

		<u>Chrono diffusion</u> <small>CEA/INDUSTRIE/INDUSTRIE-AD DD 4 200017</small>  <small>1 788888 000000 12</small> <small>CEA/INDUSTRIE/INDUSTRIE-AD</small>
	Note Technique DEN/DDCC	Page 1/34

Direction de l'Energie Nucléaire
Direction du Démantèlement pour les Centres Civils

Comportement physico-chimique et thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà (PNGMDR 2016-2018 art 46-1)



Comportement physico-chimique et thermique des colis de boues bitumées pendant les phases d'entreposage, puis de stockage réversible et au-delà

NT

Page 2/34



Date : 29/06/2017

Indice : A

NOTE TECHNIQUE DEN/DDCC

RESUME / CONCLUSIONS

Les études du comportement physico-chimique des colis d'enrobés de boues bitumées se déroulent selon 3 axes :

1. Une étude de sûreté complémentaire a été menée sur la maîtrise des risques incendie des colis de boues bitumées en condition de stockage. L'étude conclut à l'existence de marges de sûreté très importantes. En effet, l'énergie délivrée par des réactions exothermiques éventuelles (ou suite à un autre apport d'énergie ou à la prise en compte de conditions aux limites extrêmes) n'est pas suffisante pour élever jusqu'à 180°C la température d'un enrobé entreposé à une température ambiante de l'ordre de 30°C.
2. L'impact potentiel d'une pression de gonflement des boues bitumées, en conséquence de la reprise d'eau à très long terme, est étudiée afin d'analyser le comportement mécanique des argillites du Callovo-Oxfordien en champ proche des alvéoles MAVL. Les expériences de laboratoire à volume contraint imposé mettent en évidence une pression de gonflement atteinte de 20MPa.
3. Le caractère robuste et enveloppe d'un code de calcul intégré de radiolyse et de gonflement de fûts, suite à la présence de bulles d'hydrogène a été testé, puis validé. Il permet de quantifier de manière majorante les taux de gonflement (70% au maximum) et les débits d'hydrogène maximaux (<10 L/an/fût primaire) conséquence de la radiolyse de la matrice bitumeuse. Ainsi, le colis de stockage béton de référence actuel pour un stockage à Cigeo, contenant 4 fûts primaires d'enrobés de boues bitumées, conserve sa capacité de résistance mécanique, son intégrité physique et donc sa capacité de confinement. Une marge de sûreté significative additionnelle existe. Les calculs ont été poussés jusqu'à prendre en compte un taux de gonflement de 100%, sans que la résistance mécanique du colis de stockage béton ne soit mise en défaut.



1. INTRODUCTION

Au titre de l'article 46.1 de l'arrêté PNGMDR 2016-2018, il est demandé que « *Le CEA, en lien avec l'ANDRA et les propriétaires de déchets bitumés, poursuive les études sur le comportement des colis de déchets bitumés (notamment réactivité et vieillissement) en vue de disposer des données scientifiques et techniques nécessaires à l'évaluation de leur comportement physico-chimique et thermique pendant la phase réversible du stockage et au-delà. Si elle l'estime nécessaire, l'ANDRA communique au CEA en amont des études les éléments sur le comportement des colis bitumés dont elle souhaite disposer pour l'élaboration de la démonstration de sûreté de CIGEO. Pour le 30 juin 2017, le CEA remet un rapport décrivant l'ensemble des résultats disponibles aux ministres chargés de l'énergie, de la sûreté nucléaire et de la défense.*

Le présent rapport PNGMDR synthétise l'ensemble des acquis scientifiques et technique obtenus en 2015, au travers d'un programme de recherche quadripartite initié en 2012 par le CEA, l'ANDRA, EDF et AREVAⁱⁱⁱ; Des études complémentaires ont été ensuite conduites par le CEA, afin de traiter les interrogations complémentaires de l'IRSN suite à son instruction, entre fin 2015 et mi-2016, des 14 dossiers scientifiques de résultats issus du programme de recherche quadripartite.

2. LES AXES DU PROGRAMMES DE RECHERCHE

Le programme de recherche sur le comportement des colis de boues bitumées traite 3 axes :

1. La stabilité thermique des colis en vue de la maîtrise du risque incendie en stockage,
2. La quantification du terme source H₂ de radiolyse, en vue de la maîtrise des configurations de ventilation en stockage,
3. l'enjeu de la tenue mécanique de l'argilite du site de stockage Cigéo COX au contact immédiat de l'alvéole de stockage, en conséquence de la reprise en eau à long terme des fûts d'enrobés de boues bitumées.



3. CONTEXTE GENERAL : RAPPEL DES ACQUIS ET QUESTIONNEMENTS

Les colis d'enrobés de boues bitumées sont fabriqués par un procédé thermique ; les boues sont issues d'opérations préalables de traitement de décontamination d'effluents radioactifs liquides, par coprécipitation de sels entraînant les radionucléides. Les boues de sels de coprécipitation ainsi produites sont mélangées à une matrice de bitume à des températures de fonctionnement du procédé comprises entre 150°C et 180°C. La matrice bitume assure ainsi après refroidissement le confinement des sels et des radioéléments. Le bitume est obtenu à partir de coupes de pétrole et possède l'avantage d'être extrêmement tolérant vis-vis de la variabilité physico-chimique des boues de coprécipitation.

La production de colis d'enrobé de boues bitumées a débuté en 1966 à Marcoule. À ce jour, environ 60000 fûts d'enrobés de boues bitumées sont entreposées sur le site du CEA Marcouleⁱⁱⁱ, et environ 12000 sur le site d'Areva La Hague^{iv}.

Des accidents d'exploitation du procédé d'enrobage par le bitume ont eu lieu, du fait de l'occurrence de réactions exothermiques incontrôlées à haute température. L'accident le plus marquant sur le procédé de bitumage est survenu le 11 mars 1997 dans l'usine japonaise de Tokai Mura. Cet accident a conduit à un incendie de quelques fûts suite à une mauvaise gestion de l'intervention et de la ventilation après échauffement de colis de boues bitumées venant d'être produits, et encore en cours de refroidissement.

Un questionnement fort a donc toujours existé sur les conditions garantissant une fabrication sûre des colis de boues bitumées. De nombreuses études ont ainsi été réalisées au niveau international. La maîtrise du risque à la fabrication des colis de boues bitumées repose sur un contrôle de la température lors du processus de mélange du bitume et des sels, ainsi que sur une surveillance de la température de refroidissement du contenu des fûts après production, associée à des moyens d'intervention adaptés pour être utilisés si un échauffement était détecté pendant la phase de refroidissement.

Cette situation de risque ne concerne pas les colis de boues bitumées après refroidissement, qui sont entreposés à température ambiante dans les installations du CEA et d'AREVA, depuis de longues périodes, jusqu'à plus de quarante années pour certains à Marcoule. Ils font l'objet de programmes de surveillance. Une reprise de réactivité spontanée, à caractère exothermique, n'est pas physiquement engageable dans les conditions nominales de fonctionnement des installations d'entreposage.

La question s'est par ailleurs légitimement posée pour la future mise en stockage géologique (Cigéo) et de sub-surface des colis de boues bitumées. Aujourd'hui, la reprise de ces fûts en vue de leur transport puis de leur stockage dans les futures installations de stockage à l'étude par l'Andra (Cigéo d'une part pour les colis bitume MAVL, site de sub-surface pour les colis bitumes FAVL) conduit à une revue des agressions potentielles. Ainsi, le scénario d'une agression due à un incendie à proximité des colis de boues bitumées stockés en alvéole de stockage MAVL à Cigéo a fait l'objet d'études approfondies depuis 2012

À ce sujet, la CNE2 (Commission Nationale d'Évaluation instituée par la loi n° 2006-739 du 28 juin 2006) dans son rapport N°6 de 2012^v avait demandé :

« les colis de boues bitumées, prévus en option lors de la première période d'exploitation de Cigéo, soulèvent de nombreux problèmes spécifiques. Compte tenu des connaissances actuelles, les incertitudes sur leur comportement, notamment à court terme en cas d'incendie, conduisent à recommander de ne pas les prévoir pour la première phase d'exploitation d'un stockage. Pour se prononcer de manière définitive, la Commission exige de recevoir pour décembre 2014 une démonstration en vraie grandeur avec une analyse de sûreté du comportement en stockage du colis primaire et de son conteneur, dans les conditions les plus pénalisantes. »

Les exploitants nucléaires (CEA, AREVA, ANDRA, EDF) ont donc co-construit un programme de recherche, présenté devant l'IRSN et la CNE2 qui en ont validé les orientations. Les résultats du programme de recherche ont été présentés en janvier 2015 à la CNE2, puis à l'IRSN dans le cadre de son instruction de la stratégie de gestion des déchets du site de Marcoule en 2015 et 2016. Les résultats du programme de recherche sont exposés dans la suite du présent rapport PNGMDR. Les principales conclusions de ce dossier d'études sont :

