

Etude d'un procédé de décontamination du ^{14}C des déchets de graphite nucléaire par carboxy-gazéification

Thèse soutenue le 18/12/2014

Encadrée par **Jean-Noël ROUZAUD** (DR CNRS) et **Lionel GOSMAIN** (Ingénieur-chercheur CEA)

Financée par l'Andra dans le cadre d'un contrat de recherche Andra/CEA/EDF/CNRS/ENS

Domaines scientifiques : Science des carbones, Réactions gaz – carbone, Environnement

Ma jeune carrière et mon expérience dans les sciences du carbone se résument essentiellement à ces trois années de thèse et d'apprentissage aux côtés de Jean-Noël Rouzaud et Lionel Gosmain, respectivement spécialistes des carbones naturels et anthropiques et des graphites nucléaires. D'une part, une des forces de ce travail a été d'utiliser la vision « carbone » développée par notre équipe pour l'appliquer au domaine du nucléaire et plus particulièrement au service de la gestion des déchets nucléaires. D'autre part, travailler directement sur de réels déchets issus de réacteurs nucléaires français a permis d'aboutir à des résultats concrets et prometteurs. Cette étude réalisée entre plusieurs équipes a donc apporté une nouvelle vision sur un sujet de société primordial et ses intéressantes perspectives sont à l'étude via mon embauche au CEA. Pour expliciter l'intérêt de cette thèse, la stratégie scientifique, les résultats majeurs et les importantes conséquences directement issues de ce travail seront donc évoqués dans ce dossier.

Contexte

Le graphite a été utilisé entre 1956 et 1994 comme modérateur de neutrons dans les réacteurs nucléaires français de première génération « Uranium Naturel Graphite Gaz » dits « UNGG ». Cependant, en France, avec la possibilité d'enrichir l'uranium et d'exploiter la technologie des réacteurs à eau pressurisée (REP), les réacteurs UNGG ont progressivement tous été arrêtés. Aujourd'hui, ils sont en cours de démantèlement, ce qui générera d'importantes quantités de déchets radioactifs, dont 23 000 tonnes de graphite irradié. Ces déchets nucléaires sont classés comme des déchets de faible activité et à vie longue (FAVL) par l'Agence Nationale pour la gestion des déchets nucléaires (Andra). Ils contiennent plusieurs radionucléides dont le ^{14}C qui rendent difficile la gestion à long terme, notamment à cause de leur potentielle dissémination. À l'heure actuelle, plusieurs scénarios de gestion sont à l'étude pour ces déchets de graphite dont le traitement préalable au stockage visant à réduire l'inventaire radiologique. C'est dans ce contexte que s'est placée cette étude de thèse. Pour ce faire, différentes problématiques et questions ont été abordées *via* des études sur des déchets de graphite provenant des réacteurs G2 Marcoule (CEA) et Saint-Laurent-des-Eaux A2 (EDF) ainsi que sur des matériaux « analogues » non-radioactifs.

1. Une nouvelle approche des graphites nucléaires : l'organisation multi-échelle.

Le graphite nucléaire résulte de la graphitisation par traitement thermique aux alentours de 3000°C de grains de coke de pétrole hautement graphitisables « collés » par un liant, également graphitisable (du brai de houille en général). Ainsi, le matériau « graphite nucléaire » n'est pas un « graphite » au sens cristallographique du terme, encore moins un monocristal de graphite, mais un composite carbone-carbone composé de grains formés d'unités structurales de base (USB) ayant localement la structure du graphite. Entre les échelles micrométriques et nanométriques, l'agencement mutuel de ces USB conduit à la nanostructure qui est lamellaire pour le graphite nucléaire. Souvent ignorée dans les études antérieures et uniquement accessible par microscopie électronique par transmission (MET), cette notion de nanostructure se révélera être essentielle pour cette étude, celle-ci étant fortement impactée lors de l'irradiation neutronique et à la base du procédé de traitement proposé par cette thèse.

2. Détermination des effets de l'irradiation neutronique sur l'organisation multi-échelle du graphite nucléaire.

Dans la littérature, l'irradiation neutronique a essentiellement été étudiée à l'échelle de la structure atomique notamment *via* des études théoriques ou de diffraction des rayons X (DRX). Les « cascades de déplacements » sont initiées par les neutrons de haute énergie qui éjectent un atome dit « primaire ». Ensuite lors de son parcours, ce dernier crée des défauts de structure ponctuels (paires de Frenkel lacune – interstitiel, etc.) dans la structure du graphite, comme cela est représenté sur la figure 1 [1,2]. Cependant ce modèle « classique » considère que la nanostructure « lamellaire » du graphite n'est pas impactée. Jusqu'alors cette vision a servi de base à la grande majorité voire la totalité des travaux sur les graphites irradiés.

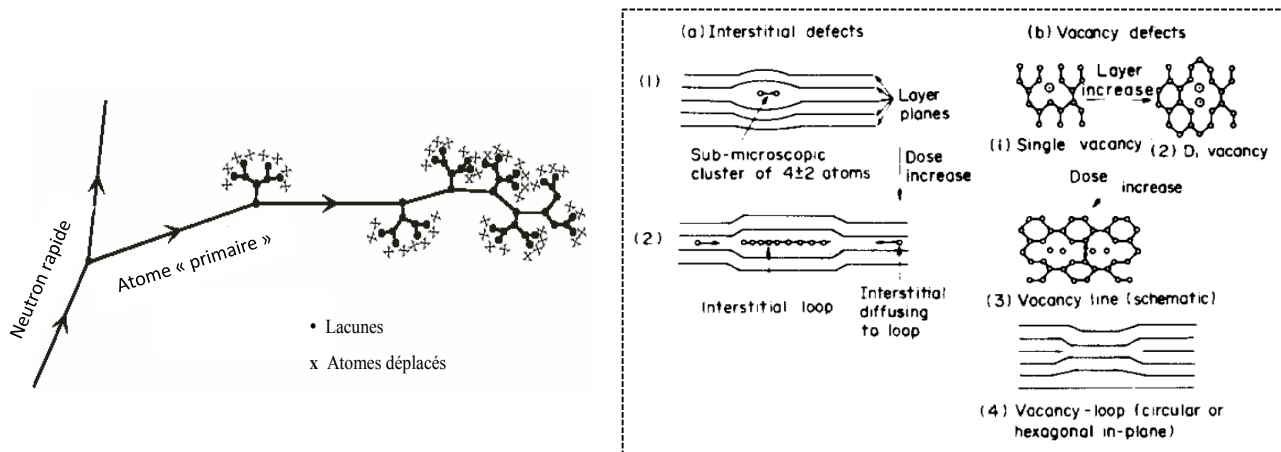


Figure 1. Notions de cascades de déplacements (Simmons, 1965, à gauche) et création de dégâts (paires de Frenkel) dans la structure du graphite (Kelly, 1982, à droite). A noter que la « nanostructure » du graphite n'est pas modifiée dans ce modèle, le graphite irradié étant représenté comme un matériau « ponctué » de défauts de structure et toujours organisé nanostructuralement de manière lamellaire.

