



# TRAITEMENT THERMIQUE DU GRAPHITE

Article 38 de l'Arrêté PNGMDR 2016-2018

GT PNGMDR du 13 mai 2019



# SOMMAIRE

1. CONTEXTE GÉNÉRAL
2. ORIGINE DE LA DEMANDE
3. PRINCIPE DU TRAITEMENT-DÉCONTAMINATION
4. OBJECTIF DE PERFORMANCE ATTENDUE
5. CAMPAGNES D'ESSAIS EDF
6. CONCLUSIONS – FOCUS CARBONE 14 ET CHLORE 36
7. GESTION DES DÉCHETS INDUITS
8. MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES
9. SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES

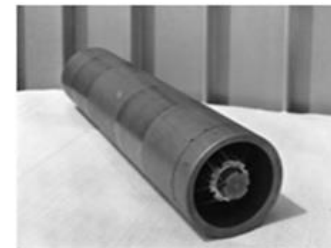


# CONTEXTE GÉNÉRAL

- Environ 22 000 tonnes de graphite seront générés par les opérations d'exploitation et de démantèlement UNGG d'EDF et du CEA



- 19 000 tonnes d'empilements
- 3 000 tonnes de chemises



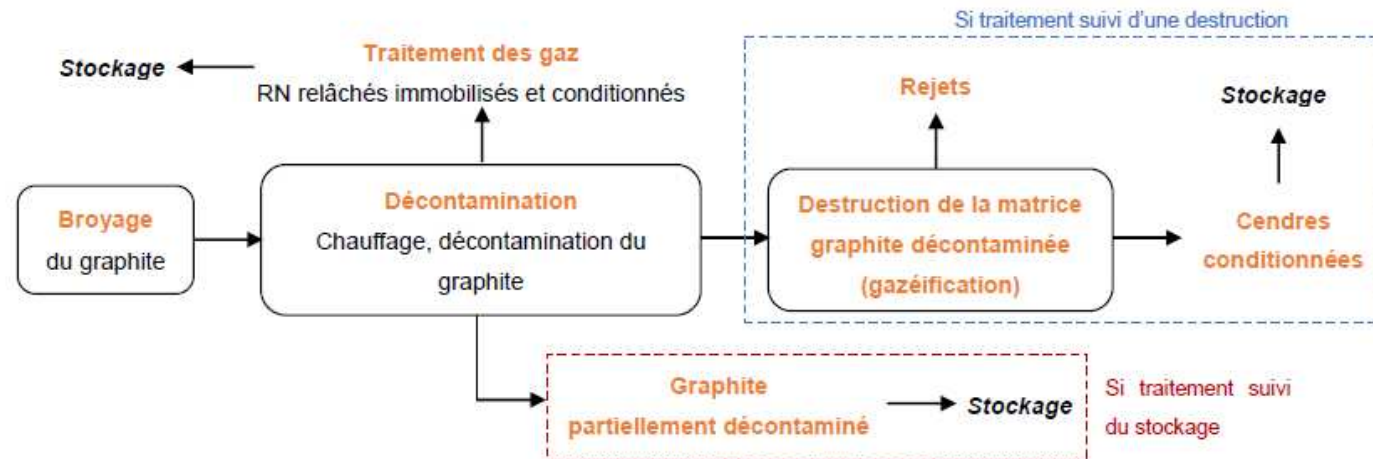
- Suite à l'échec de la recherche de site FAVL en 2009, et afin de sécuriser un exutoire de ces déchets graphite, EDF et CEA ont étudié la faisabilité d'une installation industrielle de traitement thermique

# ORIGINE DE LA DEMANDE

- **Le Plan national de gestion des matières et déchets radioactifs (PNGMDR)**
- **Article 38 de l'Arrêté du 23 février 2017 (application du décret n°2017-231) :**
  - *EDF et le CEA remettent au ministre chargé de l'énergie 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.*
  - *En fonction des résultats de ce rapport d'étape et sous réserve que le traitement des déchets de graphite soit nécessaire pour leur acceptation en stockage, EDF et le CEA remettent au ministre chargé de l'énergie avant le 31 décembre 2019 un dossier présentant les options techniques et de sûreté correspondant à un stade d'avant-projet sommaire d'une installation de traitement des déchets de graphite.*
  - *L'ASN, l'ASND et l'ANDRA sont saisies pour avis sur ce dossier.*