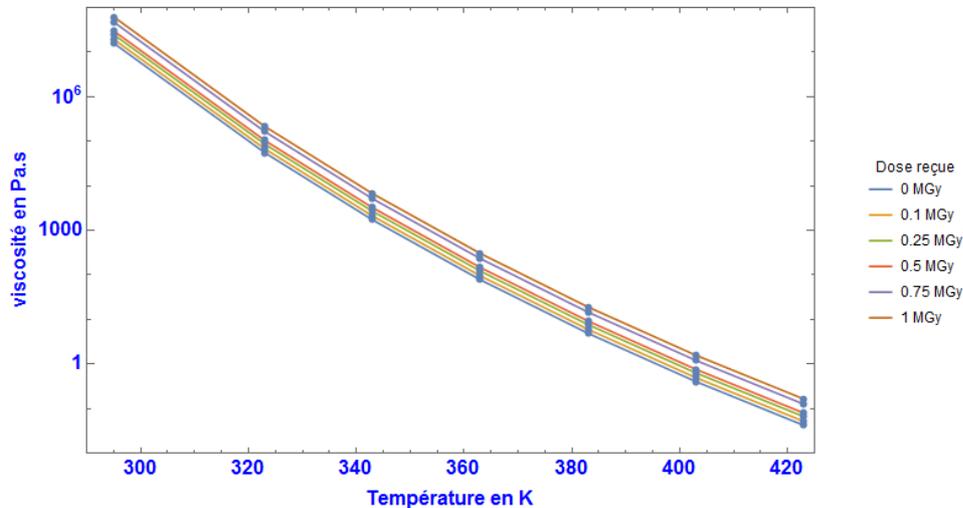


Figure 1 : Effet de la dose totale d'irradiation et de la température sur la viscosité d'un enrobé STEL

4.1.2 Évolution des caractéristiques de conduction thermique avec la température

La capacité thermique augmente faiblement avec la température. Elle dépend du rapport entre les sels et le bitume. La capacité du bitume pur est de l'ordre 2200 J/kg à la température ambiante. La capacité thermique des enrobés est de 1400J/kg à 1500 J/kg à la température ambiante pour monter jusqu'à 1800 J/kg vers 300 °C.

La diffusivité a été évaluée à partir d'essais de montée en température d'échantillon d'enrobé de 1 à 2 kg. Ces essais consistent à porter à une température connue les parois externes de l'échantillon et de suivre l'évolution de la température interne en plusieurs points notamment au centre de l'échantillon. En comparant les mesures aux calculs sur une longue durée, il est possible de déterminer la diffusivité du milieu soit $7.8 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-2}$ pour le bitume et de $1 \text{ à } 1.2 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-2}$ pour les enrobés.

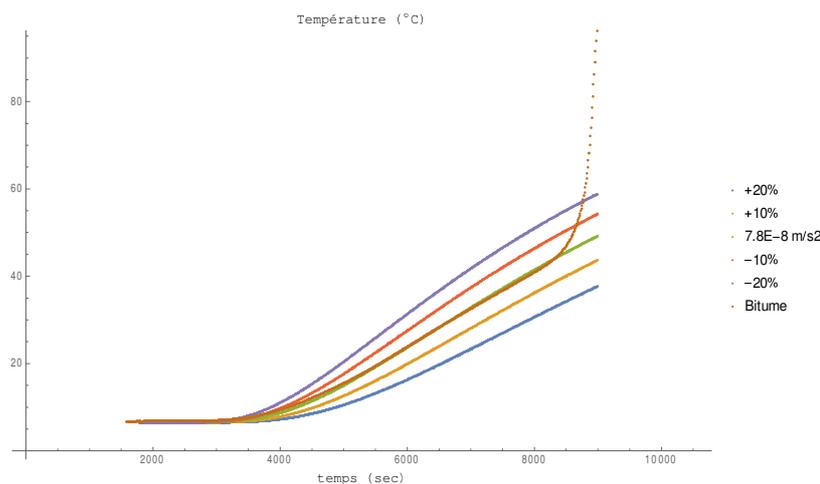


Figure 2 : Influence de la variation de la diffusivité sur la température au centre de l'échantillon sur un échantillon de bitume

La diffusivité étant très faible, une élévation de la température en surface ne provoquera une augmentation de température au centre d'un fût qu'au bout de plusieurs heures.

La diffusivité dépend du produit de la capacité thermique par la densité, dont les deux paramètres évoluent en sens inverse en fonction de la température. Ce paramètre reste donc stable avec la température.

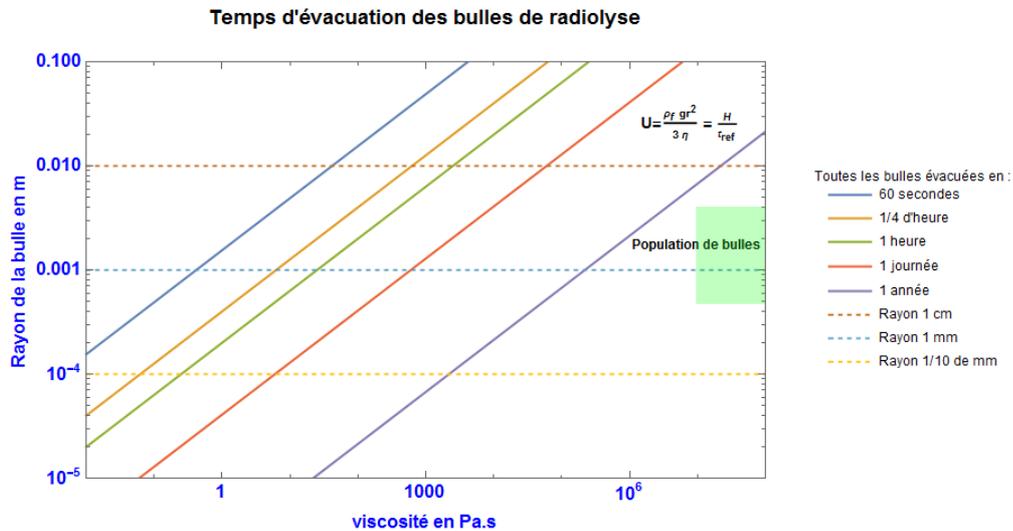


Figure 4 : Temps de montée des bulles en fonction de la viscosité de l'enrobé

A la température stabilisée d'entreposage ou de stockage, les bulles mettent plus d'une année pour arriver à la surface.

A l'opposé, les plus petites bulles mettent moins d'une heure pour remonter du fond du fût à la surface si la viscosité est de l'ordre de 10 Pa.s. Cette valeur de viscosité correspond à une température de 380K ou 110°C selon la Figure 1.

Ainsi, s'ils étaient portés au-delà de 110°C, tous les enrobés contenant initialement des gaz de radiolyse les auront laissés s'échapper. Le comportement d'un enrobé ancien est donc identique au comportement d'un enrobé non irradié, au-dessus de cette température, qui serait atteinte potentiellement dans le cas du scénario incidentel étudié d'incendie en alvéole de stockage (Cf. §.4.3.2). Les expériences de stabilité thermique, et comportement en scénario incidentel d'incendie, réalisés sur des compositions d'enrobés de boues bitumées simulant inactifs sont donc bien représentatifs du comportement des enrobés industriels irradiés. Tous ces phénomènes sont détaillés dans une note dédiée ^{vi}.

4.2 LES PROPRIETES REACTIVES LIEES AUX SELS CONTENUS

4.2.1 Méthodes de détermination de la réactivité chimique des enrobés de boues bitumées

Sans apport d'énergie interne, la température de l'enrobé ne peut pas dépasser la température de ses parois. La seule source possible d'énergie pouvant être produite dans la masse d'enrobé est celle issue d'éventuelles réactions chimiques exothermiques, qui nécessitent cependant deux conditions pour se produire :

- atteindre une température seuil de déclenchement afin de franchir la barrière d'énergie s'opposant à la réaction spontanée,
- le transfert de l'énergie produite localement dans certaines zones par des réactions exothermiques doit s'effectuer vers les volumes de l'enrobé n'ayant pas encore réagis.

Afin de caractériser les possibles réactions exothermiques entre sels enrobés de bitume, des mesures de dégagement d'énergie, en fonction de la température, ont été effectuées. Les essais ont consisté :

- à faire monter très lentement en température des petits échantillons d'enrobé afin que la température dans tout le volume soit homogène,
- à mesurer ensuite l'écart de puissance par rapport à la puissance nécessaire pour uniquement réchauffer l'échantillon.

Ces essais dits de microcalorimétrie s'effectuent sur des échantillons d'un demi-gramme environ, sur une gamme étendue de température comprise entre 30°C et 300°C et à une vitesse imposée d'élévation de la température de 0.1°C/minute.



La physique des phénomènes mis en jeu distingue clairement des plages de températures caractéristiques. Ainsi, elle ne permet pas d'associer une énergie qui ne peut être délivrée qu'à haute température (au-delà de 200 °C et jusqu'à 300 °C), à une température plus basse (en dessous de 200 °C jusqu'à l'ambiante). Tout postulat d'affectation de cette énergie thermique en dehors de sa plage de température de libération, ne tiendrait pas.