Remarque : A noter que la température a également un effet sur l'état final de la structure et qu'elle permettrait, dans une certaine mesure, de reformer localement les plans de graphène à partir d'atomes interstitiels.

Ainsi, afin de mieux visualiser l'impact de l'irradiation neutronique, une approche multi-échelle originale a été mise en œuvre, notamment dans le but de considérer la nanostructure. Celle-ci est schématisée ci-dessus :

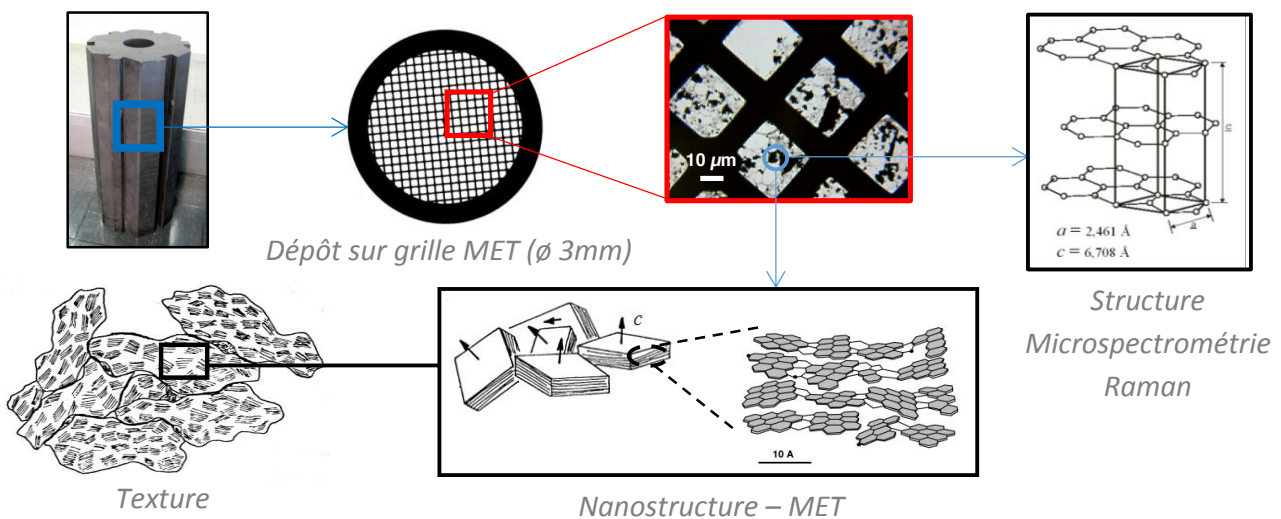


Figure 2. Approche de la caractérisation multi-échelle des graphites vierges (non irradiés) et irradiés.

L'originalité de cette approche est de se focaliser à la fois sur les échelles micrométriques et nanométriques. De fortes modifications nanostructurales dues à l'irradiation neutronique ont directement pu être visualisées. Pour ce faire, une méthode de couplage MET/Raman, mise au point par l'équipe « Carbones » du LG-ENS [3], a été reprise et consiste à caractériser exactement les mêmes particules micrométriques préalablement déposées sur des grilles de microscopie. Ainsi, la structure des particules a statistiquement été étudiée par microspectrométrie Raman puis a été reliée à des images de haute résolution de microscopie électronique par transmission (METHR) afin d'accéder localement à la nanostructure.

Cette méthode permet également d'apprécier et de quantifier d'éventuelles hétérogénéités en termes de dégâts de structure et nanostructure. En effet, un des grands apports de cette thèse a été de constater que les graphites irradiés ne sont pas dégradés de manière homogène.

Après irradiation neutronique, le graphite subit des dégâts structuraux mis en évidence par microspectrométrie Raman. L'augmentation de la fluence neutronique (à une température d'irradiation relativement constante), se traduit par une forte augmentation de l'intensité relative de la bande de défaut D_1 (autour de 1350 cm^{-1}) par rapport à la bande G (1581 cm^{-1}), notée I_{D1}/I_G , ainsi qu'un élargissement de cette dernière bande (figure 3). Cela s'interprète généralement comme une diminution du diamètre des cristallites et donc comme une dégradation structurale [4].

