



## SYNTHESE

Cette note évalue la faisabilité du traitement thermique des déchets graphite irradiés du CEA et EDF.

L'intérêt du traitement implique l'obtention de performances de décontamination très élevées, accompagnées d'une perte de masse aussi faible que possible (démontrant une sélectivité entre 12C et 14C de la décontamination).

Cette évaluation technico-économique et de sûreté identifie les principales problématiques suivantes sur la mise en œuvre de ce type de procédés :

- Des conséquences importantes en termes de rejets radioactifs ;
- Des quantités importantes de déchets induits à traiter, dont la gestion comporte encore des verrous technologiques ;
- Un procédé ne démontrant pas l'atteinte d'une performance élevée en terme de décontamination.

**En l'état des connaissances techniques, et après plusieurs années de recherche et développement, le scénario de traitement avant stockage ne peut plus constituer une alternative crédible au scénario de référence reposant sur un stockage direct des déchets de graphite.**

Pour autant, EDF et CEA maintiennent une veille technologique à l'international sur le traitement thermique du graphite par le biais, en particulier, du Projet GRAPA de l'AIEA. Dans ce cadre, plusieurs pays ont présenté des essais de traitement du graphite, mais sans atteindre la démonstration d'une faisabilité industrielle.

Par ailleurs, EDF et CEA ont engagé un programme important de consolidation de l'inventaire radiologique du graphite fondé sur des méthodologies couplées mesures / calculs d'activation, permettant une diminution importante des inventaires radiologiques à stocker et donc de réduire sensiblement l'intérêt du traitement comme condition préalable à l'acceptation en stockage.



## SOMMAIRE

1	EVOLUTION DU DOCUMENT .....	4
2	OBJET DU DOCUMENT .....	4
3	CONTEXTE .....	4
4	TRAITEMENT THERMIQUE À L'ECHELLE SEMI-INDUSTRIELLE (EDF À STUDSVIK) .....	5
7	ESSAIS DE DECONTAMINATION DU GRAPHITE PAR CARBOXY-GAZEIFICATION .....	25
8	CONCLUSION SUR LA DECONTAMINATION DU <sup>14</sup> C .....	26
9	CONCLUSION SUR LA DECONTAMINATION DU <sup>36</sup> CL .....	28
10	SOLUTIONS DE GESTION DES DÉCHETS INDUITS PAR LE TRAITEMENT THERMIQUE ..	28
11	ANALYSE MTD .....	29
12	CONCLUSION .....	33
13	REFERENCES .....	34



## 1 EVOLUTION DU DOCUMENT

Indice	Modifications
A	Création du document Rédaction commune par CEA et EDF

## 2 OBJET DU DOCUMENT

Le Plan National de Gestion des Matières et Déchets Radioactifs a prescrit un programme d'études et de recherches en vue de mettre en place une filière de stockage adaptée pour les déchets de Faible Activité à Vie Longue.

Le présent rapport est établi conformément à l'article 38 de l'Arrêté du 23 février 2017 pris pour application du décret n°2017-231 du 23 février 2017 pris pour l'application de l'article L. 542-1-2 du Code de l'Environnement et établissant les prescriptions du Plan National de Gestion des Matières et des Déchets Radioactifs (PNGMDR) :

*« EDF et le CEA remettent au Ministre chargé de l'Energie avant le 31 décembre 2017 un rapport d'étape sur les études relatives aux possibilités de traitement-décontamination des déchets de graphite. L'ASN et l'ASND sont saisies pour avis de ce rapport d'étape. »*

Le présent document constitue ce rapport d'étape. Il permet de tirer les enseignements des études et expérimentations réalisées sur la période 2011-2016.

## 3 CONTEXTE

Environ 22 000 tonnes de déchets de graphite vont être générées par les opérations de démantèlement des neuf réacteurs UNGG d'EDF et du CEA (respectivement pour 17 000 et 5 000 tonnes) et par la reprise de déchets issus de l'exploitation de ces réacteurs (chemises). Ces déchets graphite comprennent environ 19 000 tonnes d'empilements et protections biologiques et environ 3 000 tonnes de chemises de cartouches combustibles. Suite à l'échec de la recherche de site menée en 2009 pour l'implantation d'un stockage pour les déchets radifères-graphite, et sur la base d'une première mise à jour à la baisse de l'inventaire radiologique des graphites, l'ANDRA et les producteurs de déchets ont étudié différentes options de gestion du graphite reposant sur un nouveau concept de stockage et des opérations de tri et de traitement en amont. Ces scénarios ont fait l'objet d'un rapport remis par l'ANDRA en décembre 2012 dans le cadre du PNGMDR.

Afin de sécuriser un exutoire pour les déchets de graphite, EDF et CEA se sont engagés dans des actions de R&D pour étudier la faisabilité de disposer, dès la sortie des graphites irradiés, d'une installation industrielle de traitement, si l'un des scénarios de repli impliquant un traitement était retenu.



Ces actions de R&D consistent à étudier des voies de traitement qui pourraient permettre de décontaminer partiellement ces déchets graphites en considérant :

- Le traitement thermique, c'est-à-dire la décontamination du graphite en température, en présence d'un gaz oxydant (gazéification) ;
- La gestion et le conditionnement des déchets induits par la voie de traitement thermique ;
- Le traitement chimique, dans lequel le graphite est attaqué par des composés chimiques agressifs (oxydants/acides forts) en phase liquide (exfoliation).

Les différentes voies de traitement du graphite ont été développées et évaluées au regard de leur performance vis-à-vis des radionucléides dimensionnants d'un point de vue sûreté à long terme et exploitation du stockage (**Carbone 14, Chlore 36 et Tritium**).

Par ailleurs, ces actions de R&D ont été portées, soit :

- Par EDF seul : traitement thermique du graphite à l'échelle semi-industrielle (gazéification) et traitement chimique (par exfoliation) ;
- Par EDF et CEA dans le cadre d'un programme pluriannuel expérimental (2011-2015) : traitement thermique à l'échelle laboratoire (essais paramétriques et carboxy-gazéification).

## **4 TRAITEMENT THERMIQUE A L'ECHELLE SEMI-INDUSTRIELLE (EDF A STUDSVIK)**

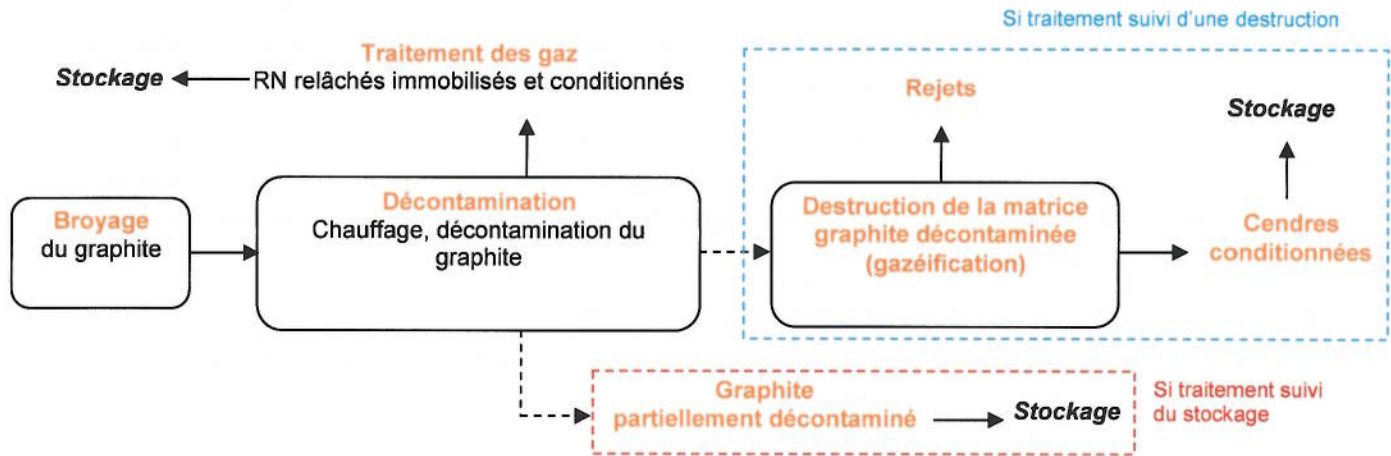
### **4.1 PRINCIPE DU TRAITEMENT THERMIQUE**

Le principe du traitement thermique du graphite, tel qu'initialement envisagé, est le suivant :

- Broyage des éléments de graphite irradiés (chemises et empilements) jusqu'à la granulométrie souhaitée ;
- Chauffage des particules de graphite en utilisant un flux gazeux pour favoriser le relâchement et le transport des radionucléides potentiellement volatils dans ces conditions (comme  $^3\text{H}$  et  $^{36}\text{Cl}$ ) et récupérer, par oxydation sélective, le carbone 14 piégé dans le graphite ;
- Captage des radionucléides relâchés par traitement du gaz produit, en vue d'une immobilisation et d'un conditionnement pour stockage ;
- Si les performances des opérations précédentes (relâchement sélectif du  $^{14}\text{C}$  notamment) le permettent, traitement jusqu'à l'oxydation complète de la matrice, préférentiellement par vapo-reformage.



Ces grandes étapes sont synthétisées sur le schéma suivant :



### Grandes étapes du procédé de traitement thermique

## 4.2 PERFORMANCE ATTENDUE

Une première analyse de l'acceptabilité des graphites traités dans un concept de SCR, réalisée par l'ANDRA, a mis en évidence que les deux radionucléides dimensionnant d'un point de vue sûreté long terme sont le carbone 14 et le chlore 36, ce qui justifie de concentrer les efforts de développement du procédé de décontamination autour de ces radionucléides. Il est également précisé par l'ANDRA que les radionucléides comme le cobalt 60 ou le tritium sont « à prendre en compte dans la gestion en exploitation ».

La décontamination doit être réalisée en contrôlant la récupération des radionucléides dans les différents équipements du procédé et en maîtrisant les rejets de radioactivité, notamment vers l'atmosphère. Aucune exigence n'est définie à ce jour, que ce soit en termes d'autorisations de rejets pour l'étape de destruction, ou de critères d'acceptabilité si le traitement est suivi d'un stockage. En terme de rejets gazeux vers l'atmosphère, les rejets d'installations existantes ont servi de base plausible à la définition d'un taux de décontamination cible qui permettrait la destruction. C'est pourquoi, le taux de décontamination cible de l'installation de traitement (avant gazéification) a été fixé à environ 95%, et avec une hypothèse d'exploitation de 20 ans (durée postulée de dimensionnement cohérente avec les quantités de graphite).

De plus, la sélectivité du traitement sur le  $^{14}\text{C}$  par rapport au  $^{12}\text{C}$  est indispensable lors de la décontamination, pour minimiser les déchets induits par le traitement des gaz et ainsi éviter tout foisonnement. Si le départ de 95% du carbone 14 implique une gazéification du carbone 12 en même proportion, le volume de déchets générés par le traitement pourrait être, en fonction des hypothèses retenues pour la forme physico-chimique des déchets induits, bien supérieur au volume de graphite initial.



Sur ces bases, l'objectif initial principal pour le procédé de traitement fixé par EDF était donc de parvenir à :

- Une décontamination quasi-totale, voire totale de  $^3\text{H}$  et  $^{36}\text{Cl}$ , alors jugés volatiles dans les conditions opératoires envisagées ;
- Une décontamination en  $^{14}\text{C}$  d'environ 95 % de l'inventaire initial (d'après le tableau 1), avec une sélectivité suffisante pour que la perte de masse du graphite reste inférieure ou égale à 5%, conduisant ainsi à une quantité raisonnable de déchets induits par le traitement des gaz lors de l'opération de décontamination.

