

Pour des déchets et des effluents plus propres

Comme toute activité industrielle, l'industrie nucléaire produit des déchets. Les principaux déchets nucléaires issus de l'industrie électronucléaire sont les déchets dits « *de procédé* » résultant directement du traitement des combustibles usés. Il s'agit des solutions de produits de fissions et d'actinides mineurs qui seront vitrifiés ou des déchets de structure des assemblages combustibles qui seront compactés. Le conditionnement de ces déchets sera traité dans la suite de cette monographie. D'autres déchets dits « *technologiques* » résultent de l'exploitation des usines et laboratoires ; certains sont solides, comme, par exemple, des gants, des résines échangeuses d'ions, du petit matériel, ou encore des déchets de démantèlement ; d'autres sont liquides comme, par exemple, des effluents de décontamination, des solvants usagés, ou encore des liquides scintillants utilisés pour l'analyse. Même si l'activité mise en jeu est beaucoup plus faible que celle des déchets de procédés, les volumes de déchets technologiques peuvent être relativement importants, et le fait de mettre en œuvre des matières radioactives conduit, bien évidemment, à utiliser pour leur traitement une méthodologie particulière et adaptée.

La stratégie adoptée dans le plus grand nombre des applications est de **décontaminer*** le déchet avant de considérer son devenir. L'opération de décontamination est un préalable qui consiste à retirer le maximum de radioactivité du déchet technologique considéré, ce qui permet ensuite de gérer plus facilement des déchets devenus plus « propres ». Dans bien des cas, la contamination radioactive est localisée à la surface du déchet solide, et il est possible de la récupérer par différents « lavages ».

L'enjeu majeur de la décontamination radioactive est de réaliser cette opération en ne générant qu'un minimum de déchets ou d'effluents secondaires. Chaque procédé, pour minimiser la quantité de déchets produite, doit être imaginé ou développé en fonction de nombreux paramètres : la nature de la contamination, les conditions d'accessibilité, la température, l'humidité, la nature du matériau à traiter... Il est difficile, pour toutes ces raisons, d'appliquer un procédé universel. Chaque opération de décontamination nécessite donc la définition d'un procédé adapté.

La décontamination d'éléments solides (enceintes de boîtes à gant, outils, tuyauteries, cuves et autres enceintes...) peut être réalisée de manière pratique à l'aide de tampons imbibés ou bien de lessives. Toutefois, ces procédés rustiques condui-

sent à fabriquer des volumes de déchets conséquents. Ainsi, à l'heure actuelle, la décontamination de solides à l'aide de mousses permet de diviser d'un facteur 10 la quantité d'effluents secondaires. Lorsque cela est possible, la décontamination de surfaces à l'aide de gels permet d'envisager un traitement par voie sèche, ce qui conduit à produire des sous-produits solides, faciles à conditionner. *In fine*, le solide décontaminé présentera une contamination résiduelle faible, son immobilisation s'en trouvera facilitée d'un point de vue technico-économique.

Pour les effluents aqueux contaminés, notamment ceux issus des stations de traitement des effluents liquides (**STEL***), l'enjeu de la décontamination est d'optimiser la précipitation des radionucléides présents en utilisant des réactifs les plus sélectifs possibles à des concentrations les plus faibles possibles. De ce fait, la quantité de boues produite est minimisée, et le volume final à immobiliser sera optimisé.

Dans le cas des déchets organiques, l'enjeu du traitement est tout autre.

Un traitement, particulièrement adapté aux effluents et déchets organiques, consiste à réduire drastiquement leur volume par incinération. La contamination se trouve alors concentrée dans une cendre minérale de faible volume qui pourra être facilement conditionnée.

Une voie possible, bien adaptée aux petits volumes de liquides organiques, est l'oxydation hydrothermale par l'eau supercritique. Dans ce cas, l'effluent organique est également détruit, et la contamination se trouve concentrée dans un petit volume d'effluent aqueux qui peut rejoindre les stations de traitement des effluents liquides.

Tous ces procédés sont présentés dans ce chapitre qui fait le point sur les avancées technologiques du CEA en la matière.

Stéphane SARRADE,
Département d'études du traitement
et du conditionnement des déchets

Les procédés de décontamination

Les opérations de décontamination sont conduites au quotidien, dans l'industrie nucléaire, à la fois sur les solides, les liquides et les gaz. Le laboratoire des procédés avancés de décontamination du CEA-Marcoule améliore les procédés existants de décontamination des liquides et des solides et développe également de nouveaux procédés.

Les liquides, une fois décontaminés, doivent pouvoir être recyclés ou évacués par une filière classique de traitement (évaporation ou dilution, puis rejet en mer). La difficulté à décontaminer un liquide aqueux ou organique provient de la présence d'ions radioactifs solubilisés dans le solvant ou de traces d'ions **sorbés*** sur des particules solides de taille sub-microniques ou colloïdales (10 à 1 000 nm). Le CEA étudie notamment un procédé de coprécipitation couplé à une sédimentation des particules solides.

Pour les solides, il en est de même : décontaminer un équipement de petite taille (pompe, vanne, colis) permet de réutiliser l'équipement. Si c'est une installation de plus grande taille (cellule chaude, cuves de produit de fissions, canalisation, générateur de vapeur...) la décontamination permet la maintenance ou le démantèlement de l'installation. La difficulté à décontaminer un solide provient le plus souvent :

- d'une couche d'oxyde qui piège les radionucléides. Ce cas est fréquemment rencontré pour les métaux ;
- de radionucléides qui ont pu migrer ou diffuser en profondeur à l'intérieur du solide (cas du tritium dans les métaux) ou du césium dans les bétons poreux.

Décontamination des effluents liquides

Procédé par coprécipitation-décantation

Le traitement des effluents liquides du nucléaire par coprécipitation-décantation a été adopté sur la plupart des stations de traitement des effluents (STEL) depuis de nombreuses années. Ce procédé est simple, robuste et demeure aujourd'hui essentiel pour les effluents de composition complexe [1]. Par exemple, le sulfate de baryum est utilisé pour insolubiliser ou sorber le strontium. Les hydroxydes de fer et de cuivre sont utilisés pour piéger les émetteurs alpha et le ruthénium. Les particules solides sont ensuite isolées par décantation, et les boues radioactives obtenues sont enrobées dans du bitume

ou une matrice cimentaire. Optimiser les choix et les quantités de réactifs en regard des caractéristiques des effluents pour obtenir une décontamination maximale et une production minimale de déchets constitue un enjeu majeur.

La coprécipitation consiste à réaliser la précipitation d'un adsorbant dans l'effluent à décontaminer en présence du radionucléide que l'on veut piéger sur le solide. Le système modèle plus particulièrement étudié au CEA est la décontamination des effluents en strontium par le sulfate de baryum. En effet, cet adsorbant, utilisé sur la plupart des STEL, présente aussi l'avantage d'être également un précipité de référence pour les études de précipitation. La démarche expérimentale vise à observer l'impact des variables du procédé (mode et débit d'introduction des réactifs, mélange...) sur la taille des particules adsorbantes et, *in fine*, sur leur capacité à insolubiliser les radionucléides. Dans un premier temps, les mises en œuvre classiques sont testées : il s'agit du traitement en réacteur alimenté en continu, comme dans la chaîne de La Hague, ou en réacteur semi-fermé comme à la STEL de Marcoule. En terme de génie des procédés, le mode de fonctionnement du réacteur est généralement choisi en fonction du volume d'effluent à traiter. Si ce volume est important, le traitement est réalisé dans une chaîne de réacteurs alimentés en continu en effluent et en réactifs (du type chaîne STE3 de La Hague). Si le volume est plus réduit, le procédé utilisé est semi-continu, c'est-à-dire qu'au cours du traitement seul les réactifs sont introduits dans un volume d'effluent donné.

Afin de déterminer l'impact de ces deux mises en œuvre sur la décontamination, un pilote de laboratoire, dont l'hydrodynamique est représentative de celle d'un réacteur de taille industrielle, a été conçu. L'influence sur la décontamination des paramètres de génie des procédés comme la puissance dissipée par agitation, le temps de passage (rapport du volume du réacteur et du débit total de fluide qui le traverse pour le réacteur continu) ou le temps d'injection du réactif (pour le réacteur semi-continu) sont mis en évidence. Pour illustrer ces études, la figure 4 présente deux résultats marquants pour le réacteur continu : l'augmentation d'un facteur 2,5 du facteur de décontamination (défini comme le rapport de la concentration en radionucléide entrante ou initiale [selon le type de réacteur] et de la concentration dans le réacteur) quand le temps de passage passe de 5 à 20 min, et du même facteur quand la puissance dissipée est augmentée de 0,04 à 0,4 W/kg.