Dans un milieu hétérogène comme un enrobé, la puissance est de plus limitée par une diffusion très faible des espèces réactives et produites, contrairement à ce qui peut se produire dans un milieu gaz ou dans un milieu liquide. Les espèces produites par réaction thermique peuvent même conduire à l'isolement des espèces réactives, en formant une pellicule non réactive, autour d'une de ces espèces.

Cela se traduit par une énergie réactive de faible intensité et étalée dans le temps.

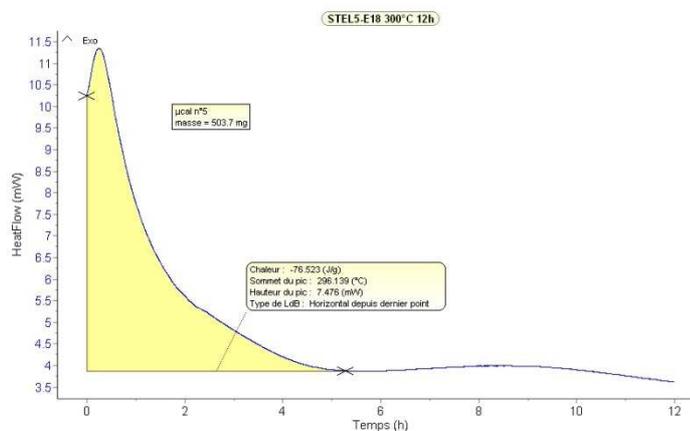


Figure 6 : Profil de restitution de l'énergie suite à une mesure calorimétrie selon l'isotherme 300 °C pour une masse de 504 mg d'un échantillon d'enrobé STEL-Marcoule.

En conclusion, la production d'énergie chimiques à partir des sels solides dispersés dans du bitume ne peut pas conduire à des réactions chimiques violentes.

La puissance délivrée sous forme d'énergie volumique dépend des concentrations locales en sels et de la diffusivité de ceux-ci dans l'enrobé. Dans un matériau comme l'enrobé, cette diffusivité est très faible car les transferts de masse ne sont pas possibles à basse température, soit en dessous de 140 °C en pratique. Seule la diffusion dans un solide intervient.

A l'échelle d'un fût d'enrobé de boues bitumées, de 600 mm de diamètre, les variations éventuelles de concentration locales (sels de taille inférieure à 100 microns) sont largement atténuées par le facteur d'échelle (6000) qui moyenne les écarts. Une concentration majorante locale ne peut être extrapolée à l'ensemble d'un fût. La connaissance des concentrations à l'échelle d'un fût est suffisante pour décrire le comportement thermique d'un colis d'enrobé.

4.2.2 Prise en compte de la variabilité des compositions chimiques

Les domaines de variabilité des sels contenus dans la matrice bitume sur la totalité de la durée de production d'enrobés bitumineux ont été établis ⁱⁱⁱ.

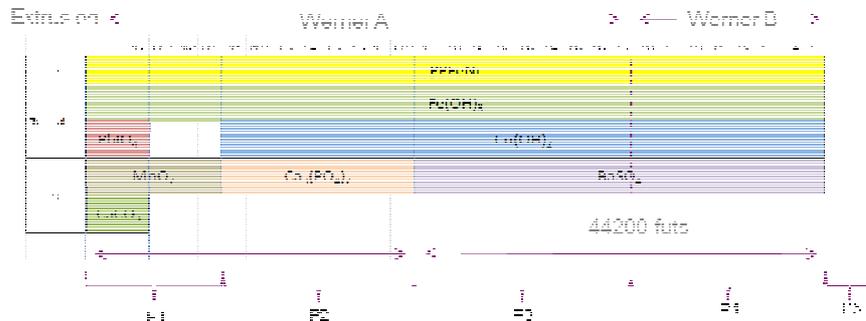


Figure 7 : Les périodes de production pour l'installation d'enrobage par bitume des boues de la STEL à Marcoule- Nature des sels de coprécipitation mis en œuvre.

Cela a permis d'établir la liste complète des plages de compositions chimiques:

- la nature de tous les sels susceptibles d'être présents dans les fûts d'enrobés de bitume quels que soient les traitements de coprécipitation appliqués aux effluents liquides,
- des quantités minimales, moyennes et maximales de chaque sel considéré afin d'établir le domaine de variabilité de composition,
- les modes de productions.

La variabilité des compositions chimique des domaines anciens de production des colis de la STEL-Marcoule est de plus confortée par des campagnes d'analyses chimiques et radiochimiques réalisées sur des prélèvements de microéchantillons d'enrobés actifs, lors des opérations de reprise pour ré-entreposage.

Ainsi, deux périodes caractéristiques ont été identifiées pour les productions de la STE de La Hague et cinq périodes pour les productions de la STEL de Marcoule. Les principaux composants sont identifiés dans la Figure 7 ci-dessus. Les composants présents en petites quantités, dit mineurs, et tels que $Ti(OH)_4$ et MnO_2 ont fait l'objet d'une analyse complémentaire (elle démontre l'absence de réactivité associée aux sels mineurs).

Un modèle de variation des grandeurs caractéristiques des réactions exothermiques a été établi pour chaque période de production, à partir d'une approche par la méthodologie des plans d'expérience. Cela consiste à identifier des compositions théoriques prédéterminées permettant par analyse mathématique de connaître l'impact de chaque composant individuel tout en optimisant le nombre d'essais et mesures sur l'ensemble du domaine de variation des compositions réelles industrielles possibles. Chaque composition théorique correspondant à des mélanges de différentes proportions de sels et de bitume, a été produite par extrusion au laboratoire, reproduisant les caractéristiques physico-chimiques des enrobés, et a été analysée au moyen de microcalorimétries.

Après reconstruction des modèles, pour toute composition chimique donnée d'enrobé possible dans les domaines industriels de compositions, la valeur attendue du paramètre thermique recherché est déterminable. La sensibilité quantitative des paramètres à un réactif (sel) est ainsi établie.

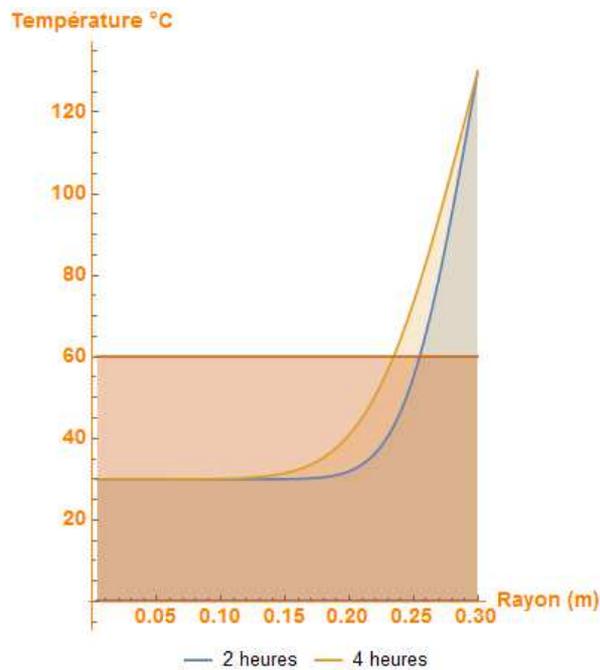


Figure 9 : Profils de température (degrés Celsius) à l'intérieur d'un fût chauffé de 30°C à 130°C après 2 et 4 heures de chauffage

Avec une température même très basse de référence (ici 60°C), la zone activée même après 4 heures, se résume à quelques centimètres d'épaisseur, et non à la totalité de la profondeur du fût (et donc du volume du fût). **Une réaction globale est exclue.**

En effet, les temps de mise en température sont très importants par rapport à la durée de l'incendie pénalisant considéré dans les études de sûreté. Il faudrait plus d'une dizaine d'heures pour que les effets d'une hausse de température imposée en paroi extérieure du colis primaire soient significatifs au centre de ce colis.

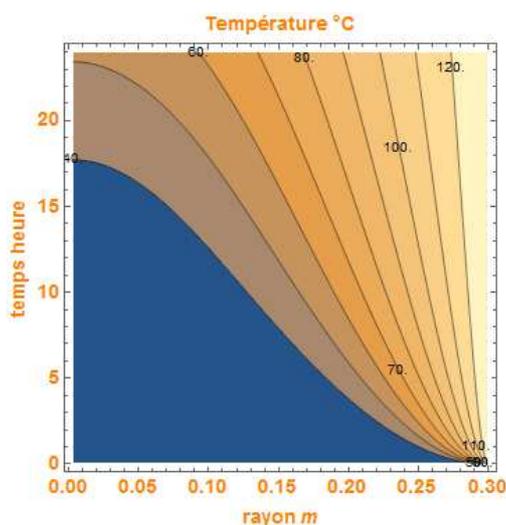
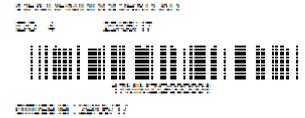


Figure 10 : Tracé des courbes iso-température en fonction du rayon et du temps selon l'hypothèse d'un cylindre infini pour une température initiale de 30°C et une température appliquée de 130°C à la paroi du fût par la suite. La diffusivité de l'enrobé est de $1.2 \cdot 10^{-7}$ Pa.s. Le rayon du fût est de 0.3 m.