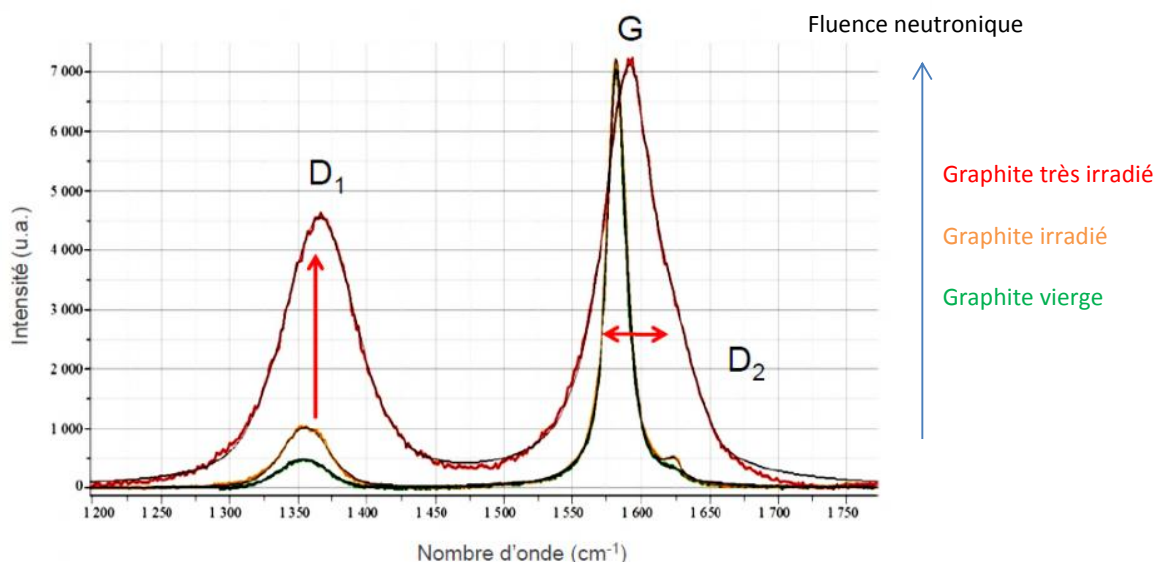


Figure 3. Spectres Raman médians des graphites vierge, irradié et très irradié. La statistique a été réalisée sur plusieurs prélèvements et particules.

A l'échelle du micromètre, cette dégradation structurale médiane avec la fluence neutronique est accompagnée d'un changement morphologique des plaquettes de graphite. En effet, ces dernières se « plissent » à grandes échelles, jusqu'à devenir complètement « froissées comme du papier » lorsqu'elles sont soumises aux plus fortes fluences neutroniques.

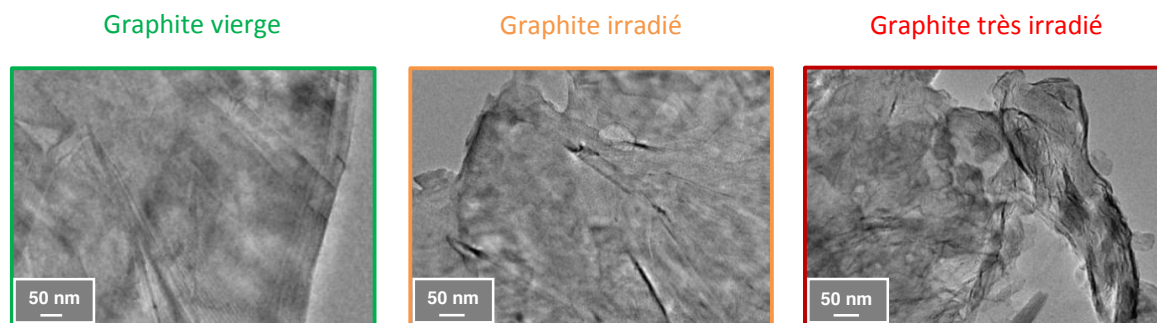


Figure 4. Images MET des plaquettes de graphites vierge, irradié et très irradié à l'échelle micrométrique. Mise en évidence du changement de morphologie (« froissement » croissant des lamelles du graphite vierge) des plaquettes de graphite en fonction de la fluence neutronique.

A l'échelle du nanomètre, la METHR montre qu'une forte irradiation neutronique peut considérablement modifier la nanostructure lamellaire du graphite nucléaire. En effet, dans les graphites les plus irradiés, la nanostructure est devenue « nanoporeuse » du fait du froissement des feuillets de graphène à l'échelle nanométrique, ce qui n'avait jamais été observé. Les plans sont devenus très courts (de l'ordre de quelques nanomètres en regard d'une centaine de nanomètres pour le graphite vierge) et leurs orientations aléatoires, cette configuration ménageant des vides de taille nanométrique. Cette observation capitale et inédite dépasse la vision classique d'un graphite irradié seulement perturbé localement par des défauts de structure, sans que l'organisation lamellaire ne soit affectée.

L'échelle nanostructurale est l'échelle pertinente d'organisation pour étudier l'impact de l'irradiation neutronique. En effet, la nanostructure peut fortement être modifiée et gouverne de plus bon nombre de propriétés dont la réactivité des matériaux carbonés, particulièrement importante dans le procédé de décontamination des graphites.

