

**Etat d'avancement des études sur le traitement par mélange à des polymères et leur acceptabilité à CENTRACO et sur les centres de stockage de l'Andra.**

Les études en cours portent sur l'utilisation de polymères pour la solidification des liquides organiques radioactifs (LOR). Selon les caractéristiques des déchets solidifiés, 2 filières sont envisagées :

- une incinération à CENTRACO en tant que déchets solides incinérables, ou,
- un conditionnement des déchets solidifiés pour une évacuation des colis vers les centres de stockage de l'Andra.

Actuellement, deux polymères ont été et sont utilisés pour le traitement de déchets. Le polymère de type NOCHAR N910 hydrophobe permet de solidifier les phases organiques et le polymère de type NOCHAR N960 hydrophile qui permet de solidifier les phases aqueuses. Dans la présente annexe, seuls les éléments techniques sont présentés pour le polymère de type NOCHAR N910 dans le cadre du traitement des huiles et des liquides organiques.

*Le mécanisme de base pour le traitement des liquides organiques par le NOCHAR N910 est composé de 2 étapes :*

- 1. Suite à la pénétration des liquides organiques dans le polymère (extrêmement poreux), le produit NOCHAR adsorbe alors les liquides organiques via des forces de capillarité liées à la tension superficielle au sein des brins de polymère (c'est-à-dire qu'à l'interface liquide/solide, les forces intermoléculaires d'adhésion entre le liquide et le solide sont plus importantes que les forces de cohésion intermoléculaires du liquide)*
- 2. Après l'adsorption, un processus de réticulation se produit. Un lien entre les liquides organiques et le polymère se crée au niveau moléculaire entre les atomes de carbone formant ainsi des liaisons covalentes C-C. Un nouveau composé solide stable est formé grâce à ses liaisons fortes.*

*Ce mécanisme est simple à mettre en œuvre ; la réaction est rapide et dure quelques minutes à quelques heures (réaction instantanée lors du contact déchets/polymère). Ensuite une phase de 24 à 48 heures est nécessaire pour achever le phénomène de solidification du déchet immobilisé, avant une phase de stabilisation d'environ 1 mois.*

*Le processus d'immobilisation n'induit ni de réaction endothermique, ni de réaction exothermique.*

Le traitement des huiles et LOR par le procédé de polymérisation offre une grande flexibilité. En effet, sa mise en œuvre peut-être réalisée dans une installation dédiée au conditionnement des liquides réceptionnés, ou bien directement sur le site du détenteur. Ainsi, les moyens nécessaires sont adaptés selon les quantités à traiter. L'inventaire des liquides susceptibles d'être solidifiés par ce procédé (filière CENTRACO ou stockage) n'est pas limité par la capacité d'une installation particulière.

Des LOR non susceptibles d'une incinération à CENTRACO (non-respect des limites d'activités ou/et des critères d'acceptation chimiques en particulier les liquides organiques halogénés) peuvent être solidifiés par polymérisation et conditionnés avant envoi vers un centre de stockage.

Ces LOR doivent être compatibles, du point de vue radiologique, avec les filières de stockage TFA et FMA-VC. Différents LOR peuvent être solidifiés par NOCHAR :

- huiles et solvants organiques (dont des composés halogénés),
- mélanges de différents LOR ou mélange aqueux/organiques.

Le Retour d'Expérience de l'immobilisation de LOR par des polymères montre que les performances (ratio LOR/polymère) sont liées à la nature des LOR à solidifier. Dans la configuration d'un blocage des LOR solidifiés par des polymères, les caractéristiques du solide obtenu après réaction LOR/polymère définiront les conditions de mise en œuvre du procédé de cimentation.

L'ajustement au cas par cas des conditions de solidification des LOR ne permet pas une planification unique prenant en compte l'ensemble du processus de l'expression du besoin du

détenteur du liquide jusqu'à la prise en charge par l'exutoire au regard des inconnues que constituent les durées et les conditions de traitement.

Une fois le solide connu, un délai de 1 an à 18 mois est nécessaire afin de définir la bonne mise en œuvre (cela comprend les tests à réaliser pour l'Andra).

### **Retours d'expériences industriels de traitement de LOR (Incinération à CENTRACO et stockage)**

Ces dernières années un certain nombre de déchets solidifiés par NOCHAR ont été incinérés à CENTRACO ou conditionnés avant stockage à l'Andra

#### **Pour le CEA :**

En 2007 : accord Andra pour une immobilisation par NOCHAR (N960) de 300 litres d'effluents aqueux issus de l'usine UP1 du site de Marcoule avec une immobilisation en pot décanteur, puis un conditionnement final en colis CBF-K.