Ainsi, pour obtenir une augmentation de température de 20°C, en passant de 30°C à 50°C, au centre d'un colis de boues bitumées, il faut attendre presque 24 heures, alors que les parois extérieures sont portées à 130°C.



Ce principe général est à la base de l'ensemble des dossiers de sûreté construits par les exploitants nucléaires, pour exploiter les ateliers de fabrication des colis de boues bitumées, exploiter les entreposages et gérer les transports.

Une dégradation partielle par pyrolyse de l'enrobé ne peut intervenir qu'à partir de 200 °C, mais elle nécessiterait l'apport permanent d'énergie pour la poursuite du phénomène. Ce phénomène est de plus très lent car il faut élever la température de l'enrobé. C'est également un phénomène réversible dès que la température chute en dessous de 200 °C. Aucune situation correspondant à un maintien en température supérieure à 200 °C sur une longue durée n'a été identifiée en condition de stockage.

En dessous de cette température, l'enrobé subit des évolutions de ses caractéristiques thermo-physiques liées notamment à la baisse de la viscosité avec la montée en température. Au-dessus de 140 °C dans l'ensemble du volume, les boucles de convection internes permettent une meilleure homogénéisation de sa température. En dessous de 110 °C, l'enrobé se comporte plutôt comme un solide à l'échelle de temps d'un scénario enveloppe d'incendie. Cela se traduit par des transferts de chaleur guidés principalement par la conduction en interne, et des échanges thermiques aux parois. Entre les deux, cohabitent des zones fluides et des zones très visqueuses.

Vers 80 °C, les bulles de gaz internes de radiolyse s'échapperaient, compte tenu de la chute de la viscosité et de l'augmentation de la diffusivité du dihydrogène ; à 110 °C, elles auront toutes disparu.

L'ensemble de ces critères est résumé dans le schéma de la Figure 11 suivante.

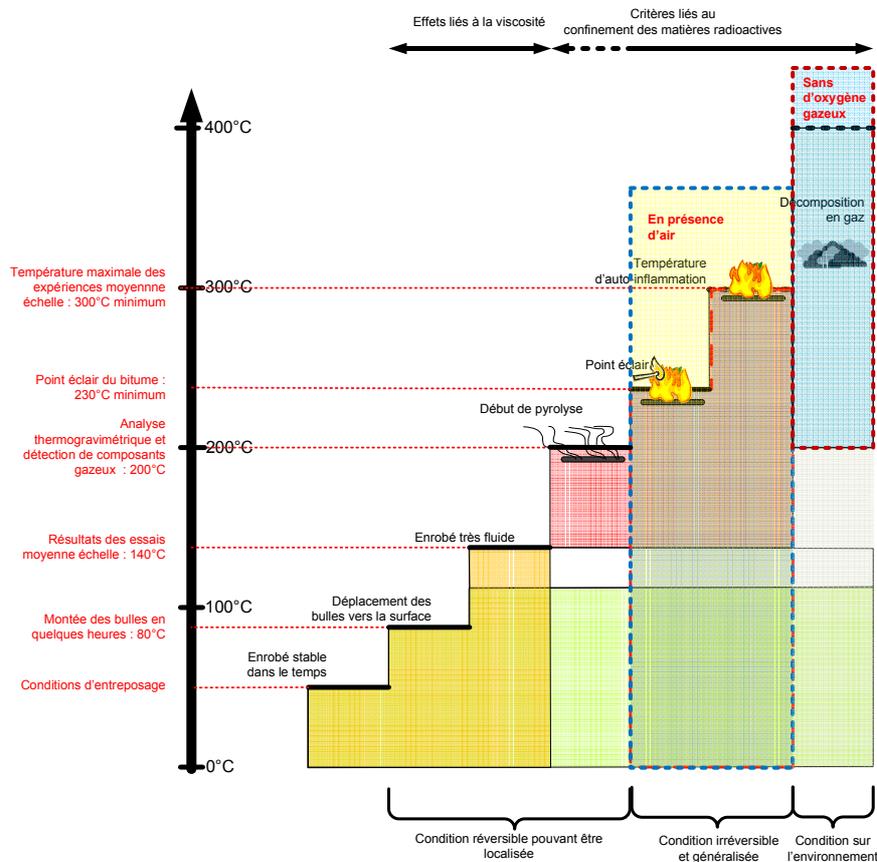


Figure 11 : Critères de sûreté relatifs aux colis d'enrobés de boues bitumées



Figure 12 : Dispositif d'essai à l'échelle réelle mis en place pour tester la tenue des colis de stockage béton contenant 4 fûts d'enrobés de boues bitumées (Donnés Andra).

Les températures internes dans le conteneur béton et dans l'enrobé ont été mesurées par un réseau de thermocouples adaptés. Les essais feu réels ont démontré les faits suivants :

- Dans le cas d'un conteneur de stockage béton à paroi épaisse de l'ordre de 100 mm, les températures mesurées dans l'enrobé les plus élevées ont été égales au maximum à environ 100°C.
- Dans le cas d'un conteneur de stockage béton à paroi plus épaisse de 200 mm, retenu en référence dans le concept de stockage actuel Cigéo, les températures les plus élevées atteintes sont de 70°C.

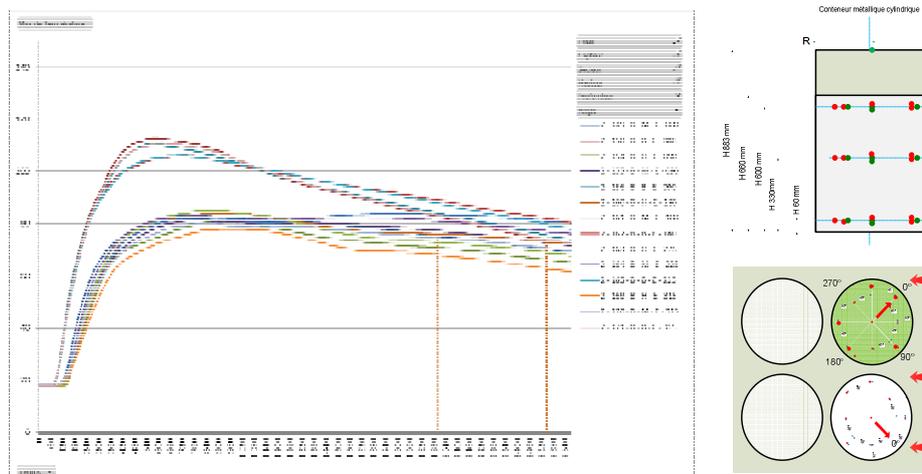


Figure 13 : Températures mesurées proches de la surface extérieure dans l'enrobé avec un conteneur béton de faible épaisseur 100 mm (données Andra).

Dans la configuration actuelle, la température de l'enrobé dans la zone proche des parois est donc toujours inférieure à 100°C dans les conditions les plus pénalisantes d'incendie. Cette température n'est pas capable



d'initier la combustion de l'enrobé, qui demande une température de 300 °C. Elle est également très inférieure à la température de début des phénomènes de pyrolyse. Cette température est également inférieure à la température de coulée de l'enrobé. Elle indique enfin qu'une énergie liée aux réactions chimiques a déjà été consommée lors du processus de fabrication.

4.3.3 Présentation des marges sûreté vis-à-vis des caractéristiques de l'enrobé

Ainsi, la démonstration de sûreté vis-à-vis de la tenue en température des enrobés prend pour référence une température de 180 °C à ne pas excéder pour garantir l'absence de pyrolyse, qui intervient à la température de 200 °C, soit 20 °C au-dessus.

La marge réelle est encore plus importante car la perte irréversible de la fonction de sûreté de confinement des matières radioactives qui interviendrait dans le cas des enrobés, est située au-dessus de 300 °C, soit à une température plus élevée de 120 °C.

Les contraintes liées à l'agression sont de plus maximisées car elles ne tiennent pas compte des pertes thermiques vers l'extérieur du colis, ni de l'étalement dans le temps de la production d'énergie des réactions exothermiques. La démonstration de base consiste à vérifier que l'énergie délivrée par les réactions exothermiques éventuelles n'est pas suffisante pour élever la température de l'enrobé de 30 °C à 180 °C. Ceci préserve une marge de 20 °C par rapport à la limite de 200 °C correspondant au début de la pyrolyse. **A l'échelle d'un gramme d'enrobé de boue bitumée, caractérisée par une capacité thermique minimale de 1.5J/g, cela représenterait une énergie supérieure à $150 * 1.5 = 225$ J/g devant être produite par les réactions exothermiques.**

Une marge supplémentaire est introduite au niveau des mesures de puissance réalisées par microcalorimétrie. **Une puissance arbitraire de 0.5 mW/g est ainsi ajoutée au signal des microcalorimétries, pour créer artificiellement une marge supplémentaire, et englober toutes les fluctuations et toutes les incertitudes sur le signal mesuré ❶.** Sur la gamme de température de 30 à 180 °C, cela représente 45 J/g.