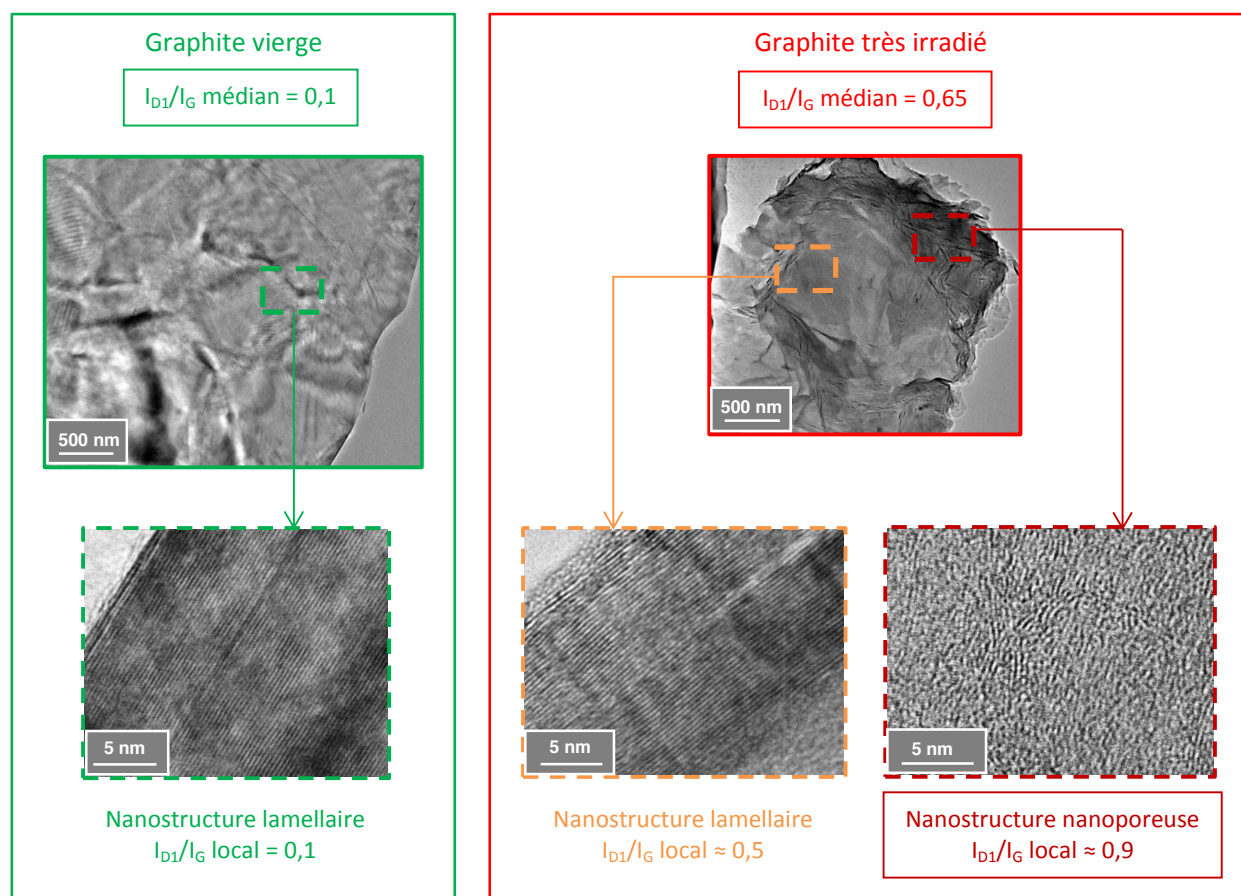


Figure 5. Caractérisations couplées MET/Raman : structures et nanostructures des graphites vierge et très irradiés mettant en évidence les liens entre ces notions et la répartition hétérogène des dégâts.

En outre, la MET a permis de constater que les dégâts d'irradiation étaient répartis de façon très hétérogène, puis le couplage avec les caractérisations Raman a permis de lier les dégâts de structure aux différentes nanostructures. Dans le graphite très irradié, des zones sont peu impactées structurellement et ont gardé une nanostructure lamellaire, au voisinage de zones très dégradées et nanoporeuses. En effet, différentes nanostructures peuvent même être intimement mélangées à l'échelle de la dizaine de nanomètre.

Témoin de cette hétérogénéité des dégâts, le rapport I_{D1}/I_G mesuré en microspectrométrie Raman présente une forte dispersion selon les zones analysées et est parfaitement cohérent avec l'état nanostructural des particules observées en METHR. En effet, La présence de zones nanoporeuses se traduit par une augmentation locale du rapport I_{D1}/I_G par rapport à la valeur médiane, tandis que les zones plus conservées présentent un rapport I_{D1}/I_G inférieur à cette valeur.

3. Recherche de causes à l'hétérogénéité des dégâts.

Des expériences d'implantation ionique au ^{13}C sur des graphites vierges (réalisées au laboratoire Jannus du CEA Saclay) destinées à simuler l'irradiation neutronique ont apporté des pistes de réflexion intéressantes quant à l'étonnante hétérogénéité des dégâts.

En effet, il est généralement admis que le flux de neutrons au sein d'un réacteur nucléaire est localement isotrope et dépend de la distance par rapport au « cœur » de ce dernier. Cela dit, l'organisation multi-échelle du graphite est particulièrement anisotrope : la densité d'atomes de carbone est maximale dans les plans de graphène et relativement

faible dans la direction orthogonale. De plus, le graphite nucléaire vierge est un assemblage de cristallites de graphite orientées de façon aléatoire. Ainsi le flux de neutrons isotrope interagit avec un milieu qui ne l'est pas et qui est, en outre, en évolution avec l'irradiation. L'idée que cette forte anisotropie du graphite nucléaire puisse influencer sur les dégâts structuraux et nanostructuraux résultants de l'irradiation neutronique et être à l'origine de leur répartition hétérogène dans les graphites irradiés a été émise au cours de cette thèse.

Rappelons également que la plupart des dégâts créés dans le graphite sont dus aux cascades de déplacements induites par les « atomes primaires ». C'est ce phénomène local qui a été reproduit par implantation de ^{13}C (à une température adaptée afin d'obtenir une dégradation équivalente aux graphites irradiés aux neutrons dans les réacteurs UNGG). L'observation de coupe FIB (Focused Ion Beam) a ensuite permis d'observer des hétérogénéités en termes de dégâts en fonction de l'orientation des plans par rapport au faisceau de particules.