En 2016 : un mélange de TBP/Dodécane (30% /70%) d'une quarantaine de litres a été solidifié par NOCHAR. Le mélange solidifié a été assemblé avec des déchets technologiques issus de GRVS (big-bag). Les fûts ont été retournés au CEA en novembre 2016. La prise en charge par CENTRACO a eu lieu en mars et septembre 2017.

#### **Pour AREVA :**

En 2015 : environ 700 litres d'huiles FMA-VC entreposées dans des installations de Cadarache (ATPu) ont été solidifiées par NOCHAR N910 à savoir : conditionnement primaire en fût 118 litres, puis conditionnement final en colis hétérogène de type 7A. Obtention d'une dérogation Andra à l'agrément colis 7A en mars 2015 et réalisation des opérations industrielles au dernier trimestre 2015.

En 2016 : environ 60 litres d'un mélange TBP/Dodécane (50%/50%) FMA-VC entreposé dans des installations de Cadarache (ATPu) a été solidifié par NOCHAR N910 puis immobilisé dans une matrice cimentaire. Conditionnement primaire en fût 118 litres, puis conditionnement final en colis hétérogène de type 7A.

#### **Pour EDF :**

En 2016 : en provenance du site de Brennilis, un ensemble (< 10 litres) de liquides organiques (solvant) et aqueux (décontaminant alcalin, eau) a été solidifié avec les produits NOCHAR. Les déchets solidifiés ont été incinérés à CENTRACO.

### **Mise en place d'un processus générique avec l'Andra pour le produit NOCHAR**

Afin de simplifier et faciliter la prise en charge des colis de déchets polymérisés au CIRES ou au CSA, AREVA s'est rapproché de l'Andra pour mettre en place un processus générique pour le produit NOCHAR. Les principaux objectifs de cette démarche sont les suivants :

- simplifier l'établissement des dossiers d'acceptation et des agréments pour l'immobilisation et le conditionnement de déchets traités par polymérisation en s'appuyant sur un dossier générique validé par l'Andra ;
- minimiser le nombre d'essais à réaliser dans le cadre de l'instruction des acceptations et agréments spécifiques à chaque problématique et optimiser le temps d'instruction des dossiers spécifiques.

Un périmètre d'étude proposé par AREVA a été validé par l'Andra (familles de LOR, utilisation du polymère, ...). Un plan de caractérisation a été défini par l'Andra et décliné en fonction des caractéristiques radiologiques (TFA et FMA-VC) et des modes de conditionnement.

L'ensemble des résultats des essais de caractérisation sera synthétisé dans un recueil de connaissances validé par l'Andra. Ce recueil constituera un document support à la prise en charge de colis de déchets des sites Producteurs.

La rédaction de demandes d'acceptation ou de dossiers d'agrément spécifiques pourra être établie sur la base des principaux éléments suivants :

- caractéristiques des déchets entrants (caractéristiques physico-chimiques et radiologiques) ;
- recueil de connaissances génériques pré-établi ;
- description de la mise en œuvre du procédé d'immobilisation ;
- description de la mise en œuvre de la caractérisation radiologique.

Les conditionnements envisagés après solidification sont les suivants :

- Pour les LOR TFA immobilisés par NOCHAR : conditionnement principalement en fût et casier.
- Pour les LOR FMA-VC, les modes de conditionnement des déchets immobilisés par NOCHAR sont les suivants :
  - colis hétérogène contenant une fraction de dispersable (fraction dispersable < 10 % en volume du colis (par exemple : CBF-K, caisson à injecter) ;
  - Colis de déchets hétérogènes avec déchets homogènes cimentés dans la limite de 20 % du volume (par exemple : CBF-K, caisson à injecter).

Par ailleurs indépendamment du processus générique mis en place avec l'Andra, des dossiers spécifiques peuvent être traités en parallèle (contraintes de planning par exemple).

La base générique est en cours de validation, avec l'Andra et l'instruction du dossier devrait être finalisée début 2019.

#### **Mode d'acceptation à CENTRACO du produit NOCHAR**

Lorsque les déchets solidifiés, grâce à l'utilisation du produit NOCHAR, sont acceptables sur CENTRACO (i. e. lorsqu'ils respectent les critères d'acceptation de cette installation), leur prise en charge par la filière est en «acceptation directe», ce qui correspond au mode d'acceptation générique sur CENTRACO.

## Identification de l'inventaire des déchets pouvant être traités par les différents procédés développés par le CEA et Areva et justification de la filière de gestion retenue.