Une autre marge est introduite en ajoutant également l'énergie restituée entre 180 °C et 200 °C ❷.

La démonstration d'absence d'atteinte de la température critique est obtenue de la façon suivante si l'énergie restituée ne dépasse pas 225J/g, en additionnant :

- L'énergie restituée sur la plage 30 °C à 180 °C ❸
- L'énergie restituée sur la plage 180 à 200 °C ❷
- L'énergie arbitraire apportée à hauteur de 0.5 mW/g ❶

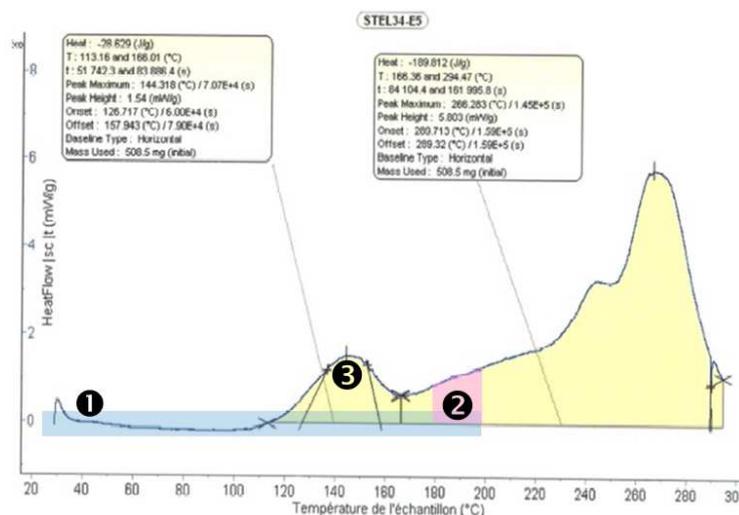


Figure 14 : Principes de la démonstration de sûreté en relation avec l'énergie dégagée par les réactions exothermiques

Le procédé de fabrication des enrobés de la STEL-Marcoule exige que la réactivité des boues à incorporer dans le bitume ne dépasse pas 50J/g. La non-atteinte de cette valeur est vérifiée, selon un test douanier de mesure



thermique, avant chaque nouvel enrobage par du bitume. Elle est largement inférieure à 180 J/g si l'on tient compte de la marge sur les incertitudes de mesure.

4.3.4 Présentation des marges sûreté vis-à-vis des caractéristiques des fûts d'enrobé

Dans une configuration où l'enrobé est contenu dans un fût, la sollicitation de l'enrobé n'est pas uniforme dans le volume ; elle est de plus limitée dans le temps. **Le paragraphe précédent postule une hypothèse forte, qui est l'absence de perte thermique et l'occurrence des réactions exothermiques sur l'ensemble du volume de façon instantanée. Ces 2 hypothèses, pour rappel, sont très majorantes.**

En pratique, l'énergie chimique ne peut être libérée instantanément dans l'ensemble du volume et les échanges thermiques sur les parois externes changent en fonction de la température du milieu extérieur. Les caractéristiques des enrobés (isolant et à faible diffusivité de la chaleur) empêchent le déclenchement des réactions exothermiques à cœur quand le fût est à la température ambiante à l'origine.

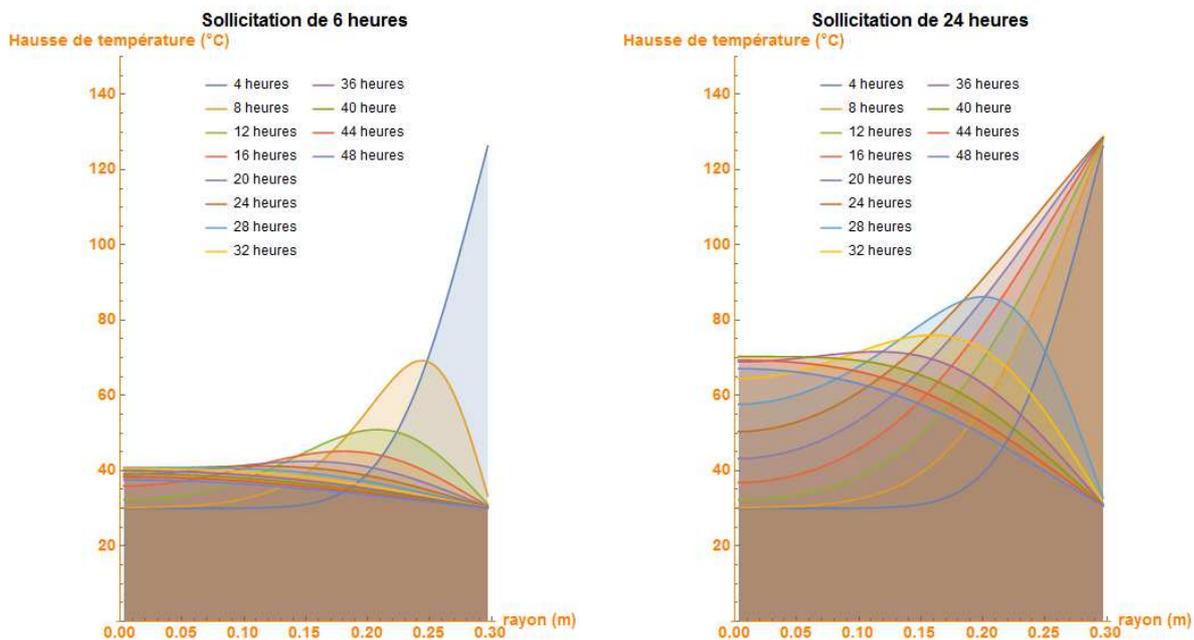


Figure 15 : Influence de la durée de la sollicitation sur la température interne (6 heures et 24 heures) avec une température de 130°C appliquée en paroi extérieure d'un fût d'enrobés

Pour une sollicitation thermique de 6 heures de 30°C à 130°C, puis retour à 30°C, l'élévation de la température est inférieure à 10°C à cœur. Pour une sollicitation de 24 heures, l'élévation est de 40°C.

Un fût d'enrobé présente une inertie thermique très importante vis-à-vis d'un échauffement externe. Considérer une température homogène et égale à la température des parois extérieures est une hypothèse très pénalisante et physiquement irréaliste sur des échelles de temps inférieures à plusieurs jours.

Une marge conséquente existe donc entre la configuration réelle et l'hypothèse (non physiquement réaliste) d'un environnement adiabatique retenue dans le cadre de l'étude de la réactivité chimique faite sur des échantillons de moins d'un gramme présenté au paragraphe précédent.

Afin de démontrer, plus encore, la présence de marge dans le cas réel, un calcul a été effectué impliquant une sollicitation longue en température (24 heures à 130°C en parois extérieures), un dégagement d'énergie de 225J/g (soit la quantité d'énergie pour élever la température de l'enrobé de 30°C à 180°C en conditions adiabatiques) et une température de déclenchement des réactions exothermique basse (50°C).

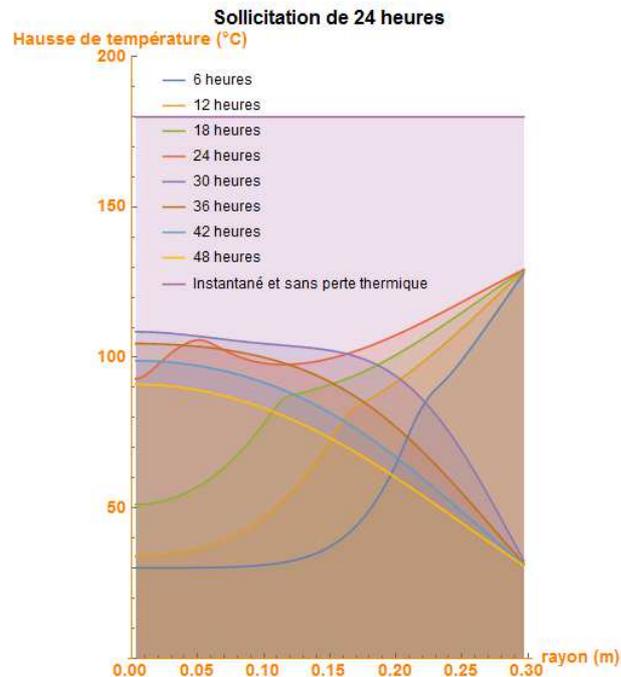


Figure 16 : Comparaison entre le cas adiabatique pris en référence dans la démonstration de sûreté et les températures atteintes au cours du temps (24 h à 130°C, 225J/g délivrés localement dès 50°C)

Ces nouveaux calculs confirment les données expérimentales obtenues sur les échantillons de quelques kilogrammes. Les réactions chimiques se déroulant au sein de l'enrobé ne sont pas assez énergétiques pour provoquer localement un auto-échauffement ; la vitesse de montée en température est trop lente au centre du fût pour impliquer l'ensemble du volume.

La démonstration apportée dans les dossiers d'études des exploitants nucléaires remis en 2015 est ainsi confirmée par ces nouveaux calculs, avec des marges nouvelles dégagées.