# PRINCIPE DU PROCÉDÉ DE TRAITEMENT

- **Broyage du graphite jusqu'à la granulométrie souhaitée (permettant d'augmenter la surface accessible concernée par le traitement)**
- **Chauffage ( $T > 1000^{\circ}\text{C}$ ) des particules sous flux gazeux :**
  - Favoriser le relâchement et le transport des radionucléides volatils ( $^3\text{H}$ ) ou partiellement volatils ( $^{36}\text{Cl}$ ) dans ces conditions
  - Récupérer par oxydation sélective le  $^{14}\text{C}$  piégé dans le graphite
- **Captage des radionucléides relâchés par traitement des gaz produits**
  - Immobilisation et conditionnement pour stockage
- **Si les performances (relâchement sélectif du 14) sont suffisantes, traitement jusqu'à l'oxydation complète de la matrice (préférentiellement par vapo-reformage)**



# OBJECTIF ET PERFORMANCE ATTENDUE

- **Une première analyse ANDRA de l'acceptabilité du graphite en stockage a mis en évidence**
  - Deux radionucléides dimensionnants d'un point de vue sûreté long terme :  $^{14}\text{C}$  et  $^{36}\text{Cl}$
  - Prise en compte nécessaire du  $^{60}\text{Co}$  et  $^3\text{H}$  pour l'exploitation
  
- **Aucune exigence définie d'autorisation de rejets associée, ni de critère d'acceptabilité en stockage après traitement**
  - Cohérence recherchée avec les autorisations de rejets d'installations similaires
  
- **Recherche de sélectivité du traitement sur le  $^{14}\text{C}$  par rapport au  $^{12}\text{C}$** 
  - Conduisant ainsi à une quantité raisonnable de déchets induits par le traitement des gaz
  
- **Objectifs fixés :**
  - Décontamination quasi-totale du  $^3\text{H}$  et  $^{36}\text{Cl}$
  - Décontamination d'environ 95% du  $^{14}\text{C}$  initial, avec une sélectivité suffisante (perte de masse  $\leq 5\%$ )

# METHODOLOGIE/STRUCTURATION DE L'ÉTUDE

- **Les actions de R&D ont portées soit :**

- Par EDF seul : sur le traitement thermique du graphite à l'échelle semi-industrielle (gazéification)
- Par EDF et CEA dans le cadre d'un programme pluriannuel expérimental (2011-2015) : sur le traitement thermique à l'échelle laboratoire
  - Essais paramétriques (phase 1 et 2)
  - Essais par caboxy-gazéification

