



# **Spéciation du tritium émis dans les émissaires gazeux du site AREVA NC de La Hague**

# Formes chimiques du tritium rejetées dans les effluents gazeux



- ▶ Le tritium dans les effluents gazeux peut potentiellement se présenter suivant les 3 formes chimiques suivantes :
  - Vapeur d'eau tritiée (HTO),
  - Gaz moléculaire (HT),
  - Tritium organiquement lié (TOL).
  
- ▶ Lors des opérations de cisailage : Forme majoritaire du tritium = HT.
- ▶ Hors opérations de cisailage : Forme du tritium = HTO.
- ▶ Existence et quantification d'éventuelles formes organiquement liées du tritium dans les effluents gazeux ?

# Formes chimiques du tritium dans les effluents gazeux du site de La Hague



- ▶ Dans le but d'évaluer l'éventuelle présence de formes organiquement liées du tritium dans les effluents gazeux des usines de traitement du combustible usé d'AREVA NC de La Hague, une campagne de mesure spécifique a été mise en œuvre du 15 décembre 2011 au 15 mai 2012, dans la cheminée UP2-800.
- ▶ 11 périodes de prélèvement ont été retenues après retrait des périodes présentant des phases transitoires de cisailage (afin de faciliter la répartition des formes chimiques du tritium en fonction des phases de traitement).

# Principe mis en oeuvre

- Afin d'être en mesure de pouvoir évaluer les différentes formes chimiques du tritium, deux barboteurs de marque SDEC et de type MAR7000 ont été montés en série avec un paramétrage différent de la température du four catalytique :



# Caractéristiques de prélèvement

- ▶ Pots contenant 150 ml d'eau, permettant le piégeage par barbotage du tritium sous la forme eau tritiée.
- ▶ Durées des prélèvements échelonnées de 1 à 2 semaines, à raison d'un débit de prélèvement des effluents gazeux d'environ 20 litres/heure.
- ▶ Les mesures associées aux prélèvements ont ensuite été effectuées en laboratoire par scintillation liquide.
- ▶ Les pots de prélèvement sont doublés pour permettre la détermination du rendement de piégeage.

# Spéciation du tritium dans les différents pots

- ▶ La part HTO présente dans les effluents gazeux est directement piégée dans les pots 1 et 2.
- ▶ Une température à peine supérieure à 150°C assure l'oxydation de l'hydrogène sur un catalyseur palladium [1].
- ▶ Températures d'oxydation des espèces organiques sur un catalyseur palladium sur alumine :
  - ◆ Méthane : oxydation significative à partir de 250°C [2]
  - ◆ COV :
    - DCE (1,2-dichloroéthane) : 375°C [3]
    - TCE (trichloroéthylène) : 550°C [3]

[1] The water formation rate on platinum and palladium as a function of the surface hydrogen pressure from three-dimensional hydrogen pressure distributions. M. Johansson, L.-G. Ekedahl

[2] Catalytic oxidation of methane over palladium supported on alumina. Patrick Briot and Michel Primet

[3] Activity and product distribution of alumina supported platinum and palladium catalysts in the gas-phase oxidative decomposition of chlorinated hydrocarbons. J.R. Gonzales-Velasco, A. Aranzabal, J.I. Guitierrez-Ortiz, R. Lopez-Fonseca and M.A. Guitierrez-Ortiz

# Spéciation du tritium dans les différents pots

- ▶ La température du four catalytique du premier barboteur a été fixée à une température de 250°C permettant l'oxydation de la forme tritiée de l'hydrogène gazeux (HT) en vapeur d'eau tritiée (HTO), sans modifier significativement les formes organiques du tritium (TOL) éventuellement présentes dans l'effluent gazeux.
- ▶ La part HT présente dans les effluents gazeux est donc piégée dans les pots 3 et 4, avec potentiellement un reliquat du HTO non piégé dans les pots 1 et 2.

# Spéciation du tritium dans les différents pots (suite)



- ▶ A la sortie du premier barboteur, les formes eau tritiée (HTO) et gaz tritié (HT) ont été majoritairement piégées.
- ▶ Ces deux premières formes peuvent encore être captées dans les pots 6 et 7 (c'est à dire dans les deux premiers pots du 2<sup>ème</sup> barboteur).
- ▶ Le four catalytique du 2<sup>ème</sup> barboteur a été paramétré avec une température de 450°C. Les pots 7 et 8 sont ainsi associés à l'évaluation des formes organiquement liées (TOL).