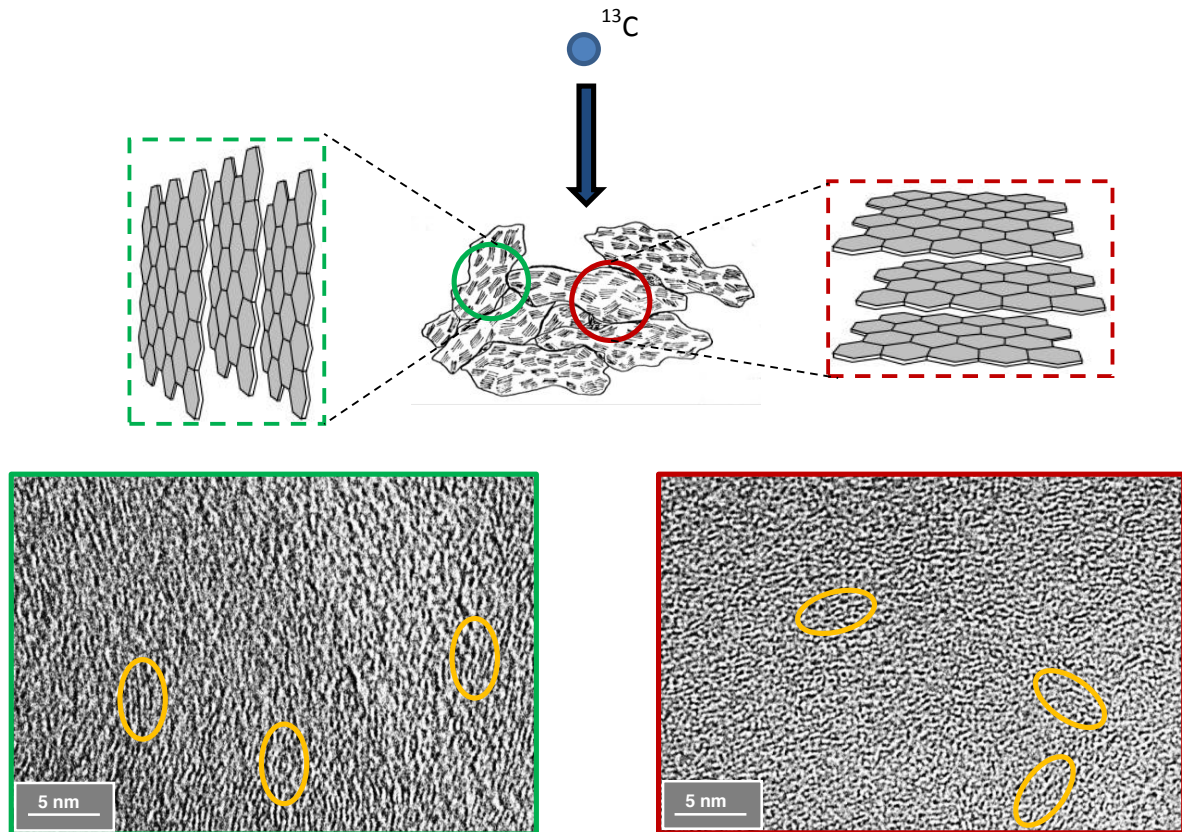


Figure 6. Influence de l'orientation des cristallites lors d'implantations ioniques de ^{13}C à haute fluence et en température sur des graphites nucléaires polycristallins (500 KeV, 625°C, 1.10^{17} ions/cm 2).

Ainsi, lorsque le flux de ^{13}C est parallèle aux plans de graphène, la probabilité de choc est moins importante, du fait d'un phénomène de canalisation, que pour une zone présentant des plans perpendiculaires au flux de particules. A fluence constante, les zones initialement « perpendiculaires » au flux de particules se dégradent fortement par rapport aux zones initialement « parallèles » à ce même flux. La « haute » température peut en outre « guérir » certains défauts structuraux mais n'a que très peu d'effet sur des zones devenues nanoporeuses, car trop dégradées (cf. traitement thermique « pur » des graphites broyés, partie 6), ce qui pourrait légèrement accentuer les hétérogénéités.

Ces expériences ont permis de recréer et d'observer les hétérogénéités mises en évidence dans les déchets de graphite issus des réacteurs UNGG. Ainsi, lorsqu'un « atome primaire » est éjecté, les dégâts créés pourraient dépendre de son orientation par rapport aux plans de graphène. La compréhension exacte des phénomènes nécessite bien évidemment d'autres expériences qui doivent de plus être confrontées à des simulations numériques qui prennent en compte la complexité de l'organisation multi-échelle du graphite. Il reste également à étudier l'effet d'accumulation, la probabilité d'interaction entre une particule et la matière étant encore probablement augmentée avec le désordre créé.

4. Où pourrait être concentré le ^{14}C ?

Le ^{14}C est au cœur de ce travail de thèse. Simultanément à la création de dégâts essentiellement due aux neutrons de haute énergie, les neutrons de faible énergie sont susceptibles d'activer les atomes de ^{13}C (voire de ^{14}N) initialement liés au graphite [5] pour former du ^{14}C . Afin de traiter le déchet de graphite de ce radionucléide, il faut avoir une idée quant à sa localisation.

Les méthodes classiques permettant seulement de connaître l'inventaire global en ^{14}C d'un échantillon, une corrélation originale a été faite avec les caractérisations précédemment obtenues dans le but de comprendre les liens entre les dégâts d'irradiation et l'activation neutronique :

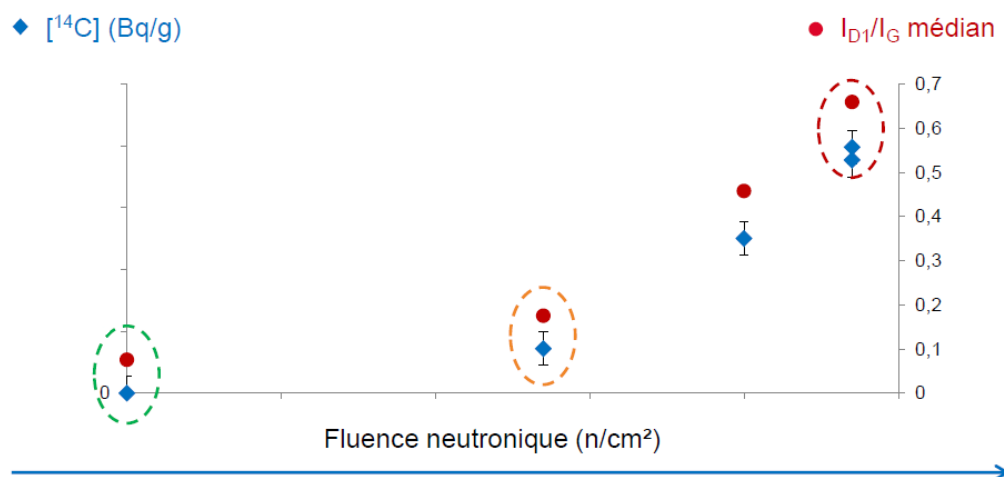


Figure 7. Corrélation entre concentrations en ^{14}C et rapports Raman médians I_{D1}/I_G de graphites vierge (vert), peu irradié (orange) et très irradié (rouge) en fonction de la fluence neutronique.

Incontestablement, ce travail montre que la teneur actuelle en ^{14}C dans les déchets de graphite est proportionnelle à la dégradation structurale médiane mesurée en microspectrométrie Raman pour une fluence donnée. Cela renforce donc le lien entre dégradations (structurales et nanostructurales) globales, fluence neutronique et présence de ^{14}C . De plus, jusqu'à une certaine fluence neutronique, le graphite semble « résister » d'un point de vue structural et nanostructural, ainsi qu'en termes d'activation. Au-delà de cette fluence, l'apparition des zones nanoporeuses est accompagnée d'une augmentation brutale de la concentration en ^{14}C . Cette observation fondamentale permet ainsi d'établir un lien entre les concentrations de ^{14}C les plus élevées et les zones nanoporeuses des déchets de graphites irradiés à une forte fluence qui constituent l'essentiel de l'inventaire radiologique de ces déchets nucléaires. Ce sont ces zones nanoporeuses qui sont sélectivement visées par le procédé étudié dans cette thèse.