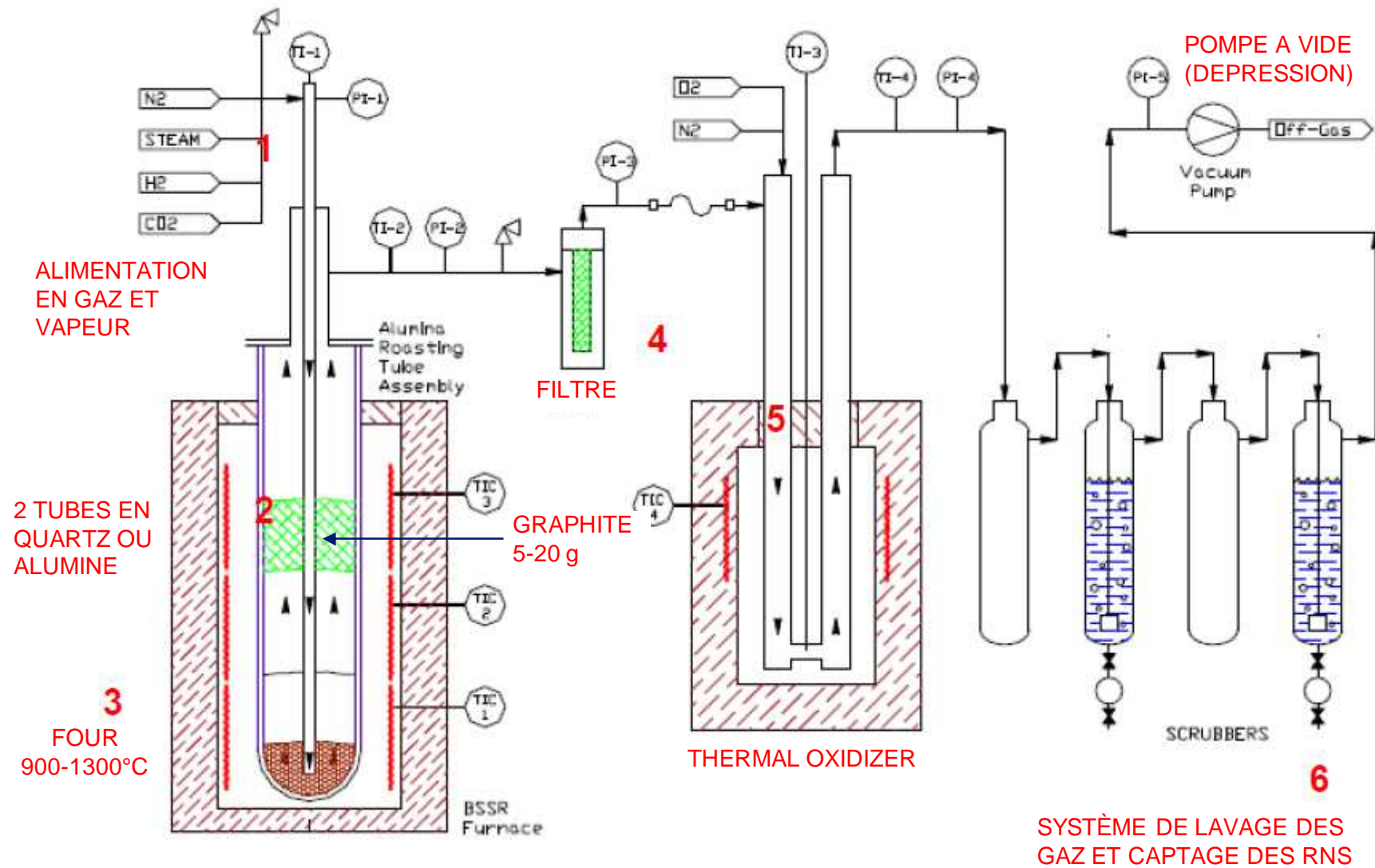
# CAMPAGNES D'ESSAIS EDF

**Démarche incrémentale retenue :**

- **Premiers résultats en laboratoire (2009-2011)**
  - Etude des cinétiques d'oxydation du graphite (faisabilité de la gazéification)
  - Premiers essais de décontamination
  
- **Essais complémentaires (2011-2014) à l'échelle semi-industrielle, avec Stüdsvik Inc**
  - Etude paramétrique : recherche de conditions opératoires optimisées pour la décontamination
  
- **Etudes de dimensionnement d'un prototype industriel de traitement**
  - Pour qualification d'un procédé industriel de traitement, si essais préalables concluants
  
- **Ces essais ont été réalisés sur du graphite provenant de fausses chemises de Bugey 1**



# DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL EDF



# OBJECTIFS PARAMÉTRIQUES

- **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 ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ , seuls ou en mélange) sur les performances, en termes de perte de masse et de réduction de l'activité en  $^3H$  et  $^{14}C$
  - L'effet de la taille des échantillons
  - La cinétique de relâchement de  $^3H$  et  $^{14}C$
  - L'effet du débit de gaz
  - L'effet du prétraitement du graphite par lavage ou chauffage par micro-ondes
  - L'effet du temps de traitement
- **L'évaluation de la performance : le taux de décontamination nécessite la détermination de l'activité initiale et finale**
  - Mesure d'activité sur les échantillons initiaux
  - Mesure d'activité dans les flacons bulleurs et sur les échantillons après traitement

