

FR 9003878

CEA-R-5530

CEA-R-5530

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

E20

130

LE STOCKAGE DU TRITIUM

par

Bernard HIRCQ

Centre d'Etudes de Bruyères-le-Châtel

Rapport CEA-R-5530

1990

SERVICE DE DOCUMENTATION

C.E.N. - SACLAY 91191 GIF-sur-YVETTE Cedex FRANCE

CLASSIFICATION DES RAPPORTS, NOTES ET BIBLIOGRAPHIES CEA

(Classification du système international de documentation nucléaire INIS
de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique)

A 11	Physique théorique générale et physique mathématique	C 50	Santé, radioprotection et environnement
A 12	Physique atomique et physique moléculaire	C 60	Radiologie et médecine nucléaire
A 13	Physique de l'état solide et physique des fluides		
A 14	Physique des plasmas et réactions thermonucléaires	D 10	Isotopes et sources de rayonnements
A 15	Astrophysique et cosmologie, rayonnement cosmique	D 20	Applications des isotopes et des rayonnements
A 16	Conversion directe d'énergie		
A 17	Physique des basses températures et cryogénie	E 11	Thermodynamique et écoulement des fluides
A 20	Physique des hautes énergies	E 13	Structures mécaniques et équipements
A 30	Physique neutronique et physique nucléaire	E 14	Explosions nucléaires
		E 15	Manutention des matériaux radioactifs
B 11	Analyse chimique et isotopique	E 16	Accélérateurs
B 12	Chimie minérale, chimie organique et chimie-physique	E 17	Essais des matériaux
B 13	Radiochimie et chimie nucléaire	E 20	Réacteurs à fission (généralités)
B 14	Chimie des rayonnements	E 30	Types spécifiques de réacteurs à fission et centrales associées
B 16	Combustibles nucléaires	E 40	Instrumentation
B 22	Métaux et alliages	E 50	Gestion des déchets
B 23	Céramiques et cermets		
B 24	Autres matériaux	F 10	Sociologie et sciences économiques
B 30	Sciences de la terre	F 20	Droit
C 10	Tous les effets et aspects variés de l'irradiation externe en biologie	F 30	Documentation nucléaire
C 20	Effets et cinétique des radioisotopes	F 40	Garanties nucléaires et contrôle de vérification
C 40	Sciences de la vie appliquées	F 50	Méthodes mathématiques et codes pour ordinateur
		F 60	Divers

Rapport CEA-R-5530

Cote-matière de ce rapport : E20

MOTS CLEFS (extraits du thesaurus INIS)

en français

REACTEURS THERMONUCLEAIRES
TRITIUM
STOCKAGE
GAZ
HYDRURES
HELIUM
EXAMENS CRITIQUES

en anglais

THERMONUCLEAR REACTORS
TRITIUM
STORAGE
GASES
HYDRIDES
HELIUM
REVIEWS

RAPPORT-CEA-R-5530 - Bernard HIRCQ

"LE STOCKAGE DU TRITIUM"

Sommaire - Ce document constitue une synthèse relative au stockage du tritium. Après avoir indiqué les particularités du stockage liées au tritium, les stockages sous forme gaz et sous forme solide sont examinés avant d'établir des choix quant aux modes de stockage en fonction des principaux critères. Une application aux cas d'unités tritium associées à un réacteur de fusion et aux cas d'unités de moyenne ou de petite dimension est finalement faite.

1990

50 pages

Commissariat à l'Energie Atomique - France

RAPPORT CEA-R-5530 - Bernard HIRCQ

"TRITIUM STOCKAGE"

Summary - This document represents a synthesis relative to tritium storage. After indicating the main storage particularities as regards tritium, storages under gaseous and solid form are after examined before establishing choices as a function of the main criteria. Finally, tritium storage is discussed regarding tritium devices associated to Fusion Reactors and regarding smaller devices.

1990

50 pages

Commissariat à l'Energie Atomique - France

- Rapport CEA-R-5530 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Bruyères-le-Châtel
Département d'Etudes et Technologies Nucléaires

LE STOCKAGE DU TRITIUM

par

Bernard HIRCQ

- Juin 1990 -

S O M M A I R E

I N T R O D U C T I O N

I - PARTICULARITES DU STOCKAGE LIEES AU TRITIUM

- I.1. Rappel de quelques propriétés spécifiques du tritium
- I.2. Conséquences liées aux propriétés

II- STOCKAGE SOUS FORME DE GAZ

- II.1. Caractéristiques du stockage
- II.2. Avantages du stockage gaz
- II.3. Inconvénients du stockage gaz
- II.4. Equipements associés au stockage gaz

III-STOCKAGE SOUS FORME SOLIDE

- III.1. Quelques généralités sur les hydrures
- III.2. Caractéristiques générales d'un stockage solide
- III.3. Choix du matériau de stockage
- III.4. Avantages du stockage solide
- III.5 Inconvénients du stockage solide
- III.6. Equipements associés au stockage solide

IV- CHOIX DU MODE DE STOCKAGE

- IV.1. Critères de choix d'un mode de stockage
- IV.2. Choix du mode de stockage

V- APPLICATION AU CAS D'UNE UNITE TRITIUM POUR UN REACTEUR DE FUSION

V.1. Identification classificatoire des stockages

V.2. Caractéristiques dynamiques des stockages

V.3. Modes de stockages associés

VI- APPLICATION AU CAS D'UNE UNITE TRITIUM DE MOYENNE OU PETITE DIMENSION

VI.1. Identification des stockages

VI.2. Modes de stockages associés

C O N C L U S I O N

REFERENCES

I N T R O D U C T I O N

Depuis une dizaine d'années, bon nombre de laboratoires tritium ont été construits ou sont en cours de construction, de par le monde, pour les besoins de la Fusion. La plupart de ces laboratoires, où sont (seront) essentiellement effectuées des études de base, mettent (mettront) en oeuvre des quantités substantielles de tritium qu'il faut pouvoir stocker en respectant les critères fondamentaux de sécurité, fiabilité etc ...

Par ailleurs de grands projets de tokomaks où seront manipulées des quantités très importantes de tritium sont en cours de réalisation ou en projet. A ce niveau le stockage du tritium constitue un élément très important au sein de l'unité tritium associée au réacteur.

Il apparaît donc intéressant, sinon nécessaire, d'aborder ce sujet de façon synthétique, avant d'effectuer de façon rationnelle des choix optimisés en fonction des caractéristiques associées aux stockages.

Dans ce document, après avoir indiqué les particularités du stockage liées au tritium, les stockages sous forme gaz et sous forme solide seront examinés avant d'établir des choix relatifs à leurs modes. Une application aux cas d'unités tritium associées à un réacteur de Fusion et aux cas d'unités de moyenne ou petite dimension sera finalement faite.

Nous nous bornerons au stockage à température ambiante, ce qui représente la réalité industrielle et nous n'envisagerons pas le stockage sous forme d'eau tritiée qui, d'emblée, ne peut constituer une filière fiable compte-tenu des propriétés physico-chimiques (en particulier les phénomènes de radiolyse) inhérentes à ce composé.

I - PARTICULARITES DU STOCKAGE LIEES AU TRITIUM

Avant d'aborder les formes de stockage proprement dites, il est utile de rappeler très sommairement quelques propriétés spécifiques du tritium ainsi que les conséquences associées à celles-ci.

I.1. Rappel de quelques propriétés spécifiques du tritium

Le tritium est radioactif (émetteur β : ${}^3_1\text{T} \rightarrow {}^3_2\text{He} + \beta$) avec une période relativement courte de 12,3 ans, une énergie moyenne β d'environ 6 KeV et une activité de 10^4Ci.g^{-1} .

En plus des propriétés physico-chimiques "classiques" de l'hydrogène, il possède des propriétés particulières inhérentes à son énergie intrinsèque associée à l'émission β , citons :

- . oxydation spontanée en présence d'oxygène avec une cinétique variable en fonction de la concentration en tritium
- . réaction spontanée avec les oxydes de carbone pour générer des méthanes et de l'eau tritiés.
- . décomposition de l'eau tritiée par radiolyse
- . échanges isotopiques spontanés avec les molécules hydrogénées ou deutérées
- . réactions spontanées d'addition sur les liaisons insaturées des composés organiques
- . réactions de dégradation des composés organiques par rupture des liaisons carbone-carbone sous l'influence des β
- . création de radicaux libres conduisant à des mécanismes réactionnels complexes
- etc...

I.2. Conséquences liées aux propriétés

Les propriétés particulières du tritium ont des conséquences diverses pour son stockage.

I.2.1. Au niveau de la sécurité

La radioactivité nécessite des mesures de sécurité, en particulier au niveau du stockage qui, par définition, comporte des inventaires importants. Ces mesures sont en étroite relation avec la technologie mise en oeuvre (étanchéité, choix des matériaux, double confinement ...) qui devra aussi tenir compte de la perméation du tritium au travers des matériaux.

I.2.2. Au niveau des caractéristiques du stockage

La génération d'hélium entraîne une augmentation de la pression initiale, P_0^T , du tritium gaz. Soient $P^T(t)$, $P^{He}(t)$ et $P_s(t)$ respectivement les pressions partielles du tritium, de l'hélium et la pression totale de stockage en fonction du temps.

$$P^T(t) = P_0^T e^{-\lambda t}$$

avec λ la constante de décroissance.

$$P^{He}(t) = 2P_0^T(1 - e^{-\lambda t})$$

$$\text{et } P_s(t) = P_0^T(2 - e^{-\lambda t}).$$

Par ailleurs la génération d'hélium entraîne une modification de la composition du gaz.

Enfin, pour un stockage solide sous forme d'hydrure, une rétention de l'hélium peut être observée. Elle conduit à d'éventuelles modifications des propriétés thermodynamiques et des caractéristiques du stockage (pression de stockage, capacité, température de décomposition de l'hydrure ...), comme nous le verrons au §.III.

I.2.3. Incompatibilité tritium-matériaux

La réactivité (interaction des β) du tritium avec les matériaux le rend parfois incompatible avec ceux-ci : il sera nécessaire d'éviter tout contact du tritium avec les composés organiques tels que les élastomères (utilisés généralement pour les joints d'étanchéité), les huiles (lubrifiants classiques des systèmes de pompage). Sa réactivité avec l'oxygène conduit à la formation d'eau tritiée (HTO, DTO, T₂O) corrosive et toute entrée d'air devra donc être bannie.