5. La gazéification partielle : une voie originale pour « décontaminer » les déchets de graphite de leur ^{14}C .

En partant de cette hypothèse, dans laquelle du ^{14}C serait concentré dans les zones nanoporeuses, Jean-Noël Rouzaud a proposé au congrès international « Carbon 2011 » de Shanghai une solution de traitement consistant à gazéifier préférentiellement ces zones les plus dégradées des déchets de graphite nucléaire à l'aide de dioxyde de carbone afin d'en extraire sélectivement le ^{14}C , et ce sans gazéifier l'ensemble du déchet [6]. Ce procédé est directement tiré des connaissances antérieures sur la gazéification préférentielle des coques des haut-fourneaux qui présentent de fortes similitudes avec les zones nanoporeuses du graphite irradié. Ce dernier doit en effet être gazéifié et ce sans altérer la cuve en graphite du haut-fourneau. Dans le déchet de graphite, les zones nanoporeuses et *a priori* riches en ^{14}C du sont ainsi potentiellement les plus réactives du fait d'une grande densité de sites actifs accessibles en bords de feuillets [7,8]. C'est pourquoi ces zones vont sélectivement réagir par rapport aux zones mieux conservées et *a priori* moins activées. Ainsi, du ^{14}C des déchets de graphite sera extrait sous forme de ^{14}CO et ce sans gazéifier la totalité du matériau. Le ^{14}C contribuant grandement à l'activité des graphites nucléaires, ce traitement par carboxy-gazéification pourrait permettre d'envisager de nouvelles options de stockage pour le graphite partiellement « décontaminé ». Le monoxyde de carbone résultant de cette réaction et chargé en ^{14}C devrait quant à lui être traité et conditionné de manière adaptée en attendant une solution de gestion durable.

6. Détermination des conditions de traitement optimales pour traiter les zones nanoporeuses.

Les manipulations en « chaud », i.e. sur les échantillons radioactifs, étant rares et contraignantes, il a fallu réaliser des tests préliminaires de carboxy-gazéification sur des matériaux « analogues » non-radioactifs afin de prouver l'intérêt d'un tel procédé ainsi que d'affiner les conditions expérimentales. En ce qui concerne la recherche du matériau analogue, il se trouve que notre équipe avait caractérisé des matériaux broyés dans les années 90 pour une application de fabrication de cathode de batterie Li-ion [9]. Ainsi, à la vision de la structure et de la nanostructure des graphites irradiés, l'idée de reproduire ces dégâts d'irradiation par broyage a été proposée. Dans le cadre d'un partenariat avec l'Institut de Science de Matériaux de Mulhouse, ces matériaux analogues ont ainsi pu être fabriqués *via* des broyages spécifiques de graphites réalisés sous atmosphères contrôlées [10,11].

Ces matériaux présentent des caractéristiques structurales et nanostructurales similaires au graphite irradié sous forte fluence. Ils sont également hétérogènes en termes de dégâts des échelles micrométriques à nanométriques. En effet, le rapport d'intensité Raman I_{D1}/I_G de ce matériau analogue varie aléatoirement entre 0 et 1 avec une nanostructure cohérente à ces valeurs et hétérogène comme observé dans les déchets de graphite.

L'objectif a été de tester différentes températures de gazéification (0,1 MPa de CO_2 pur) pour un temps de traitement donné (1 et 3h) sur une masse constante et significative du matériau analogue. Pour chaque échantillon traité, une mesure statistique (avant et après traitement) du rapport I_{D1}/I_G a été réalisée puis couplée avec des images MET classiques et de haute résolution. Ainsi, cette méthode a permis de sélectionner une gamme de températures pour laquelle la disparition sélective et totale des zones nanoporeuses est observée tout en ayant une perte de masse limitée. A noter que l'effet thermique « pur » est négligeable voire nul. Les résultats sont condensés ci-dessous :

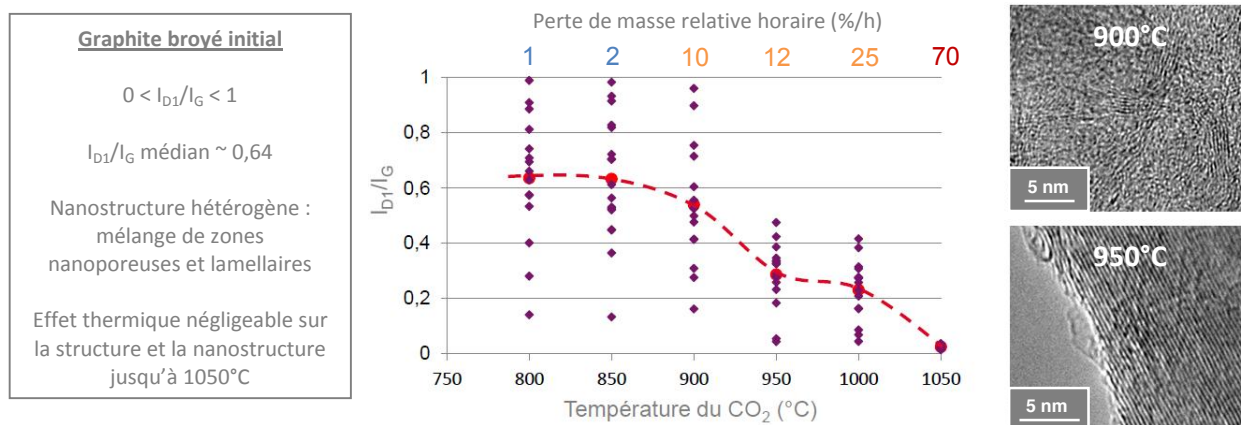


Figure 8. Pertes de masse et mesures statistiques (en violet) et médianes (en rouge) de rapports Raman I_{D1}/I_G en fonction de la température de traitement. La METHR (images à droite) montre la nanostructure des résidus après traitement à 900 (présence significative de zones nanoporeuses) et $950^\circ C$ (majoritairement lamellaire).