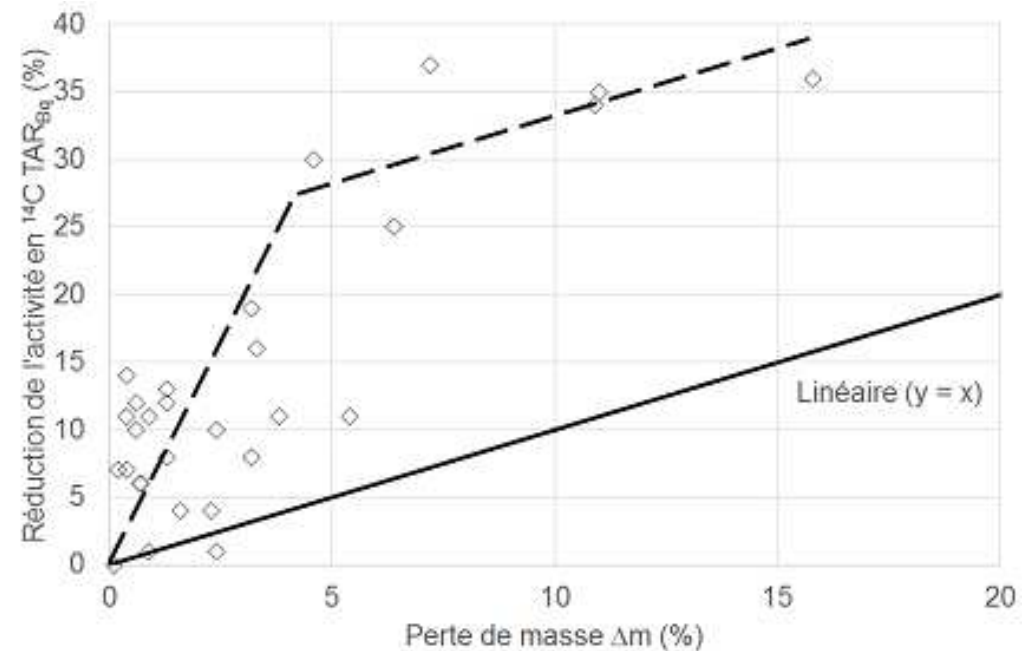
# PRINCIPALES CONCLUSIONS – ESSAIS EDF

- **Suivant les conditions opératoires testées, les performances observées sont les suivantes :**

- Une gamme étendue de performances
- La réduction significative de l'activité  $^3\text{H}$  : entre 33 et 100%
- La réduction significative mais plus limitée de l'activité  $^{14}\text{C}$  : entre 1 et 53%
- Une perte de masse variable : entre 0,2 et 42%

- **En conclusion :**

- La sélectivité  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  n'est pas suffisante (décontamination de l'ordre de 20 à 30% seulement, pour une perte de masse limitée à 5%)
- Au-delà, la sélectivité est nulle



# ESSAIS PARAMETRIQUES (CEA/EDF)

## ▪ Objectif :

- Déterminer à l'échelle laboratoire les performances de décontamination en  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  d'échantillons de graphite actifs prélevés dans les empilements des réacteurs EDF (**SLA2**) et CEA (**G2-Marcoule**)
- Contrainte : Limiter la perte de masse du graphite à **moins de 5%**

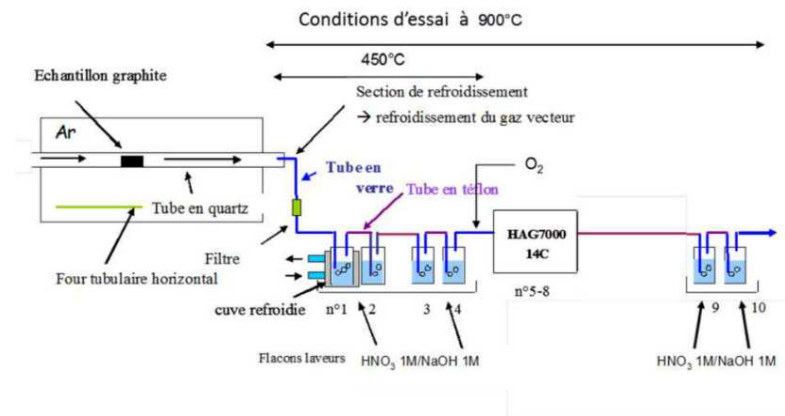
## ▪ Approche :