I.2.4. Alourdissement de la maintenance

Les matériaux utilisés pour le stockage seront contaminés tritium (adsorption et diffusion) ce qui nécessite une maintenance en "zone chaude", donc assez lourde. Il faudra concevoir des systèmes de technologie simple et de maintenance aisée, tant que faire se peut.

I.2.5. Création de déchets tritiés

Tous les matériaux et systèmes hors d'usage ayant été en contact avec du tritium constituent des déchets tritiés qu'il faut gérer et qui représentent une source de rejets. Il faudra donc minimiser les déchets en concevant des systèmes de stockage ayant une fiabilité optimisée, ce qui conduit bien souvent à une technologie coûteuse.

II - STOCKAGE SOUS FORME GAZ

Après avoir indiqué les caractéristiques du stockage gaz, les avantages et inconvénients seront examinés avant de discuter des équipements.

II.1. Caractéristiques du stockage

II.1.1. Pression de stockage, Ps (t).

Elle sera en général inférieure à la pression atmosphérique pour des raisons de sécurité et il sera nécessaire de prendre en compte son évolution afin de ne pas dépasser la pression limite fixée, pour un stockage de longue durée. A titre indicatif, elle augmentera d'environ 5,5% en un an, pour un stockage de tritium pur.

Des pressions de stockage élevées peuvent bien sûr être mises en oeuvre pour des besoins particuliers.

II.1.2. Capacité de stockage tritium, Vs.

Elle est fonction du volume, V, du réservoir et de la pression de stockage, pour une température, T(°K). L'équation d'état du tritium gaz peut s'écrire (1) sous la forme dite "équation d'état du viriel" :

$$P_s \bar{V} = RT \left[1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \frac{D(T)}{\bar{V}^3} + \dots \right]$$

\bar{V} est le volume occupé par une mole de gaz à la pression considérée, R la constante des gaz parfaits et $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$... les coefficients dits "coefficients du viriel".

Une expression équivalente peut être considérée (2) en introduisant la notion de "densité Amagat", ρ , qui correspond au nombre de moles par unité de volume molaire de confinement.

$$P_s = \rho [RT + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \dots] = f_T^{-1}(\rho)$$

$B(T)$, $C(T)$, ... sont souvent improprement appelés "coefficients du viriel".

Afin de déterminer le volume t.p.n. stocké, V_s , dans un réservoir, les expérimentateurs travaillant dans une gamme de pression où le gaz ne peut plus être assimilé à un gaz parfait utilisent la relation inverse f_T^{-1} :

$$\rho = P_s [\alpha(T) + \beta(T) P_s + \gamma(T) P_s^2 + \dots]$$

Cette équation permet de déduire aisément V_s à partir de la pression mesurée, connaissant les valeurs des coefficients du polynôme notées (3) ci-après pour différentes températures, dans le cas du deutérium :

T (°C)	α	$10^3\beta$	$10^6 \gamma$
0	1,0000	- 0,61244	0,20471
25	0,91615	- 0,53250	0,19774
50	0,84527	- 0,46231	0,16088
75	0,78457	- 0,40737	0,14909

Pour $0 < T < 50^{\circ}\text{C}$, les coefficients sont une fonction linéaire de $T (^{\circ}\text{C})$:

$$\alpha (T) \# 1 - 0,3 \cdot 10^{-2} T$$

$$\beta (T) \# 10^{-3} (-0,612 + 0,29 \cdot 10^{-2} T)$$

$$\gamma (T) \# 10^{-6} (0,2047 - 6 \cdot 10^{-4} T)$$

(P_s est exprimée en atmosphères et ρ en "unités Amagat" :

- 1 unité est égale à $4,4576 \cdot 10^{-5} \text{ mole.cm}^{-3}$, ce qui correspond à 1 mole par unité de volume molaire de confinement).

Pour un stockage à basse pression ($P_s < 10 \text{ atm.}$) l'on pourra utiliser la relation simplifiée :

$$V_s \# [1 - 0,3 \cdot 10^{-2} T (^{\circ}\text{C})] P_s \cdot V$$

Pour un stockage qui mettrait en oeuvre des fortes pressions, la relation polynomiale complète serait utilisée.

R e m a r q u e : les évaluations ainsi faites impliquent que le gaz soit exempt d'impuretés, la présence de celles-ci modifiant les équations d'état du gaz.

II.1.3. Composition du gaz stocké

Elle évolue en fonction du temps de stockage. Si l'on considère un mélange initial H, D, T exempt d'impuretés, avec :

. C_T^0 , la concentration globale initiale en tritium

II.2. Avantages du stockage gaz

II.2.1. Pureté du gaz à stocker

Le gaz à stocker peut être impur, contrairement au stockage sous forme solide, comme nous le verrons (§ III.5.1.).

Ceci représente un avantage pratique très important, car, en fait dans une unité tritium, c'est un cas fréquemment rencontré.

II.2.2. Fourniture du gaz

Elle est fiable et souple. Une ouverture de vanne(s) permet directement un transfert par détente ou par l'intermédiaire d'un pompage. De ce fait, la fourniture du gaz nécessaire est rapide.

II.2.3. Contrôle du stockage

Il est aisé par mesure de la pression $P_s(t)$ ce qui permet de déterminer en temps réel l'inventaire tritium du stockage, connaissant V et $C_T(t)$.

Dans le domaine des faibles pressions ($P_s < 10 \text{ atm.}$) :

$$V_s \approx [1 - 0,3 \cdot 10^{-2} T(^{\circ}\text{C})] P_s V C_T = f(T, P_s, V, C_T).$$

Cette estimation de V_s peut être faite avec une bonne précision, que l'on peut estimer selon la méthode développée en (4):

Si s_i est l'estimation de l'écart-type sur une variable i et f'_i la dérivée par rapport à cette variable, l'on peut écrire :

$$s_{V_s}^2 = s_T^2 f_T'^2 + s_{P_s}^2 f_{P_s}'^2 + s_V^2 f_V'^2 + s_{C_T}^2 f_{C_T}'^2$$

d'où :

$$\left[\frac{s_{V_s}}{V_s} \right]^2 = \left[\frac{s_T}{T} \frac{0,3 \cdot 10^{-2} T}{1 - 0,3 \cdot 10^{-2} T} \right]^2 + \left[\frac{s_{P_s}}{P_s} \right]^2 + \left[\frac{s_V}{V} \right]^2 + \left[\frac{s_{C_T}}{C_T} \right]^2$$

ce qui conduit à une incertitude sur V_s d'environ 0,7% pour un niveau de confiance de 95% avec $s_T/T = 2,5 \cdot 10^{-2}$, $s_{P_s}/P_s = 0,2 \cdot 10^{-2}$, $s_V/V = 0,1 \cdot 10^{-2}$ et $s_{C_T}/C_T = 0,25 \cdot 10^{-2}$.

II.2.4. Perméation tritium et sécurité

Le stockage et les opérations de transfert gaz étant effectuées à température ambiante, la perméation tritium est négligeable, ce qui constitue un élément important sur le plan de la sécurité.

II.2.5. Technologie et coûts

La technologie est extrêmement simple (réservoir, vannes et instrumentation associée : capteur de pression, manomètre de précision, thermocouple), ce qui conduit à des coûts relativement faibles, de l'ordre de 50 kF pour un réservoir instrumenté de 200 l.

II.2.6. Maintenance

Elle est quasi nulle.

II.3. Inconvénients du stockage gaz

II.3.1. Encombrement

Dans la mesure où le gaz est stocké à une pression inférieure ou égale à la pression atmosphérique, le réservoir devra avoir un volume V supérieur à la capacité requise et l'augmentation de volume gazeux par décroissance devra être prévue, dans la mesure où le gaz doit être stocké pendant des durées significativement importantes.

Pour un stockage à la pression atmosphérique, la valeur du rapport, volume stocké / volume du stockage, est d'environ 1, valeur bien inférieure à celle de la plupart des stockages sous forme solide (§.III.4.1.).

II.3.2. Le poids du stockage

Ce paramètre revêt une grande importance dans une structure où l'on recherche en général une charge minimale, c'est-à-dire un rapport [volume stocké / masse du stockage], r , maximum.

Si l'on considère un réservoir cylindrique de rayon, R , de longueur, L , d'épaisseur, e , avec un matériau de densité, d , ce rapport r sera grossièrement (sans tenir compte des vannes, de l'instrumentation et d'un double confinement) égal à $RL/2 e.d (L+R)$, la valeur optimale de r étant obtenue pour $L = 2R$.

Par exemple, pour un volume stocké de 200 l : $R = 31,7$ cm, $L = 63,4$ cm et $r \approx 3,4$ l/Kg pour un réservoir en acier d'épaisseur 4 mm. Ce rapport peut être considéré comme faible comparativement à celui que l'on peut obtenir par stockage solide (§ III.4.2.).

R e m a r q u e : si l'on considérait un réservoir sphérique (ce qui représente une optimisation de r , mais une option coûteuse), r aurait alors une valeur d'environ 3,9 pour les mêmes caractéristiques, ce qui demeure une valeur faible.

II.3.3. Qualité du gaz en fonction de la durée de stockage

La composition du gaz évoluant par suite de génération d'hélium, ce mode de stockage ne permettra pas de fournir du tritium (DT) de bonne pureté, si besoin est. En général, le tritium et les mélanges DT doivent être exempts d'impuretés au niveau de leur utilisation, ce qui nécessitera donc une étape de purification pour un gaz stocké même pendant des périodes relativement courtes. Ainsi, du tritium pur stocké pendant une semaine contiendra déjà environ 2150 vpm d'hélium trois.

Nous verrons ultérieurement qu'un stockage solide pourra permettre de s'affranchir assez aisément de cet inconvénient.