Afin de tester ces premiers concepts et d'étudier la faisabilité de l'atteinte de tels objectifs, EDF s'est tournée en 2009 vers la société Studsvik pour la réalisation de premiers essais de laboratoire. Studsvik, via sa filiale américaine, possède une solide expérience de conception et de mise en œuvre de procédés thermiques de traitement de déchets radioactifs. Studsvik a ainsi conçu et exploité pendant une quinzaine d'années le procédé THOR, dédié au traitement par pyrolyse et vapo-reformage de déchets carbonés (résines échangeuses d'ions contaminées principalement), sur le site d'Erwin (Tennessee, Etats-Unis).

Les premiers résultats obtenus entre 2009 et 2011, jugés alors encourageants, ont conduit EDF à poursuivre la collaboration au travers d'une phase d'essais de laboratoire complémentaires, afin de lever les incertitudes techniques et apporter des garanties solides sur la faisabilité industrielle et la disponibilité du procédé lors de la sortie des premiers graphites issus du démantèlement. Cette nouvelle phase d'essais a été complétée par des études de dimensionnement d'un prototype industriel de traitement, dont la mise en service était conditionnée à la démonstration de l'intérêt du traitement à l'échelle du laboratoire. Ce prototype aurait pour vocation la qualification d'un procédé industriel de traitement, préalable indispensable à son industrialisation éventuelle.

#### 4.3 CRITERES D'INDUSTRIALISATION D'UN PROCEDE

Le processus d'industrialisation d'un procédé est généralement décomposé en deux phases : une phase d'étude suivie d'une phase d'ingénierie. Lors de la phase d'étude, trois objectifs principaux sont poursuivis :

- La **faisabilité** : concevoir, construire et faire fonctionner les outils nécessaires pour acquérir les données de base au développement du procédé ;
- La **fiabilité** : démontrer, à l'échelle pilote, que le processus peut se poursuivre durant de longues périodes sans dérive irrémédiable ni perte de contrôle ;
- L'**extrapolabilité** : garantir la transposition des résultats à l'échelle industrielle.

Cette méthodologie conduit, à l'issue de la phase d'étude, à des arguments solides pour certifier que l'unité industrielle permettra d'obtenir les mêmes résultats que ceux obtenus en laboratoire et par l'unité-pilote. Pour le procédé de traitement du graphite traitant un faible flux de matière, ces diverses composantes sont associées à un niveau compris entre 1 et 7 sur l'échelle de maturité technologique.



TRL 0	Idée	Nouveau concept, non démontré
TRL 1	Validation préliminaire	Approche initiale théorique
TRL 2	Conception technologique	Définition du concept et de son application
TRL 3	Recherche en laboratoire	Preuve expérimentale des éléments critiques
TRL 4	Pilote de laboratoire	Preuve expérimentale du concept
TRL 5	Pilote industriel	Preuve en milieu représentatif
TRL 6	Prototype	Preuve en milieu réel
TRL 7	Démonstrateur	Opération en milieu réel et à échelle pré-commerciale
TRL 8	Tête de série	1ères opérations commerciales
TRL 9	Technologie commerciale	License

#### **Echelle de maturité technologique (TRL – Technology Readiness Level) d'un procédé**

Parmi les équipements du procédé de traitement thermique, le réacteur dédié à la décontamination et les unités de séparation en aval nécessitent un programme expérimental de recherche et développement. La conception du réacteur de traitement repose sur un développement rationnel à partir de données de base, en distinguant ce qui relève des contraintes thermodynamiques, des écoulements, des transferts de matière et de chaleur, des cinétiques intrinsèques de transformation et du choix des matériaux des équipements.

Cette démarche s'appuie préférentiellement sur des mesures dans des appareils appropriés isolant la contribution de chaque phénomène. Elle pourrait également être complétée par des essais en maquette froide opérées en absence de réaction, par exemple pour caractériser certains écoulements complexes.

Les unités de séparation en aval du réacteur obéissent à ces principes communs. Elles constituent généralement une part importante des coûts d'un procédé et peuvent constituer le goulot d'étranglement d'un développement technologique. Les unités de séparation recouvrent des objectifs différents : l'extraction (séparation d'un composé pour le transférer dans un autre milieu), la concentration (augmentation de la teneur d'un composé dans un mélange), la purification (élimination d'un composé) et le fractionnement (séparation de plusieurs composés d'un mélange). Les mécanismes de séparation sont principalement diffusionnels (basés, à l'échelle moléculaire, soit sur des équilibres entre phase, soit sur des différences de vitesse de migration) ou mécaniques (pour les objets macroscopiques).

Enfin, la modélisation en génie des procédés peut être particulièrement utile à la première phase d'étude. Elle se caractérise par une approche pluridisciplinaire ainsi que par sa flexibilité et son pragmatisme. Le degré de complexité est ainsi adapté à l'objectif poursuivi et à la qualité des prédictions attendues mais surtout à la précision des données expérimentales disponibles. Cependant, il convient de souligner que la modélisation du procédé de traitement reste très délicate compte-tenu de la concentration particulièrement faible des radionucléides (concentration en ppb) susceptibles de se comporter selon des mécanismes hors équilibre.



Les propriétés physico-chimiques du graphite pouvant de plus évoluer au cours de la durée de vie des réacteurs, c'est par des essais actifs, sur des échantillons de graphite irradiés, qu'ont été concentrés les efforts pour faire monter en maturité le procédé et la connaissance du comportement du graphite au cours d'un traitement.

## 5 DESCRIPTION DES ESSAIS MENES PAR EDF A STUDSVIK

### 5.1 ORIGINE DU GRAPHITE TESTE

EDF a réalisé une campagne d'extraction de fausses chemises en 2014 sur le site de Bugey. La position au sein de l'empilement est connue ce qui permet d'identifier précisément leurs historiques de température et d'irradiation pendant la durée de vie du réacteur. Ces fausses chemises extraites du réacteur Bugey 1 permettent donc de parfaire, à l'échelle semi-industrielle, le choix des paramètres opératoires optimaux et d'établir une corrélation entre l'historique du graphite en réacteur et les performances de décontamination obtenues.

Deux fausses chemises ont été expédiées à Studsvik, aux Etats-Unis.

### 5.2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La détermination des taux de décontamination nécessite de mesurer l'activité initiale et l'activité finale de chaque échantillon. Ces activités sont mesurées par des analyses destructives. Le principe consiste à oxyder totalement une petite quantité (de l'ordre de 50 mg) de graphite dans un four porté à 900°C sous courant gazeux O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Les produits gazeux de combustion s'écoulent sur un lit catalytique de platine (Pt) et d'oxyde de cuivre (CuO) à 680°C dont la fonction est respectivement d'assurer l'oxydation totale des espèces gazeuses (CO → CO<sub>2</sub>) et de piéger certains émetteurs β problématiques présents comme le <sup>36</sup>Cl. Le carbone 14 (présent sous forme <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>) et le tritium (sous forme HTO) dans les gaz sont captés séparément par lavage dans des flacons bulleurs remplis de liquides scintillants sélectifs. L'activité des liquides dans les flacons bulleurs est ensuite mesurée par scintillation liquide<sup>1</sup>.

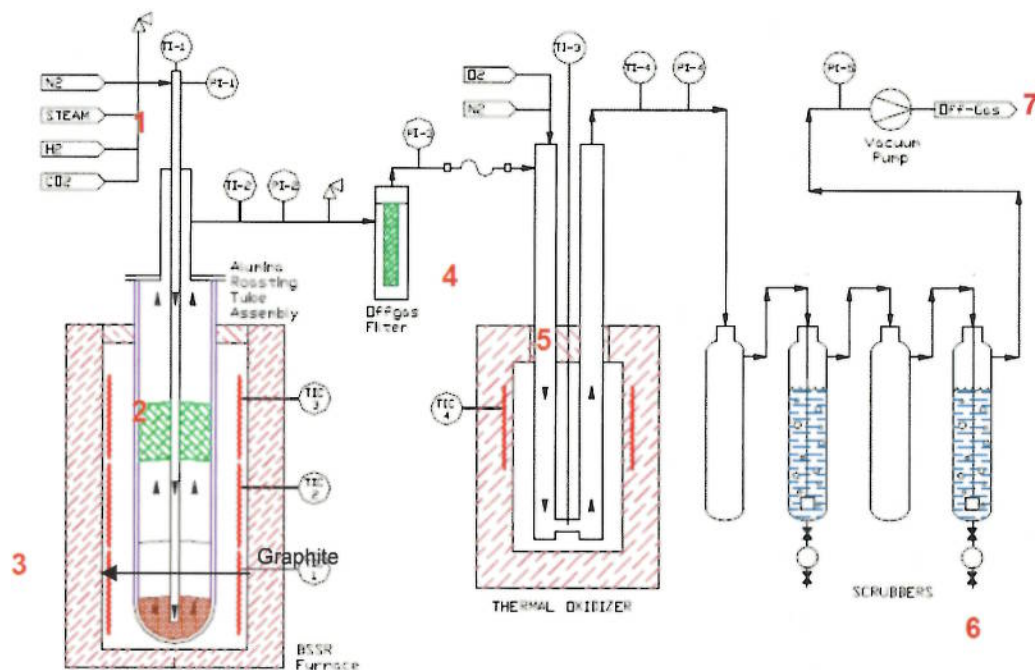
Le montage expérimental, schématisé ci-après, est principalement constitué de :

- Un système permettant l'injection dans le four de traitement de différents gaz ou mélange gazeux (1), et d'en contrôler le débit. La vapeur d'eau est fournie par un générateur de vapeur, tandis que l'alimentation des autres gaz de qualité laboratoire est assurée par des bouteilles.
- Deux tubes en quartz, ou en alumine (2), insérables dans le four électrique vertical (3) et contenant les échantillons à traiter. Le schéma de l'installation ci-après ne fait apparaître qu'un seul des tubes ; le dispositif permet en réalité le traitement simultané de deux échantillons.
- Un filtre (4).

<sup>1</sup> N.B. : Les études menées ne permettent pas d'étudier la spéciation des espèces desorbées.



- Un équipement (5) dit Thermal Oxidizer permettant de s'assurer de l'oxydation du flux gazeux en aval du four (comparable à une postcombustion), pour favoriser l'absorption des radionucléides par le système de lavage des gaz.
- Un système de lavage de gaz (6) par des solutions de soude (4 M) dans des bulleurs, dont la fonction est de capter les radionucléides, notamment le  $^{14}\text{C}$  relâché sous forme de  $\text{CO}_2$  et converti en dioxyde de carbone dans le thermal oxidizer.
- Une pompe à vide (7) qui permet de compenser la perte de charge du système, tout en le maintenant en légère dépression pour éviter des fuites vers l'extérieur de gaz potentiellement chargés en radionucléides.



**Schéma de principe du banc d'essai de traitement**



Les principaux paramètres d'étude sur le banc d'essai et leurs domaines de variation sont synthétisés dans le tableau suivant :

Paramètre	Domaine de variation
Gaz de traitement	Gaz vecteur : N <sub>2</sub> Gaz réducteur : H <sub>2</sub> (2-8%) Gaz oxydant : H <sub>2</sub> O (1-10%), CO <sub>2</sub> (10-100%), O <sub>2</sub> (3%)
Débit de gaz	Elevé : 497-553 mL/min Intermédiaire : 76-271 mL/min Faible : 24-60 mL/min
Température	900-1300°C
Masse d'échantillon	5-20 g
Pré-traitement des granulés	Lavage à l'eau à température ambiante Chauffage par micro-ondes (1100 W, 5 min)
Taille de l'échantillon	Granulés : 2380-4000 µm Grains : 100-150 µm Poudre : < 20 µm
Temps de traitement	8-24h

#### Paramètres étudiés sur banc d'essai

Les objectifs propres au traitement du graphite, hors validation des matériels et méthodes, portent sur l'évaluation de :

- L'effet de la composition du gaz de traitement (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, seuls ou en mélange) sur les performances, en termes de perte de masse et de réduction de l'activité en <sup>3</sup>H et <sup>14</sup>C ;
- L'effet de la taille des échantillons ;
- La cinétique de relâchement de <sup>3</sup>H et <sup>14</sup>C ;
- L'effet du débit de gaz ;
- L'effet du pré-traitement du graphite par lavage ou chauffage par micro-ondes ;
- L'effet du temps de traitement.