- **Phase 1** d'orientation : **Evaluation du dégagement** et de la **spéciation radiochimique** des radio-isotopes volatils
- **Phase 2** : **quantification des radionucléides** ( $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ) relâchés au cours de la décomposition du graphite sur un cycle de traitement thermique sous différentes atmosphères contrôlées

# PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

## Phase 1

- Four tubulaire balayé par l'Argon
- Chauffage par paliers successifs à Températures isothermes, jusqu'à 900°C
- 0,5-2 g de graphite en poudre
- Durées ≤18 jours

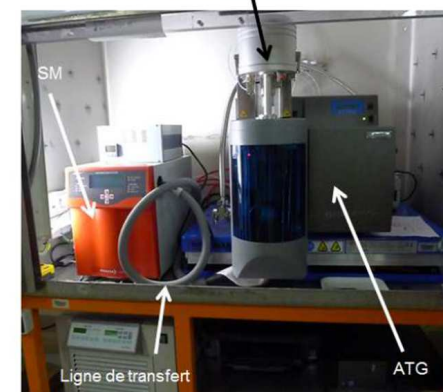


## Phase 2

- Analyse Thermique gravimétrique couplée à un spectrométrie de masse
- Gaz secs (He, He+1% O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) et humidifiés (5,10,20% H<sub>2</sub>O)
- Chauffage par Paliers successifs à Températures isothermes, jusqu'à 1000°C
- 0,25 g de graphite en poudre
- Durées < quelques heures

**Entrée des gaz → ATG:**

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



# RÉSULTATS-BILANS MATIÈRES PHASE 1

- **Bilan décontamination  $^{36}\text{Cl}$  entaché de fortes incertitudes**

- Distribution non homogène du radionucléides dans la structure graphite
- Piégeage insuffisant du Cl volatil en phase aqueuse (barboteurs)

- **Bilan décontamination  $^{14}\text{C}$  sous flux Ar très faible**

- Taux de décontamination faible (<20% de l'activité initiale)

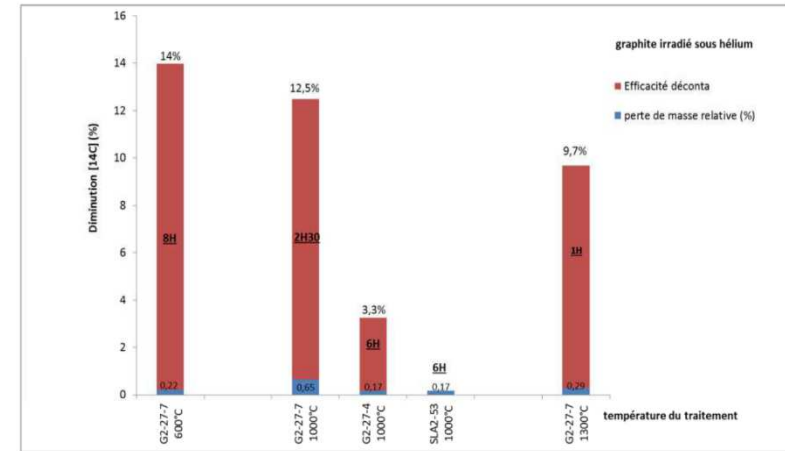
→ **Nécessité d'ajouter un agent oxydant**

	Taux de décontamination à 450°C	Taux de décontamination à 900°C
$^{36}\text{Cl}$	72±16% Non exploitable → difficulté piégeage Cl dans barboteurs	78±16% Non exploitable
$^{14}\text{C}$	6,9±0,6 %	18,7±7,3%
$^3\text{H}$	6,7 ± 1,5 %	51,6 ± 6,9 %