En termes de réactivité effective, la carboxy-gazéification est significative à partir de $900^\circ C$. A cette température, la structure du résidu présente peu de différence avec l'état initial, malgré un faible abaissement statistique du rapport I_{D1}/I_G . Cela signifie que les zones extrêmement dégradées avec un rapport I_{D1}/I_G proche de 1 réagissent de manière sélective. Néanmoins, la température de réaction n'est pas suffisante pour faire réagir totalement les zones nanoporeuses.

A 950 et $1000^\circ C$, la perte de masse relative est plus importante, mais le rapport I_{D1}/I_G est à présent toujours inférieur à $0,5$, ce qui signifie que la totalité des zones nanoporeuses ont réagi. Ce résultat a été confirmé par MET, avec la persistance de zones nanoporeuses pour les analogues traités jusqu'à $900^\circ C$ alors que leur disparition est totale dans ceux traités à 950 et $1000^\circ C$.

A $1050^\circ C$, la réactivité effective est trop importante et il n'y a plus de sélectivité, le rapport I_{D1}/I_G étant statistiquement abaissé à $0,1$. Tous les types de zones réagissent y compris les nanostructures lamellaires, ce qui n'est pas le but recherché. L'effet de la durée de gazéification a également été étudié et, comme attendu, cela a un impact important sur le traitement. Le temps de réaction a donc été déterminé pour ne pas gazéifier de zones lamellaires, une fois les zones nanoporeuses totalement éliminées.

7. Extraction du ^{14}C des déchets de graphite.

L'étude préalable sur des analogues non-radioactifs ayant permis de préciser les conditions favorables à l'élimination sélective des zones nanoporeuses d'un matériau carboné (950 – 1000°C à 0,1 MPa en CO_2 pur), ce procédé original de carboxy-gazéification a été testé sur de véritables déchets de graphite dans un dispositif thermogravimétrique adapté aux échantillons radioactifs.

Après avoir vérifié que l'effet thermique « pur » ne permettait pas d'extraire significativement du ^{14}C , les résultats de ce traitement par carboxy-gazéification sont particulièrement prometteurs :

- Un quart du ^{14}C sélectivement extrait avec seulement quelques pourcents de perte de masse relative.
- Certains essais à temps longs ont également permis jusqu'à 70% d'extraction du ^{14}C initialement présent dans les déchets, mais au prix d'une perte de masse relative de l'ordre de 30 à 40%.

Ceci démontre ainsi que (1) du ^{14}C était bien concentré dans les zones nanoporeuses des graphites les plus irradiés et que (2) le traitement par carboxy-gazéification est un moyen pertinent pour extraire sélectivement ce radionucléide du déchet de graphite.

De plus, ces résultats permettent d'avancer que l'extraction du ^{14}C se ferait en deux étapes, selon la localisation et la spéciation du ^{14}C dans le graphite irradié : dans un premier temps, le ^{14}C est « facilement » extrait et ce avec une très bonne sélectivité, ce dernier étant probablement situé dans les zones très nanoporeuses et accessibles. Par la suite, le ^{14}C restant est de plus en plus difficile à extraire voire même durablement confiné au sein des structures poly-aromatiques du graphite irradié lesquelles sont particulièrement stables (son élimination nécessiterait une gazéification totale du matériau à plus de 1000°C).

Au-delà de l'abaissement de l'inventaire radiologique, l'élimination sélective du ^{14}C le moins durablement confiné ouvre donc de nouvelles perspectives pour la gestion à long terme des déchets de graphite qui seront évoquées en conclusion de ce dossier.

Conclusions et perspectives à ce procédé de « décontamination »

Grâce à une approche originale, notamment basée sur un couplage de techniques (Raman, MET Haute Résolution) directement mis en œuvre sur les déchets de graphite, il a été montré que l'irradiation neutronique transforme le graphite en un matériau carboné dégradé de manière hétérogène et caractérisé, dans ses zones les plus irradiées, par une proportion croissante avec la fluence neutronique reçue de zones nanoporeuses. *A priori*, ces zones sont les plus réactives en carboxy-gazéification.

De plus, le lien entre ces zones nanoporeuses et la présence significative de ^{14}C a été renforcée par ce travail de caractérisations couplées et corrélées à l'inventaire radiologique des déchets de graphite. C'est dans cette configuration que la carboxy-gazéification permettrait l'élimination sélective de telles zones et l'extraction de ^{14}C sous forme de CO .

En effet, après une série de tests sur des matériaux analogues non-radioactifs, de bonnes conditions de température ont été sélectionnées pour réaliser une gazéification sélective sur les zones dégradées et concentrées en ^{14}C . Les premiers traitements sur de véritables déchets de graphite se sont révélés très prometteurs. Ainsi, une partie du ^{14}C peut être extraite avec un très bon rendement, soit une faible perte de masse, tandis que pour atteindre une élimination importante (de l'ordre de 90%) du ^{14}C , il faudrait consommer d'avantage de matrice.

Cette thèse a ainsi montré l'intérêt majeur de cette idée originale d'un traitement par carboxy-gazéification des déchets de graphite. Il permet effectivement d'abaisser l'inventaire radiologique en ^{14}C et ce avec une consommation limitée du déchet. Mais ce procédé ouvre des perspectives quant à la gestion à long terme des déchets de graphite des réacteurs UNGG. En effet, ce traitement permet d'obtenir un déchet traité du ^{14}C le plus « mobile », i.e. du ^{14}C qui pourrait potentiellement migrer dans les conditions de stockage géologique, ce qui est pénalisant pour la gestion à long terme. *A contrario*, le ^{14}C restant après un tel traitement est quant à lui durablement confiné au sein des structures poly-aromatiques du graphite irradié et aurait peu de chance de migrer.

La figure 9 résume le bilan, les apports et les perspectives à cette thèse.