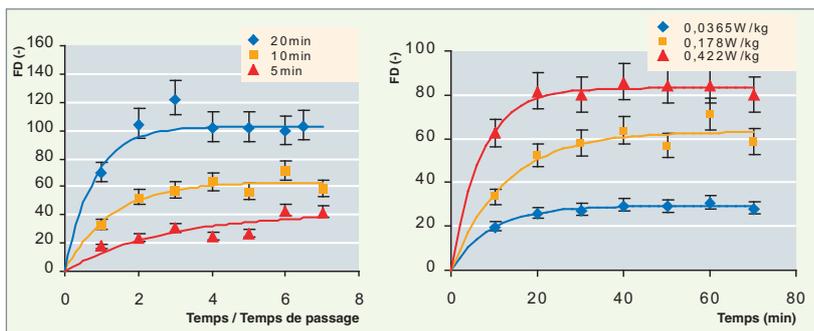


Fig. 4. Évolution du facteur de décontamination (FD) en strontium en fonction d'un temps adimensionné pour trois temps de passage : 5, 10 et 20 minutes (à gauche) et pour trois puissances dissipées par agitation : 0,04, 0,2 et 0,4 W/kg pour un temps de passage de 10 minutes dans l'installation-pilote du CEA (à droite).

Autre résultat marquant, le facteur de décontamination obtenu avec un traitement semi-continu est 10 fois plus grand qu'avec un traitement en continu pour une même concentration de $BaSO_4$.

La coprécipitation résulte du couplage de deux phénomènes : la formation des particules adsorbantes par précipitation et la capture des radionucléides. La modélisation de la précipitation du $BaSO_4$ étant bien établie, le CEA s'est attaché à mettre en place la modélisation de la capture du radionucléide sur le précipité en formation dans les deux types de réacteurs [2].

L'optimisation du procédé passe par la maîtrise de la formation des particules. En effet, ce sont les caractéristiques et la cinétique de formation de la population de particules qui conditionnent l'efficacité du procédé. Il a été mis en évidence que les conditions opératoires avaient une influence directe sur la granulométrie des cristaux et donc sur leur potentiel de décontamination. Cette observation conduit à envisager de nouveaux procédés qui permettent d'orienter favorablement la distribution de taille des cristaux.

Décontamination des solides

Le CEA développe de nouveaux procédés qui réduisent le volume des déchets secondaires produits, en remplacement des rinçages classiques acide-base qui génèrent des quantités d'effluents liquides importantes.

Décontamination par gels autoséchants dits « aspirables »

Les intérêts d'un tel traitement par rapport aux autres procédés existants sont nombreux [3]. D'abord, le traitement par gel permet d'éviter, lors d'une décontamination sur place d'installations radioactives, les projections de solutions aqueuses produisant de grandes quantités d'effluents radioactifs pour une efficacité limitée, en raison du faible temps de contact avec les pièces. Ensuite, cette approche permet de supprimer l'opéra-

tion classique de rinçage du gel par l'eau et ne produit ainsi aucun effluent liquide à traiter par la suite. Il en découle une simplification en terme de filière globale de traitement de la contamination (250 g/m^2 de déchet solide). Enfin, ces nouveaux gels peuvent être facilement mis en œuvre sur la surface à décontaminer sous forme d'un film déposé sur la surface par pulvérisation ou au pinceau. Après séchage total en quelques heures, les gels conduisent à

des paillettes solides éliminées avec la radioactivité qu'elles ont fixée par simple brossage ou aspiration (fig. 5 et 6).



Fig. 5. Gel aspirable fraîchement préparé.



Fig. 6. Après séchage d'un film de gel, des paillettes millimétriques sont obtenues.

Les gels développés peuvent être décrits comme des solutions colloïdales concentrées comprenant un ou plusieurs agents viscosants généralement minéraux, comme l'alumine ou la silice et un agent actif de décontamination, par exemple un acide, une base, un agent oxydant, un agent réducteur ou

un mélange de ceux-ci, choisi notamment en fonction de la nature de la contamination et de la surface. Le CEA a notamment développé, pour la décontamination de l'acier inoxydable d'une petite cellule à décontaminer de Marcoule, les premières formulations de gels aspirables oxydants à base de cérium IV. Pour la première fois, des concentrations de 0,3 à 1 mol/L de cérium sous forme de sels de nitrate ont pu être atteintes dans des formulations qui permettent le séchage rapide du gel en quelques heures. La formulation utilise un mélange original de silices comme base viscosante minérale. Un film mince de gel uniforme d'environ 500 µm d'épaisseur peut être déposé et obtenu comme lors de la pulvérisation d'une peinture. La quantité de gel déposé est inférieure à 700 g/m². Le gel développé pour cette opération est désormais commercialisé par la société FEVDI et est appelé ASPIGEL 100. Il sèche naturellement en moins de huit heures dans les conditions usuelles de température, 22 °C et 40 % d'humidité relative. Il permet une corrosion homogène de la surface sur 1 µm de profondeur et conduit à des résidus secs se détachant facilement de la surface traitée par brossage au pinceau. Il vient d'être utilisé par la société STMI pour décontaminer les cellules « Candide » et « Guyenne » sur le centre CEA de Fontenay-aux-Roses.

De nouveaux gels sont, par ailleurs, en cours de développement et font l'objet de travaux de thèse. L'ajout de tensioactifs permet notamment de modifier les propriétés viscoélastiques du gel ainsi que la taille des paillettes obtenues, tout en maîtrisant un temps de séchage adapté.

Décontamination par mousses aqueuses

Les mousses aqueuses de décontamination sont des fluides complexes diphasiques qui contiennent environ 90% d'air. La décontamination par mousse permet de diminuer la quantité de réactifs utilisés et le volume de déchets produits. De plus, la mousse en remplissage permet la décontamination d'installations de forme complexe (fig. 7). Une mousse de décontamination contient au moins un tensioactif moussant permettant de produire la mousse et un ou plusieurs réactifs chimiques afin de dissoudre le dépôt contaminant adhérent à la paroi.

Mousses stabilisées par des agents viscosants ou des cotensioactifs

Un nouveau procédé de décontamination appelé « Procédé Mousse Statique » a été breveté récemment par le CEA. Il consiste à remplir simplement l'installation à décontaminer (générateur de vapeur, cuve, cellule...) avec une mousse contenant des tensioactifs biodégradables non-ioniques et de faibles quantités de viscosants organiques (1 à 3 g/L) [4]. Cela permet d'augmenter la durée de vie de la mousse et le temps de contact des réactifs chimiques avec la paroi à décontaminer. Ce procédé doit être testé sur la cuve de produits de fission SPF 1 de La Hague en 2009.



Fig. 7. Mousse de décontamination dans une cuve contaminée par des dépôts adhérents.

Par ailleurs, sur un plan plus fondamental, le CEA a démontré que l'ajout d'un cotensioactif en faible quantité (100 à 150 mg/L) à la formulation moussante stabilise non seulement la mousse par effet de rigidification des interfaces, mais aussi l'épaisseur du film liquide à l'interface mousse/paroi [5]. La démonstration a été conduite sur un système modèle avec un tensioactif anionique, le SDS (Sodium Dodécyl Sulfate) à la concentration de 3 g/L et le dodécanol (DOH) comme cotensioactif (150 mg/L).

Cela peut être mis à profit pour augmenter le transfert de masse dans le film pariétal lors d'une opération de décontamination et ainsi l'efficacité du traitement. Cette voie de stabilisation des mousses, qui augmente la rigidité des interfaces et ralentit le drainage, est une voie alternative intéressante à celle qui consiste à rajouter des viscosants en forte quantité (2 à 3 g/L). Une économie de matière organique est réalisée et permet de faciliter le traitement de l'effluent généré avant conditionnement.

Les travaux de formulation visent désormais à trouver un cotensioactif pour les tensioactifs moussants non ioniques.

Mousses stabilisées par des particules

Le CEA étudie la possibilité de stabiliser des mousses de décontamination par ajout de nanoparticules minérales pour diminuer la quantité de tensioactifs utilisée. D'un point de vue de l'application en décontamination, l'ajout de fines particules de solides peut aussi trouver un avantage supplémentaire si la radioactivité s'adsorbe sur la particule. Il est alors possible d'espérer augmenter l'efficacité de la mousse de décontamination et, après drainage de la mousse, de séparer les particules solides par filtration et simplifier la gestion de l'effluent liquide généré.

