ^{13}C . Les résultats obtenus montrent que, dans la gamme de températures du graphite en réacteur (200 - 500 °C), le ^{13}C est stable quel que soit l'état de l'endommagement de la structure du graphite. D'une manière générale, l'irradiation et la température ont des effets antagonistes. L'irradiation induit une déstructuration du graphite compensée par les effets de recuit conduisant à la réorganisation de la structure dont le degré dépend de l'état initial. Ainsi, en fonction de la localisation du graphite au sein du modérateur, son état de structure sera contrasté selon qu'il aura été irradié dans les zones

chaudes à haut flux neutronique ou dans les zones à bas flux et plus froides. Cependant, dans tous les cas, le ^{14}C aura été stabilisé.

La deuxième partie concerne l'étude du procédé de décontamination thermique en présence de vapeur d'eau qui a été réalisée sur un dispositif de thermogravimétrie couplé à un générateur de vapeur d'eau. L'influence de la température (700 °C et 900 °C) et de l'humidité relative (50 % HR et 90 % HR) a été testée à un débit de gaz humide fixe de 50 mL/min sur les différents échantillons de référence. L'utilisation d'eau marquée avec de l' ^{18}O a permis de tracer la migration des espèces oxydantes dans le graphite. Ainsi, l'efficacité du procédé a été mise en évidence permettant une élimination préférentielle par gazéification des zones les plus nanoporeuses qui sont à priori également les plus concentrées en ^{14}C . De plus, l'ajout d'un catalyseur nickel préalablement au vaporéformage s'est révélé particulièrement efficace mais au prix d'une gazéification plus importante nécessitant d'ajuster les taux d'imprégnation de Ni.