II.4. Équipements associés au stockage gaz

Les équipements correspondants ne nécessitent pas de moyens technologiques sophistiqués : réservoirs cylindriques (avec extrémités hémisphériques pour une meilleure tenue mécanique) généralement en acier inoxydable austénitique (type 304 L ou 316 L) et isolés du procédé par des vannes compatibles tritium (soufflets métalliques, clapets en VESPEL, KELF ou métalliques). Afin de contrôler totalement le stockage, il suffira d'équiper le réservoir d'un manomètre de bonne précision (à mieux que 0,4% dans la gamme 0-1 bar pour un niveau de confiance de 95%), d'un capteur de pression, d'une jauge à vide et d'un thermocouple. Un système d'échantillonnage analytique (prise d'éprouvettes ou capillaire connecté à l'instrumentation de mesure) sera associé et permettra de déterminer expérimentalement la composition du gaz très facilement et avec une bonne précision.

III - STOCKAGE SOUS FORME SOLIDE

Le stockage solide peut être effectué par réaction directe entre l'hydrogène (D,T) et des composés métalliques et intermétalliques (au niveau desquels l'on dispose d'une grande variété de composés utilisables à cet effet), les réactions d'hydruration devant par définition être réversibles pour mise à disposition du gaz, à partir des hydrures solides formés qui constituent le stockage.

Après quelques généralités sur les hydrures, les caractéristiques d'un tel stockage seront examinées et le(s) choix des hydrures intéressants seront effectués avant d'indiquer les avantages - inconvénients de ce mode de stockage et de discuter des équipements nécessaires.

III.1. Quelques généralités sur les hydrures

Une vaste documentation existe sur le sujet, en particulier un ouvrage très complet de W.M. MUELLER, J.P. BLACKLEDGE et G.G. LIBOWITZ (5). Aussi les rappels seront limités à quelques brefs rappels intéressant le stockage proprement dit des isotopes de l'hydrogène.

III.1.1. Classification des hydrures

Elle est généralement faite en fonction de la nature de la liaison métal-hydrogène :

Les hydrures covalents (Groupes IB, IIB, IIIA et IVA) sont généralement thermiquement instables, cette instabilité augmentant avec le poids atomique.

Les hydrures ioniques (Groupes IA et IIA) sont très polaires et ont une chaleur de formation élevée.

Les hydrures métalliques (Groupes III_B, IV_B, V_B, VI_B, VII_B et VIII_B) sont parfois considérés comme des solutions solides d'hydrogène dans le métal (alliages interstitiels d'hydrogène). Les hydrures des lanthanides et des actinides sont des composés très stables.

Une autre classification peut être faite en fonction de l'enthalpie de la réaction d'hydruration :

Les métaux qui dissolvent exothermiquement l'hydrogène forment un hydrure par combinaison directe entre le métal et l'hydrogène. Cette classe inclue les alcalins, les alcalins-terreux, les sous-groupes du Titane et du Vanadium, les terres rares (scandium et yttrium inclus), les actinides et le palladium.

La plupart des autres métaux dissolvent endothermiquement l'hydrogène (par exemple, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Mo, Tc, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir, Pt, Au).

Cette classification, qui ne comporte pas d'intérêt fondamental, permet cependant de prévoir l'évolution de la solubilité de l'hydrogène en fonction de la température à pression constante : la solubilité décroît avec la température dans le cas d'une hydruration exothermique et croît dans le second cas.

III.1.2. Isothermes

Les hydrures sont de façon pratique caractérisés par leur isotherme qui représente la variation de la pression partielle d'hydrogène, P_{H_2} en fonction de la teneur en hydrogène, x , pour une température donnée. Pour les systèmes M-H₂ formant une seule phase hydrure, l'allure des isothermes peut être schématisée comme ci-après (Fig.1).

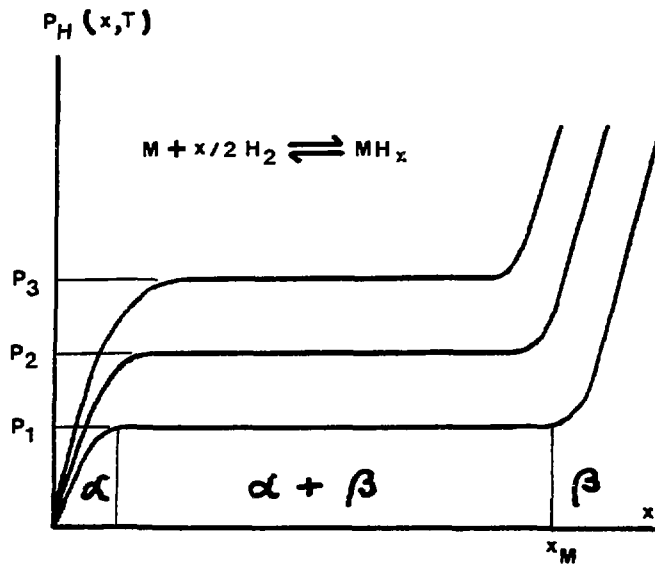


Figure 1 : Représentation schématique d'isothermes

Trois zones peuvent être considérées :

- . la zone de solubilité (phase α , variance 2)
- . la zone de l'hydrure (phase β , variance 2)
- . la zone mixte (phase $\alpha + \beta$, variance 1) correspondant à un palier de pression caractéristique de l'hydrure :

la pression palier, P, constitue la pression de stockage et la stoechiométrie maximale (limite des zones $\alpha + \beta$ et β), x_M , la capacité de stockage, pour une température considérée. (en général la température ambiante).

Si le système forme plusieurs phases hydrure, les isothermes deviennent légèrement plus complexes.

III.1.3. Quelques données thermodynamiques utiles

Dans la mesure où l'équilibre chimique est réalisé dans le domaine diphasé ($\alpha + \beta$) les lois de la thermodynamique classique peuvent être appliquées avec les hypothèses suivantes :

- les concentrations en hydrogène des phases α et β sont constantes dans le domaine de température considéré.

- l'enthalpie, ΔH , et l'entropie, ΔS , standard de la réaction d'hydruration sont constantes dans le domaine de température considéré.

$$\frac{d}{dT} \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (\text{Loi de Van't Hoff})$$

avec K_p la constante d'équilibre à pression constante : $K_p = P^{-1}$

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} + \text{constante.}$$

La réaction étant exothermique ($\Delta H < 0$), P augmente avec T.

Si ΔG est l'énergie libre de la réaction, l'on a :

$$\Delta G = - RT \ln K_p = RT \ln P = \Delta H - T \Delta S$$

$$\text{d'où : } \ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

Cette loi permet de déduire la variation de la pression d'équilibre en fonction de la température, connaissant ΔH et ΔS . [ΔH et ΔS peuvent être déterminées expérimentalement à partir des pressions d'équilibre obtenues à différentes températures : en effet, la pente de la droite $\ln P = f(\frac{1}{T})$ permet de calculer ΔH et ΔS est ensuite calculée par la relation $(\frac{\Delta H - \Delta G}{T})$].

Pour un système donné, cette relation est d'un intérêt très pratique car elle permet d'estimer la pression de stockage à température ambiante et la température à laquelle il faudra porter l'hydrure (le triturié) pour effectuer la désorption de l'hydrogène, à une pression donnée.

III.2. Caractéristiques générales d'un stockage solide.

Comparativement à un stockage sous forme gaz, le stockage sous forme solide a deux conséquences importantes sur un plan pratique ;

- l' "interaction" hydrogène-métal qui conditionne la capacité et la pression de stockage

- l' "interaction" métal - hélium de décroissance qui conditionne la rétention de l'hélium au cours du stockage (vieillissement) et par suite la composition de la phase gazeuse, cette rétention pouvant par ailleurs modifier les caractéristiques thermodynamiques du système métal-hydrogène.

Ce sont ces interactions qui fixeront les caractéristiques générales du stockage en fonction du système choisi.

III.2.1. Pression d'hydrogène en cours de stockage

Elle correspond à la valeur de la pression palier du système, soit $\exp(\Delta H/RT - \Delta S/R)$, à la température du stockage (qui est la température ambiante dans pratiquement tous les cas).

Elle sera généralement inférieure à la pression atmosphérique et bon nombre de matériaux permettent d'effectuer des stockages à une pression d'hydrogène relativement basse (< 50 mbar) : U,Zr, Ti, LaNi_4Mn , Pd, ZrCo comme nous le verrons.

La pression partielle d'hydrogène pourra évoluer en fonction du niveau de rétention d'hélium.

III.2.2. Capacité de stockage

Elle est directement fonction de la concentration limite entre le domaine diphasé ($\alpha + \beta$) et le domaine β , c'est-à-dire de la concentration en hydrogène dans la phase hydrure, à la température considérée.

Un grand nombre d'hydrures offrent des capacités de stockage supérieures à 100 ml.g^{-1} tels que : UH_3 , ZrH_2 , TiH_2 , ZrCoH_3 , $\text{LaNi}_4\text{MnH}_5$ etc...

III.2.3. Rétention de l'hélium de décroissance

Au cours du stockage du tritium, l'hélium généré pourra être plus ou moins "retenu" au sein du matériau. Ce phénomène de rétention a été étudié pour différents tritiures : ZrNiT_3 , Mg_2NiT_4 et LaNi_5T_6 (6), TiT_2 (7), UT_3 (8,9), VT_2 (10), PdTx (11), ErTx (12) etc...

Si la rétention est nulle, le système conservera ses caractéristiques thermodynamiques. Sinon, en fonction du mode de rétention, elles pourront être modifiées, ce qui aura des conséquences directes sur les isothermes.

Par ailleurs, la pression et la composition de la phase gazeuse seront directement fonction du niveau de rétention.

En général, les tritiures présentent une assez bonne rétention pendant un certain temps (une année environ pour UT_3) puis désorbent l'hélium. Certains composés comme LaNi_5T_6 présentent une excellente rétention sur des périodes plus longues (6).