Deux grands types de particules permettant de stabiliser des mousses aqueuses ont été identifiés par le CEA : des nanoparticules hydrophiles et des particules plus hydrophobes se

plaçant à l'interface air-liquide. Le premier type de particule correspond à la particule nue et hydrophile : elle se place majoritairement dans les films liquides inter-bulles. L'influence de l'ajout dans les formulations de particules de silice pyrogénée (diamètre 7 nm), aux propriétés de gélification connues [3], est actuellement étudiée. Les premiers résultats montrent qu'à une concentration de 20 g.L⁻¹ le temps de rétention du liquide au sein de la mousse peut atteindre 30 minutes [8]. Deux mécanismes de stabilisation sont avancés pour expliquer cette stabilité: le colmatage des canaux d'écoulement et la gélification de la solution par les particules.

Les particules hydrophobes stabilisant la mousse en se plaçant aux interfaces air-liquide font également l'objet de recherches visant à développer des particules présentant à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe, comme un tensioactif organique classique.

Décontamination par dégraissage avec des solutions tensio-actives acides

La soude, utilisée actuellement pour le dégraissage du phosphate de tri-n-butyle (TBP) mis en œuvre pour le traitement des combustibles usés, présente l'inconvénient de contaminer les déchets par une petite quantité de sodium, élément indésirable dans les verres de conditionnement. L'enjeu est de remplacer la soude par un nouveau réactif liquide dégraissant non moussant. Le CEA a développé, en 2007, une nouvelle solution acide dont la formulation tensioactive permet d'éliminer la contamination labile d'origine organique présente à la surface des équipements de traitement. Dans la plupart des cas, les surfaces ont été en contact avec une phase organique grasse contenant du TBP et ses produits de dégradation (HDBP et H2MBP). La solution tensioactive mise au point décroche les dépôts gras adhérents à la surface et les solubilise dans des **micelles*** ou des micro-émulsions, selon les principes généraux de la détergence. Des mesures d'angle de contact et de tension interfaciale ont été conduites pour étudier la capacité de diverses solutions à décrocher le phosphate de tri-n-butyle (TBP) déposé sur une surface d'acier inox. Au cours des expérimentations, deux mécanismes de détachement du TBP ont été mis en évidence : le mécanisme d'émulsification et le mécanisme de roll-up où l'angle de contact de la goutte augmente jusqu'au détachement (fig. 8). La formulation proposée par le CEA associe, pour obtenir une synergie, deux tensioactifs en faibles quantité (<10 g/l): l'un mouillant et l'autre émulsionnant du TBP. En particulier, pour



Fig. 8. Goutte de TBP en train de se détacher du film: par émulsification (à gauche) et par roll-up (à droite).

le choix du tensioactif émulsionnant, de nombreuses expérimentations ont été nécessaires et ont dégagé la famille des Pluronic (copolymères amphiphiles triblocs EO_n-PO_m-EO_n) comme la plus pertinente [6, 7]. Parmi les composés testés, le Pluronic P123 présente le pouvoir émulsionnant du TBP le plus élevé. Enfin, les micelles contenant le TBP ont été caractérisées par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) au Laboratoire Léon-Brillouin à Saclay, et il a été montré qu'en excès de TBP, les émulsions formées restent stables plusieurs semaines et évitent tout risque de criticité lié à une éventuelle reconcentration du plutonium.

► Références

- [1] Rapport technique de l'AIEA, n° 337, 1992, p. 1-24.
- [2] V. PACARY, Y. BARRÉ, E. PLASARI, « *Modelling and comparison of continuous and semi-continuous processes for the decontamination of liquid nuclear wastes by the coprecipitation of radioactive Sr²⁺ with barium sulphate* », article soumis à *International Journal of Chemical Engineering Reactor*, 2007.
- [3] S. FAURE, B. FOURNEL, P. FUENTES, Y. LALLOT, *French Patent FR 2 827 530*, 2001.
- [4] S. FAURE ET AL, brevet international n° 0208537, 2002.
- [5] C. DAME, C. FRITZ, O. PITOIS, S. FAURE, « *Relations between physicochemical properties and instability of decontamination foams* » *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, n° 282, 2005, p. 65-74.
- [6] J. CAUSSE, S. LAGERGE, L.-C. DE MÉNORVAL, S. FAURE, B. FOURNEL, « *Turbidity and proton NMR analysis of the solubilization of tributylphosphate in aqueous solutions of an amphiphilic triblock copolymer* », *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, n° 252, 2005, p. 51-59.
- [7] J. CAUSSE, S. LAGERGE, S. FAURE, « *Micellar solubilization of TBP in aqueous solutions of Pluronic block copolymers. Part I: Effect of the copolymer structure and temperature on the phase behaviour* », *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 2006, p. 713-723.

Sylvain Faure,

Département d'études du traitement et du conditionnement des déchets

Le traitement des déchets organiques

Les procédés d'incinération des déchets technologiques organiques

Plusieurs secteurs de l'industrie nucléaire produisent des déchets organiques de différents types. Par exemple, la maintenance d'installation ou d'équipements génère des déchets dits « technologiques » essentiellement solides, comme des papiers, des plastiques ou des résines échangeuses d'ions. Certaines activités de recherche de base peuvent, quant à elles, produire des déchets liquides tels que des liquides scintillants (utilisés pour les mesures de radioactivité de composés tritiés). Quelle que soit leur origine, la nature organique de ces différents déchets rend les procédés d'incinération très attractifs, car ils ont l'avantage de transformer la charge combustible des déchets en gaz inertes et de réduire leur masse et leur volume à leur seule charge minérale.

Depuis plusieurs années, le CEA développe des procédés de ce type afin de trouver une solution optimale à la gestion des déchets organiques. Certains d'entre eux, tel que le procédé IRIS dédié au traitement de déchets solides contaminés α , ont une application industrielle ; d'autres, tel que le procédé IDOHL ayant pour vocation le traitement de liquides tritiés chargés en carbone 14, en sont encore au stade du développement.

Le procédé IRIS – Traitement d'un spectre étendu de déchets organiques

Afin de traiter les déchets organiques provenant des boîtes à gants de l'industrie nucléaire, contaminés en actinides émetteurs α et fortement chargé en chlore, le CEA a développé un procédé d'incinération portant le nom de son installation pilote : IRIS (installation de recherche en incinération des solides) (fig. 9). La robustesse et l'efficacité de ce type de procédé repose sur un découplage des étapes d'élimination des matières corrosives tel que le chlore et des étapes de combustion de la charge organique. Le schéma présenté ci-après montre effectivement que les déchets organiques passent tout d'abord dans une étape de pyrolyse à moyenne température (500 °C) permettant d'éliminer les composés gazeux les plus corrosifs puis dans un calcinateur (900 °C) alimenté en oxygène permettant de terminer la combustion tout en concentrant la contamination dans la cendre minérale.

Les temps de séjour relativement importants dans les fours de traitement des solides assortis corollairement de faibles débits gazeux permettent de produire des cendres sans carbone concentrant la quasi-totalité de l'activité initiale (~ 99%). Le système de traitement des gaz composé d'une chambre de postcombustion suivie d'une filtration électrostatique assure une excellente épuration, puisque le niveau d'activité des effluents gazeux est en dessous des niveaux de détection.