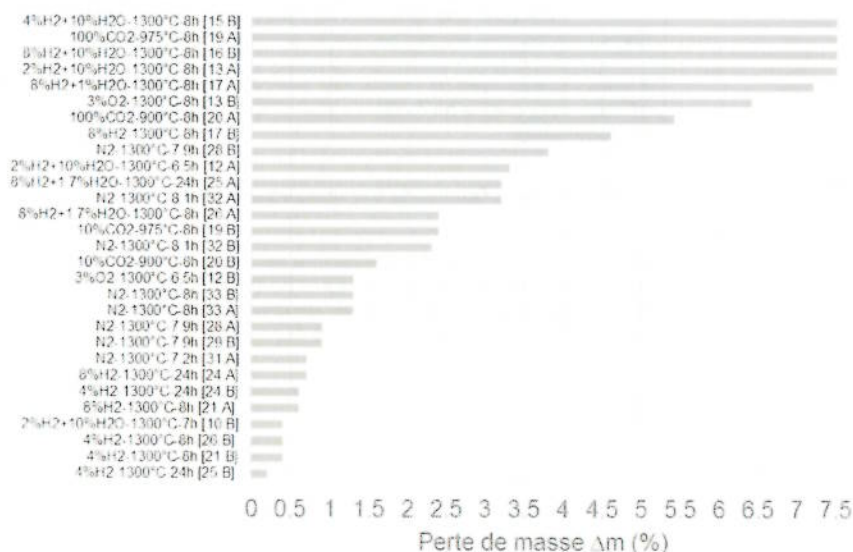
La qualification du banc d'essais Studsvik a fait l'objet de tests spécifiques avant le démarrage des essais actifs. Les performances de conversion du Thermal Oxidizer et l'efficacité des bulleurs ont notamment été vérifiées. Si ces qualifications ont initialement conduit à juger le fonctionnement de ces équipements comme satisfaisant, la difficulté à boucler les bilans radiologiques sur le carbone 14 a mis en évidence des performances de conversion et/ou absorption insuffisantes en conditions de test.



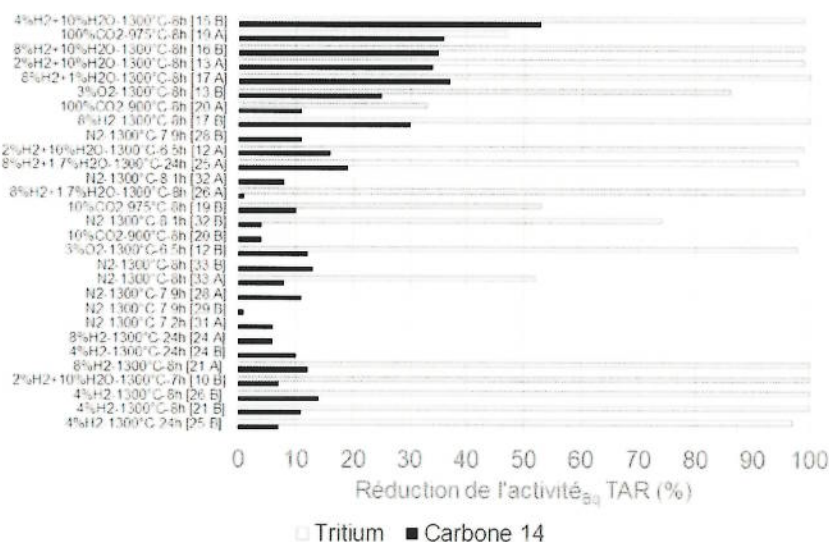
### 5.3 RESULTATS <sup>14</sup>C

Les différents résultats obtenus par Studsvik sont représentés sur les figures suivantes pour la perte de masse et en termes de réduction de l'activité en <sup>3</sup>H et en <sup>14</sup>C (activité des liquides dans les flacons bulleurs mesurée par scintillation liquide).

Les données sont présentées par perte de masse croissante.



Perte de de masse en fonction des conditions opératoires



Réduction d'activité en fonction des conditions opératoires

La réduction de l'activité en <sup>3</sup>H n'a pas pu être mesurée pour l'ensemble des essais.



Les résultats principaux, hors validation des matériels et méthodes, sont synthétisés dans le tableau suivant :

Paramètre	Résultat majeur
Composition du gaz de traitement (N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , seuls ou en mélange)	Performances maximales pour : <ul style="list-style-type: none"> <li>un mélange H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (très faible perte de masse, &lt; 1%, combinée à une réduction significative mais très partielle de <sup>14</sup>C, de 10 à 15%)</li> <li>des mélanges légèrement oxydants, conduisant à une perte de masse de l'ordre de 5% pour une réduction de l'activité en <sup>14</sup>C comprise entre 20 et 30%,</li> </ul> Dans tous les cas, les performances sont largement inférieures aux objectifs fixés.
Taille des particules	Essais réalisés avec de l'azote seul comme gaz de traitement, qui s'est avéré insuffisamment efficace pour mettre en évidence des différences significatives de performances entre les granulométries
Cinétique de relâchement de <sup>3</sup> H et <sup>14</sup> C	Une durée de traitement de 8 h semble suffisante
Débit de gaz	Essais majoritaires pour une structure de lit fixe : en conditions oxydantes, l'augmentation du débit de gaz favorise alors celle de la perte de masse (consommation stœchiométrique). Essais complémentaires à réaliser en lit fluidisé bouillonnant pour homogénéiser la structure du lit et obtenir une transformation plus homogène du graphite
Prétraitement du graphite par trempage	Minimiser la teneur en eau libre et liée pour réduire l'oxydation partielle du graphite à haute température
Prétraitement du graphite par micro-ondes	Sans effet sensible
Traitement par micro-ondes	Sans effet significatif en dehors de poudres humides. Dans ces conditions, la réduction d'activité est accompagnée d'une perte de masse du même ordre (pas de sélectivité).
Temps de traitement	Une durée de traitement de 8 h semble suffisante. Des durées inférieures pourraient être envisagées.

Par ailleurs, des difficultés expérimentales ayant permis l'amélioration progressive du banc d'essai ont limité la robustesse des conclusions de certains essais :

- L'infiltration de traces d'air dans le banc d'essai fonctionnant en dépression, conduisant à une oxydation partielle incontrôlée du graphite à l'oxygène (tests 10, 12, 13, 28, 29, 31, 32, 33) ;
- La gestion difficile de la poudre fine de graphite lors de l'étude de l'effet de la taille de l'échantillon, vis-à-vis du contrôle de l'écoulement du gaz de traitement (les particules s'accrochent et créent des passages préférentiels pour l'écoulement du gaz) et de la collecte de la poudre pour pesage ;
- L'efficacité partielle du système d'oxydation des produits gazeux relâchés couplé au dispositif de captage des produits par absorption chimique dans une solution basique, rendant délicats les bilans de matière ;
- Les essais ont été majoritairement réalisés pour une structure de lit fixe peu favorable à l'homogénéité du lit. Des variations sensibles de la réduction de l'activité en <sup>14</sup>C ont ainsi été mesurées selon la hauteur du lit pour un essai au cours duquel la composition du graphite a été analysée dans cinq zones (8% H<sub>2</sub>+10% H<sub>2</sub>O-1300°C-8h ; profil de réduction de l'activité en <sup>14</sup>C de bas en haut du lot : 14%-21%-19%-5%-10%).



Une gamme étendue de performances est atteinte dans les conditions opératoires étudiées, la perte de masse, la réduction d'activité (TAR) en  $^3\text{H}$  et celle en  $^{14}\text{C}$  variant respectivement entre 0,2 et 42%, 33 et 100% et 1 et 53%. La perte de masse en atmosphère inerte ou réductrice est sensiblement inférieure à celle mesurée en atmosphère oxydante. De façon générale, **la réduction de l'activité en  $^3\text{H}$  est atteinte plus aisément que celle en  $^{14}\text{C}$** . La réduction espérée de l'activité en  $^{14}\text{C}$  tout en contrôlant la perte de masse n'a pas été atteinte avec le protocole mis en œuvre. **Les performances atteignables sont donc insuffisantes pour retenir l'hypothèse d'une décontamination suffisamment sélective  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  dans les conditions opératoires étudiées.**

L'effet sensible de composition du gaz de traitement est à souligner plus particulièrement. Du point de vue de la sélectivité, les performances les plus intéressantes sont obtenues dans le cas de granulés empilés en lit fixe et exposés à  $1300^\circ\text{C}$  à un mélange d'hydrogène (4%) et d'azote pendant 8 heures. La perte de masse est alors inférieure à 0,5% avec **une réduction de l'activité en  $^{14}\text{C}$  de l'ordre de 10-14%**. Ces conditions opératoires conduisent au **relâchement de la quasi-totalité du tritium**. Il est possible de doubler la réduction d'activité en utilisant un gaz légèrement oxydant, au prix d'une sélectivité globalement inférieure (perte de masse de l'ordre de 5%). Une durée de traitement de 8 h semble suffisante.

#### 5.4 DISCUSSION SUR LES RESULTATS

Les performances globales du traitement du graphite dans le réacteur dépendent des principaux phénomènes suivants observables de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique :

- Le transport de matière externe, représenté par les lois de transport des espèces en phase gazeuse ainsi qu'à travers la couche limite entourant les particules de graphite ;
- Le transport de matière interne, c'est-à-dire la diffusion gazeuse au sein de la porosité des particules de graphite, du fait de la présence d'anfractuosités ;
- Les équilibres thermodynamiques aux interfaces gaz-solide dans la porosité du graphite, combinés à l'adsorption des réactifs et à la désorption des produits ;
- Les réactions chimiques gaz-solide éventuelles.

En outre, lorsque les phénomènes d'équilibre, d'adsorption/désorption et de réactions sont exo- ou endothermiques, le transfert thermique se superpose aux phénomènes essentiels de transport de matière. L'ensemble des phénomènes mis en jeu peut modifier la structure, au niveau des grains et des pores, voire de la particule.

Chacun de ces phénomènes possède sa vitesse propre et peut limiter, ou contribuer à limiter, l'efficacité globale de traitement. C'est la plus difficile des étapes en série qui impose la vitesse apparente de traitement.