Le travail se poursuivra jusqu'à fin 2017, en vue de compléter la connaissance du comportement des enrobés de boues bitumées avec des marges additionnelles. Cela se réalisera en confortant le domaine d'occurrence des réactions exothermiques tant en termes d'énergie dégagée dans la gamme de température attendue qu'en termes de température de déclenchement de ces réactions.

5. CONCLUSION SUR LES PROPRIETES DE STABILITE THERMIQUE DES COLIS DE BOUES BITUMÉES ET LA MAITRISE DU RISQUE INCENDIE

- La dispersion des matières radioactives contenues dans un fût d'enrobé de boues bitumées n'est physiquement possible qu'en cas de sollicitation thermique incidentelle à au moins 300°C, ce qui provoquerait sa combustion par auto-inflammation. Cette température élevée ne peut pas être atteinte directement dans les fûts d'enrobés de boues bitumées conditionnés par 4 dans un conteneur de stockage béton, configuration envisagée en référence au stockage futur Cigéo. En effet, les tests expérimentaux reproduisant un évènement incidentel de type incendie d'origine externe au colis, avec un foyer très majorant en termes de puissance et d'énergie, ont été réalisés avec le design actuel des conteneurs de stockage. Tous les résultats indiquent que la température maximale atteinte dans le colis de stockage béton, et en surface des fûts de bitume, est de 100°C.
- D'autres effets empêchent par ailleurs la combustion de l'enrobé, notamment l'obligation d'une disponibilité de quantités importantes d'oxygène, selon le principe du triangle du feu (combustible, comburant et source d'ignition) ; les volumes de vides résiduels, occupés par l'air, sont très faibles à l'intérieur du conteneur de stockage béton.



6. PROPRIETES DE CONFINEMENT A LONG TERME - REPRISE EN EAU

En situation de stockage, l'arrivée d'eau au contact des colis d'enrobés de bitume conduira progressivement au relâchement d'espèces minérales présentes dans les enrobés. La reprise en eau des enrobés est susceptible d'être également accompagnée par un phénomène de gonflement de la matrice bitumineuse. Le gonflement se développerait dans un premier temps en milieu libre, en fonction du taux de vide présent dans le colis et l'alvéole de stockage. Le phénomène de gonflement sera ensuite susceptible d'évoluer en milieu contraint dans l'hypothèse où l'enrobé occuperait la totalité du vide disponible dans le colis, et dans l'hypothèse de la disparition de tous les vides initiaux des alvéoles de stockage.

Le modèle conceptuel construit par l'Andra, retenu pour évaluer la sûreté à long terme du stockage des colis de déchets bitumeux, considère un relâchement des radionucléides contrôlé uniquement par les propriétés de solubilité du sel le plus soluble (NaNO_3) parmi l'ensemble des sels contenus dans les enrobés. Ce modèle est en fait très majorant de la réalité des phénomènes, car les radionucléides sont en fait retenus dans les autres sels dits insolubles tels que BaSO_4 , PPFNi, etc. Ce modèle de comportement, basé sur la solubilité des sels, ne considère pas tous les processus liés aux mécanismes de transfert d'eau et de solutés dans le bitume :

- aucune propriété de confinement n'est ainsi attribuée par l'Andra à cette matrice, conduisant à une majoration des relâchements dans la solution d'altération.
- Toutefois malgré le caractère majorant de ce modèle, il permet de montrer l'absence d'impact radiologique à long terme sur le concept de stockage retenu par l'Andra, en lien avec les processus de reprise en eau puis de migration des radionucléides dans la barrière géologique.

L'objectif du programme de R&D conduit par les laboratoires de recherche du CEA est d'apporter des éléments de compréhension quant aux mécanismes de reprise en eau des enrobés de bitume, pour proposer :

- un modèle prenant en compte la réalité physico-chimique de ces mécanismes,
- et permettant d'adapter au plus juste niveau le caractère majorant des modèles de relâchement des radionucléides par les enrobés de bitume.

6.1 MECANISMES DE REPRISE EN EAU DE LA MATRICE BITUMINEUSE

La démarche déployée considère conjointement :

- un programme expérimental centré sur l'acquisition des données nécessaires à la compréhension et la quantification des phénomènes de reprise d'eau et de libération de sels sur des enrobés modèles,
- et un programme complémentaire d'intégration de ces données dans un modèle opérationnel capable de simuler l'altération du colis et le relâchement des espèces chimiques contenues dans l'enrobé (sels solubles, sels peu solubles et radionucléides) en conditions d'environnement du stockage géologique.

6.1.1 Connaissances générales des mécanismes de reprise en eau

La présence d'eau au contact des enrobés de bitume conduit à la prise en eau des enrobés et au relâchement des sels et des radionucléides en solution. Les mécanismes à l'origine de ces phénomènes sont :

- l'adsorption des molécules d'eau à la surface du bitume ;
- la diffusion de l'eau au sein de l'enrobé de bitume sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique de l'eau (suivant une loi de Fick) entre la surface et le cœur du colis ; la reprise d'eau par les sels solubles¹ et leur solubilisation intervient dès lors que l'activité chimique de l'eau dans le bitume atteint une valeur seuil, correspondant à celle d'une solution saline saturée (soit une activité chimique de 0,74). Si l'activité chimique de l'eau au contact des enrobés est inférieure ou égale à 0,74, aucune reprise d'eau par phénomène osmotique n'est attendue, ce qui est également observé expérimentalement ;
- la formation d'une zone altérée, perméable à toutes les espèces, observée expérimentalement. A partir des mesures de porosité, l'évolution dans le temps de l'épaisseur de la zone perméable et son évolution dans le temps a été évaluée ;
- le relâchement des sels solubles par transfert dans la zone perméable selon un phénomène diffusif ; Le relâchement des sels peu solubles est limité non seulement par leur diffusion à travers la zone perméable mais aussi par leur concentration à saturation dans la zone perméable ;
- le relâchement des radionucléides est limité par leur transfert diffusif ainsi que par leur concentration à saturation dans la zone perméable.

¹ Essentiellement NaNO_3 et en moindre quantité Na_2SO_4 .



Si les sels peu solubles² et de faible taille ne contribuent pas directement à la prise en eau d'origine osmotique, il a été montré que leur présence en forte quantité forme au sein de l'enrobé un réseau percolant. L'existence de ce réseau percolant faciliterait le transfert de l'eau au sein de l'enrobé, accélérant ainsi les phénomènes de prise en eau et de relâchement de sels associés.

La force motrice responsable de la reprise en eau est le gradient de concentration entre les poches salines et la solution d'altération, et donc la force ionique dans les poches. La valeur de cette force ionique ne dépend pas seulement de la solubilité des sels fortement solubles (sulfate de sodium et nitrate de sodium), mais de l'ensemble des conditions chimiques locales (pH, équilibre sels inorganiques/solutions, présence de produits d'hydrolyse).

La présence de sels conduit à une élévation de pH, et à une hydrolyse du bitume, conduisant à la libération de produits d'hydrolyse susceptibles de complexer les cations des sels inorganiques des enrobés.

En fonction des conditions chimiques locales, ce phénomène de complexation induit une augmentation de la solubilité des sels et donc une augmentation de la force ionique locale.

De fait, le gradient de concentration entre les poches salines et le milieu extérieur augmente, impliquant une augmentation de la différence de pression osmotique. La reprise en eau augmente alors et induit un gonflement, dépendant de la perméabilité de la membrane bitume.

Enfin, ce gonflement conduit localement à une ouverture de porosité. L'interaction entre les sels solubilisés et la surface du bitume hydrolysé pourrait alors être à l'origine du maintien de cette porosité ouverte, malgré le comportement visqueux du bitume initialement sain.

L'ensemble des éléments de connaissances acquis dans le cadre de ce programme expérimental permet donc de décrire les paramètres physico-chimiques de premier ordre à l'origine des mécanismes de reprise d'eau de la matrice bitumeuse et d'en maîtriser l'ordonnancement au cours du temps. La description structurale (et microstructurale) des mécanismes mis en jeu constitue l'axe des études identifiées pour la poursuite de ce programme scientifique.

6.1.2 Influence de la composition de la solution au contact des enrobés de bitume

Dans les conditions d'environnement du futur stockage géologique, les scénarii considérés par l'Andra prévoient une resaturation en eau supérieure à 95% du site de stockage au-delà d'une période de 100 000 ans après fermeture du site. Cette eau entrant alors en contact avec les colis de déchet présentera un pH très basique et la valeur maximale retenue est égale à 13,2 car représentative de la solution porale d'un ciment frais.

Les conditions de pH basique de la solution aqueuse peuvent avoir une influence sur le comportement sous eau des enrobés de bitume. En premier lieu, pour une valeur de pH supérieure à 12,5, la matrice bitumeuse s'hydrolyse, modifiant les propriétés physico-chimiques et microstructurales de la matrice bitumeuse. Ce phénomène se caractérise par le relâchement en solution de produits d'hydrolyse, la sorption d'alcalins à la surface de la matrice hydrolysée et par l'apparition de piqûres observées à la surface altérée de la matrice (Figure 17).