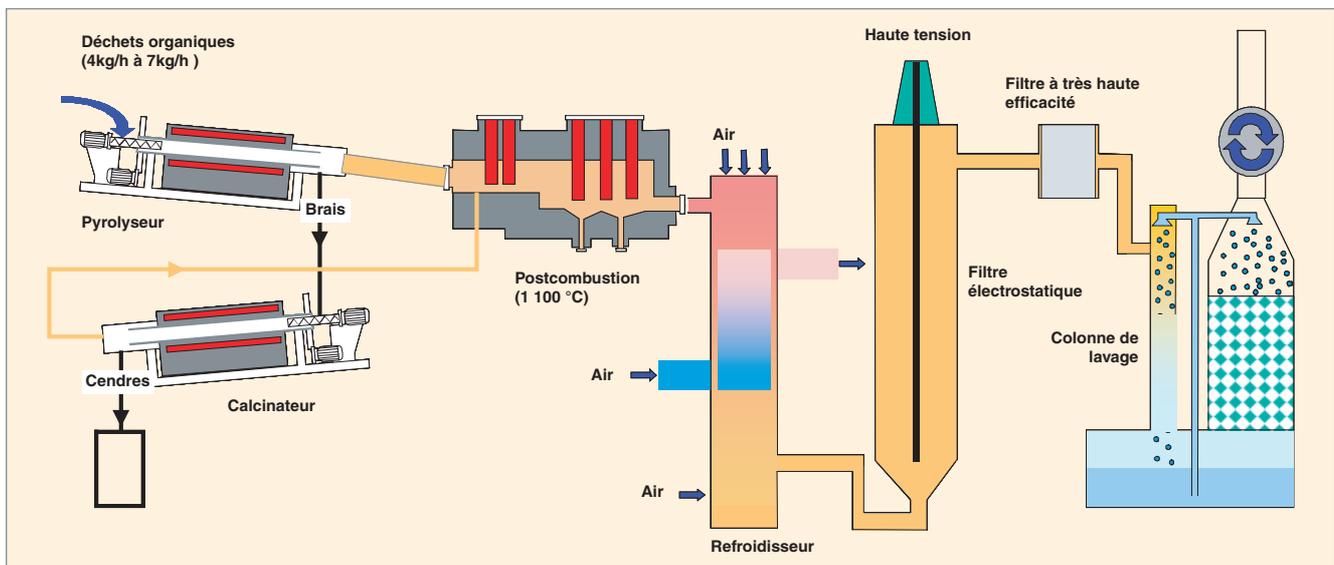


Fig. 9. Représentation générale du procédé IRIS pour le traitement des déchets organiques.

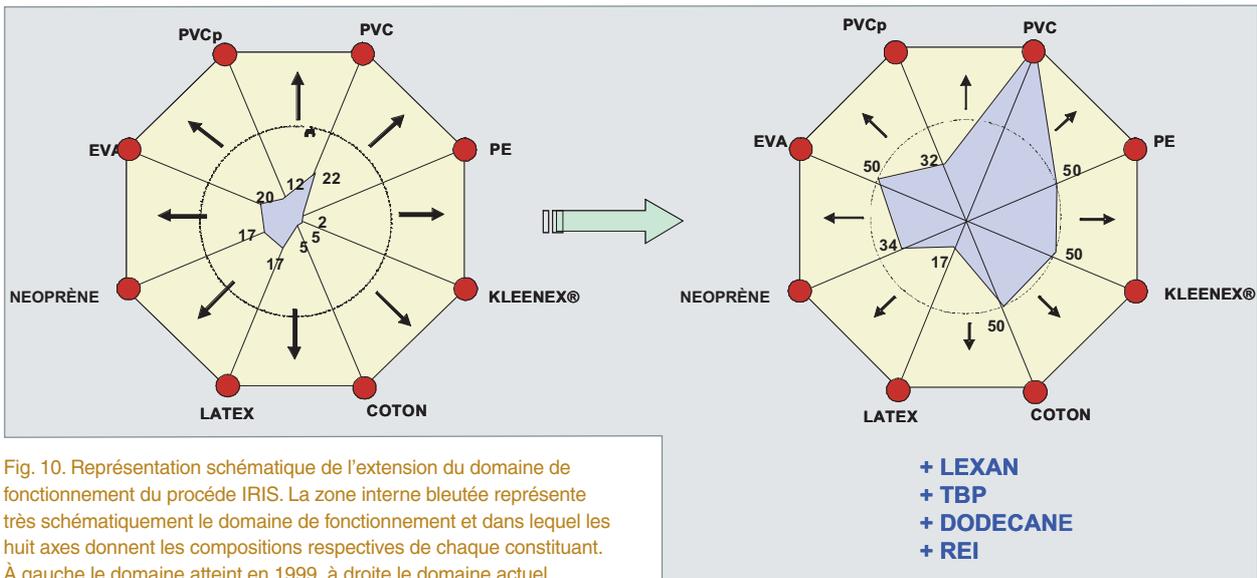


Fig. 10. Représentation schématique de l'extension du domaine de fonctionnement du procédé IRIS. La zone interne bleutée représente très schématiquement le domaine de fonctionnement et dans lequel les huit axes donnent les compositions respectives de chaque constituant. À gauche le domaine atteint en 1999, à droite le domaine actuel.

L'important volume de recherche réalisé dans ce domaine a été à la base de la construction d'un équipement sur le Centre de Valduc afin de traiter les déchets issus de ses boîtes à gants. L'incinérateur, passé en actif le 10 mars 1999 a permis de traiter plusieurs tonnes de déchets dont la composition moyenne comporte, entre autres, 50% massiques de PVC. Depuis cette réalisation industrielle, la technologie, ainsi que le paramétrage du procédé, n'ont pas cessé d'évoluer afin de le rendre plus performant, plus flexible et plus sûr. Par exemple, la compréhension du cheminement des matières au sein de l'incinérateur a permis de proposer une méthode très efficace pour parer à la formation des chlorures volatils qui sont à la base de phénomènes de corrosion généralisée. Pour cela, l'introduction de

phosphore dans le système induit une transformation des chlorures en phosphates dans la chambre de postcombustion.

L'analyse des processus de transformation des déchets en résidus carbonés puis en cendres [1], l'étude des cinétiques associées, la compréhension des phénomènes d'écoulement des solides sont autant de points ayant permis de proposer de nouveaux modes de pilotage [2]. Cela a conduit à une extension très sensible du domaine de fonctionnement de l'incinérateur qui, comme cela est représenté sur la figure 10, peut aujourd'hui traiter des mélanges contenant des liquides tels que les extractants TBP-Dodécane, aussi bien que des résines échangeuses d'ions.

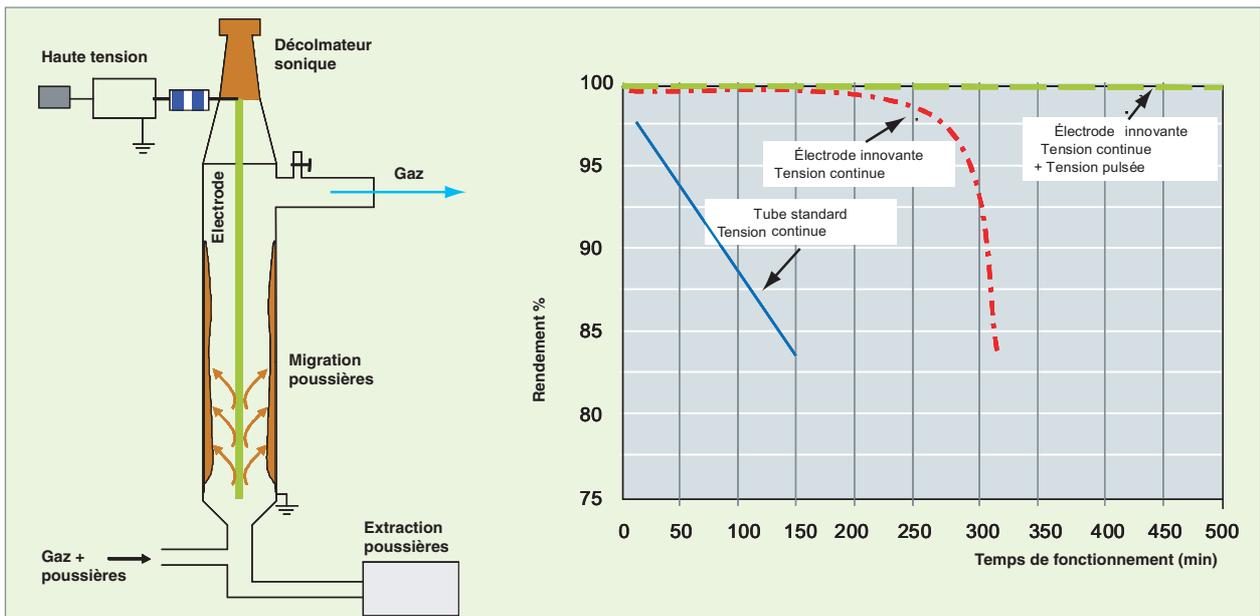


Fig. 11. Représentation schématique d'un électrofiltre et représentation de l'évolution de l'endurance de filtration en fonction des diverses technologies mises en œuvre.

Les diverses demandes industrielles ont également été à la base d'un développement important du système de traitement des gaz. Par exemple, afin d'assurer des cyclages thermiques très rapides, un nouveau concept de chambre de postcombustion a été mis au point. Le dispositif de filtration électrostatique, très attractif car ne générant ni pertes de charge ni déchets secondaires, a été très sensiblement amélioré, puisque le développement de nouvelles électrodes associées à la mise en œuvre de hautes tensions pulsées a permis d'observer des durées de filtration à rendement optimal sur de très longues durées (fig. 11). On voit qu'avec une électrode standard soumise à une tension continue, il est impossible de maintenir une efficacité maximale dans le temps. tandis que l'utilisation de nouvelles électrodes optimisées associées à une superposition d'une tension pulsée à un fond continu permet de maintenir une efficacité maximale pendant plusieurs heures.