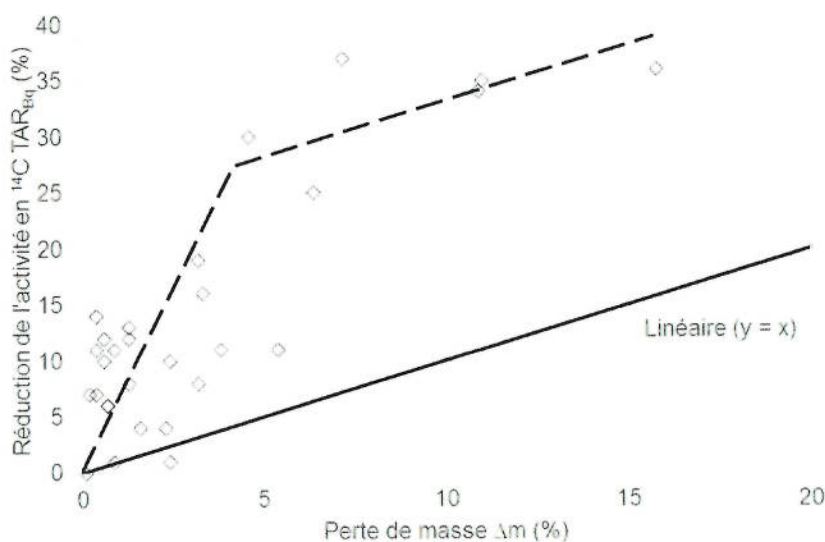
Par ailleurs, le carbone 14 présent dans le graphite est formé par deux voies principales en réacteur UNGG :

- D'une part, il est probable que l'activation de l'azote 14 ( $N^{14}$ ) se soit produite à partir de l'azote contenu :
  - A l'état de traces (quelques ppm) dans le gaz caloporteur adsorbé sur le graphite, compte-tenu de la faible énergie de physisorption  $N_2$ -graphite ;
  - Dans l'air initialement adsorbé à la surface du graphite ou piégé dans des cavités du graphite.
- D'autre part, l'activation de  $C^{13}$  semble un mécanisme majeur dans la mesure où la corrosion radiolytique a conduit au relâchement dans le caloporteur du  $^{14}C$  issu de  $N^{14}$ .

Plusieurs mécanismes pourraient expliquer l'observation d'une décontamination sélective en  $^{14}C$  par rapport à  $^{12}C$  dans le graphite :

- L'effet isotopique cinétique ;
- La concentration en radionucléides dans les défauts du graphite (position interstitielle, lacunes, zones présentant une structure nanoporeuse etc.) supposés plus réactifs car moins organisés et éventuellement plus accessibles ;
- Dans une moindre mesure, la désorption, sans oxydation de la matrice, de carbone 14 physisorbé, dans le cas de la fraction du carbone 14 ayant pour origine l'activation de l'azote.

Néanmoins, dans le cadre du procédé testé, les performances globales atteignables sont trop faibles pour retenir l'hypothèse d'une décontamination sélective suffisante. Il convient néanmoins de souligner que **la réduction de l'activité en  $^{14}C$  est plus importante que la perte de masse, plus particulièrement à faible perte de masse** (figure suivante).



**Perte de masse en fonction de la réduction de l'activité en  $^{14}C$  sur le banc d'essai de Studsvik**



L'hypothèse de défauts proposée pour du graphite massif pourrait également devoir être reconsidérée dans le cas de graphite finement broyé entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  dans un équipement industriel. En effet, le broyage est susceptible de modifier significativement la structure locale du graphite. Les sollicitations mécaniques subies par le graphite lors du broyage sont en effet nombreuses, par compression, compression/friction, cisaillement et choc, et peuvent générer de nouveaux défauts dans le graphite entrant en compétition avec les défauts du graphite irradié, ce qui limiterait alors également l'action sélective.

En complément, une revue sommaire des liaisons possibles entre le graphite et les radionucléides par chimisorption et physisorption montre l'hétérogénéité du graphite irradié, ce qui multiplie les mécanismes physico-chimiques de transformation, leur niveau associé d'énergie et les vitesses de réactions. Compte-tenu de la diversité des graphites, ces caractéristiques rendent difficile, voire peu réaliste, l'hypothèse d'une entière maîtrise de la sélectivité  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  à l'échelle industrielle.

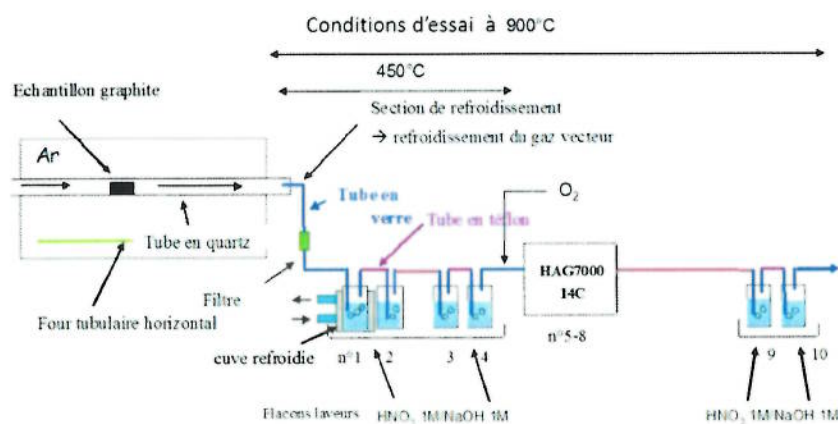
## 6 ESSAIS EXPERIMENTAUX MENES EN LABORATOIRE AU CEA

Un programme pluriannuel expérimental paramétrique d'évaluation des conditions de décontamination thermique sous atmosphère contrôlée a été conduit entre 2011 et 2015 sur des faibles masses d'échantillons de graphite irradié, provenant de prélèvements opérés sur les réacteurs SLA de EDF et G2 du CEA.

Les essais paramétriques ont été réalisés sur des équipements scientifiques de laboratoire nucléarisés, installés dans l'INB-Chicade du centre CEA de Cadarache. Les quantités d'échantillons de graphite nécessaires aux essais étaient comprises entre 0,25 grammes et 5 grammes, selon les techniques expérimentales de traitement thermique mises en œuvre. Une partie de l'étude décrite ci-dessous a été conduite dans le cadre d'un travail de thèse ayant pour but d'étudier la pertinence d'un procédé original de décontamination des déchets graphites par gazéification partielle (essais de carboxy-gazéification sous dioxyde de carbone pur, cf. § 7).

La première phase d'étude était à vocation exploratoire, pour mesurer le dégagement et la spéciation des radioisotopes volatils dimensionnant suivants :  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  et  $^{36}\text{Cl}$ . Des échantillons de graphite broyé sous forme de poudre ont été traités dans un four tubulaire horizontal (Cf.

**Figure 1**), balayé par une atmosphère inerte d'argon, et chauffé par palier de température (ambiante, 115°C, 250°C, 450°C et 900°C). Les durées de traitement s'étalaient sur des paliers de quelques jours jusqu'à 18 jours. Cet équipement était couplé à une série de flacons laveurs piégeant les éléments d'intérêts. Les solutions de lavage ont ensuite fait l'objet d'analyses radiochimiques.



**Figure 1. Schéma de principe du montage expérimental de traitement thermique d'échantillons de graphite (four tubulaire à balayage d'argon)**

- La seconde phase d'étude avait deux objectifs. Le premier objectif était de caractériser le comportement des radionucléides (<sup>3</sup>H, <sup>14</sup>C, <sup>36</sup>Cl) au cours de la décomposition des différentes phases carbonées. Le second objectif était de préciser la spéciation chimique des composés volatils. Pour cela, il a été mis en œuvre des microéchantillons de graphite broyé sous forme de poudres (0,25 g) dans un analyseur thermogravimétrique (ATG) couplé à un spectromètre de masse, sous diverses conditions de température et de natures de gaz de traitement. Les gaz vecteurs employés ont été successivement :
  - Hélium pur, Hélium avec 1% d'O<sub>2</sub> et Hélium avec vapeur d'eau (5, 10 et 20%)
  - CO<sub>2</sub>, et CO<sub>2</sub> avec vapeur d'eau (5, 10 et 20%).





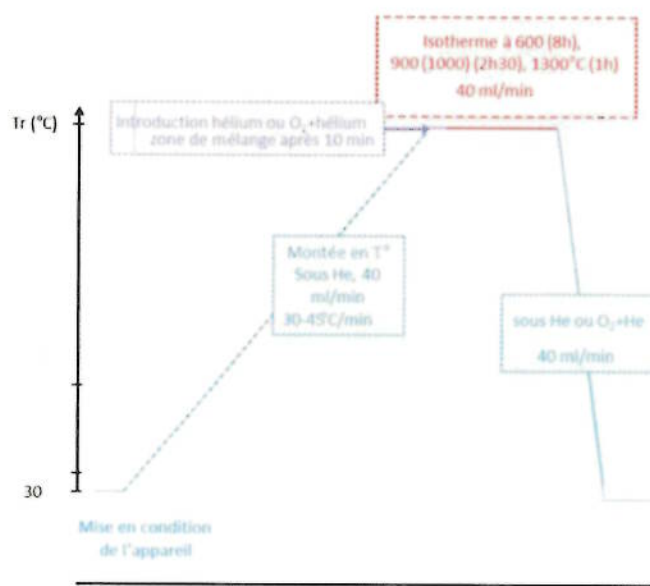
**Entrée des gaz → ATG:**

- gaz de protection Argon
- Gaz porteur hélium
- Gaz de traitement hélium, He+Oxygène, CO<sub>2</sub>



**Figure 2. Montage expérimental de traitement thermique d'échantillons de graphite avec l'Equipement d'Analyse Thermogravimétrique (ATG) couplé à un Spectromètre de Masse (SM)**

Les étapes des traitements thermiques, qui ont successivement été appliquées, présentent des durées variables, selon la nature de l'atmosphère de traitement. Elles sont reportées sur les 3 figures suivantes.



**Figure 3. Paramétrages appliqués lors des essais en ATG sur graphite irradié sous atmosphère He (avec ou sans oxygène)**

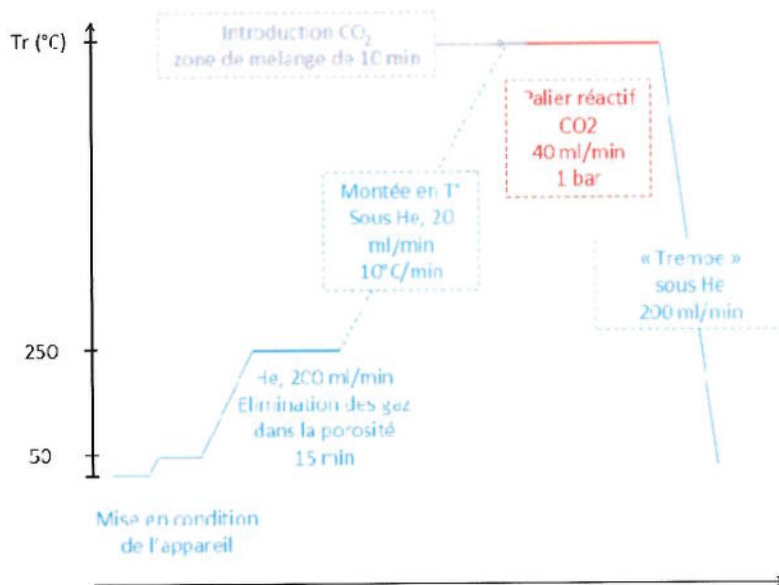


Figure 4. Paramétrages appliqués lors des essais en ATG sur graphite irradié sous dioxyde de carbone pur

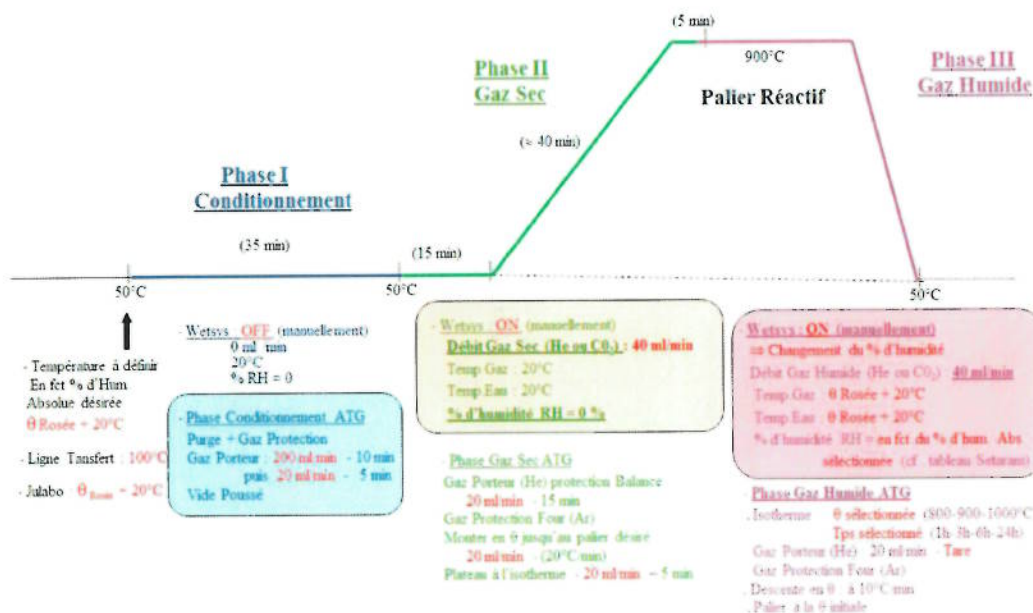


Figure 5. Paramétrages appliqués lors des essais en ATG sur graphite irradié, sous atmosphère humidifiée d'hélium ou de CO<sub>2</sub>

Une partie des premiers essais paramétriques de traitement thermique a été menée jusqu'à l'atteinte d'une limite en perte de masse de l'échantillon de graphite de l'ordre de 5%. Cet objectif assigné initialement visait à limiter la



consommation de la matrice graphite, dans la perspective de l'évaluation d'une faisabilité de mise en œuvre à l'échelle technologique. Cette limitation à 5% de perte de masse a été levée dans un second temps.