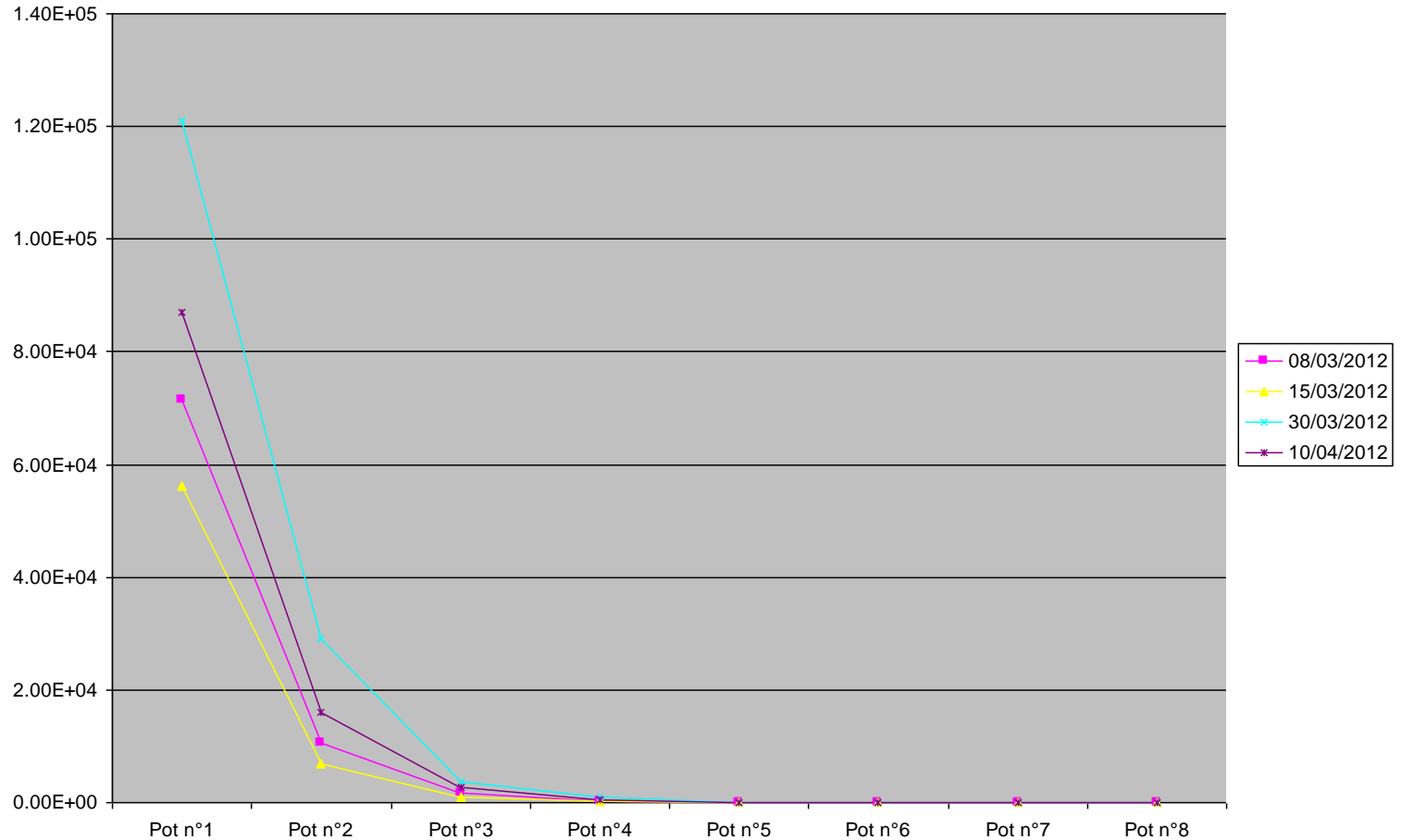


# Résultats des mesures en l'absence d'opérations de cisailage



Activité volumique tritium (Bq/l)