Au terme de ces recherches, le CEA dispose aujourd'hui d'un outil très performant, très souple et sûr d'utilisation qui permet de réduire une large fraction de déchets organiques solides ou liquides en cendres, déchet ultime stable pouvant être compacté, vitrifié, laissé en l'état ou éventuellement traité pour extraire certaines matières valorisables. Selon la charge minérale des déchets à traiter, les facteurs de réductions massiques enregistrés varient entre 20 et 80. Il est important de noter que les développements réalisés sur les différents organes de l'incinérateur peuvent être associés à l'optimisation d'autres procédés. Par exemple, la filtration électrostatique, aujourd'hui très performante et endurante, est susceptible d'intéresser tout autre procédé de traitement thermique.

Le procédé IDOHL – Traitement de liquides organohalogénés

Si les activités industrielles ou de recherches produisent des déchets solides ayant une activité plus ou moins importante, elle provoque également des effluents liquides dont les activités sont suffisamment faibles pour que leurs traitements soient financièrement incompatibles avec les équipements traditionnels de traitement, mais trop élevés pour être traités dans des équipements dédiés aux déchets de très faible activité (TFA). Il s'agit d'effluents sans filière tels que, par exemple, les solutions de scintillation chargées en carbone 14 ou en tritium utilisées dans différents laboratoires d'organismes de recherche tels que la Direction des sciences du vivant du CEA.

Afin de trouver un exutoire pour ce type de déchets, le CEA développe un procédé innovant basé sur l'utilisation de plasmas inductifs tels que ceux qui sont utilisés dans les systèmes d'analyse type ICP. La technique consiste à remplacer les solutions à analyser par les effluents à traiter au cœur de la spire inductive, tel que cela est représenté sur la figure 12.

La présence d'halogènes dans les solutions à traiter complexifie le procédé global car, ces produits sont corrosifs. Il s'agit aussi d'éviter la formation d'espèces nocives telles que les phosgènes. Ces contraintes ont abouti à la conception d'un réacteur qui associe une technologie permettant une destruction optimale des composés d'origine à une chimie à haute température garantissant une recombinaison des espèces dissociées en composés neutres pouvant être rejetés dans l'atmosphère, à l'exception des halogènes. La figure 13 donne une représentation schématique de la technologie en déve-

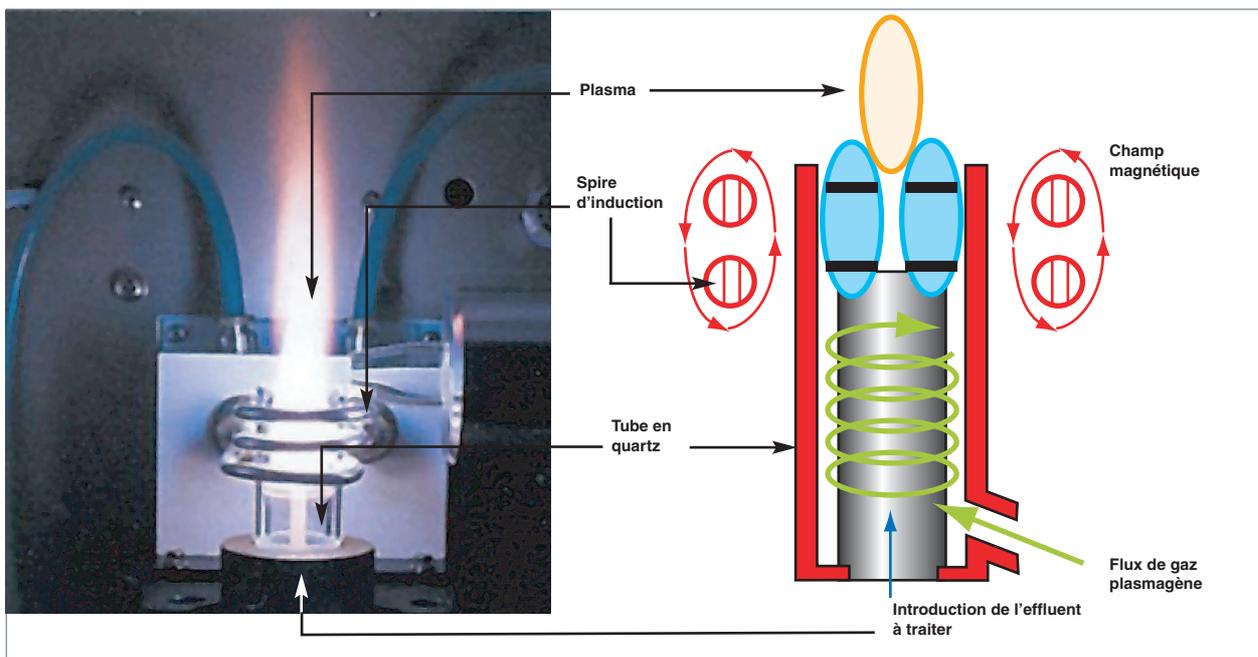


Fig. 12. Torche à plasma d'induction utilisée pour le traitement de déchets liquides.

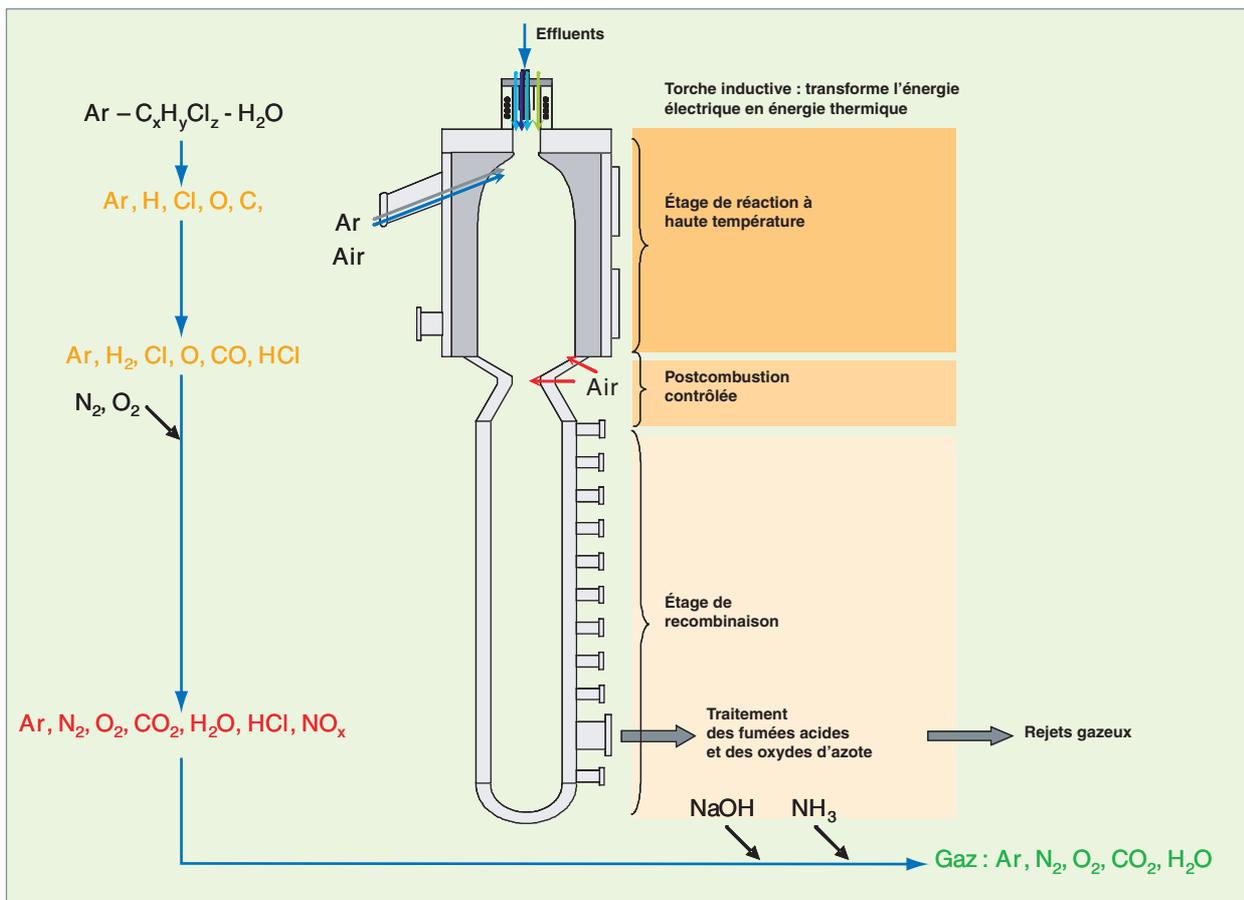


Fig. 13. Représentation schématique du réacteur du procédé IDOHL. Les composés organohalogénés sont transformés continûment lors du cheminement des gaz dans le réacteur.

lancement, sur laquelle la torche inductive est repérable sur la partie haute du réacteur. Dégradation et recombinaison des composés se font de manière continue, d'amont en aval, avec production finale de gaz neutres tels que CO_2 ou H_2O .