## 6.1 RESULTATS ET BILAN DES ESSAIS PARAMETRIQUES EN FOUR TUBULAIRE SOUS ATMOSPHERE D'ARGON

Le tableau synthétique ci-dessous résume les principales informations relatives au dégagement des radioisotopes volatils en température (450°C et 900°C) obtenues lors des essais conduits sur échantillons de graphite irradiés et non irradiés<sup>2</sup> sous atmosphère inerte.

	Taux de décontamination à 450°C	Taux de décontamination à 900°C
<sup>36</sup> Cl	72±16%  Non exploitable (cf 9)	78±16%  Non exploitable (cf 9)
<sup>14</sup> C	6,9±0,6 %	18,7±7,3%
<sup>3</sup> H	6,7 ± 1,5 %	51,6 ± 6,9 %

**Tableau 2 – Tableau récapitulatif des essais en four tubulaire sous gaz inerte**

Les analyses montrent que l'échantillon a perdu les ¾ de sa charge initiale en chlore 36, quelle que soit la température de l'essai. L'élévation de température de traitement n'a que peu d'impact.

Le taux de décontamination en <sup>14</sup>C reste faible (moins de 20% de l'activité initiale), bien que doublant lorsque la température de traitement passe de 450°C à 900°C.

La décontamination en tritium est faible à 450°C. Elle augmente significativement à 900°C, la moitié de l'inventaire initial étant relâchée (52%).

## 6.2 RESULTATS ET BILAN DES ESSAIS PARAMETRIQUES EN ATG/SM SOUS ATMOSPHERE D'HELIUM PUR

La décontamination observée en <sup>14</sup>C des échantillons traités thermiquement sous hélium pur reste faible (Figure 6) ; cela, quels que soient le temps de traitement et la température jusqu'à 1300°C. En l'absence de gaz oxydant, la matrice graphite est très peu attaquée ce qui corrobore les résultats de Studsvik précités.

Les pertes en <sup>3</sup>H n'excèdent jamais 50%.

<sup>2</sup> Essai sur graphite irradié uniquement à 450°C

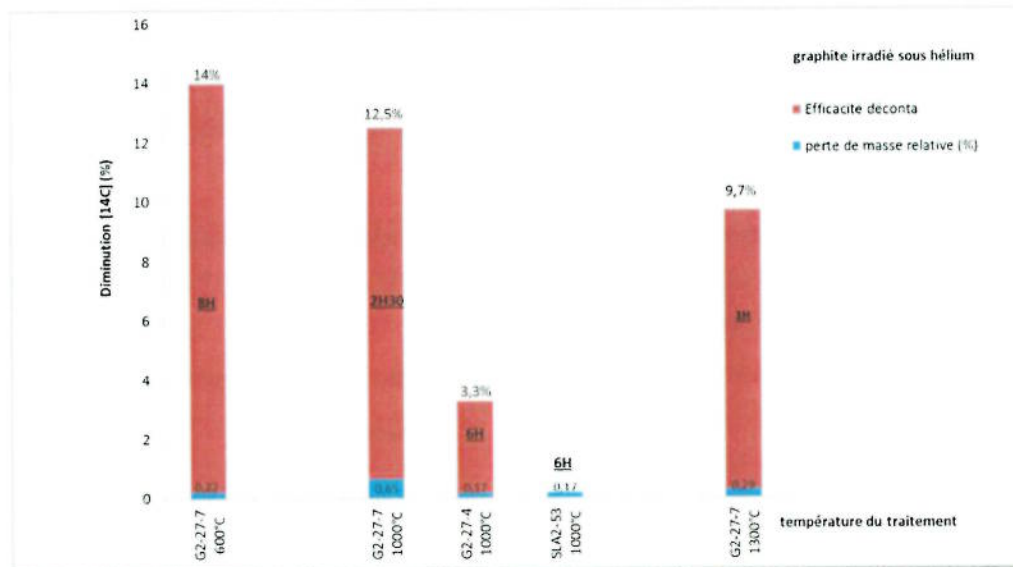


Figure 6. Taux de décontamination en  $^{14}\text{C}$  lors du traitement thermique sous hélium pur à 600, 1000 et 1300°C (échantillons de graphite G2 et SLA2-53)

### 6.3 RESULTATS ET BILAN DES ESSAIS PARAMETRIQUES EN ATG/SM SOUS ATMOSPHERES OXYDANTES MODEREES

#### 6.3.1. Essais paramétriques sous He avec 1% $\text{O}_2$

Comparativement aux essais sous He pur, la présence de 1% d' $\text{O}_2$  dans le gaz vecteur Hélium n'augmente pas notablement la décontamination en  $^{14}\text{C}$  des échantillons traités thermiquement, qui reste faible (Figure 7) et inférieure au mieux à 18%, quel que soit le temps et la température (traitement jusqu'à 1300°C). La décontamination en  $^3\text{H}$  n'augmente pas non plus significativement, et n'excède jamais 55%. A noter que l'effet thermique seul suffit à décontaminer 50% de l'activité en tritium.

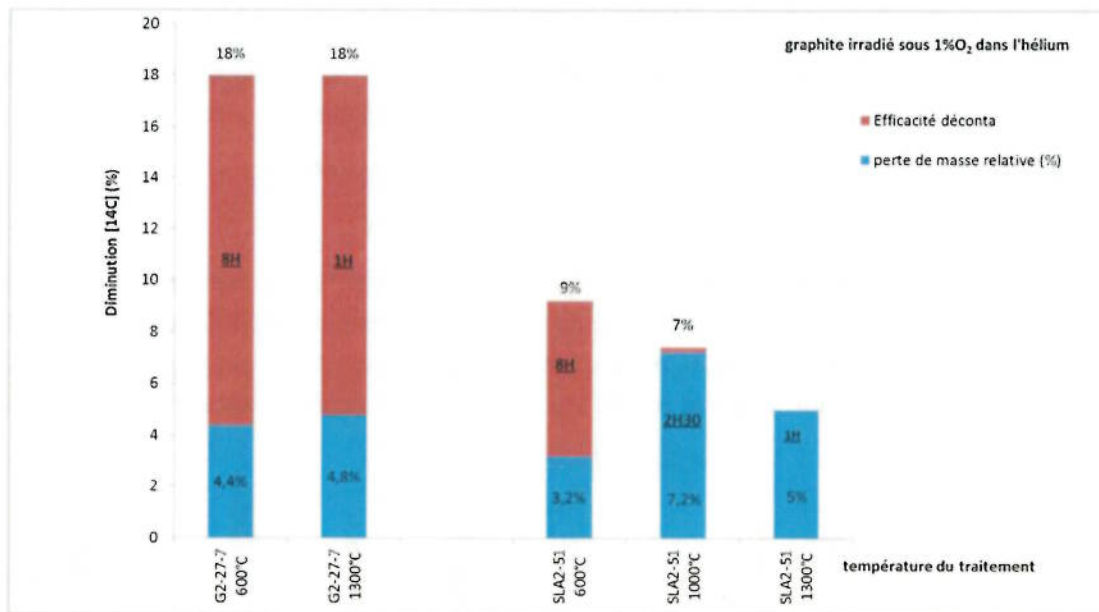


Figure 7. Taux de décontamination en <sup>14</sup>C lors du traitement thermique sous hélium à 1% d'O<sub>2</sub>, à 600, 1000 et 1300°C (échantillons de graphite G2 et SLA2-51)

### 6.3.2. Essais paramétriques sous CO<sub>2</sub> pur

Les résultats des essais soulignent l'atteinte d'un taux de décontamination en <sup>14</sup>C de l'ordre de 20%, tout en limitant la gazéification du graphite avec une perte de masse à 5% et cela, pour un temps de traitement spécifique de 6 heures et une température de 1000°C. Un facteur de décontamination supérieur n'est atteint qu'à la condition d'augmenter la gazéification du graphite pour des durées de traitement supérieures, se traduisant de facto par une perte de masse de plusieurs dizaines de pourcents.

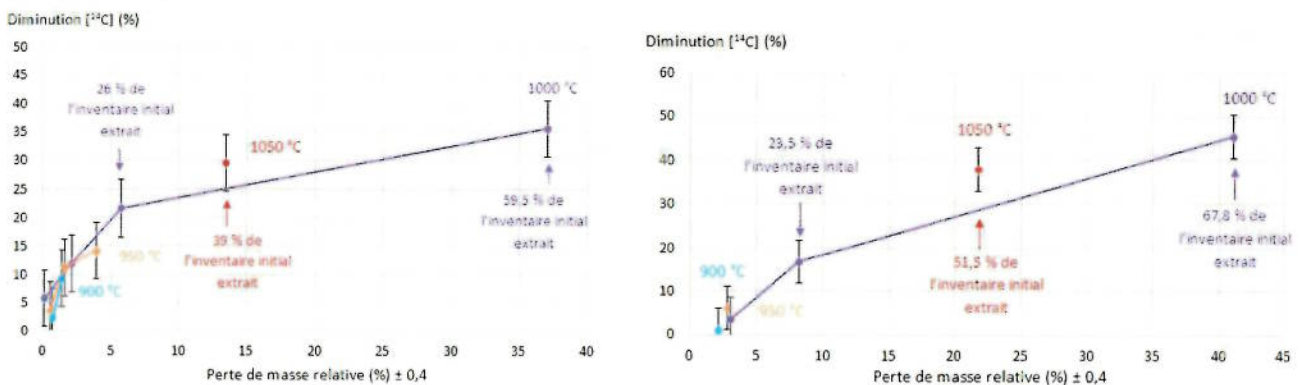


Figure 8. Taux de décontamination en <sup>14</sup>C pour des échantillons de graphite G2 (gauche) et SLA (droite), sous atmosphère CO<sub>2</sub> pur entre 900°C et 1050°C, en fonction de la perte de masse relative (par oxydation du graphite)



### 6.3.3. Essais paramétriques sous hélium humidifié

Les essais indiquent que l'efficacité optimale de décontamination en  $^{14}\text{C}$  d'échantillon G2, égale à 29%, et pour une perte de masse limitée à 5%, est obtenue dans les conditions suivantes :

- Traitement 24 heures à 900°C et 20% d'humidité relative dans l'hélium ;
- Traitement 7 heures à 1000°C et 5% d'humidité dans l'hélium.