# RÉSULTATS-BILANS MATIÈRES PHASE 2

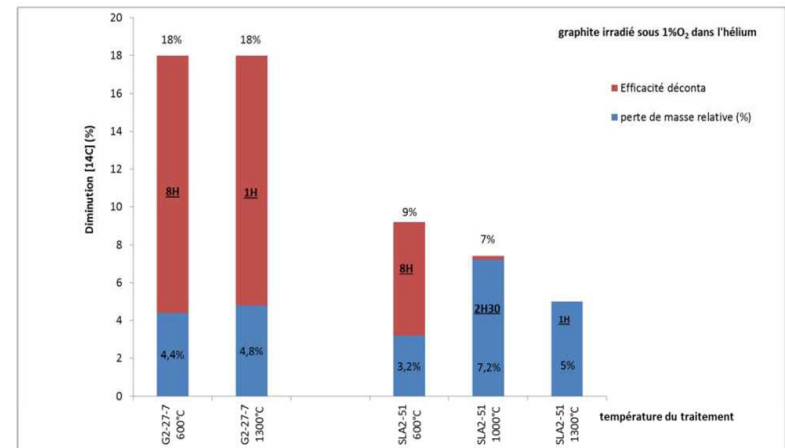
- Bilan  $^{14}\text{C}$  graphite SLA2 et G2 sous He pur

- Décontamination faible : **18 %** (quels que soit le temps de traitement et la température jusqu'à 1300°C)
- En l'absence de gaz oxydant, la matrice graphite est **très peu attaquée** (Cf résultats Studsvik)



- Bilan  $^{14}\text{C}$  graphite SLA2 et G2 sous He+1%O<sub>2</sub>

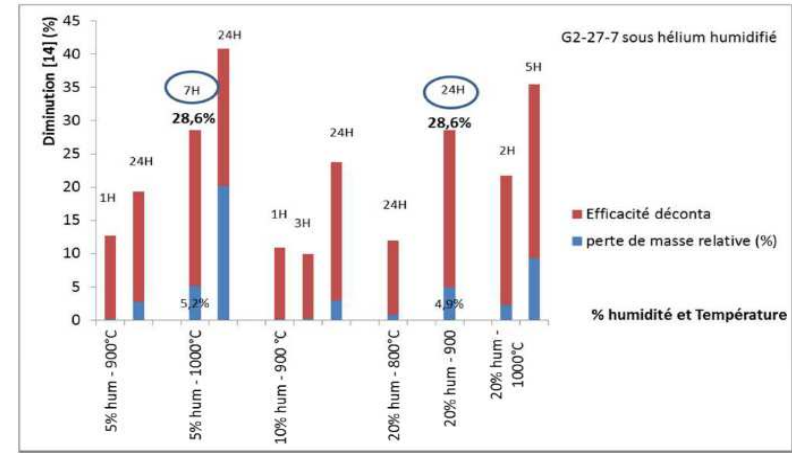
- Pas d'augmentation de l'efficacité de la décontamination en présence de 1% de O<sub>2</sub>
- Décontamination de **18% au mieux pour G2**



# RÉSULTATS-BILANS MATIÈRES PHASE 2

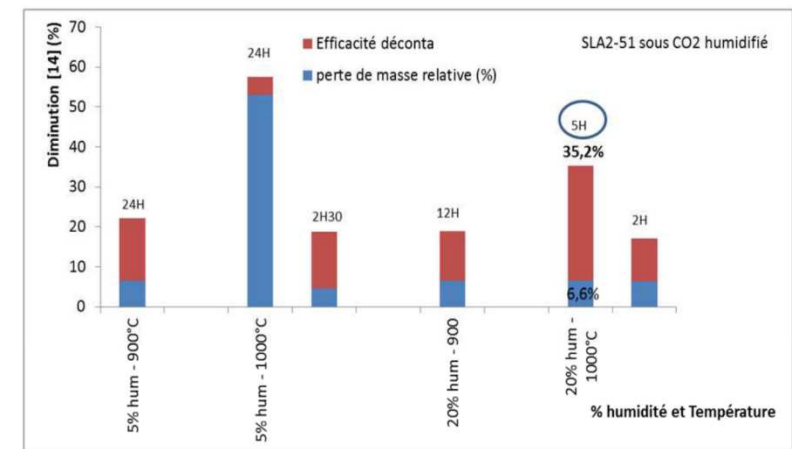
- Bilan  $^{14}\text{C}$  du graphite G2

- Efficacité optimale de décontamination : **29 %** avec un traitement à 900-1000°C sous He-humidifié entre 5-20% (durée 7-24 heures)



- Bilan  $^{14}\text{C}$  graphite SLA2

- Efficacité optimale de décontamination : **35 %** avec un traitement à 1000°C sous CO<sub>2</sub>-humidifié 20% (durée 5 heures)