III.2.4. Pression totale gazeuse en cours de stockage

La pression totale (tritium + hélium), $P(t)$, sera fonction de la pression partielle initiale de tritium, p_0 , de son évolution $p_T(t)$, au cours du temps, du niveau global de rétention au cours du temps, $R(t)$, [$R(t)$ = volume d'hélium retenu dans la phase solide/volume d'hélium théorique généré dans la phase solide] du volume de tritium initialement stocké dans la phase solide, V_0^S , et du volume mort du four de stockage, V_M . Soient :

- . $V_T^G(t)$, le volume t.p.n. de tritium dans la phase gaz en fonction du temps
- . $V_T^S(t)$, l'équivalent volume t.p.n. de tritium dans la phase solide en fonction du temps
- . $V_{He}^G(t)$, le volume t.p.n. d'hélium dans la phase gaz en fonction du temps
- . $V_{He}^S(t)$, le volume t.p.n. d'hélium généré dans la phase solide en fonction du temps

En considérant le gaz comme parfait, à 0°C, on peut écrire :

$$V_T^G(t) = p_T(t) V_M$$

$$V_T^{S+G}(t) = (V_o^S + p_o V_M) e^{-\lambda t} \quad \text{d'où :}$$

$$V_T^S(t) = V_o^S e^{-\lambda t} + V_M [p_o e^{-\lambda t} - p_T(t)]$$

$$V_{He}^G(t) = 2\lambda V_M \int_0^t p_T(t) dt$$

$$V_{He}^S(t) = 2\lambda \int_0^t [V_o^S e^{-\lambda t} + V_M (p_o e^{-\lambda t} - p_T(t))] dt$$

$$V_{T+He}^G(t) = V_T^G(t) + V_{He}^G(t) + [1-R(t)] V_{He}^S(t)$$

$$V_{T+He}^G(t) = p_T(t) V_M + 2\lambda V_M \int_0^t p_T(t) dt + [1-R(t)] [2\lambda \int_0^t [V_o^S e^{-\lambda t} + V_M (p_o e^{-\lambda t} - p_T(t))] dt]$$

et :

$$P(t) = \frac{V_{T+He}^G(t)}{V_M} \quad \text{est fonction de } p_T(t), V_o^S, V_M \text{ et } R(t)$$

$$P(t)V_M = p_T(t)V_M + 2\lambda V_M \int_0^t p_T(t)dt + [1-R] [(2V_o^S + 2V_M p_o)(1-e^{-\lambda t}) - 2\lambda V_M \int_0^t p_T(t)dt] =$$

$$p_T(t)V_M + (2V_o^S + 2V_M p_o)(1-e^{-\lambda t})(1-R(t)) + 2\lambda V_M R(t) \int_0^t p_T(t)dt$$

d'où :

$$P(t) = p_T(t) + \left(\frac{2V_o^S}{V_M} + 2p_o \right) (1 - e^{-\lambda t}) (1 - R(t)) + 2\lambda R(t) \int_0^t p_T(t)dt$$

Deux niveaux de rétention extrêmes peuvent être considérés :

. R = 0 : rétention nulle

$$P(t) = p_T(t) + \left(\frac{2V_o^S}{V_M} + 2p_o \right) (1 - e^{-\lambda t})$$

Dans la mesure où $p_T(t)$ est relativement très faible, l'on a :

$$P(t) \approx (2V_O^S/V_M)(1-e^{-\lambda t})$$

. R = 1 : rétention totale

$$P(t) = p_T(t) + 2\lambda \int_0^t p_T(t) dt$$

Cela signifie que la pression totale peut devenir importante dans la mesure où il n'y a pas rétention de l'hélium : si l'on considère un volume mort, V_M , de 100 ml, un volume de tritium stocké de 100 l, l'évolution de $P(t)$ suivra la loi approximative $(2 V_O^S/V_M)(1 - e^{-\lambda t})$ en faisant l'hypothèse d'une valeur négligeable de p_0 . Dans ces conditions, nous avons indiqué l'évolution de $P(t)$ ci-après :

t (j)	0	5	10	20	30	60	90
P(t) (bar)	ε	1,5	3,0	6,1	9,2	18,3	27,5

Cette estimation sommaire indique qu'il sera absolument nécessaire d'utiliser un composé offrant une bonne rétention de l'hélium de décroissance au moins pendant la durée représentative du stockage. Cela signifie aussi que, si le stockage solide est prévu pour une longue durée, il faudra auparavant en connaître ses caractéristiques de vieillissement, sous peine de devoir régulièrement récupérer l'atmosphère gazeuse afin d'éviter de trop fortes montées en pression pénalisantes au niveau de la sécurité.

III.2.5. Composition du gaz stocké lors de son utilisation

Lors de l'utilisation du stockage, c'est-à-dire lors de la déshydruration du composé solide, la composition du gaz sera directement fonction du niveau de rétention de l'hélium en cours de stockage (à la température ambiante) et du niveau de rétention pendant la déshydruration (à la température de désorption).

Si la rétention de l'hélium est nulle en cours de stockage, la totalité de l'hélium généré sera dans le volume mort. Lors de l'utilisation, il sera intéressant de d'abord récupérer l'hélium par pompage (à une pression légèrement supérieure à la pression palier de l'isotherme) à température ambiante, afin de pouvoir ensuite récupérer du tritium (DT) de bonne qualité par désorption thermique.

Si la rétention de l'hélium est totale (pendant le stockage et à la déshydruration), le matériau permettra de récupérer directement du tritium de bonne pureté, ce qui peut constituer un avantage fondamental du matériau.

III.2.6. Cinétique d'hydruration - déshydruration

Les cinétiques représentent une caractéristique fondamentale car elles conditionnent très largement la fiabilité d'un stockage solide.

La cinétique d'hydruration est fonction de nombreux paramètres :

. activation du matériau,

. pureté du gaz, la présence d'impuretés (He en particulier) même à faible niveau (0,1 % vol.) pouvant largement altérer la cinétique (13-14),

. exothermicité ($|\Delta H|$) de la réaction (15) qui par élévation de la température fait croître la valeur de la pression d'équilibre

. conductivité thermique du lit de stockage qui conditionne l'évacuation des calories

. différence entre la pression de chargement et la pression d'équilibre du matériau (13)

. conductance de la ligne de stockage (13) qui conditionne l'écoulement du gaz dans le stockage

. stoechiométrie initiale de l'hydruure, l'altération de la cinétique étant de plus en plus importante lorsque la stoechiométrie initiale croit.

De la même façon, la cinétique de désorption sera fonction de l'endothermicité de la réaction (qui conditionne la puissance de chauffage du four de stockage), de la conductivité thermique du lit de stockage (qui conditionne l'élévation de sa température), de la conductance de la ligne, de la stoechiométrie initiale de l'hydruure (la cinétique étant d'autant meilleure que la stoechiométrie initiale est grande), de la différence entre la pression d'équilibre de l'hydruure à la température considérée et la pression d'hydrogène au-dessus du lit, de la porosité des filtres faisant barrière aux particules solides et de la dimension de ces dernières.

III.3. Choix du matériau de stockage

Le choix dépendra de plusieurs critères qu'il est utile de déterminer avant de comparer les différents matériaux susceptibles d'être intéressants pour établir des choix.

III.3.1. Critères de choix

Les critères de choix sont multiples et les principaux sont indiqués ci-après :

- . rapport entre le volume stocké et la masse hydrurée :
ce rapport caractérise la capacité massique du stockage
- . rapport entre le volume stocké et le volume d'hydrure
ce rapport caractérise la capacité volumique du stockage

- . pression d'équilibre à température ambiante :

elle sera suffisamment faible (10^{-2} bar par exemple) pour assurer une bonne sécurité de stockage. Il ne sera pas utile de rechercher une pression trop faible ($< 10^{-6}$ bar par exemple) compte tenu de la contribution extrêmement rapide de l'hélium de décroissance (6.III.2.4.), dans la mesure où le matériau ne permet pas une rétention totale de cet hélium.

- . température correspondant à la pression de désorption:

elle sera la plus faible possible ($< 500^{\circ}\text{C}$ par exemple) pour obtenir une pression de DT suffisante (1 bar par exemple), afin de minimiser l'apport d'énergie utile et de minimiser la perméation tritium au travers du matériau de confinement.

En fait, ces deux derniers critères concernent directement les valeurs ΔH et ΔS du système : si l'on considère l'équation $\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$, l'on peut les expliciter ainsi :

$$- \text{ Pour } T = 293^{\circ}\text{K}, P < 10^{-2} \text{ bar } \rightarrow (R \ln 10^{-2} + \Delta S) 293 > \Delta H$$

$$\text{ou : } \Delta H \text{ (cal/mole)} < -2680 + 293 \Delta S \text{ (cal/}^{\circ}\text{K/mole)}$$

- Pour $P = 1 \text{ bar}$, $T < 500^\circ\text{C}$ \rightarrow $\Delta H > 773 \Delta S$

Il faudra donc choisir à priori des systèmes vérifiant ces deux inéquations, c'est-à-dire ayant des couples de valeurs $[\Delta H, \Delta S]$ situés dans la zone non hachurée du graphique ci-après (Fig.2) :