Pas de cisailage - four n°1 à 250°C et four n°2 à 450°C



# Résultats des mesures en l'absence d'opérations de cisailage



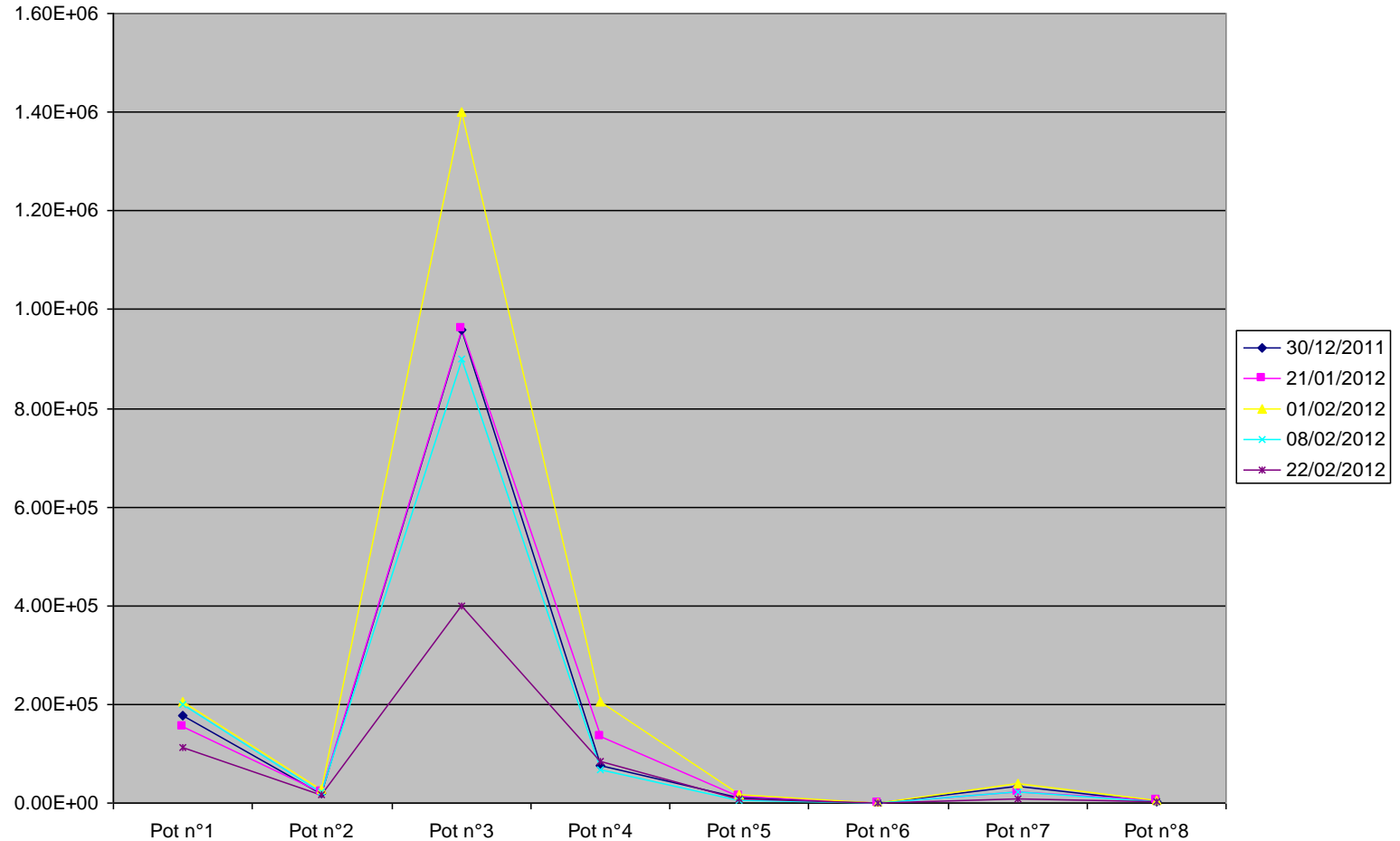
- ▶ Confirmation de la forme chimique du tritium rejeté dans les effluents gazeux du site AREVA mesurée exclusivement sous la forme d'eau tritiée.
- ▶ Des activités significatives sont mesurées dans les pots 3 et 4, mais sont conformes au résiduel attendu compte-tenu des rendements de piégeage observés (de l'ordre de 80 à 90%).
- ▶ Enfin, les pots 7 et 8 ne mettent pas en évidence d'augmentation du comptage par rapport au pot 6. Il n'y a donc pas de tritium organiquement lié (TOL) détectable en l'absence de cisailage.

# Résultats des mesures avec opérations de cisailage



Activité volumique tritium (Bq/l)