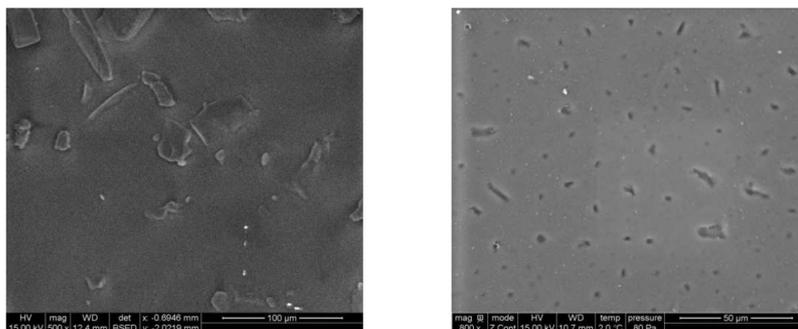


Figure 17. Analyse microstructurale d'une matrice bitumeuse non altérée (à gauche) et d'une matrice bitumeuse altérée (à droite) dans une solution basique (pH 13,2).

² Essentiellement BaSO₄, mais également CoS, PPFenI, diatomées et hydroxyde de fer en milieu basique



endommagés à l'extrados des alvéoles suite au creusement initial, ...). Un travail scientifique collaboratif entre les équipes du CEA et les équipes de recherche d'EDF est en cours pour modéliser les phénomènes physiques (dont le couplage mécanique) mis en jeu.

7. COMPORTEMENT SOUS RADIOLYSE-TERME SOURCE H₂

7.1 SYNTHÈSE DES EXPÉRIENCES D'IRRADIATION EXTERNE À FAIBLES DÉBITS DE DOSE (BITUME STEL)

Le bitume sous irradiation se radiolyse et produit du dihydrogène. La production de ce gaz conduit à un gonflement du colis de boues bitumées, dont l'ampleur dépend de la capacité de la matrice à évacuer plus ou moins rapidement l'hydrogène produit.

Les études et recherches de l'effet du débit de dose sur ce gonflement et sur les caractéristiques rhéologiques des enrobés de bitume STEL ont été conduites jusqu'à présent en mettant en œuvre des débits de doses importants, de l'ordre de 5 kGy/h, permettant l'obtention rapide de doses intégrées comparables à celles qu'intégreront les fûts d'enrobés réels pendant la période d'entreposage sur le site producteur des enrobés STEL (Marcoule) puis pendant la période d'exploitation du site de stockage. Les études récentes intègrent l'effet de plus faibles débits de dose, jusqu'à 100 Gy/h, plus proches des conditions réelles, le débit de dose moyen des enrobés de bitume STEL étant inférieur à 1 Gy/h.

La comparaison des données acquises à fort (>700 Gy/h) et faible (<700 Gy/h) débit de dose conforte les connaissances acquises sur le comportement sous irradiation de la matrice bitumeuse :

1. Le débit de dose influence la cinétique de production d'hydrogène et l'évolution de la rhéologie de la matrice. Ces deux phénomènes conduisent à une évolution de gonflement non linéaire en fonction du débit de dose. Notamment pour une dose intégrée donnée, la viscosité des enrobés de bitume augmente lorsque le débit de dose diminue du fait de la réticulation (et scission) des chaînes polymères caractérisant la structure de la matrice bitumineuse qui augmente globalement la masse molaire moyenne des enrobés bitumes.
2. la teneur en sels dans l'enrobé influence également le gonflement radiolytique de l'enrobé avec l'observation d'une teneur en sels caractéristique pour laquelle le gonflement est maximal (pour un débit de dose donné). Ceci a été mis en évidence à 700 Gy/h sur des enrobés STEL pour lesquels la teneur en sels caractéristique est d'environ 35 % (Figure 21). Cette teneur caractéristique résulterait de la compétition entre :
 - a. le débit de production d'hydrogène de radiolyse limité par la teneur en matière radiolysable de l'enrobé, elle-même limitée par la teneur en sel de l'enrobé,
 - b. la viscosité de l'enrobé variant de manière inverse avec la teneur en sels.

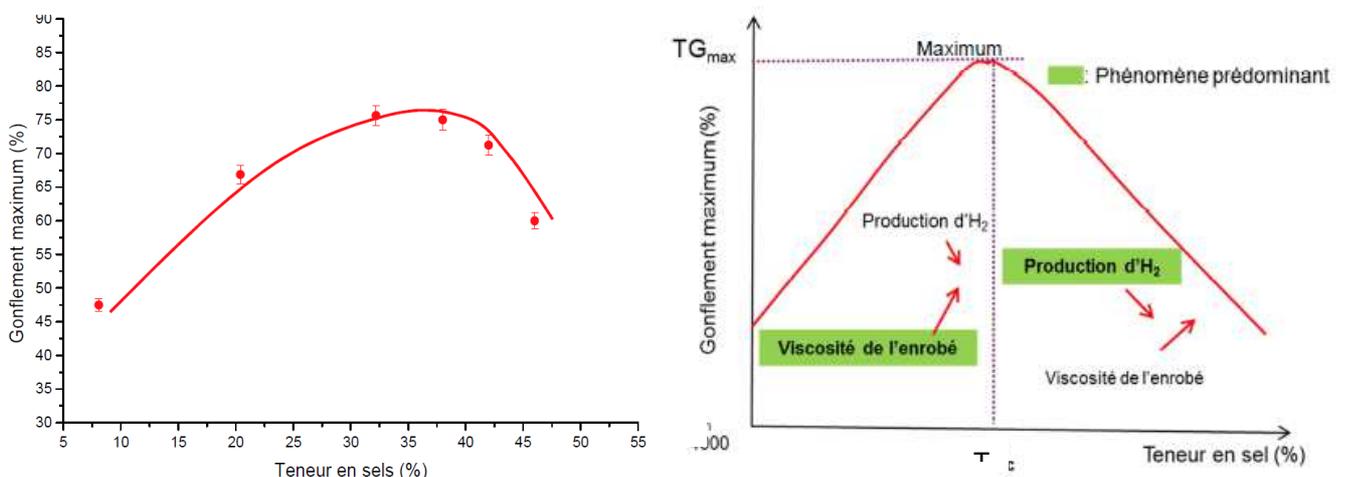


Figure 21. Gonflement des enrobés STEL irradié avec un débit de dose de 700 Gy/h et une dose intégrée de 3 MGy en fonction de la teneur en sels et schématisation des phénomènes en compétition influençant le gonflement (TG_{max} : Taux de Gonflement maximal et T_c : Teneur Caractéristique en sel)

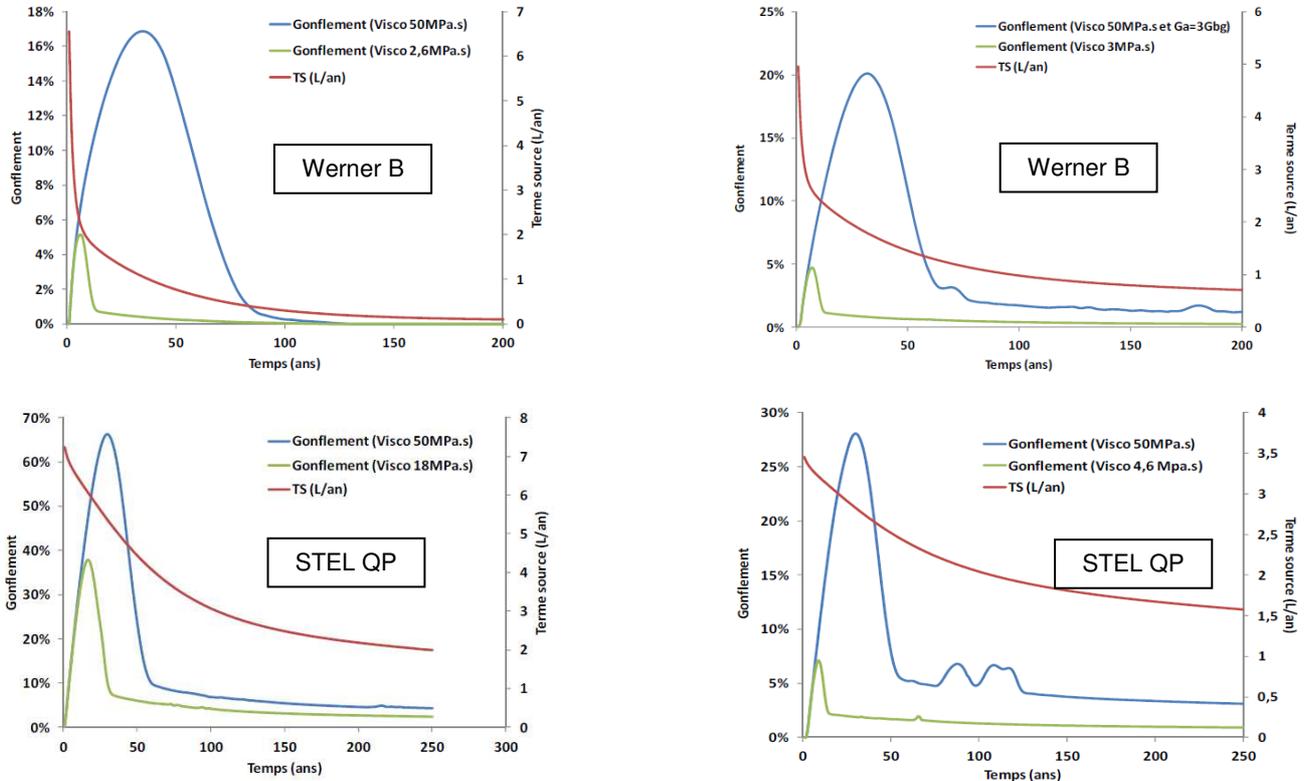


Figure 22. Evolution du terme source H_2 pour un enrobé STEL de composition et d'activité radiologique pénalisante et gonflement associé pour deux viscosités différentes caractérisant le domaine d'évolution de la viscosité au cours de l'irradiation (à gauche spectre bêta-gamma maximal, à droite spectre alpha maximal).