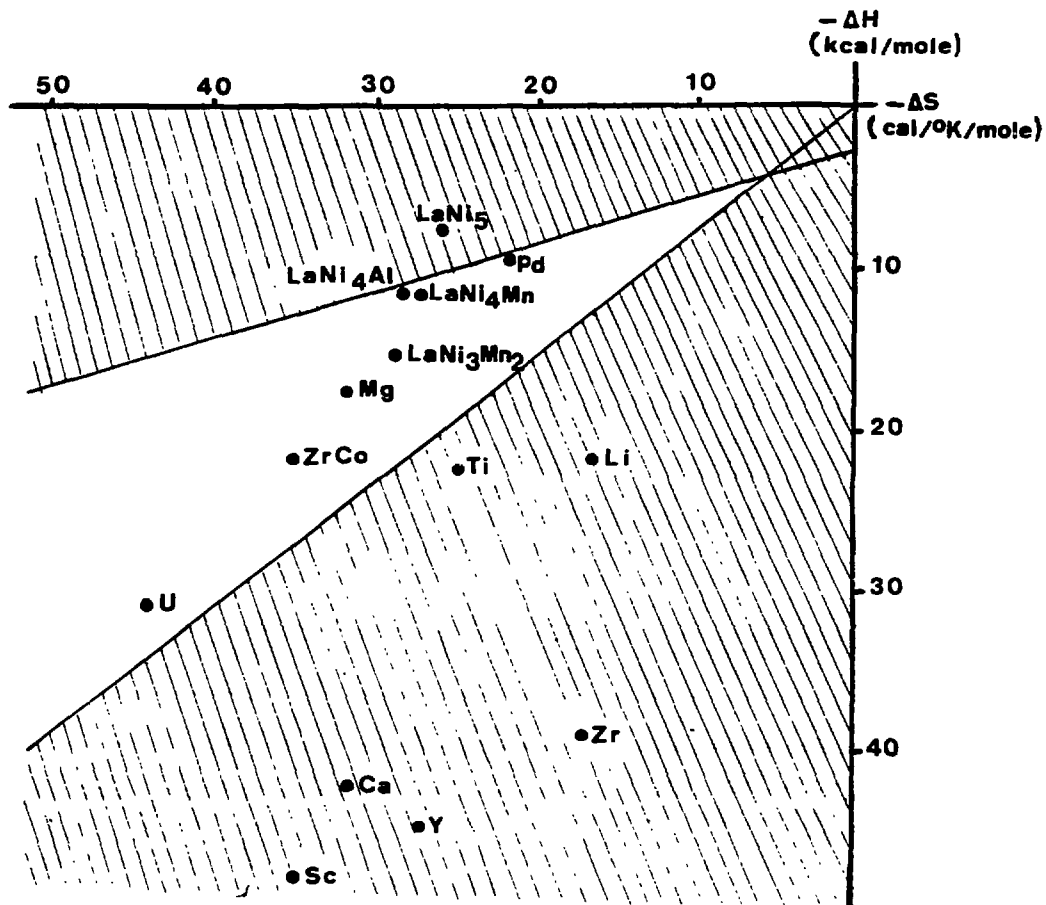


Figure 2 : Graphique de sélection de matériaux

Autres critères importants :

- . cinétiques d'hydruration et déshydruration
- . les coûts
- . l'activation du matériau qui devra être aisée
- . la sensibilité aux impuretés qui sera la plus faible possible
- . la pyrophoricité qui sera minimale pour des raisons de sécurité : il faut cependant remarquer que le paramètre "tritium" est à ce niveau plus pénalisant que le paramètre "pyrophoricité". Dans la mesure où le tritium est manipulé dans des conditions garantissant la sécurité, le risque potentiel dû à la pyrophoricité d'un composé devient négligeable.

III.3.2. Comparaison de différents matériaux

Nous avons récapitulé dans le tableau ci-après les caractéristiques de quelques hydrures "à priori" intéressants, en notant:

- . le rapport volumé stocké/volume d'hydrure, R1
- . le rapport volume stocké/masse d'hydrure, R2
- . la valeur de la pression palier à 20°C, P20°C
- . la valeur de la température correspondant à une pression palier de 1 bar, T (1 bar)

Cette liste n'est évidemment pas exhaustive mais comporte les principaux matériaux potentiels ayant des caractéristiques assez différentes.

A noter que les valeurs de ces caractéristiques doivent être considérées comme approchées car très tributaires de la pureté du matériau.

HYDRURE	R1 (l/ml)	R2 (l/g)	P 20°C (bar)	T (1bar) (°C)
TERRES RARES	1,7 (CeH ₂)	0,32 (CeH ₂)	< 10 ⁻²⁰	> 1000
ZrH ₂	1,34	0,24	< 10 ⁻⁹	880
TiH ₂	1,70	0,45	< 10 ⁻⁹	650
UH ₃	1,52	0,14	< 10 ⁻⁹	430
Zr-CoH ₃		0,22	< 10 ⁻⁷	335
Mg H ₂	1,21	0,85	< 10 ⁻⁵	280
LaNi ₄ MnH ₅	0,75	0,13	< 10 ⁻²	150
Pd H _{0,70}	- 0,78	0,073	2.10 ⁻²	130
LaNi ₅ H ₆	0,93	0,15	2	< 20
LaNi ₃ Mn ₂ H ₄	0,6	0,10	< 10 ⁻⁴	250

III.3.3. Choix possibles

Les hydrures de terres rares nécessitent des températures élevées de désorption, indépendamment de leur coût très élevé (et de leur pyrophoricité très importante).

Zr H₂ ne se décompose qu'à température élevée, la cinétique d'hydruration est lente en dessous de 600°C et le matériau est sensible aux impuretés.

LaNi₅H₆ offre une pression d'hydrogène trop importante à température ambiante.

Mg, bien que présentant des caractéristiques très bonnes, s'hydrure très lentement en nécessitant la mise en oeuvre de pressions élevées et est sensible aux impuretés.

Restent Ti, U, ZrCo, LaNi₄Mn, LaNi₃Mn₂ et Pd. Ces matériaux ont déjà été largement utilisés pour un stockage d'hydrogène. Ti offre une très bonne capacité de stockage mais a l'inconvénient de nécessiter une température relativement élevée pour la désorption. Il apparaît donc intéressant pour des stockages de longue durée ne mettant donc en oeuvre des désorptions qu'assez rarement. Pd offre un intérêt indéniable mais est d'un coût élevé. LaNi₄Mn₂ offre une capacité moyenne.

U, ZrCo et La Ni₄Mn représentent tous trois de bons compromis. U, bien que pyrophorique, offre une excellente stabilité à température ordinaire et ne nécessite pas une température de désorption trop élevée. Il est par ailleurs d'un coût très faible. Son intérêt en tant que matériau de stockage du tritium n'est plus à démontrer. ZrCo, (bien que présentant aussi une certaine pyrophoricité), offre une excellente stabilité et permet une désorption à température relativement faible. LaNi₄Mn permet une désorption à température basse et comporte une stabilité qui peut être considérée comme suffisante à température ambiante.

Le choix final doit faire intervenir le critère de rétention d'hélium.

A ce niveau, tous les composés n'ont pas été étudiés, en particulier ZrCo. En ce qui concerne l'uranium, l'on sait (8-9) que la rétention est partielle mais relativement bonne pendant environ une année, cette rétention étant par ailleurs fonction de la taille du grain de tritium pour une température donnée.

Pour le lanthane-nickel, la rétention observée (6) est quasi totale sur des durées allant jusqu'à six ans. Concernant les substitués du type $\text{LaNi}_{5-y}\text{Mn}_y$, il est très probable qu'une forte rétention sera observée, par analogie avec les observations faites (16) avec les composés intermétalliques lanthane-nickel-aluminium. En tout état de cause, des études de vieillissement sont en cours (15) pour plusieurs substitués ($y=0, 1$ et $1,5$). Les résultats permettront de pouvoir faire des choix définitifs quant à leur utilisation en tant que matériaux de stockage du tritium.

III.4. Avantages du stockage solide

III.4.1. Capacité volumique du stockage

Cette capacité est très importante puisque bon nombre d'hydrures permettent de stocker des quantités d'hydrogène supérieures à $0,7 \text{ l.ml}^{-1}$. Ceci représente l'avantage essentiel de ce type de stockage qui réduit considérablement l'encombrement par rapport à un stockage gaz.

III.4.2. Capacité massique du stockage

La masse du stockage sera en fait plus conditionnée par l'infrastructure de stockage que par la masse elle-même du matériau de stockage : une capacité de 200 l correspondra à une masse d'hydrure d'environ 1,5Kg (pour LaNi_4Mn ou U par exemple) à laquelle il faut ajouter celles des confinements, du système de chauffage etc..., l'ensemble pouvant peser environ 15 Kg, ce qui conduit à une capacité massique globale d'environ 13 l/Kg soit un gain d'environ un facteur 4 par rapport au stockage gaz.

III.4.3. Sécurité de stockage

Elle est améliorée grâce à la possibilité de stocker à basse pression. Cependant, cette amélioration n'est que partielle, car les désorptions mettent en oeuvre des pressions comparables à celles d'un stockage gaz, en présence d'un système de chauffage pouvant lui-même être la source d'incidents. Par ailleurs, cette basse pression n'est qu'un avantage fictif dans la mesure où le matériau n'offre pas une bonne rétention d'hélium.

III.4.4. Qualité du gaz utilisé

Ce point peut constituer un avantage important par rapport au stockage gaz, en fonction du niveau de rétention de l'hélium dans le matériau.

Si la rétention est totale en cours de stockage et lors de la désorption, le gaz DT récupéré sera de bonne qualité. Il suffira d'effectuer un pompage à température ambiante du volume mort (à une pression légèrement supérieure à celle correspondant au palier isotherme) afin d'éliminer l'hélium présent dans la phase gazeuse et de désorber ensuite le gaz DT.

Si la rétention est nulle, la totalité de l'hélium pourra d'abord être récupérée de la phase gazeuse, avant de désorber un gaz DT de bonne pureté.

Si la rétention est partielle, la récupération d'un gaz de bonne qualité est moins aisée. Elle nécessitera une désorption totale (DT +He) du gaz dans une capacité, suivie d'une absorption du gaz DT qui permettra d'éliminer He puis d'une désorption du gaz DT.

Il apparaît donc qu'un stockage solide peut permettre une purification (plus ou moins aisée) du gaz DT lors de son utilisation, ce qui peut représenter un avantage fondamental dans la plupart des applications pratiques.

III.5. Inconvénients du stockage solide

III.5.1. Pureté du gaz à stocker

Pour la plupart des matériaux, le gaz à stocker devra être exempt d'impuretés. En effet certaines, comme l'oxygène peuvent réagir, altérer la capacité et modifier les caractéristiques thermodynamiques du matériau. Cette

consommation de matériau nécessitera aussi une maintenance accrue et générera des déchets solides tritiés. En ce qui concerne les impuretés inactives, elles altèrent les cinétiques d'hydruration comme signalé précédemment (§.III.2.6.).

III.5.2. Disponibilité du gaz et fiabilité d'utilisation

Le stockage nécessitera d'abord une activation du matériau puis un chargement dépendant de la cinétique d'hydruration. La récupération du gaz mettra en oeuvre un système de chauffage présentant souvent une certaine inertie et conduisant à des cinétiques de désorption relativement lentes et pénalisantes pour la fiabilité d'utilisation.