Les essais indiquent que l'efficacité optimale de décontamination en  $^{14}\text{C}$  d'échantillons SLA2, égale à 12%, et pour une perte de masse limitée à 3%, est obtenue lors d'un traitement à 900°C avec 20% d'humidité relative pendant 5 heures. La comparaison des taux de décontamination (plus élevé sur le graphite G2) reste toutefois limitée, notamment par le fait que la teneur initiale en  $^{14}\text{C}$  du graphite de SLA2 est significativement supérieure.

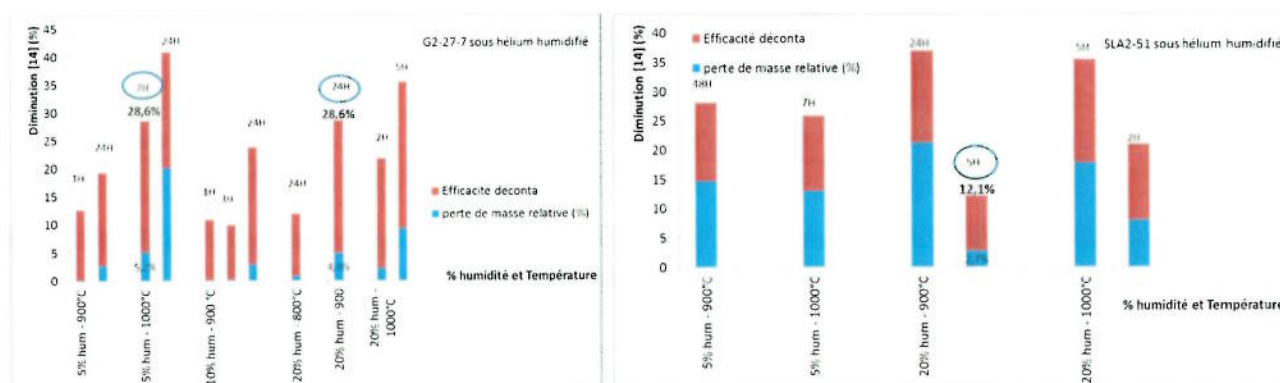


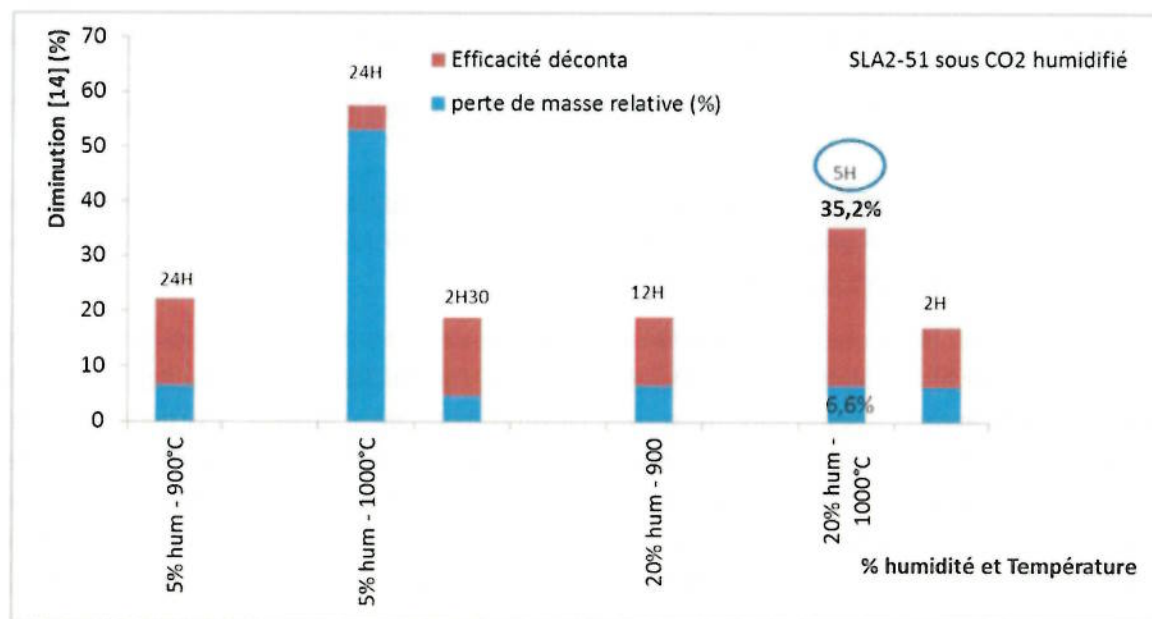
Figure 9. Taux de décontamination en  $^{14}\text{C}$  pour des échantillons de graphite G2 (gauche) et SLA2 (droite), sous atmosphère He humidifiée (5, 10 et 20% d'humidité), pour un temps de traitement thermique de 1 à 24 heures entre 800°C et 1000°C

Dans ces mêmes conditions de traitement, le taux de décontamination en  $^3\text{H}$  pour les échantillons G2 et SLA2 atteint environ 60% (pour une perte de masse limitée à 5%).

### 6.3.4. Essais paramétriques sous $\text{CO}_2$ humidifié

Un traitement à 1000°C pendant 5 heures sous  $\text{CO}_2$  humidifié à 20% (Figure 10) permet d'atteindre un taux de décontamination en  $^{14}\text{C}$  de 35% pour une perte de masse proche de la limite fixée (6,6%). C'est le ratio  $^{14}\text{C}$  / perte de masse le plus élevé atteint sur échantillon de graphite soumis à différents gaz oxydants.

Dans ces mêmes conditions de traitement, le taux de décontamination en  $^3\text{H}$  atteint 65%.



**Figure 10. Taux de décontamination en  $^{14}\text{C}$  pour des échantillons de graphite SLA2, sous atmosphère  $\text{CO}_2$  humidifiée (5 et 20% d'humidité), pour un temps de traitement thermique de 2 à 24 heures entre 900°C et 1000°C**

#### 6.4 SYNTHÈSE DES ESSAIS PARAMÉTRIQUES DE LABORATOIRE SUR ÉCHANTILLONS DE GRAPHITE IRRADIÉS G2 ET SLA2

Les conditions les plus efficaces, favorisant une décontamination du graphite irradié, sont déterminées à partir du plan d'expériences réalisé en laboratoire sur des petites quantités d'échantillons mises en œuvre. Une température de traitement de 1000°C sous gaz oxydants de type  $\text{CO}_2$  pur ou vapeur d'eau, pendant 5 à 7 heures, conduit à des taux de décontamination en  $^{14}\text{C}$  compris entre 22 et 35%, tout en conservant une sélectivité marquée par une limitation de la perte de masse ( $\leq 5\%$ ) par gazéification.

Des températures plus basses aux environs de 800-900°C engendrent une réactivité du graphite plus faible et une accessibilité aux zones nano-poreuses du graphite riche en  $^{14}\text{C}$  plus difficile (Cf. § 7). Des températures plus hautes (1050°C) entraînent une gazéification du graphite significativement supérieure à 5% de pertes de masse, au détriment de la sélectivité du traitement.

Au-delà d'une durée de traitement de 7 heures, considérée à ce stade comme optimale, la sélectivité baisse avec l'augmentation du temps de traitement. Cette baisse de sélectivité pourrait être attribuée à une part non négligeable du  $^{14}\text{C}$  n'étant plus totalement accessible, car piégé au sein de nanostructures du graphène restées plus ou moins lamellaires sous irradiation (Cf. § 7).

La décontamination du tritium semble relativement indépendante des conditions expérimentales, même si l'ajout de conditions oxydantes permet de dépasser le taux de 50% observés sous gaz inerte et d'atteindre jusqu'à 65%.



## 7 ESSAIS DE DECONTAMINATION DU GRAPHITE PAR CARBOXY-GAZEIFICATION

La carboxy-gazéification est une réaction d'oxydation mettant en jeu le dioxyde de carbone comme oxydant, selon la stœchiométrie :  $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$ .

L'étude 0 de la décontamination par carboxy-gazéification des graphites irradiés a été réalisée dans le cadre d'une thèse de doctorat co-financée par l'ANDRA, le CEA, EDF et l'ENS sur la période 2011-2014 et avec pour objectif une décontamination sélective du carbone 14.

Les premiers travaux ont porté sur la caractérisation structurale et nanostructurale des graphites irradiés, avec pour objectif l'étude du comportement à l'irradiation des graphites nucléaires. Les résultats ont mis en évidence, en plus de la dégradation globale structurale avec l'augmentation de la fluence, une dégradation structurale et nanostructurale hétérogène du graphite à des échelles allant du micromètre jusqu'au nanomètre. Certaines zones observées apparaissent conservées, tandis que la nanostructure lamellaire disparaît complètement dans d'autres zones d'une même particule de graphite irradié, à quelques nanomètres de distance. Cette évolution de nanostructure suggère une création importante de nanoporosité dans les zones les plus dégradées du graphite, dans lesquelles le  $C^{13}$  serait activé du fait d'une forte fluence reçue.

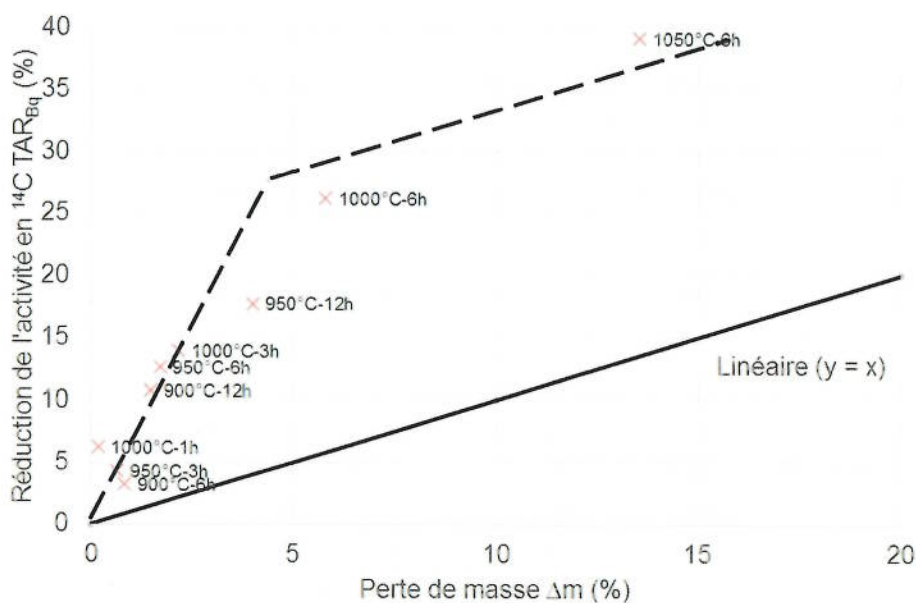
Le principe de la décontamination sélective attendue lors de la mise en œuvre du procédé par carboxy-gazéification est de faire réagir préférentiellement les zones dégradées et concentrées en  $^{14}C$ . La réactivité au  $CO_2$  des matériaux carbonés dépend de la nanostructure via la densité de sites actifs d'une part et l'accessibilité aux sites d'autre part. Une zone dégradée à structure nanoporeuse et riche en  $^{14}C$  des déchets de graphite est donc plus susceptible d'être gazéifiée qu'une zone lamellaire et a priori pauvre en  $^{14}C$ .

Une étude de réactivité au  $CO_2$  a notamment été menée sur des analogues non-radioactifs de graphites irradiés dans le but de connaître le domaine de température optimal associé à une réactivité sélective des zones les plus dégradées d'un matériau.

En complément à ces travaux fondamentaux et de nombreux apports à la caractérisation des graphites irradiés, le dernier volet de cette thèse a consisté en des essais de décontamination, réalisés sur des échantillons de 250 mg de graphite irradiés (carotte d'empilement SLA2-53 du puits C20, canal F10M16, altimétrie 6500 mm).