Cisailage - four n°1 à 250°C et four n°2 à 450°C

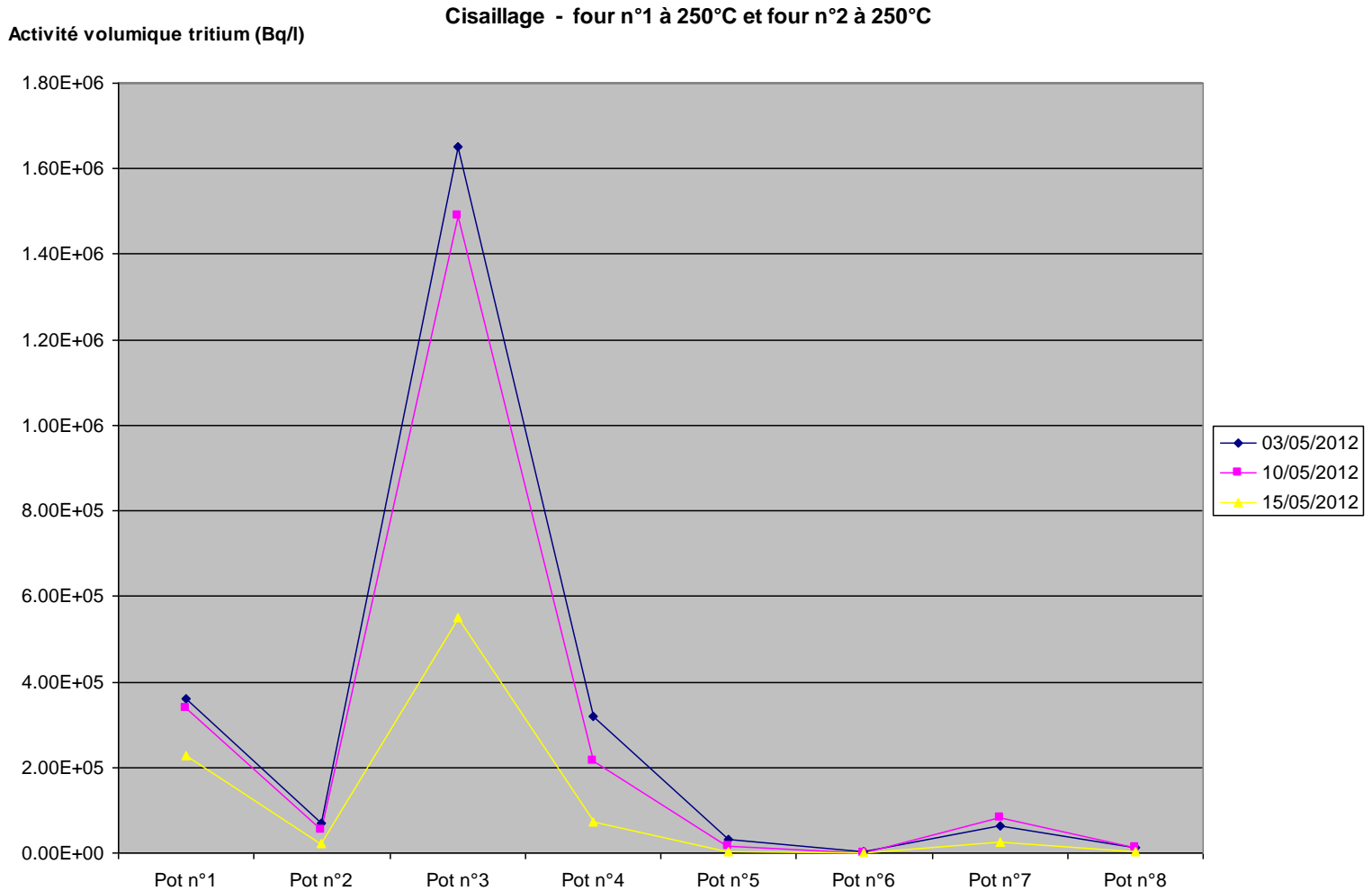


# Résultats des mesures avec opérations de cisailage



- ▶ Le tritium rejeté dans les effluents gazeux se trouve majoritairement sous la forme moléculaire de l'hydrogène gazeux (HT).
  
- ▶ Nous observons une augmentation du comptage en tritium dans les pots 7 et 8 par rapport au pot 6 :
  - ◆ Présence de tritium organiquement lié (TOL),
  - ◆ Ou rendement d'oxydation du HT en HTO < 100% au niveau du premier four réglé à 250°C.
  
- ▶ Une troisième série d'essais a consisté en période de cisailage, à abaisser la température du deuxième four à 250°C.

# Essai avec les deux fours paramétrés à 250°C avec cisailage



# Essai avec les deux fours paramétrés à 250°C avec cisailage

- ▶ Malgré une réduction de la température du four de 450° à 250°C, nous obtenons toujours une légère augmentation de l'activité tritium détectée dans le pot n°7, du même ordre que dans l'essai précédent (four à 450°C).
- ▶ Ceci démontre que le reliquat de tritium constaté dans le pot n°7 est bien consécutif à une oxydation non complète du gaz hydrogène tritié (HT) lors de son passage dans le four n°1, puisque le four n°2 réglé à la même température permet de mesurer du tritium avec une concentration identique dans le pot n°7 qu'après un four paramétré à 450°C.

# Conclusion

- ▶ Cette expérience menée à l'aide de deux barboteurs tritium montés en série dans la cheminée UP2-800 permet de confirmer les éléments suivants :
  - ◆ En l'absence de cisailage, la forme chimique du tritium rejeté à la cheminée principale UP2-800 se présente sous la forme de vapeur d'eau tritié (HTO),
  - ◆ Lors des opérations de cisailage, la forme chimique du tritium rejeté à la cheminée principale UP2-800 est constituée majoritairement de gaz hydrogène tritié (HT),
  - ◆ Aucune forme de tritium organiquement liée (TOL) n'est mise en évidence avec les techniques de mesure utilisées lors de cette campagne de mesure.