Le procédé IDOHL ne doit rejeter aucune substance pouvant être préjudiciable pour l'environnement. Aussi un traitement des gaz, commençant dès la partie finale du réacteur, doit-il être mis en place. Il assure le refroidissement des gaz, la neutralisation des halogènes dans une solution basique, par exemple, et une filtration finale.

Ainsi, l'unité technologique principale qu'est le réacteur s'insère dans un ensemble procédé représenté sur la figure 14 qui comprend tous les outils nécessaires à la transformation optimale des effluents.

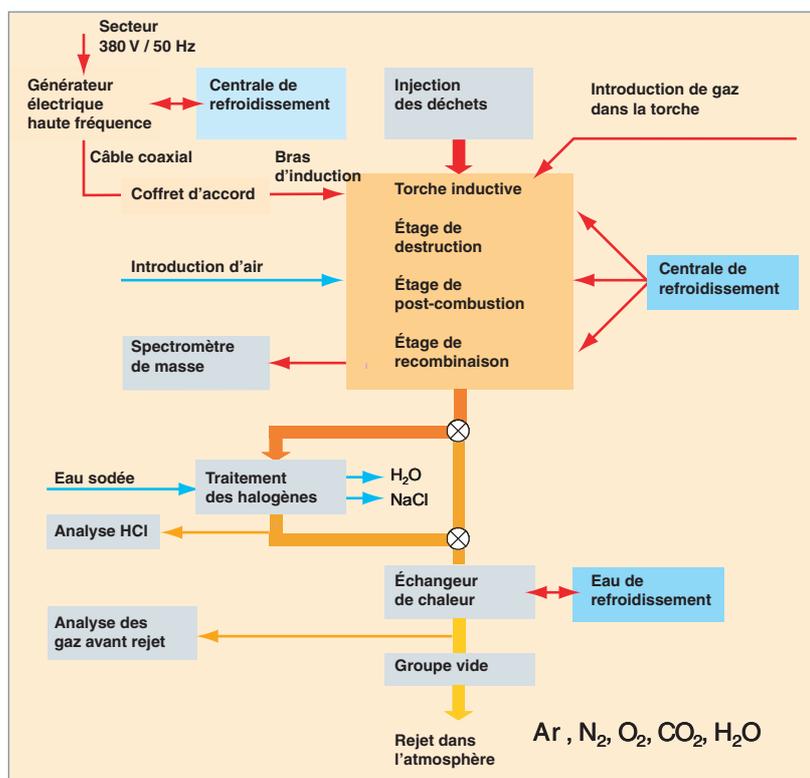


Fig. 14. Synoptique d'un procédé de type IDOHL.

Si le procédé n'est pas aujourd'hui en exploitation active, sa qualification a permis de réaliser de très nombreux essais de destruction de composés aussi divers que le chloroforme, le dichlorométhane ou le dioxane. Ils ont permis de constater une excellente destruction de ces composés avec une capture efficace des halogènes.

D'une manière générale, si la thermique assure une bonne décomposition des charges organiques de déchets, l'utilisation du plasma apporte un avantage supplémentaire : par ses très hautes températures, il assure des cinétiques de dégradation très rapides des composés ce qui corollairement, induit des procédés relativement compacts. La figure 15 donne une représentation 3D du procédé IDOHL dont le premier pilote à petite échelle est en cours de construction sur le site de Marcoule. Il faut noter que la compacité de l'ensemble pourrait permettre d'envisager des systèmes mobiles embarqués qui seraient susceptibles d'aller traiter certains effluents au plus près de leur site de production. Si cette éventualité peut intéresser la destruction des effluents tritiés de faible activité, elle peut également être valable pour d'autres applications concernant le traitement des nombreux composés organohalogénés présents dans les processus industriels à vocation civile ou militaire.

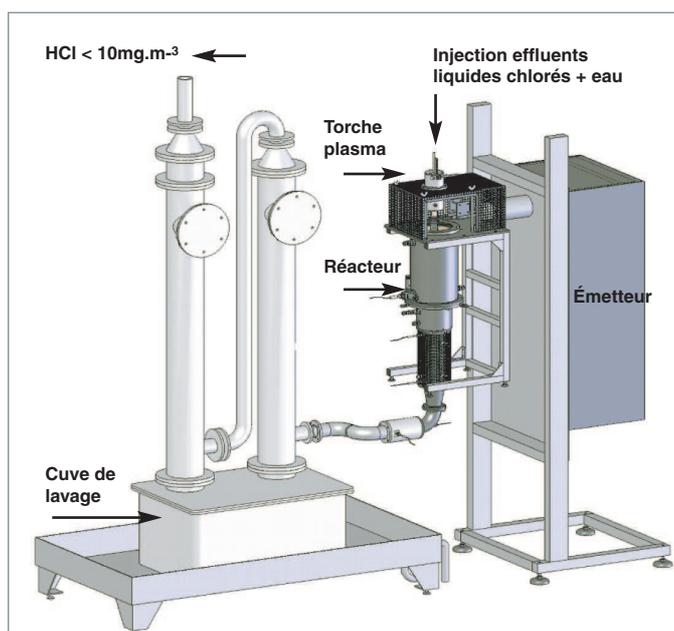


Fig.15. Représentation 3D du procédé IDOHL.

Oxydation chimique et thermique de déchets organiques en phase eau supercritique (OHT)

Depuis 1994, Le Laboratoire des Fluides Supercritiques et des Membranes (LFSM) a développé un procédé d'oxydation hydrothermale afin de détruire des déchets organiques radioactifs [3]. Le principe de la technique repose sur l'exploitation des propriétés de l'eau dans le domaine supercritique ($T > 374\text{ °C}$ et $P > 22,1\text{ MPa}$). Dans ce domaine du diagramme des phases, la valeur de la constante diélectrique de l'eau est basse, proche de celle d'un liquide organique. La réaction de destruction des molécules organiques à traiter se déroule alors en phase homogène en présence d'un agent oxydant, généralement de l'air. Cela garantit une cinétique de destruction rapide (quelques secondes) qui s'explique par l'accroissement du transfert de masse et l'augmentation de la valeur de la diffusivité des espèces en milieu supercritique, proche de celle des gaz. Compte tenu des températures modérées, par rapport à une incinération classique, aucun dégagement de gaz toxique n'est produit (NO_x , SO_x). De plus, la chaleur de la réaction d'oxydation permet de maintenir le système en température. En outre, le procédé peut fonctionner en continu, ce qui est un atout pour sa nucléarisation (compacité, facilité de mise en œuvre) [4].

Le procédé d'oxydation hydrothermale (OHT) a été préféré à des procédés concurrents de destruction des organiques comme le traitement UV, l'ozonation ou le traitement électrochimique à l'argent II pour, au moins, trois raisons :

- l'atteinte de taux de destruction très élevés quelle que soit la nature chimique des molécules organiques à détruire ;
- une capacité de traitement élevée ;
- la production, en aval du traitement OHT, d'un effluent aqueux radioactif totalement compatible avec les spécifications d'entrée des Stations de Traitement des Effluents (STE).

Mise au point d'un concept de réacteur innovant

Le premier réacteur construit était un réacteur continu tubulaire (longueur : 5 m) en alliage de type Inconel 718 à base de nickel permettant de fonctionner entre 400 et 600 °C et de 20 à 60 MPa . La plage de débit d'eau était de 1 à 4 kg/h ce qui permettait de traiter de 50 à 400 g/h de solvant organique. Ce réacteur a permis de démontrer la faisabilité de la destruction des composés organiques par OHT avec des rendements supérieurs à 99% .