# RÉSULTATS-BILANS MATIÈRES PHASE 2

## ▪ Influence des conditions expérimentales

### □ Température optimale : **900-1000°C**

- De 800-900°C : faible réactivité du graphite et une accessibilité aux zones nano-poreuses du graphite riche en  $^{14}\text{C}$  plus difficile
- Au-delà de 1050°C : gazéification du graphite >5% de masse

### □ Durée optimale : **7 heures**

- Au-delà, la sélectivité baisse avec l'augmentation du temps
- La diminution de la sélectivité pourrait être attribué à une part non-négligeable du  $^{14}\text{C}$  n'étant plus totalement accessible (piégé dans la structure du graphite)

# DÉCONTAMINATION PAR CARBOXY-GAZEIFICATION

- Thèse de J. PAGEOT (2011-2014) co-financée par l'ANDRA, le CEA, EDF et l'ENS

- Carboxy-gazéification : réaction d'oxydation par le dioxyde de carbone (oxydant)



- Objectif similaire de décontamination sélective du  $^{14}\text{C}$

- Essais réalisés sur des échantillons de graphite de St Laurent A2

- $\text{CO}_2$  : 1 bar, Température entre 900 et 1050°C, traitement de 1 et 24h

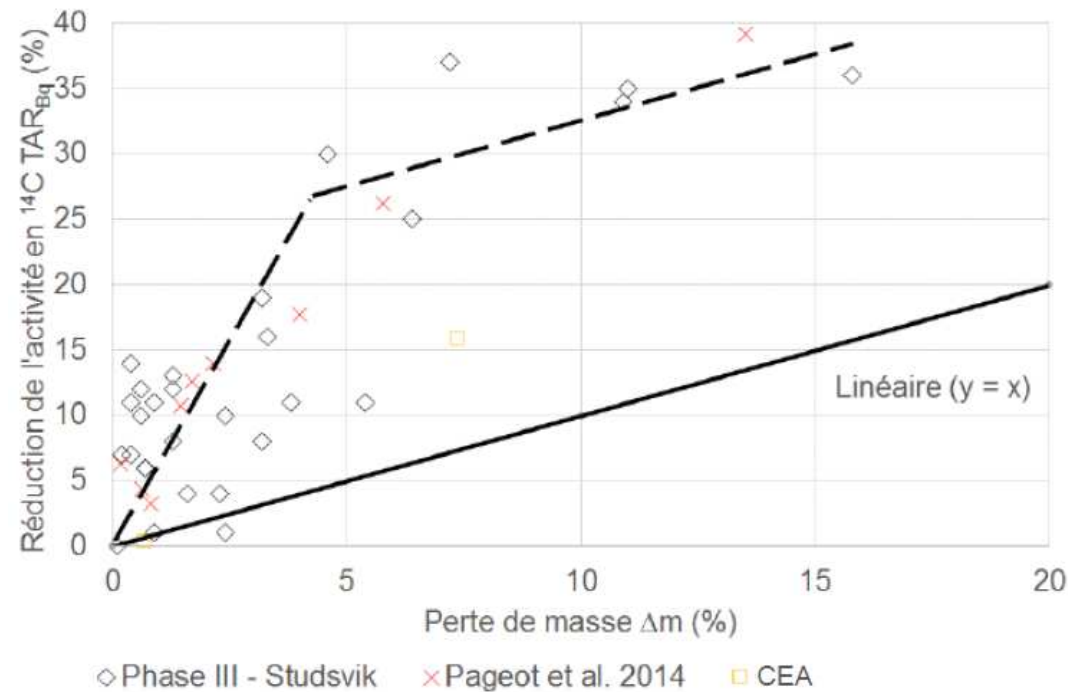
- Conclusions :

- Comme pour les essais EDF, une première phase de décontamination d'une fraction du  $^{14}\text{C}$  pour une faible perte de masse (de l'ordre de 10% pour une perte de masse < 1%)

- Dans un second temps, sélectivité limitée du traitement.