Ces essais ont été réalisés sous une atmosphère de 1 bar de  $CO_2$ , dans des gammes de température et de durée respectivement comprises entre 900 et 1050°C, et 1h et 24h. S'il est possible, dans une première phase, de décontaminer une fraction significative du  $^{14}C$  pour une faible perte de masse, l'augmentation du temps de traitement conduit dans un second temps à limiter la sélectivité du traitement. Ce phénomène également observé lors des essais pilotés par EDF pourrait être expliqué par la présence dans le graphite d'une faible fraction du  $^{14}C$  facilement extractible par simple effet thermique et/ou par l'existence de zones très dégradées, pour lesquelles l'action du dioxyde de carbone est sélective, mais s'épuisant rapidement.

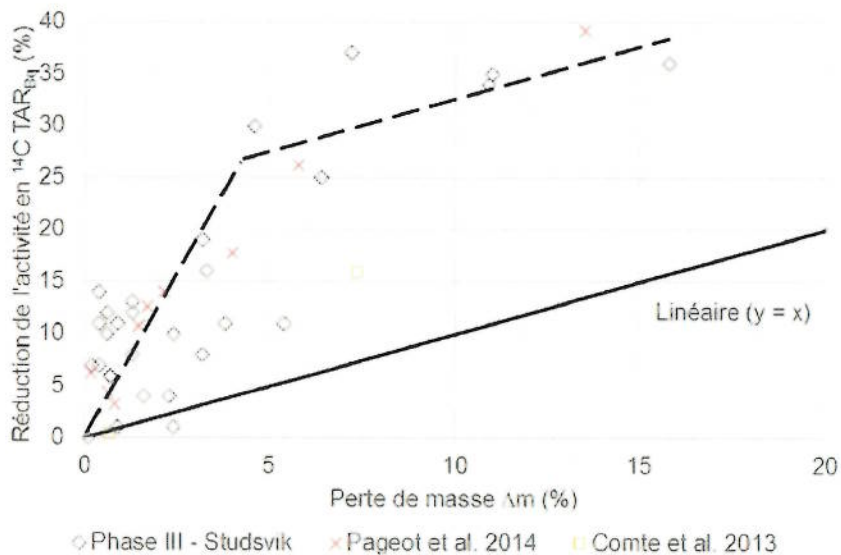




**Perte de masse en fonction de la réduction de l'activité en  $^{14}\text{C}$  des essais en carboxy-gazéification 0**

## 8 CONCLUSION SUR LA DECONTAMINATION DU $^{14}\text{C}$

Les résultats de l'ensemble des travaux de recherche présentés dans ce document sont reportés sur la figure suivante :



CEA

**Perte de masse en fonction de la réduction de l'activité en  $^{14}\text{C}$**



Les résultats obtenus d'une part par EDF, et d'autre part par le CEA, ou au cours de la thèse sur la décontamination par carboxy-gazéification apparaissent comme **cohérents entre eux**. Ces études permettent de faire l'hypothèse de plusieurs mécanismes liés à la décontamination en  $^{14}\text{C}$ . Celle-ci serait sélective dans un premier temps (mécanismes i et ii, décrits ci-après), mais sensiblement moins sélective au-delà d'un certain seuil de décontamination, et invariablement associée à une perte de masse croissante lors d'un traitement prolongé en présence de gaz oxydant (mécanisme iii).

L'analyse de l'ensemble des résultats conduit ainsi à émettre les hypothèses suivantes :

- i. Il existe une fraction du  $^{14}\text{C}$  dont la désorption ne nécessite pas l'oxydation de la matrice de graphite et se produit, avec une perte de masse quasiment nulle, par simple effet de la température (agitation thermique). Cette fraction pourrait provenir préférentiellement de l'activation de l'azote adsorbé sur le graphite et serait accessible directement à sa surface ou via ses porosités. L'adjonction d'hydrogène, qui n'a pas d'action oxydante mais des propriétés facilitant les phénomènes de transport et de transfert de matière, semble améliorer la désorption, portant ainsi la fraction de  $^{14}\text{C}$  décontaminable sans oxydation à 10-15 % de l'inventaire initial. Cette première hypothèse pourrait être corroborée par le fait que dans les graphites EDF, la proportion de carbone 14 issu de l'azote, et encore présente dans le graphite au terme de la durée de vie du réacteur, est de l'ordre de 10%.
- ii. Il existe une fraction du  $^{14}\text{C}$  dont le relâchement nécessite l'action d'un gaz oxydant et est caractérisée par une sélectivité modérée mais significative. Il pourrait s'agir préférentiellement de  $^{14}\text{C}$  situé dans les zones les plus réactives et accessibles du graphite, corroborant ainsi l'hypothèse retenue lors des travaux portant sur la carboxygazéification. Si ceux-ci ont conduit à des résultats encourageants en présence de  $\text{CO}_2$ , les essais Studsvik permettent également de retenir de faibles concentrations d' $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  dilués dans un gaz neutre comme gaz de traitement potentiel. Les résultats montrent que ce mécanisme peut conduire à une réduction de 25% au maximum de l'inventaire en carbone 14, pour une perte de masse de l'ordre de 5%. Il est en outre envisageable que ces 25% incluent tout ou partie de la fraction identifiée en i), l'action du gaz oxydant pouvant se substituer, en rendant accessibles certaines porosités, aux propriétés intéressantes de l'hydrogène.
- iii. Dans les conditions opératoires testées, il semble très délicat d'aller au-delà du couple décontamination / perte de masse d'environ 25% / 5% sans occasionner, pour chaque pourcent de  $^{14}\text{C}$  retiré, une perte de masse équivalente (absence de sélectivité).

Lors de la décontamination en tritium, les mécanismes mis en jeu pourraient être apparentés aux hypothèses faites en i) : une fraction comprise entre 50 et 75% est volatile en présence d'azote seul, alors que des résultats proches de 100% ont été systématiquement obtenus en présence d'hydrogène dans le gaz de traitement.



## 9 CONCLUSION SUR LA DECONTAMINATION DU $^{36}\text{Cl}$

La volonté de disposer d'une meilleure connaissance de l'inventaire radiologique des déchets de graphite a conduit EDF et CEA à réaliser des campagnes de prélèvements et d'analyses dans les empilements de graphite. L'analyse des carottes prélevées a révélé une forte hétérogénéité de répartition de certains radionucléides, comme le  $^{36}\text{Cl}$ .

En fonction de la localisation de la prise d'échantillon, le résultat des mesures d'activité peut conduire à sur ou sous-estimer l'activité du graphite. En conséquence, ceci pourrait conduire au calcul d'un taux de décontamination biaisé. Cette propriété singulière des graphites irradiés est liée à la pureté des graphites nucléaires : ceux-ci contiennent très peu d'impuretés qui ne sont pas réparties de manière homogène dans la matrice graphite, selon un « effet pépite » 0.

Les résultats des différentes campagnes de mesures expérimentales d'activités radiologiques ont montré que les différences de concentration, notamment en  $^{36}\text{Cl}$ , pouvaient être de plus de 2 ordres de grandeur entre les échantillons.

Dans ces conditions, il est très délicat d'extrapoler l'activité d'un échantillon de faible masse à partir d'un inventaire global, et réciproquement, malgré les méthodes d'échantillonnage mises en œuvre.

Par ailleurs, la compréhension des phénomènes de relâchement du chlore est délicate compte-tenu du faible niveau d'activité des échantillons. Néanmoins, il semble que le chlore 36 puisse être extrait assez aisément du graphite, dès les basses températures (450-650°C). Les formes chimiques des radionucléides relâchés apparaissent cependant comme très complexes à caractériser. Il a été également démontré, en raison de la faible activité des graphites, que les bilans de récupérations du chlore 36 dans les dispositifs de lavages de gaz n'étaient pas complets.

Dans tous les cas testés à l'échelle laboratoire, il s'est avéré que la décontamination en chlore 36 n'était pas totale et qu'une fraction de l'activité en chlore 36 non négligeable, variant de 20% à 80% de l'activité initiale selon les échantillons, était encore présente dans le graphite.

## 10 SOLUTIONS DE GESTION DES DECHETS INDUITS PAR LE TRAITEMENT THERMIQUE

En 2013, à la demande d'EDF, l'Andra a mené une étude bibliographique exploratoire visant à identifier les solutions envisageables pour la gestion des principaux radionucléides extraits du graphite par le traitement thermique : tritium, carbone 14 et chlore 36.

Les analyses proposées par l'Andra se sont appuyées sur les hypothèses simplificatrices suivantes : tritium sous forme d'eau tritiée pure, carbone 14 sous forme  $\text{CO}_2$  gazeux et chlore 36 sous forme d'ions chlorure en phase aqueuse. L'étude n'a pas abordé la gestion des déchets nucléaires issus du démantèlement d'un procédé de traitement des gaz à minima de type post combustion ou four catalytique chargé en catalyseur.



Les conclusions de cette revue sont les suivantes :

- Le tritium est le radionucléide le plus délicat à gérer compte-tenu de sa très grande mobilité. Un nombre très limité d'installations dispose d'autorisations de rejets annuels a priori compatibles avec le niveau d'activité des effluents tritiés qui seraient produits par traitement thermique des graphites, sans entreposage de décroissance préalable. La solution d'un entreposage de décroissance préalable à une prise en charge sur une installation de traitement des effluents liquides ne semble pas pertinente à ce stade au vu des durées d'entreposage potentiellement nécessaires.

Parmi les solutions d'immobilisation du tritium analysées, 2 approches sont a priori envisageables : la prise en charge sur une installation d'hydruration existante et le piégeage sur des solides poreux de type zéolithes. Le piégeage sur des zéolithes n'est pas une solution mature pour le stockage du tritium (problématique du colisage en particulier). D'autres types de piègeurs pourraient être envisagés.

- La carbonatation représente aujourd'hui la solution la plus robuste pour la gestion du carbone 14 extrait sous forme de dioxyde de carbone en vue du stockage. Les procédés de carbonatation sont matures et déjà utilisés à l'échelle industrielle dans le domaine nucléaire. Toutefois, le type de conditionnement à mettre en œuvre pour le stockage reste à préciser, en particulier dans le cas où une densification s'avérerait nécessaire. D'autres procédés de stabilisation pourraient être envisagés si le carbone 14 extrait des graphites était récupéré sous forme une forme plus réactive, par exemple sous forme de monoxyde de carbone.
- Le piégeage du chlore 36 sur des résines échangeuses d'ions suivi d'une cimentation semble être la solution la plus simple à mettre en œuvre car déjà étudiée pour la gestion du chlore 36 lixivié lors du démantèlement sous eau des réacteurs UNGG. En revanche, il serait intéressant de développer une formulation cimentaire adaptée (type ciment alumineux par exemple) afin de limiter le transfert du chlore.

D'autres voies de traitement des déchets produits par le traitement thermique pourraient être envisagées et nécessiteront des études de R&D. Néanmoins, ces voies pourraient s'avérer plus coûteuses et leur faisabilité (technique, réglementaire, etc.) reste à préciser.

## 11 ANALYSE MTD

Dans le cadre de l'arrêté INB (art. 6.1.III), il est attendu la conduite d'études MTD dès lors que des solutions de traitement (chimique ou thermique) sont envisageables pour des déchets. Les avantages/inconvénients de solutions de traitement de déchets envisageables s'entendent en comparaison d'autres procédés de traitement dans une analyse MTD, mais pas en comparaison d'un stockage direct des fûts de déchets conditionnés et surcolisés en conteneurs de stockage bétons (colisage assurant des gains supplémentaires en sûreté en phase d'exploitation du stockage).