III.5.3. Contrôle du stockage

Le contrôle du gaz DT stocké nécessitera des bilans entrée-sortie à chaque opération, si l'on veut connaître l'inventaire tritium en temps réel, ce qui conduira à cumuler des incertitudes sur celui-ci. Si un inventaire précis est requis il faudra alors désorber la totalité du gaz dans une capacité où seront effectuées des mesures PVT, ou effectuer une détermination par calorimétrie globale dans la mesure où l'on dispose d'un calorimètre ayant une cellule de mesure de taille compatible avec l'ensemble de stockage.

III.5.4. Technologie, perméation tritium et maintenance

La technologie mise en oeuvre sera assez lourde pour des raisons de sécurité. En général, le matériau de stockage devra être sous double confinement, le confinement secondaire devant permettre de contenir le gaz DT qui peut perméer suite aux opérations de désorption et de confiner la totalité du gaz stocké en cas de rupture de la première barrière. Cette technologie plus complexe que celle d'un stockage gaz entraînera des opérations de maintenance pénalisantes au niveau de la fiabilité de fonctionnement et de la sécurité, indépendamment des interventions de remplacement du matériau de stockage conduisant à la génération de déchets solides tritiés.

III.5.5.. Coûts

Ils sont relativement importants, un four de stockage d'environ 200 l pouvant avoir un coût de l'ordre de 400 kF avec l'instrumentation nécessaire. De plus et en toute rigueur, il faut faire intervenir les coûts de maintenance et ceux relatifs à la gestion (et éventuellement au traitement) des déchets solides tritiés. L'expérience montre que ces coûts ne sont pas des moindres, bien qu'ils ne soient pas généralement pris en compte initialement.

III.6. Equipements associés au stockage solide

Les équipements correspondants nécessitent les principaux éléments suivants :

- le matériau lui-même qui sera introduit sous forme massive ou en poudre suivant la technologie adaptée et la facilité d'activation
- un premier confinement, en général un acier offrant une bonne tenue mécanique en température (par exemple l'acier austénitique XN26)
- des poreux métalliques permettant l'écoulement du gaz tout en confinant le matériau. Leur porosité permettra de s'affranchir de transferts de particules tout en évitant une perte de charge importante. Cette porosité est fonction du matériau et de la taille limite du grain après plusieurs cycles d'hydruration - déshydruration (20 μm correspond souvent à un bon compromis).
- un système de chauffage permettant une cinétique de désorption optimisée
- un système de refroidissement (éventuellement) afin d'optimiser la cinétique d'hydruration exothermique

- un double confinement muni d'une prise de vide. Il permettra de confiner le gaz DT de perméation au travers le premier confinement et de contenir le gaz stocké en cas d'incident.
- des écrans thermiques permettant de minimiser la température du double confinement lors des désorptions
- les vannes d'entrée-sortie du gaz DT
- la vanne de vide du double confinement
- un échangeur thermique pour permettre de refroidir le gaz désorbé, si besoin est.
- une instrumentation : thermocouples pour contrôle de la température du four et sa régulation, capteur de pression en sortie de gaz, jauge à vide pour contrôle du vide dans le double confinement, chambre à ionisation pour contrôle tritium de son atmosphère, électronique associée à toute cette instrumentation qui devra permettre d'assurer en outre une garantie de la sécurité.

Des équipements très variés ont été mis au point dans divers laboratoires (13,15,17-19) pour le stockage des hydrogènes. Leur niveau de sophistication dépend beaucoup de l'utilisation qui en est faite. Les laboratoires qui manipulent actuellement du tritium en quantité importante possèdent, bien sûr, des systèmes de stockage solide, mais d'une façon générale, ils essaient d'en optimiser la technologie dont les améliorations progressives ne sont validées qu'avec une bonne expérience.

L'expérience, ici encore, montre qu'il faut rechercher la simplicité (tout en respectant les objectifs) afin de s'affranchir au mieux d'une maintenance pénalisante au niveau de la fiabilité et de la sécurité et afin de minimiser les coûts qui peuvent devenir très importants lorsqu'une "mauvaise" technologie a été engagée au sein de l'unité tritium.

IV - CHOIX DU MODE DE STOCKAGE

Le choix d'un mode de stockage n'apparaît pas très facile à établir compte-tenu des avantages et inconvénients précités.

En tout état de cause, il est préalablement nécessaire d'examiner les critères de choix d'un stockage.

IV.1. Critères de choix d'un mode de stockage

Qu'il s'agisse d'un laboratoire tritium de petite dimension ou d'une unité à échelle industrielle, le stockage du tritium constituera un élément important et sera effectué en fonction des principaux critères suivants :

IV.1.1. Qualité du gaz à stocker

Si le gaz contient des impuretés réagissant avec les matériaux de stockage solide (ce qui est le cas des gaz DT avant purification ou des effluents tritiés), un stockage gaz s'imposera, de même que si le gaz contient des quantités non négligeables (> 0,1% vol.) d'impuretés inactives.

IV.1.2. Fréquence d'utilisation du gaz - Durée du stockage

Ce critère important conditionne la fiabilité et la souplesse d'utilisation et il est lié à la durée du stockage. Pour un stockage de longue durée, les temps inhérents aux opérations de chargement et déchargement du stockage ne comporteront évidemment pas la même pénalisation que pour un stockage où la fréquence d'utilisation sera grande.

IV.1.3. Quantité de gaz stocké

Elle peut être très variable en fonction de l'unité tritium mais aussi des différents postes de travail au sein de cette unité. L'inventaire tritium stocké constitue un élément fondamental au niveau de la sécurité.

IV.1.4. Contrôle du stockage

La manipulation du tritium nécessite de nombreux contrôles dont celui de l'inventaire tritium. A ce niveau, les stockages constituent des points particulièrement concernés par ces contrôles qui requièrent la meilleure précision et dont la fréquence peut être importante, sinon permanente.

Malgré tout, ce critère ne sera pas prédominant car dans le cas d'un stockage solide, l'inventaire pourra être établi à l'aide de bilans "entrées-sorties", de moins bonne précision certes, mais devant cependant permettre de répondre au besoin dans la plupart des cas. Dans le cas d'un stockage gaz, l'inventaire est directement accessible en temps réel par mesures PVT associées à l'analyse de la qualité du gaz.

IV.1.5. Coût

Il est évidemment à minimiser.

IV.2. Choix du mode de stockage

De façon très schématique, il pourra être établi en fonction d'une logique schématisée sur la Figure 3 et faisant intervenir les principaux critères :

- . qualité, Q, définie par le niveau d'impuretés I (en v.p.m.)

- . fréquence d'utilisation, F,(en nombre d'opérations de chargements et / ou de déchargements par jour)

- . quantité de gaz stocké définie par le volume, V,(en l)

Cette logique, ci-après, ne constitue bien évidemment qu'une base de choix au premier degré.

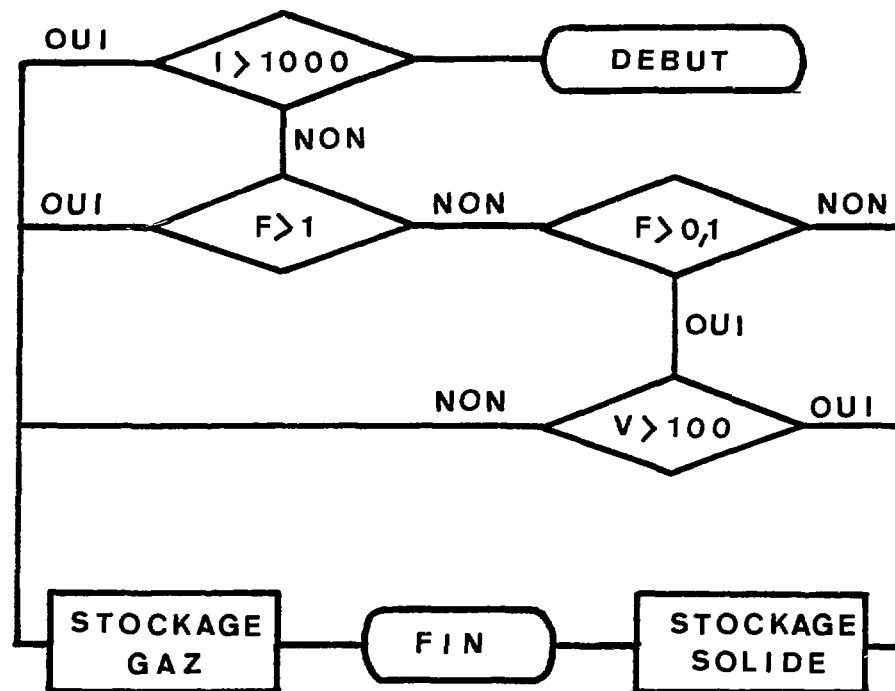


Figure 3 : Logique du choix de mode de stockage

V - APPLICATION AU CAS D'UNE UNITE TRITIUM POUR UN REACTEUR DE FUSION (Inventaire ≥ 1 Kg T_2)

Plusieurs grandes unités de traitement peuvent actuellement servir de référence :

- Le "Tritium System Test Assembly" (TSTA) dont le schéma de principe, extrait de (20), est indiqué sur la Figure 4.