### Procédés utilisés et développés par AREVA :

Les procédés d'immobilisation de LOR par polymère NOCHAR (voir état d'avancement des études sur le traitement par mélange à des polymères présenté en première partie de cette annexe) et par une matrice cimentaire géopolymère pourront potentiellement traiter une majorité des LOR TFA et FMA de l'inventaire 2014. A titre d'exemple :

- des huiles seules ou en mélange avec d'autres solvants ;
- divers solvants seuls ou en mélange (organochlorés, TBP/Dodécane...).

### Procédés utilisés et développés par le CEA :

Dans le cas des huiles et liquides organiques, en fonction des spécifications de prise en charge, le CEA s'appuie sur des procédés à Haute Température tels que :

- sous réserve du respect des spécifications de prise en charge, l'incinération par CENTRACO essentiellement d'huiles, de liquides thermofluides, de liquides scintillants séparés de leur flacon, et dans une moindre mesure, de certains solvants issus des études sur les procédés de recyclage ;
- pour certains huiles et liquides organiques dont les caractéristiques sont incompatibles avec les spécifications de prise en charge à CENTRACO, l'oxydation hydrothermale (OHT) à l'eau supercritique. Ce procédé est déployé dans ATALANTE (installation DELOS pour les solvants irradiants et contaminés fortement en émetteurs alpha) ainsi que dans l'installation individuelle Laboratoire de Marcoule pour le traitement des huiles contaminées.

Le traitement des liquides organiques dans DELOS comporte 3 étapes :

- le lavage basique des liquides, avec séparation de phases, pour décontaminer la phase organique et éliminer les nitrates éventuellement présents ;
- l'évaporation sous pression réduite des liquides conduisant notamment à la production d'un concentrat organique contaminé ;
- la minéralisation de ce concentrat à l'aide du procédé OHT.

Pour les besoins de DELOS, ATALANTE dispose d'une capacité d'entreposage en cuve de liquides organiques à traiter de 1,85 m<sup>3</sup> se répartissant en deux cuves de 450 litres et une cuve de 950 litres ; une cuve de 950 litres est aussi prévue en secours lors d'opérations de maintenance sur ces cuves. La capacité d'entreposage pour les distillats à évacuer vers CENTRACO est de 1,2 m<sup>3</sup>. Les distillats sont évacués vers une boîte à gants construite dans le SAS camion et ensuite directement mis en fûts.

Une capacité supplémentaire d'entreposage a été aménagée dans ATALANTE (entreposage LOREA) pour accueillir des solvants conditionnés en fûts (capacité de 50 fûts) provenant entre autres de l'entreposage ZELORA de l'INB 37 de Cadarache et du CIRCE de l'INB 166 de Fontenay aux Roses.

### Inventaire des LOR pouvant être traités par le procédé DELOS

Le procédé DELOS est la solution de référence envisagée pour la décontamination  $\alpha$  et la destruction des solvants issus des études sur les procédés de retraitement.

Il a été dimensionné pour les besoins d'ATALANTE et dans une moindre mesure pour ceux des autres centres du CEA (en particulier le contenu de la cuve HA4 de Saclay actuellement entreposé dans Atalante).

### Perspectives d'évolution du procédé DELOS

Dans la configuration et capacité actuelle de traitement de DELOS, une dizaine d'année devraient être nécessaires pour détruire les solvants entreposés dans Atalante (cuves et fûts). Pour permettre de réduire cette durée et élargir le spectre des effluents traitables, des évolutions du design du réacteur OHT sont en cours d'étude. D'autre part, pour des LOR dont les caractéristiques se situent entre celles imposées par CENTRACO et celles en deçà desquelles l'utilisation de DELOS n'est pas adaptée, des études sont en cours concernant le développement de procédés alternatifs à l'OHT et à la polymérisation, comme l'utilisation de traitements thermiques à base de plasma et d'incinérateurs de capacités adaptées aux flux et à la diversité des LOR à traiter.

### Perspectives générales sur les procédés de traitement des LOR :

Concernant les huiles et liquides TFA et FMA-VC qui ne seraient pas compatibles avec les procédés détaillés supra (immobilisation par polymères NOCHAR, DELOS), des développements AREVA/CEA se poursuivent pour l'usage d'autres procédés, parmi lesquels nous pouvons citer :

- l'immobilisation de LOR dans une matrice cimentaire géopolymère ;
- la mise en œuvre du procédé supercritique permettant de décontaminer les huiles perfluorées, et offrant ainsi la possibilité de les réutiliser (huiles perfluorées essentiellement présentes sur des sites AREVA). Les déchets générés seraient limités à la récupération des contaminants.