Néanmoins, faute d'autres approches pertinentes, l'exercice de comparaison de type MTD entre une filière de traitement prospectif des déchets de graphite et une filière de référence de stockage des colis de graphite a été conduite. Ses résultats sont exposés ci-après :



Une installation de traitement des graphites nécessiterait le statut « INB », avec une application de l'arrêté INB dès la conception (art. 6.1) :

I. – « *L'exploitant est responsable de la gestion des déchets (...)* » ;

II. – « *L'exploitant prend toutes dispositions, dès la conception, pour prévenir et réduire les risques (...)* » ;

III. – « *Pour la gestion des déchets, les meilleures techniques disponibles (...)* » :

- *Par "techniques", il est entendu aussi bien les techniques employées que la manière dont l'installation est conçue, construite, entretenue, exploitée et mise à l'arrêt.*
- *Par "disponibles", il est entendu les techniques mises au point sur une échelle permettant de les appliquer dans le contexte du secteur industriel ou agricole concerné, dans des conditions économiquement et techniquement viables, en prenant en considération les coûts et les avantages, que ces techniques soient utilisées ou produites ou non sur le territoire de l'Etat membre intéressé, pour autant que l'exploitant concerné puisse y avoir accès dans des conditions raisonnables.*
- *Par "meilleures", il est entendu les techniques les plus efficaces pour atteindre un niveau général élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.*

13 critères MTD (réglementaires) ont été déclinés pour la gestion des déchets radioactifs dans le guide inter-exploitants AREVA-CEA-EDF remis le 1<sup>er</sup> juillet 2013 à l'ASN, en accord avec cette dernière pour décliner l'arrêté INB.

Ils sont les suivants :

1. Utilisation de techniques produisant peu de déchets induits (Déchets de maintenance, d'exploitation et de démantèlement).
2. Utilisation de substances moins dangereuses (Privilégier des procédés sans substances dangereuses).
3. Développement des techniques de récupération et de recyclage des substances émises et utilisées dans le procédé et des déchets, le cas échéant (Existence de filières de recyclage des substances émises par le procédé ainsi que ses équipements connexes de récupération et/ou traitement).
4. Procédés, équipements ou modes d'exploitation comparables, qui ont été expérimentés avec succès à une échelle industrielle. L'organisation des trois principaux exploitants nucléaires français assure une veille technologique (démarche mutualisée et aussi exhaustive que possible).
5. Progrès techniques et évolution des connaissances scientifiques (Innovation, R&D, Retour d'expérience international).
6. Nature, effets et volume des émissions concernées (Etudes d'impacts environnementaux, sanitaires et sociétales, Programme de surveillance de l'environnement des installations).
7. Dates de mise en service des installations nouvelles ou existantes.



8. Durée nécessaire à la mise en place d'une meilleure technique disponible (Délais administratifs, délais d'obtention des agréments colis ANDRA, délais de réalisation technique).
9. Consommation et nature des matières premières (y compris l'eau) utilisées dans le procédé et l'efficacité énergétique (Efficacité énergétique du procédé et préservation des ressources).
10. Nécessité de prévenir ou de réduire à un minimum l'impact global des émissions et des risques sur l'environnement (émissions chimiques et radiologiques, liquides et gazeuses). Principe ALARA pour les émissions radiologiques, principe de réduction, compensation ou assainissement pour les émissions chimiques.
11. Nécessité de prévenir les accidents et d'en réduire les conséquences sur l'environnement (Etude de dangers pour les ICPE, Etude de Maitrise des Risques et Rapport de Sûreté pour les installations nucléaires).
12. Informations publiées par la Commission en vertu de l'article 16, paragraphe 2, de la directive 2008/1/CE du 15 janvier 2008 ou par des organisations internationales : ce critère est non applicable.
13. Impact du procédé sur l'exutoire «déchets» (Disponibilité de l'exutoire, préservation de la capacité de stockage).

Le résultat de l'analyse MTD réalisée est reporté dans le tableau suivant en notant les procédés de traitement thermique en comparaison au scénario de référence industrielle du stockage géologique.



## Analyse selon les critères MTD

Critères MTD	Notation <sup>3</sup>	Commentaires
1. Limitation des déchets induits	Défavorable	Des quantités de déchets d'exploitation d'une installation de traitement-décontamination vont être générées, notamment : <ul style="list-style-type: none"> <li>• lors des maintenances, jouvence et réparations de l'installation,</li> <li>• par les opérations de changement des filtres THE, catalyseurs de conversion, etc... (quantités de déchets FAMA non évaluées à ce stade),</li> <li>• des déchets induits par les opérations de traitement des gaz (résines échangeuses d'ions chargées en <sup>35</sup>Cl, carbonates ou cendres pour le <sup>14</sup>C), dont les volumes une fois conditionnés peuvent être très importants (voire plus importants que le volume initial de graphite traité)</li> <li>• des déchets TFA (majoritairement) issus du démantèlement des installations nucléaires de traitement (non quantifiés à ce stade)</li> </ul>
2. Substances dangereuses utilisées	Neutre	A ce stade, pas de procédé utilisant de substances dangereuses
3. Récupération et recyclage	Neutre	Pas de recyclage identifié
4. Modes d'exploitation comparables, expérimentés avec succès	Défavorable	Des installations comparables (incinérateurs) existent ; cependant, a priori, aucune ne met en œuvre des processus de contrôle de la réaction ou de traitement des émissions comparables.
5. Progrès techniques et évolution des connaissances scientifiques	Défavorable	L'activité exige de déployer des concepts innovants de traitement thermique pour des déchets FAVL à l'échelle d'un procédé industriel, en vue de lever les incertitudes pesant sur la maîtrise des rejets et des déchets induits. Il n'y a pas d'innovation technologique à déployer pour conditionner des colis de stockage en vue d'un stockage dans des alvéoles.
6. Nature, effets et volume des émissions	Défavorable	Un procédé de traitement thermique induirait un accroissement significatif des émissions gazeuses radioactives ( <sup>14</sup> C, <sup>36</sup> Cl, <sup>3</sup> H) nécessitant des procédés de captation et retraitement. Par exemple, le traitement des 22 000 tonnes de graphite, nécessitant un broyage du graphite, libérerait jusqu'à 80 000 tonnes de CO <sub>2</sub> dans l'atmosphère (cas de la destruction du graphite), et plusieurs centaines de TBq de <sup>3</sup> H (ce qui ne serait pas le cas pour le scénario de mise en stockage direct).
7. Dates de mise en service des installations	Neutre	Il s'agirait d'étudier puis de réaliser une installation nucléaire abritant un cœur de procédé nouveau testé uniquement au niveau expérimental (à considérer avec le critère 8).
8. Durée nécessaire à la mise en place d'une MTD	Défavorable	Une phase de R&D amont de 5 à 10 ans serait nécessaire en vue de lever les verrous technologiques, avant de pouvoir ensuite initier une phase projet de conception (esquisse, APS/APD), construction et exploitation. Les délais administratifs d'obtention des autorisations et des agréments ne sont pas estimés à ce stade. Les incertitudes sont élevées.
9. Consommation et nature des matières premières (y compris l'eau) utilisées dans le procédé et l'efficacité énergétique	Défavorable	Le coût énergétique d'un procédé thermique est élevé (énergie, refroidissement, consommation en eau...). A cela s'ajoute les transports supplémentaires jusqu'à l'installation.

<sup>3</sup> Très Favorable, Favorable, Neutre, Défavorable



Critères MTD	Notation <sup>4</sup>	Commentaires
10. Nécessité de prévenir ou de réduire à un minimum l'impact global des émissions et des risques sur l'environnement	Défavorable	Un procédé de traitement thermique accroît les émissions chimiques et radiologiques dans l'environnement, comparativement à la filière de stockage du colis de déchet graphite, en scénario normal d'exploitation. Ceci constitue un risque majeur pour l'enquête publique. Par ailleurs, un transport des déchets graphite vers l'installation de traitement serait nécessaire.
11. Nécessité de prévenir les accidents et d'en réduire les conséquences sur l'environnement	Défavorable	Pour l'opération de traitement thermique, il n'y a pas d'étude de Maitrise des Risques ni de rapport de Sûreté établis pour une installation de traitement thermique de déchets FAVL : la nature des risques additionnels n'est pas définie ni maîtrisable à ce stade.
12. Informations publiées par la Commission : non retenu	non applicable	
13. Impact du procédé sur l'exutoire : disponibilité et préservation de la capacité de stockage	Favorable	En première approximation, une réduction de la capacité de stockage (FAVL) de 10 à 15% est à retenir, non garantie, en fonction du taux de décontamination, du volume des déchets induits et de leur gestion.

## 12 CONCLUSION

Les études et expérimentations réalisées les dernières années sur le traitement thermique du graphite mettent en évidence les principales conclusions suivantes :

- Performance du procédé non démontrée. Pour une perte de masse maximale maîtrisée (de l'ordre de 5%), les meilleurs taux de décontamination obtenus atteignent seulement 30%. Ainsi, l'ensemble des résultats de décontamination en <sup>14</sup>C présentés et analysés dans ce document ne permettent pas d'aller dans le sens d'une sélectivité suffisante. De plus, les performances de réduction de l'inventaire en chlore 36 ne sont pas démontrables.
- Production à court terme de rejets en quantités importantes, significatives, et équivalentes à très peu d'installations nucléaires en exploitation. Le facteur de décontamination (de 30% en <sup>14</sup>C) est atteint avec des forts rejets en tritium. Le nécessaire broyage du graphite avant traitement produit également des rejets en quantité.
- Non maîtrise des déchets induits dont les volumes pourraient avoisiner le volume initial de déchets traités.
- Mise en place de transports de déchets radioactifs pour rejoindre le site de traitement.

<sup>4</sup> Très Favorable, Favorable, Neutre, Défavorable





**La pertinence du scénario de traitement nécessaire à l'acceptation en stockage du graphite doit donc être réinterrogée. Il ne peut pas, à ce stade, constituer une alternative crédible au scénario de référence reposant sur un stockage direct des déchets de graphite.**

En conséquence, EDF et CEA poursuivent leurs activités sur le traitement du graphite par le biais d'une veille active à l'international, en particulier au travers de leur participation au Projet GRAPA de l'AIEA. Dans ce cadre, plusieurs pays ont présenté des essais de traitement thermique du graphite, sans atteindre la démonstration d'une faisabilité industrielle. La problématique de gestion des émissions gazeuses et la performance de la décontamination du  $^{14}\text{C}$  restent des freins techniques communs à ce stade. De même, les expérimentations internationales sur l'exfoliation du graphite (dans le cadre de CaST, par exemple) aboutissent aux mêmes conclusions que celles présentées dans le présent rapport.

Les travaux d'inventaires radiologiques d'EDF (calculs en cours pour Chinon A1 et A2, analyses radiochimiques en cours pour les chemises de Saint-Laurent) ont déjà permis de réduire d'un facteur 25 environ les inventaires radiologiques du graphite en Chlore 36 historiquement utilisés. Cette réduction permet à ce jour d'envisager raisonnablement l'acceptabilité du graphite dans un stockage FAVL.

A l'instar d'EDF, CEA conduit actuellement une phase de consolidation de ses inventaires radiologiques sur ses déchets graphite.

### **13 REFERENCES**

F NT ASCM 13-0033 – Etude bibliographique des solutions des déchets induits par le traitement thermique des graphites

Dal Pont J.P., 2011, Le génie des procédés et l'entreprise, Lavoisier

Pageot J., Rouzaud J.N., Deldicque D., Gosmain L., Duhart-Barone A., Comte J., 2014, « A pertinent CO2 gasification process for nuclear graphite waste decontamination, Carbon 2014 »

Rapport PNGMDR 2013-2015 - Etat des connaissances sur le contenu radiologique des déchets de graphite du CEA et de EDF relevant du stockage en surface FAVL. Focus particulier sur le chlore 36