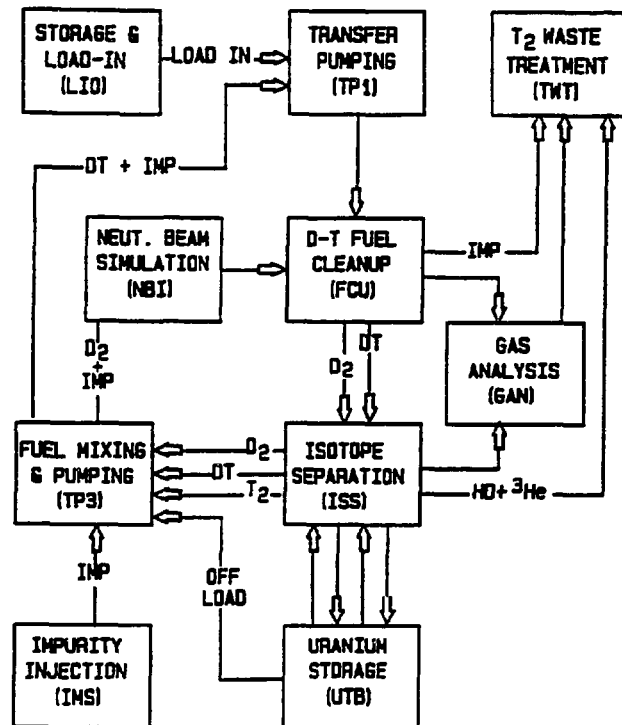
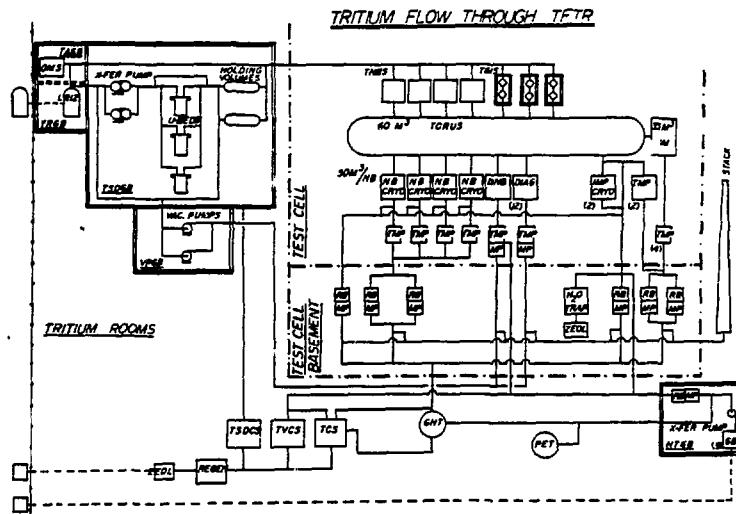


FIGURE 4 : Main Process Flow Paths for the Integrated Fuel Loop at TSTA.

L'ensemble du système, localisé à LOS ALAMOS (USA), est opérationnel en milieu tritium. Cette unité n'est pas chargée de retraiter l'atmosphère d'un tokamak, mais d'en simuler le retraitement à partir d'une chambre simulant le tore.

• L'unité de traitement du "Tokamak Fusion Test Reactor" (TFTR) dont le schéma de principe, extrait de (21) est indiqué sur la Figure 5.



- LP-12 SHIPPING CONTAINER
- TGIS TRITIUM GAS INJECTION SYSTEM
- QMS QUADRUPOLE MASS SPECTROMETER
- TRGB RECEIVING GLOVEBOX
- TAGB ANALYTICAL GLOVEBOX
- TSDGB TRITIUM STORAGE & DELIVERY GLOVEBOX
- VPGB VACUUM PUMP GLOVEBOX
- HTGB HOLDING TANK GLOVEBOX
- TNBS TRITIUM NEUTRAL BEAMS
- MM MAINTENANCE MANIPULATOR
- NB CRYO NEUTRAL BEAM CRYOPANEL
- DNB DIAGNOSTIC NEUTRAL BEAM
- DIAG DIAGNOSTICS
- IMP CRYO IMPURITY CRYOPANEL
- TMP TURBO MOLECULAR PUMP
- MP MECHANICAL PUMP
- RB ROOTS BLOWER
- U-BED URANIUM BED
- ZEOL ZEOLITE BED
- GB GETTER BED
- GHT GAS HOLDING TANK
- TSDCS TRITIUM STORAGE & DELIVERY CLEANUP SYSTEM
- TVCS TRITIUM VAULT CLEANUP SYSTEM
- TCS TORUS CLEANUP SYSTEM
- PET PLASMA EXHAUST TANK
- GHT GAS HOLDING TANK
- REGEN REGENERATION SYSTEM

Figure 5 : Tritium Flow Through TFTR

L'ensemble du système, localisé à PRINCETON (USA) est opérationnel en deutérium, la phase tritium étant en cours de préparation.

- L'unité de traitement du "Joint European Torus" (JET) dont le schéma de principe, extrait de (22), est indiqué sur la Figure 6.

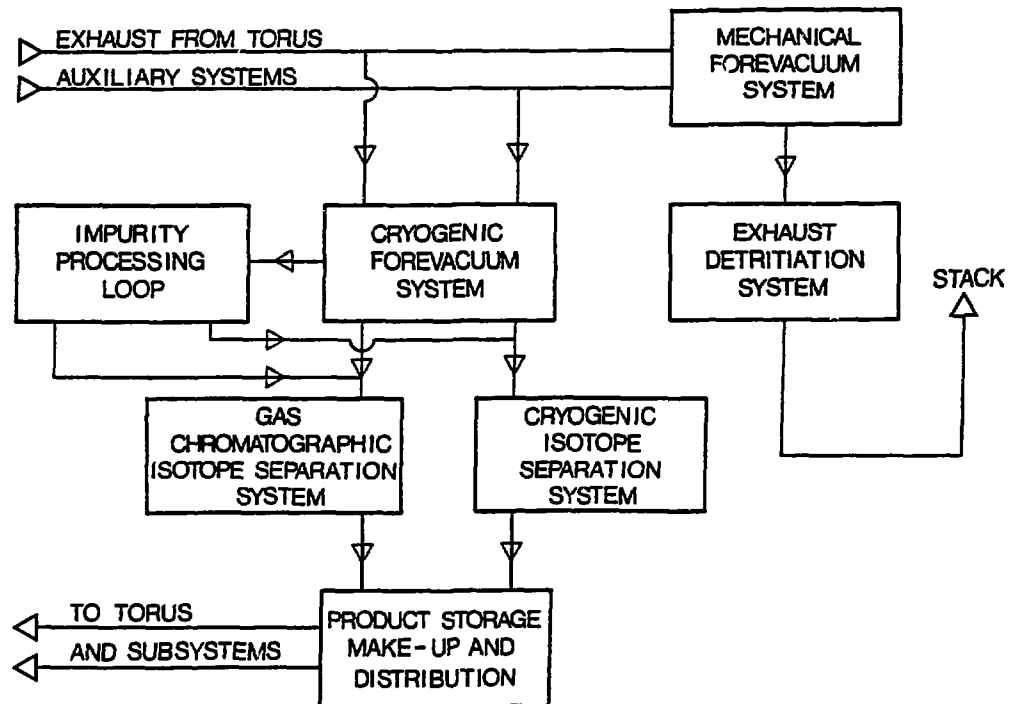


Figure 6 : Scheme of AGHS

L'ensemble du système, localisé à CULHAM (GB) est actuellement en cours de construction.

• L'unité de traitement de "Next European Torus" (NET), actuellement en phase de conception, et dont le schéma de principe probable, extrait de (23), est indiqué sur la Figure 7.

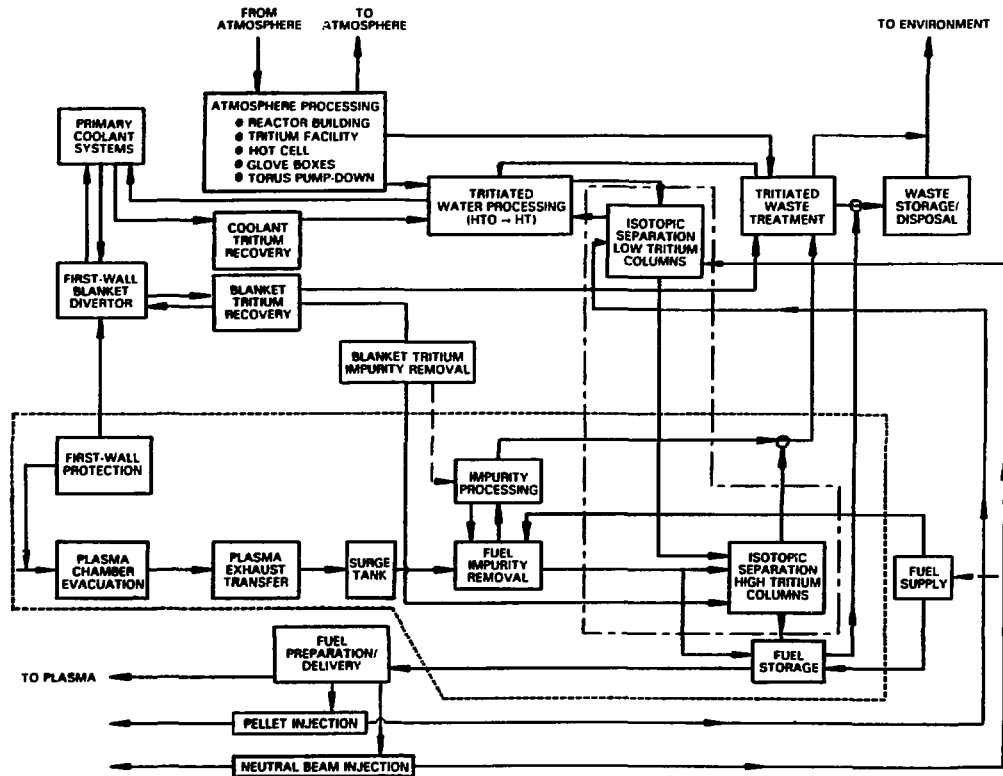


Figure 7 : NET fuel processing system-block diagram

Ces grands projets ayant des objectifs fondamentaux très différents, les unités de traitement correspondantes ont des caractéristiques très diverses, en particulier au niveau des quantités de gaz D,T mises en oeuvre et au niveau des procédés (nature, taille, complexité).

Cependant, le stockage du tritium et de façon générale du gaz D,T, constitue un élément commun à toutes ces unités de traitement.

V.1. Identification classificatoire des stockages

Ces unités de traitement comportent des "stockages primaires" de tritium purifié ayant des objectifs différents :

- stockages correspondant à la fourniture initiale du tritium
- stockages du tritium liés aux unités de séparation isotopique
- stockages du tritium servant d'approvisionnement pour les unités de préparation et de mise en forme du combustible.

Elles comportent aussi des "stockages secondaires" de tritium purifié à l'intérieur des unités de fonctionnement. Ils correspondent généralement à des stockages de moindre capacité qui alimentent ou proviennent d'un stockage primaire :

- stockages de tritium et/ou de gaz DT résultant d'opérations diverses de purification et en attente de transfert vers un "stockage primaire"
- stockages de tritium et/ou de gaz DT dans les unités de préparation du combustible, avant injection dans le tore.