Le caractère robuste et enveloppe du code a été validé et permet donc de quantifier de manière majorante les taux de gonflement (70% au maximum) et les débits d'hydrogène maximaux (<10 L/an/fut primaire) conséquence de la radiolyse de la matrice bitumeuse.

7.3 INTERPRETATION EN TERMES DE CONTRAINTE DE GONFLEMENT ET D'IMPACT SUR LA TENUE MECANIQUE DU COLIS DE STOCKAGE

Le comportement mécanique de colis de stockage béton sous l'effet du gonflement des enrobés sous radiolyse a été simulé par une mise en pression interne correspondante au gonflement des 4 fûts d'enrobé bitumineux. Le calcul mené sous CAT3M prend en compte explicitement le ferrailage du colis béton, à l'aide d'éléments finis linéiques ayant des nœuds communs avec le béton (maillages conformes).

Les principaux résultats acquis montrent que :

- Le comportement du surfût et des armatures de ferrailage du conteneur reste dans le domaine élastique.
- Dans le béton du conteneur, les contraintes principales sont maximales dans les zones singulières, mais restent inférieures à la limite en traction pour un gonflement de 70%.
- Dans le béton de remplissage, de la fissuration en traction peut apparaître dans les zones singulières à partir d'un gonflement de 50 %. La plasticité se développe également dans les zones singulières à partir d'un gonflement de 30 %. Elle reste localisée dans ces zones jusqu'à un gonflement de 80 %.



Cette démonstration de sûreté complémentaire conclut que l'énergie délivrée par des réactions exothermiques éventuelles (ou suite à un autre apport d'énergie ou à la prise en compte de conditions aux limites extrêmes) n'est pas suffisante pour élever jusqu'à 180°C la température d'un enrobé entreposé à une température ambiante de l'ordre de 30 °C.

Le travail de recherche dédié à la maîtrise du risque incendie sera poursuivi d'ici la fin de l'année 2017. Il produira une synthèse des températures de début de réaction réellement significatives, associées aux énergies mises en jeu, et représentative de chaque domaine industriel des compositions d'enrobés.

8.2 CONCLUSION SUR LA REPRISE EN EAU A LONG TERME EN VOLUME CONTRAINT

Des expériences d'altération sous eau et à volume contraint d'enrobés de bitume STEL sont en cours. La solution d'altération est représentative des conditions d'environnement de stockage (solution d'hydroxyde à pH 13,2 caractéristique de l'environnement cimentaire des alvéoles de stockage MAVL). A ce stade de l'avancée des expériences, les valeurs de pression mesurées lors de la reprise en eau des enrobés de bitume atteignent 20 MPa. La valeur maximale d'asymptote reste encore à déterminer, en poursuivant les expériences sur de plus longues échéances. Cette valeur de pression générée dans les conditions des expériences à volume quasi-constant, sera complétée par de nouvelles expériences à contre pression-constante. L'objectif est d'évaluer les vitesses de déformation pouvant être générées par la prise en eau des enrobés. De plus, l'impact potentiel de la pression de gonflement des boues bitumées, conséquence de la reprise d'eau à très long terme, sur le comportement mécanique des argillites du callovo-Oxfordien en champ proche des alvéoles MAVL sera *in fine* à quantifier en tenant compte des conditions opérationnelles de l'environnement de stockage. Un travail scientifique collaboratif entre les équipes du CEA et les équipes de recherche d'EDF est en cours pour modéliser les phénomènes physiques mis en jeu lors de la reprise en eau à volume contraint, dont le couplage mécanique avec l'environnement.

8.3 CONCLUSION SUR LA MAITRISE DU TERME SOURCE H2

Les études expérimentales complémentaires d'irradiation externe menées ont permis de quantifier les rendements de radiolyse d'enrobés de boues bitumées aux faibles débits de dose, plus représentatifs des conditions réelles. Sur ces bases, et quelles que soient les conditions ou hypothèses de calculs retenues (pénalisantes), le terme source en H₂ de radiolyse n'excède jamais 10 L/an/fût primaire. Il est très rapidement inférieur à 1L/an/fût pour les fûts d'enrobés de bitume les moins actifs, et inférieur à 3 L/an/fût pour les plus actifs, au bout de quelques décennies après fabrication.

Le caractère robuste et enveloppe d'un code intégré de radiolyse et de gonflement de fûts suite à la présence de bulles d'hydrogène a été testé, et validé. Il permet de quantifier de manière majorante les taux de gonflement (70% au maximum) et les débits d'hydrogène maximaux (<10 L/an/fut primaire) conséquence de la radiolyse de la matrice bitumeuse.

En considérant, par hypothèse très majorante, un gonflement jusqu'à 100% des colis primaires d'enrobés de bitume, suite au phénomène de radiolyse, les simulations réalisées par le passé sont confortées. Elles montrent que dans le champ des hypothèses des calculs, le colis de stockage béton de référence actuel pour un stockage à Cigeo, contenant 4 fûts primaires d'enrobés de boues bitumées, conserve sa capacité de résistance mécanique, son intégrité physique et donc sa capacité de confinement.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ⁱ Programme de R&D CEA-Andra-AREVA-EDF sur le comportement des colis de boues bitumées, NT CEA/DEN/DADN DO 103, 23/03/2013.
- ⁱⁱ Le stockage souterrain des colis de déchets bitumés. Rapport du Cabinet du Haut-commissaire à l'énergie atomique. Janvier 2014.
- ⁱⁱⁱ Domaine de composition des enrobés bitumineux produits par la STEL de Marcoule, Note CEA/DEN/DADN DO 260 du 15 décembre 2014
- ^{iv} Composition chimique et variabilité associée aux boues et enrobés bitumineux de STE 2 et STE3 Note AREVA DMDR13-0032 du 5 décembre 2014.
- ^v Commission Nationale d'Évaluation des recherches et études relatives à la gestion des matières et des déchets radioactifs, Rapport d'évaluation N°6 de novembre 2012
- ^{vi} Prise en compte des effets de l'irradiation interne sur le comportement en situation d'incendie d'un enrobé de boues bitumées, Note CEA/DANS/SP2S NT-16-40 du 4 décembre 2016.
- ^{vii} Bilan des 8 essais de tenue au feu d'enrobés de boues bitumées à l'échelle du kg (Campagne d'essais 2013), Note CEA/DEN/DANS/SP2S/NT/14-016/A de décembre 2014
- ^{viii} Comportement en température des colis d'enrobés de boues bitumées, Note DEN/DANS/SP2S/NT/14-035-A de décembre 2014
- ^{ix} M. Mouazen, Evolution des propriétés rhéologiques des enrobés bitume, vers une loi vieillissement/viscosité, Thèse de doctorat, ENSMP, 2011
- ^x A. Marchal, Modélisation du gonflement radiolytique d'enrobés bitumineux, Thèse de doctorat, ENSMP, 2015
- ^{xi} A. Akou, Gonflement radiolytique des enrobés bitumineux aux faibles débits de dose, DEN/MAR/DTCD/SPDE/NT/2014/DO n°25/indice A
- ^{xii} Etude de la variabilité de la composition chimique des enrobés bitumineux sur le comportement thermique : méthodologie, Note CEA DEN/MAR/DTCD/SPDE/NT 2014/DO n°23 du 11 décembre 2014
- ^{xiii} Plan d'expérience pour l'étude de la réactivité thermique des enrobées STE La Hague (STE2/STE3) et STEL Marcoule (Période 3/4), Note CEA/DPAD/CMDT/NT/2014-012 du 19 décembre 2014
- ^{xiv} Synthèse des essais d'incendie réel sur un colis de stockage MAVL dans sa configuration de stockage, Note ANDRA CG-TE-D-NSY-AMOA-SR1-0000-14-0116
- ^{xv} Synthèse des résultats des trois essais thermiques sur les colis de stockage B2.1 d'enrobés bitumineux, Note ANDRA CG-TE-D-NSY-AMOA-SR1-0000-14-0118