# CONCLUSIONS – FOCUS CARBONE 14

- **Cohérence des résultats obtenus par EDF, CEA et dans le cadre de la thèse**
  1. Fraction ( $\approx 10\%$ ) de  $^{14}\text{C}$  relâchée avec perte de masse quasi nulle, sur une première période
  2. Autre fraction de  $^{14}\text{C}$  relâchée (avec gaz oxydant) de l'ordre de 25%, avec une perte de masse  $< 5\%$  (*incluant potentiellement tout ou partie de 1.*)
  3. Au-delà, a priori absence de sélectivité (proportionnalité décontamination / perte de masse)



# CONCLUSIONS – FOCUS CHLORE 36

- **Très grande variabilité des mesures initiales et après traitement**
  - Avec dans certains cas, des mesures après traitement supérieures à l'initiale
- **Les travaux réalisés par EDF et CEA pour l'amélioration de la connaissance et de l'inventaire radiologique en  $^{36}\text{Cl}$  ont mis en évidence l'effet « pépité » = forte hétérogénéité de la répartition du  $^{36}\text{Cl}$  dans le graphite nucléaire**
- **Il semble que le Chlore 36 soit partiellement volatile à des températures plus basses que le carbone 14 (450 – 650°C)**
  - Néanmoins, à l'échelle laboratoire, la décontamination en Chlore 36 n'est pas totale (20 à 80% de l'activité initiale encore présente)

# GESTION DES DÉCHETS INDUITS

- **Analyse ANDRA réalisée en 2013 (étude bibliographique)**
- **Tritium sous forme d'eau tritiée pure :**
  - Parmi les solutions d'immobilisation du tritium analysées, 2 approches envisageables :
    - La prise en charge sur une installation d'hydruration existante
    - Le piégeage sur des solides poreux de type zéolithes (non mature)
  - Rejets annuels très importants
- **Carbone 14 sous forme CO2 gazeux :**
  - Carbonatation : solution la plus robuste. Les procédés sont matures et déjà utilisés à l'échelle industrielle dans le domaine nucléaire. Le procédé génère toutefois des volumes de déchets importants.
- **Chlore 36 sous forme d'ions chlorure en phase aqueuse :**
  - Piégeage sur des résines échangeuses d'ions suivi d'une cimentation (étudiée pour la gestion du chlore 36 lixivié lors du démantèlement sous eau des réacteurs UNGG).
- *Non abordé : gestion des déchets de démantèlement de l'installation de traitement (four catalytique ou système de traitement des gaz par post-combustion)*

# MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES

- **Analyse MTD : plusieurs critères d'analyses jugés défavorables**
  - Limitation des déchets induits : des quantités importantes induites par l'exploitation de l'installation et des déchets secondaires à conditionner. Pas de gain significatif attendu sur les volumes à stocker
  - Progrès technique et évolution des connaissances scientifiques : nécessité de réaliser des études R&D importantes pour la gestion des déchets et des rejets
  - Nature, effets et volumes des émissions : production très importante de CO<sub>2</sub> (gazéification du graphite) et rejets très significatifs en <sup>3</sup>H (plusieurs centaines de TBq)
  - Environnement : impact significatif en terme de rejets, et de nombre de transports
  
- **Une analyse MTD mettant en évidence des verrous techniques, mais également des impacts environnementaux significatifs**

# SYNTHÈSE ET PERSPECTIVES

- **Les études réalisées par EDF et CEA sur le traitement thermique du graphite mettent en évidence :**
  - Une performance non démontrée : sélectivité insuffisante (perte de masse significative au-delà de 30% de décontamination du  $^{14}\text{C}$ ) et des résultats non démontrés sur le  $^{36}\text{Cl}$
  - Des impacts environnementaux significatifs : rejets associés au procédé de traitement et au broyage du graphite, ainsi qu'un nombre important de transports
  - Non maîtrise des déchets induits : une gestion des déchets induits restant à démontrer, et produisant des volumes potentiellement équivalents au volume initial à traiter
  
- **Le scénario de traitement nécessaire à l'acceptation en stockage du graphite ne peut pas, à ce stade, constituer une alternative crédible au scénario de référence**
  
- **Par ailleurs, à l'international, plusieurs campagnes d'essais de traitement thermique du graphite obtiennent des résultats similaires à ceux d'EDF et du CEA :**
  - Jülich (pas de sélectivité et génération de déchets induits), présentation dans le Projet CAST (01/2018)
  - NNL (UK), annoncé dans le Projet AIEA « GRAPA » (09/2018)