Il existe enfin les stockages de gaz DT impur inhérents aux traitements de purification. Bien que ne s'agissant pas, à proprement parler, de stockages de tritium (sous-entendu exempt d'impuretés), ils représentent des inventaires de tritium importants et peuvent être considérés comme des "pseudo-stockages" :

- stockages des gaz DT pompés du tore avant traitement général
- stockages des gaz DT en attente ou en cours de purification dans les différentes unités correspondantes.

V.2. Caractéristiques dynamiques des stockages

Les "stockages primaires" sont en général de longue durée et peuvent être considérés comme des "stockages statiques". En effet, bien que leurs inventaires tritium soient variables par suite de transferts entrée-sortie, ils demeurent néanmoins globalement importants de façon permanente.

A contrario, les "stockages secondaires" sont de courte durée et peuvent être considérés comme des "stockages dynamiques" car ils sont fonctionnellement transitoires.

Les "pseudo-stockages" peuvent être "statiques" ou "dynamiques" selon que les processus de traitement sont en continu ou non.

V.3. Modes de stockage associés

Les "stockages primaires" seront généralement sous forme solide car $\{ I < 1000, F < 1 \text{ et } V > 100 \}$ suivant la logique prédéfinie (§IV.2).

Les "stockages secondaires" pourront être sous forme gaz si $\{ F > 1 \text{ ou } 0,1 < F < 1 \text{ et } V < 100 \}$ (cas des unités de préparation du combustible avant injection dans le tore), ou sous forme solide si $\{ F < 0,1 \text{ ou } 0,1 < F < 1 \text{ et } V > 100 \}$, (cas des stockages dans les unités de purification). Les choix résulteront surtout du mode d'utilisation du stockage et viseront une optimisation de leur fiabilité de fonctionnement.

Les "pseudo-stockages" seront sous forme gaz car généralement $\{ I \gg 1000 \}$.

VI - APPLICATION AU CAS D'UNE UNITÉ TRITIUM DE MOYENNE
(INVENTAIRE < 1Kg T₂) OU PETITE DIMENSION (INVENTAIRE < 0,1 Kg T₂)

La plupart des unités tritium se situant hors des grands projets pour la Fusion sont (ou seront) en fait des laboratoires d'études, ces dernières étant très diversifiées dans leurs objectifs bien que généralement orientées sur la technologie tritium pour les besoins de la Fusion.

Les stockages de tritium y sont donc très tributaires des études effectuées et il en est de même des modes de stockage. Malgré tout, certains postes de stockages sont communs à toute unité tritium et une approche d'identification des stockages peut être faite de même que certains choix au niveau du mode.

VI.1. Identification des stockages

Ces unités tritium comportent aussi des "stockages primaires" de tritium purifié ayant des objectifs communs :

- . stockages correspondant à la fourniture initiale de tritium
- . stockages de tritium après séparation isotopique
- . stockages de tritium servant d'approvisionnement de base pour les études et les besoins du laboratoire.

D'une façon générale, ces stockages seront "statiques" et leurs inventaires tritium relativement importants.

Elles comportent aussi des "stockages secondaires" de tritium purifié au niveau des installations spécifiques des études :

- . stockages de tritium transféré d'un "stockage primaire" et utilisé ponctuellement pour une étude

- . stockages de tritium transféré d'un "stockage primaire" et utilisé pour réaliser les mélanges variés nécessaires aux études menées dans le laboratoire
- . éprouvettes pour études de vieillissement de tritiures de composés divers, l'ensemble des éprouvettes pouvant constituer un inventaire tritium non négligeable et assimilable à un stockage.

Généralement ces stockages de tritium, initialement purifié et utilisé pour des études à caractère ponctuel, sont "dynamiques". Dans le cas particulier des études de vieillissement, ils seront évidemment "statiques".

Enfin, les "pseudo-stockages" correspondent aux gaz impurs résultant des études et qui sont stockés en attente de retraitement. Ils sont donc "dynamiques".

IV.2. Modes de stockage associés

Les modes de stockage dépendront beaucoup des possibilités technologiques du laboratoire, indépendamment des critères usuels tels que l'inventaire tritium du stockage, sa fréquence d'utilisation, la sécurité, les rejets etc....

Au niveau des "stockages primaires", ils pourront être sous forme solide dans la mesure où les volumes correspondants deviennent importants ($V > 100$) avec une fréquence d'utilisation relativement faible ($F < 0,1$). Sinon, un stockage sous forme gaz apparaît plus intéressant au niveau de la fiabilité de manipulation et de la souplesse d'utilisation qui, par définition, représente un critère de premier ordre pour un laboratoire d'études.

En ce qui concerne les "stockages secondaires", ils seront généralement sous forme gaz car la fréquence d'utilisation sera importante et /ou les volumes mis en jeu relativement faibles ($F > 1$ ou $0,1 < F < 1$ et $V < 100$). Les stockages solides pour études de vieillissement peuvent à ce niveau être considérés comme cas particulier.

Les "pseudo-stockages" seront sous forme gaz car généralement { I >>1000 }.

Il est évident que le choix d'un mode de stockage est souvent délicat à rationaliser pour un laboratoire d'études qui, par définition, cumule de nombreux cas particuliers difficilement insérables dans une logique.

En outre le choix sera particulièrement tributaire de la technologie mise en oeuvre et, en particulier, des modes de transfert du tritium entre les différentes unités opérationnelles du laboratoire (24). Par exemple, dans la mesure où ces unités ne sont pas interconnectées par des lignes de transfert gaz, l'option de stockage sous forme solide sera plus facilement retenue.

Les choix seront aussi fonction de l'infrastructure du laboratoire et des moyens. En effet, le stockage sous forme solide nécessite une maintenance et conduit à des déchets solides tritiés qu'il faut stocker voire retraiter, tout en évitant (minimisant) des rejets de tritium, ce qui nécessite des moyens technologiques supplémentaires et coûteux.

C O N C L U S I O N

Ce document constitue une synthèse relative au stockage du tritium, sur un plan général. Il permet d'établir des choix rationnels quant au mode de stockage qui est effectué sous forme gazeuse ou solide et ceci pour des unités tritium de tailles différentes.

Il démontre, par ailleurs, qu'un stockage sous forme solide, bien que séduisant à priori, ne constitue pas la solution universelle et qu'en tout état de cause, le matériau de stockage ne peut être définitivement choisi qu'après avoir effectué des études de vieillissement approfondies.

J'espère enfin qu'il pourra constituer un enseignement de base pour les "débutants tritium" à qui je demande la plus grande indulgence.

R E F E R E N C E S

- 1- J.O. HIRSHFELDER, C.F. CURTISS et R. BYRON BIRD
"Molecular Theory of gases and liquids", WILEY Editeur, p.2, Avril 67.
- 2- A. MICHELS et M. GOUDENET, Physica, 8,347,1941.
- 3- A. MICHELS, W. DE GRAAFF, T.WASSENAAR, J.M.H. LEVELT et P. LOUWERSE
Physica, 25,25-42, 1959.
- 4- Statistique Appliquée à l'Exploitation des Mesures - C.E.A. Tome 1, 114
MASSON Editeur, 1978.
- 5- W.M. MUELLER, J.P. BLACKLEDGE et G.G. LIBOWITZ
Metal Hydrides, Academic Press, NEW-YORK and LONDON, 1968.
- 6- R.C. BOWMAN, R.H. STEINMEYER, L.K. MATSON, A. ATTALA et B.D. CRAFT,
Fusion Technol.,8, 2337,1985.
- 7- A.M. RODIN et V.V. SURENYANTS, Russ. J. Phys. Chem.,45,612,1971.
- 8- R.C. BOWMAN et A.ATTALA, Phys. Rev. B16,1828,1977.
- 9- K.L. WILSON, M.E. MALINOWSKI et M.I. BASKES - SAND 76, 8221, Juillet 76.
- 10- R.C. BOWMAN, A.ATTALA et B.D. CRAFT, Fusion Technol., 8, 2366,85.
- 11- G.J. THOMAS et J.M. MINTZ, J. Nucl. Mater., 116,336,1983.
- 12- L.C. BEAVIS et W.J. KASS, J. Vac. Sci. Technol.,14,509,1977.
- 13- W.T. SHMAYDA et P. MAYER, Journal of the Less Common Metals, 104,239-250,
1984.
- 14- J.M. YARASKAVITCH et W.J. HOLTSLANDER, Proc. Int. Symp.on Metal - Hydrogen
Systems, MIAMI BEACH, FL, April 13-15, 1981, PERGAMON, OXFORD, 1982.

- 15- B. HIRCQ "Tritium Tasks for the NET FUSION Technology Program".
CEA Report N 2576 E, 68-69, Oct. 1988.
- 16- M.S. ORTMAN, T.J. WARREN et D.J. SMITH, Fusion Technol., 8, 2335, 1985.
- 17- J.E. NASISE, Fusion Technol., 14, 744-749, 1988.
- 18- H.S. CULLINGFORD, M.G. WHEELER et J.W. Mc MULLEN, LA-UR. 1906,1981.
- 19- W.J. HOLTSLANDER, T.E. HARRISON, V. GOYETTE et J.M. MILLER, Fusion Technol.,
8, 2473-2477, 1985.
- 20- J.L. ANDERSON et coll., Fusion Technol., 14, 438, 1988.
- 21- R.A. SISSINGH et R.L. ROSSMASSLER, Fusion Technol., 14, 923, 1988.
- 22- R. HAANGE et Coll., Fusion Technol., 14, 464, 1988.
- 23- P. DINNER et Coll., Fusion Technol., 14, 179, 1988.
- 24- B. HIRCQ, Fusion Technol., 14, 1299-1303, 1988.

Manuscrit reçu le 11 juin 1990

Achévé d'imprimer
par
le CEA, Service de Documentation Saclay
Juin 1990

DEPOT LEGAL
2ème trimestre 1990

ISSN 0429 - 3460

La diffusion des rapports et bibliographies du Commissariat à l'Energie Atomique est assurée par le Service de Documentation, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cédex, (France)

Reports and bibliographies of the Commissariat à l'Energie Atomique are available from the Service de Documentation, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cédex, (France)

*Edité par
le Service de Documentation
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
91191 GIF-sur-YVETTE Cédex (France)*