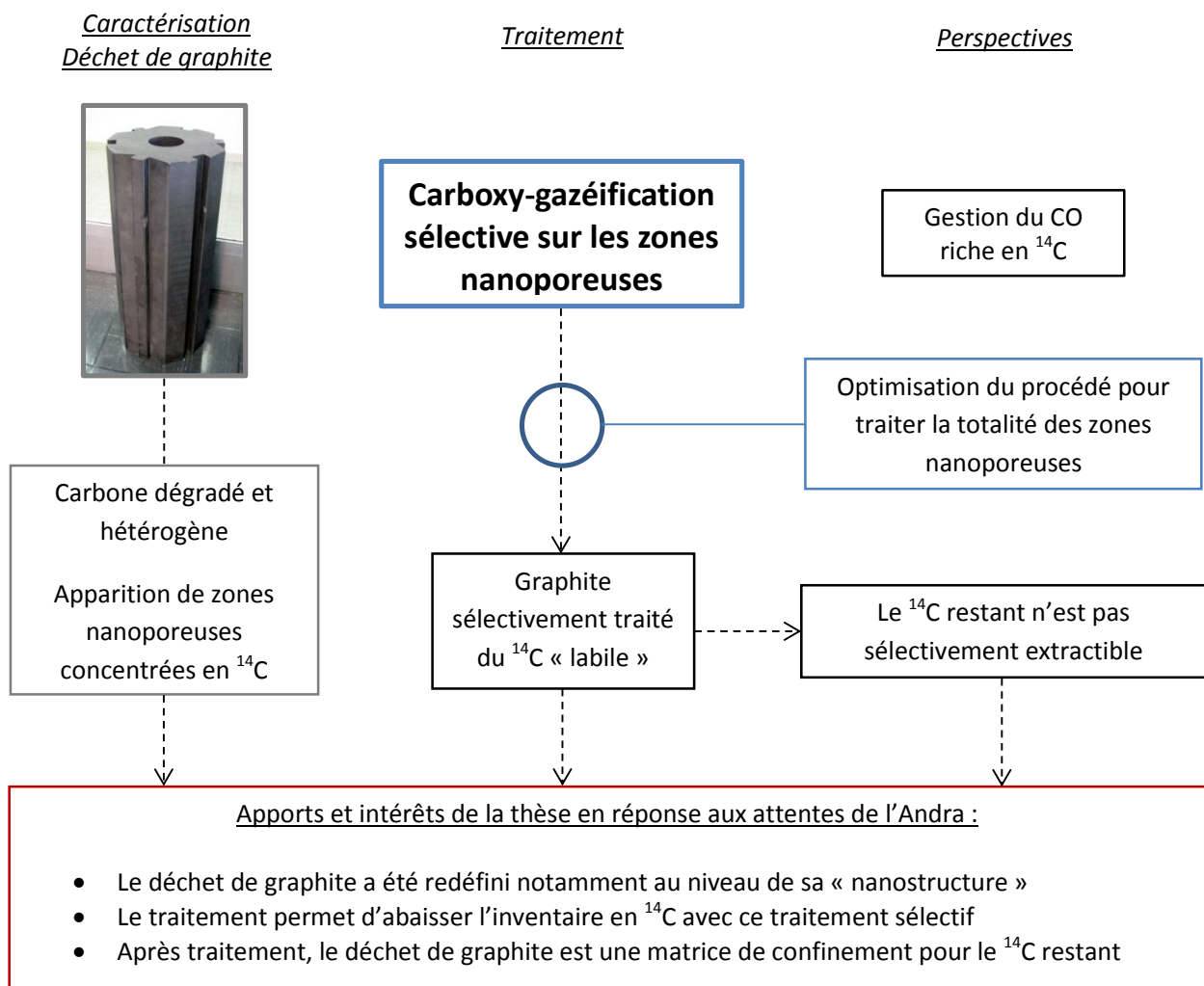


Figure 9. Bilan et intérêts du traitement des déchets de graphite par carboxy-gazéification.

A présent, le procédé doit faire l'étude d'optimisations en termes de génie chimique (pression, mélange de gaz, type de réacteur, granulométrie, etc.) afin d'en connaître les limites. Il faut en effet, extraire en totalité ce ^{14}C « mobile » et abaisser l'inventaire au maximum, tout en ayant une consommation limitée du déchet. D'autre part, la transformation du CO en un matériau carboné de faible volume et insoluble doit être étudiée.

Ainsi, avec ces nouvelles données, l'Andra dispose donc de nouveaux éléments quant aux nouvelles études intéressantes à mener ainsi que sur la stratégie à adopter pour gérer ces déchets de graphite.

Références

- [1] Simmons, J.H.W., *Radiation damage in graphite*. Pergamon Press, New York, 1965.
- [2] Kelly, B.T. , *Graphite – the most fascinating nuclear material*. Carbon, 1982, Vol. 20, p. 3-11.
- [3] Remusat, L., Rouzaud, J.N., Charon, E., Le Guillou, C., Guan, Y., Eiler, J., *D-depleted organic matter and graphite in the Abee enstatite chondrite*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2012, Vol. 96, p. 319-335.
- [4] Tuinstra, F. & Koenig, J.L., *Raman spectrum of graphite*. *Journal of Chemical Physics*, 1971, Vol. 53, p.1126-1130.
- [5] Poncet, B., Petit, L., *Method to assess the radionuclide inventory of irradiated graphite waste from gas-cooled reactors*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, Vol. 298, Issue 2, p. 941-953.
- [6] Rouzaud, J.N., Ammar, M.R., Gosmain, L., et al., *A new way to decontaminate nuclear graphite waste*. Carbon 2011, July 24-29, 2011, Shanghai (China).
- [7] Rouzaud, J.N., Duval, B., and Leroy, J., *Coke microtexture: one key for coke reactivity*. *Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity*, 1991, Vol. 192, p. 257-267.
- [8] Walker, P.L., Jr., Frank Rusinko, Jr. and Austin, L.G., *Gas reactions on carbon*. *Advances in Catalysis*, 1959, Vol. XI.
- [9] Salver-Disma, F., Tarascon, J.M., Clinard, C., Rouzaud, J.N., *Transmission Electron Microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling*. Carbon, 1999, Vol. 27, p. 1941-1959.
- [10] Rietsch, J.C., Gadiou, R., Vix-Guterl, C. and Dentzer, J., *The influence of the composition of atmosphere on the mechanisms of degradation of graphite in planetary ball millers*. *J. Alloys and Compounds*, 2010, Vol. 491, p. L15-L19.
- [11] Pageot, J., Rouzaud, J.N., Ali Ahmad, M., Deldicque, D., Gadiou, R., Dentzer, J., Gosmain, L., *Milled graphite as a pertinent analogue of French UNGG reactor graphite waste for a CO₂ gasification-based treatment*. Carbon, 2015, Vol. 86, p. 174-187.