La technologie du réacteur continu tubulaire présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre pour des coûts d'investissement faibles. C'est également la seule à avoir été développée au niveau industriel jusqu'à présent. Cependant, elle présente deux limitations essentielles en regard d'une application nucléaire :

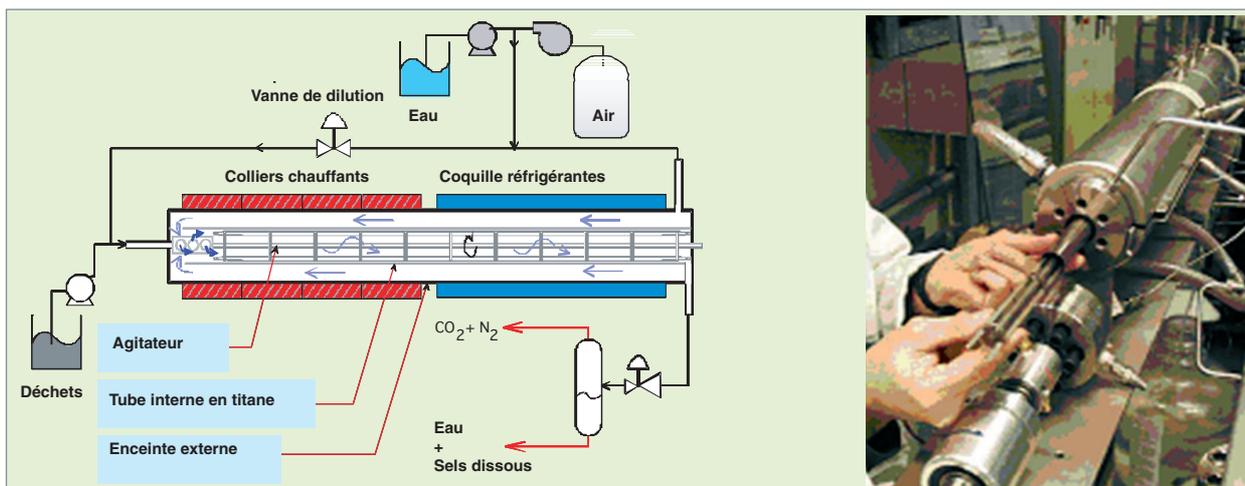


Fig. 16. Schéma de fonctionnement du réacteur double enveloppe POSCEA 2 et vue des internes du réacteur.

- la composition des déchets pouvant être détruits par cette technologie est limitée aux espèces de type C, H, O, N. En effet, la présence de sels minéraux pour des concentrations aussi faibles que 0,1% en masse provoquent des précipités minéraux insolubles en milieu supercritique qui peuvent conduire à l'obstruction du réacteur;
- par ailleurs, la présence de quelques milligrammes de chlore (ou autre composé halogéné) entraîne une corrosion importante des aciers inoxydables ou des matériaux à base de nickel.

Dès lors, la stratégie adoptée a consisté à travailler sur un concept de réacteur permettant de résoudre simultanément ces deux problèmes. En 2000, le concept du réacteur agité double enveloppe, totalement original, a été breveté (voir fig. 16) [6]. Ce nouveau réacteur garantit le maintien en suspension des précipités minéraux, jusqu'à leur solubilisation dans la partie froide du réacteur. Par ailleurs, le tube réactionnel interne résistant à la corrosion et fonctionnant en équi-pression entre le fluide circulant à l'extérieur (préchauffage de l'eau) et le milieu réactionnel intérieur devient un élément facilement interchangeable qui ne limite pas la nature des matériaux utilisables en fonction de leur résistance à la corrosion. L'enceinte externe en acier inoxydable subit, elle, les effets mécaniques de la pression mais n'est pas soumise aux produits corrosifs provenant du déchet [7].

Un premier réacteur inactif baptisé POSCEA 2, d'un volume de 600 ml et d'une capacité de traitement de 200 g/h de liquides organiques, a été conçu; le tube interne est réalisé en titane. Les essais ont permis de valider la résistance de ce réacteur à des concentrations de chlore de plus de 100 g/l et de valider son fonctionnement avec une teneur en sels élevée (Na_2SO_4 à 40% en masse dans le flux de déchet). Ce système permet, en outre, de maîtriser la température à l'intérieur du réacteur, ainsi que celle de l'effluent en sortie, grâce à une régulation thermique longitudinale.

Développement d'un outil de traitement pour les effluents organiques radioactifs du CEA

Les obstacles au passage d'une échelle laboratoire inactive à un outil actif de capacité adaptée étaient de deux ordres :

- la nucléarisation du procédé tout en conservant le principe de confinement dynamique de la contamination;
- la réalisation d'une extrapolation du réacteur POSCEA2 d'un facteur 5 pour atteindre une capacité de traitement susceptible de prendre en compte la totalité de l'inventaire des produits organiques dits sans filières existant ainsi que leur production future.

Le premier point a fait l'objet de la réalisation du mini réacteur DELOS, d'un volume de 100 ml, placé en **boîte à gants*** et fonctionnant en actif. Le confinement dynamique est réalisé en plaçant le réacteur dans un caisson antiprojectile, dont la fonction est d'absorber une augmentation brutale de la pression due, par exemple, à la rupture du réacteur. Ce caisson, placé lui-même dans une boîte à gants garantit son maintien en dépression et, ainsi, le confinement du procédé. Ce premier réacteur a permis de valider le concept au regard des autorités de sûreté.

En ce qui concerne le deuxième point, la démarche suivante en trois étapes a été retenue :

- réalisation d'un réacteur DELOS actif destiné au traitement de l'ensemble des liquides organiques radioactifs dans ATALANTE, de capacité initiale équivalente au réacteur POSCEA2 ;
- réalisation d'un réacteur inactif DELIS comportant toutes les fonctionnalités de DELOS en lien avec la nucléarisation (voir figure 17) et possédant une capacité correspondant à l'objectif final en termes d'extrapolation du procédé (volume interne du réacteur 2 litres);

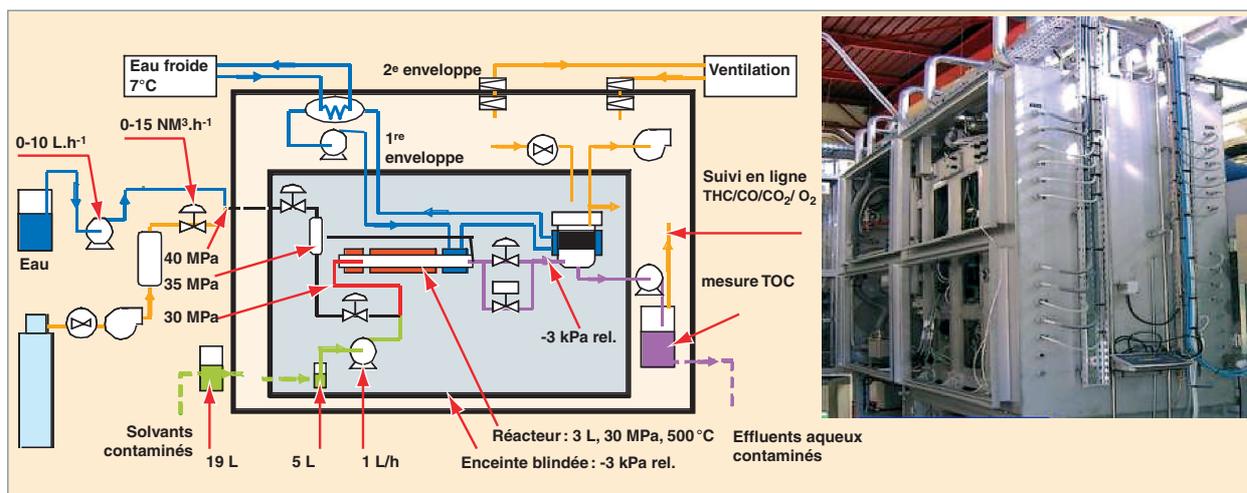


Fig. 17. Schéma de principe du procédé nucléarisé et vue du pilote DELIS pour le traitement des effluents organiques radioactifs.

- mise en place d'une approche de simulation numérique visant la modélisation fine du champ des vitesses, le couplage avec la réaction d'oxydation et la simulation des transferts de chaleur, en vue d'effectuer des études prédictives utiles à l'extrapolation.

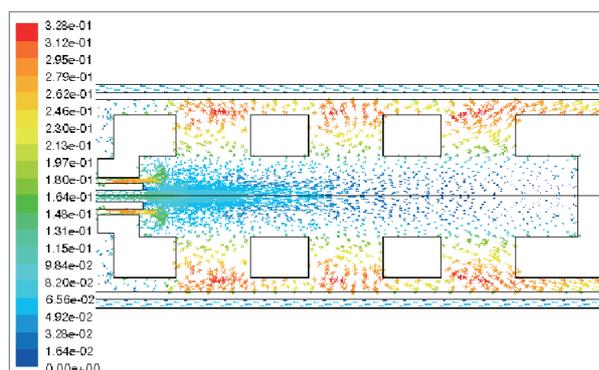


Fig. 18 a. Champ des vitesses en m/s au niveau de la tête de l'agitateur.

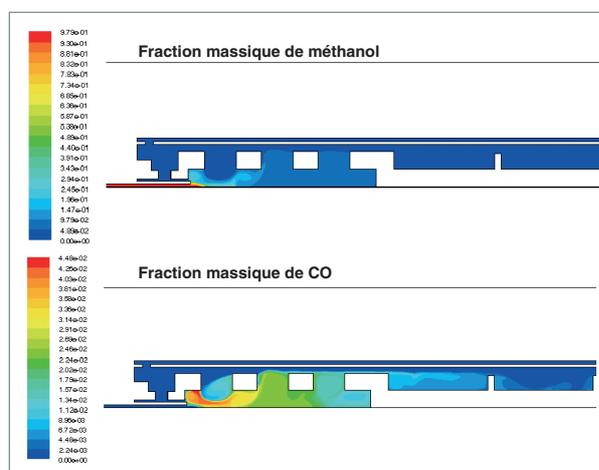


Fig. 18 b. Concentrations locales de méthanol (déchet modèle) et de CO, espèce intermédiaire formée lors de la réaction d'oxydation.

Le procédé DELOS doit démarrer dans sa configuration actuelle en 2009 avant une augmentation d'échelle prévisible à horizon 2010-2011.

Le procédé DELIS a été qualifié en 2007. Son exploitation fournira une base expérimentale afin de consolider les modèles de simulation numérique jusqu'au démarrage de DELOS dans sa version définitive, soit une capacité équivalente au pilote DELIS.

Les simulations numériques en dynamique des fluides du procédé d'oxydation hydrothermale dans le réacteur double enveloppe ont été réalisées à l'aide du code (Fluent®) en incluant la réactivité par un modèle de combustion [8, 9]. L'objectif est de généraliser cette approche qui présente l'avantage de coupler les effets de la cinétique chimique avec les effets de l'hydrodynamique. La figure 18 présente les résultats de la simulation de l'hydrodynamique seule (a) et les résultats obtenus en couplant le modèle de combustion (b).

Autres développements de l'eau supercritique étudiés

Parmi les applications pertinentes de l'eau supercritique, le laboratoire privilégie actuellement deux axes de développement qui répondent directement ou indirectement à des problématiques de déchets et/ou énergétiques :

- la production d'hydrogène, à partir de déchets riches en matières organiques (biomasses ou non). Dans ces conditions, une réaction de type hydrolyse est recherchée. L'oxydant est introduit de manière sous-stœchiométrique afin de réaliser une oxydation partielle. Des gaz enrichis en hydrogène (de l'ordre de 30% de la composition totale) et CO peuvent être produits. L'avantage de cette technique est qu'elle permet à la fois le traitement d'un déchet (effluents de distillerie, papeterie, par exemple) et sa valorisation énergétique ;

- le traitement de solides organiques. Il existe une demande importante pour traiter ce type de produit comme, par exemple, les résines échangeuses d'ions (REI) utilisées en centrale nucléaires. L'enjeu est donc de réaliser une réaction d'oxydation polyphasique en milieu eau supercritique, tout en maintenant le caractère continu du réacteur.

Synthèse-Perspectives

Finalement, les solutions disponibles pour le traitement d'effluents organiques industriels sont relativement peu nombreuses. Pour de faibles concentrations d'organique dans l'eau (en général, <1%), on peut avoir recours à des procédés biologiques, efficaces et peu coûteux. L'incinération est une technologie classique intéressante, surtout pour des effluents de concentrations en organique supérieure à 25%. Cependant, elle nécessite de gérer le rejet à l'atmosphère des gaz de combustion. Les procédés d'oxydation hydrothermale trouvent leur domaine d'application pour des effluents de concentration intermédiaire (5-20%) ou pour des organiques toxiques, dangereux.

Les études sur l'oxydation hydrothermale ont permis de développer un outil nucléarisé capable de traiter l'ensemble des liquides organiques contaminés du CEA ainsi que ceux qui seront produits dans le futur. L'effluent aval est un milieu aqueux compatible avec les spécifications des STEL. Des voies complémentaires sont également étudiées pour valoriser ce procédé. D'un point de vue modélisation, le couplage de l'hydrodynamique avec une approche de type combustion est privilégié.

Les optimisations du procédé actuel consisteront à :

- prendre en charge des solides dans un réacteur continu (brevet déposé) [10] ;
- aller au bout du concept de tube réactionnel interchangeable en raisonnant par campagne et en s'offrant la possibilité d'adapter la nature du matériau constitutif du réacteur à l'effluent traité en toute circonstance afin de maximiser la durée de vie de celui-ci ;
- introduire une séparation des solides minéraux en phase supercritique lorsqu'ils sont précipités afin de prétraiter l'effluent en le débarrassant de sa charge saline.

Au-delà des études en cours d'autres perspectives pour le procédé eau supercritique semblent pertinentes :

- la synthèse hydrothermale de solides pour des applications variées : élaboration de combustibles, catalyseurs, membranes, produits pharmaceutiques ou cosmétiques... le verrou technologique se situe au niveau de la maîtrise et de la reproductibilité du processus de réaction en raison des cinétiques rapides ;

- la mise en œuvre de l'eau supercritique pour le traitement d'effluents de décontamination lors des opérations d'assainissement. L'enjeu est alors de mettre au point une unité mobile nucléarisée.

► Références

- [1]. F. LEMORT, J.-P. CHARVILLAT, « *Incineration of chlorinated organic nuclear waste: In situ substitution of phosphates for chlorides* », ICEM'99 Conference, September 26-30, 1999, Nagoya – Japan
- [2]. Y. SOUDAIS, I. MOGA, J. BLAZEK, « *Comparative Study of Pyrolytic Decomposition of Polymers Alone or in EVA/PS, EVA/PVC and EVA/Cellulose Mixtures* », *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, Issue 1, August 2007, p. 36-52.
- [3]. C. JOUSSOT-DUBIEN, « Étude de l'oxydation hydrothermale de déchets organiques. Cas de deux molécules modèles : le dodécane et le méthanol ». Thèse Université de Bordeaux I, 1996.
- [4]. G. LIMOUSIN, « Oxydation hydrothermale de déchets organiques contaminés », Thèse université de Bordeaux I, 2003.
- [5]. E. FAUVEL, C. JOUSSOT-DUBIEN, *et al.*, « *A Porous Reactor for Supercritical Water Oxidation: Experimental Results on Salty Compounds and Corrosive Solvents Oxidation* » *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 44(24): 8968-8971, 2005.
- [6]. C. JOUSSOT-DUBIEN, H.-A. TURC, G. DIDIER, « Procédé et dispositif pour l'oxydation en eau supercritique de matières », brevet n° 00/12929.
- [7]. Y. CALZAVARA, C. JOUSSOT-DUBIEN, H.-A. TURC, E. FAUVEL, J. S. SARRADE, « *A new reactor concept for hydrothermal oxidation* », *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 31, p. 195-206, 2004.
- [8]. S. MOUSSIÈRE, « Étude par simulation numérique des écoulements turbulents réactifs dans les réacteurs d'oxydation hydrothermale : Application à un réacteur agité double-enveloppe », thèse université Paul-Cézanne Aix-Marseille III, 2006.
- [9]. S. MOUSSIÈRE, C. JOUSSOT-DUBIEN, P. GUICHARDON, O. BOUTIN, H.-A. TURC, A. ROUBAUD, B. FOURNEL, « *Modelling of heat transfer and hydrodynamic during supercritical water oxidation process* », *accepted to J. of Supercritical Fluids*, 20-06-2007.
- [10]. C. JOUSSOT-DUBIEN, H.-A. TURC, « Dispositif d'injection de particules dans un procédé d'oxydation hydrothermale », Brevet E.N. 04/51902.

Bruno FOURNEL et Florent LEMONT,
*Département d'études du traitement
 et du conditionnement des déchets*