



Oxydation Hydro Thermale :
Traitement des solvants organiques actifs sur
Atalante

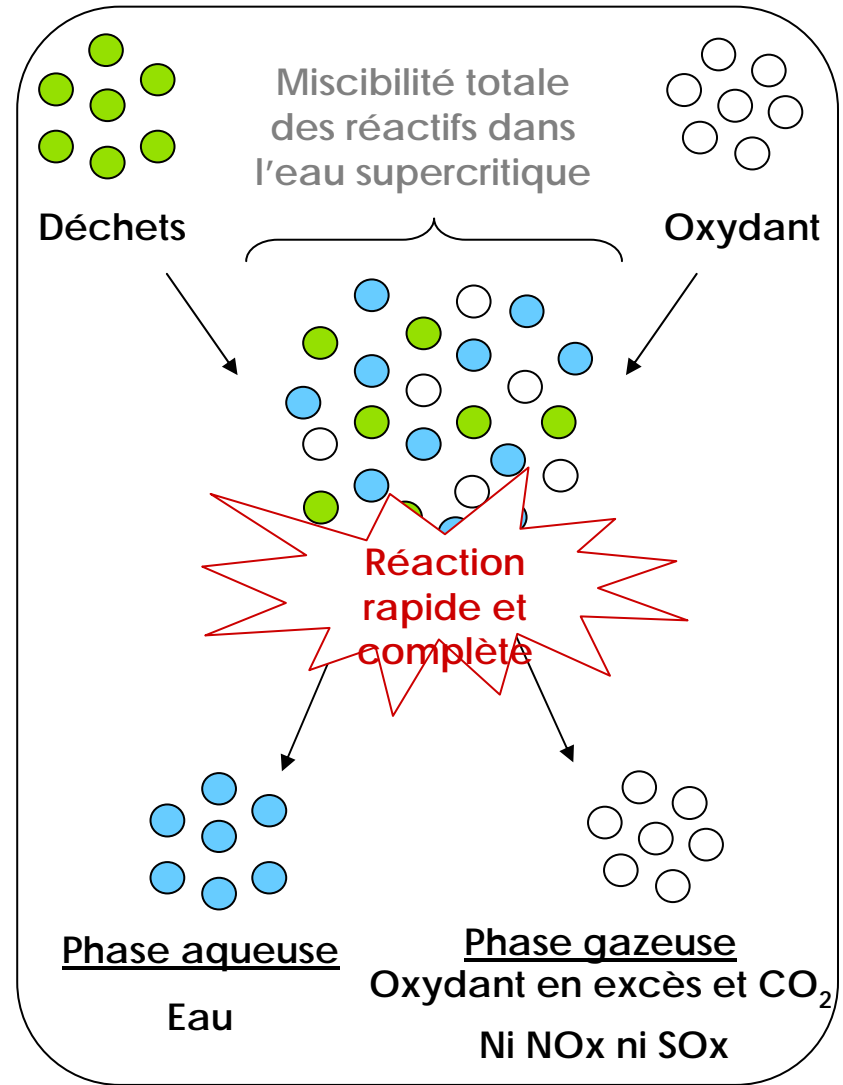
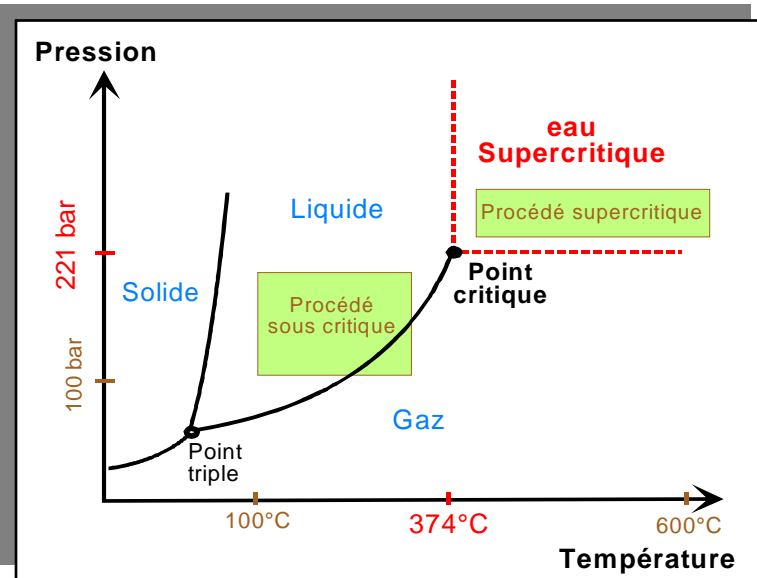
B. Fournel, C. Jussot-Dubien DTCD/SPDE – CEA
VALRHO

H.A. Turc SEAT/GEDM – CEA VALRHO / ATALANTE

Les procédés d'oxydation sous pression



Diagramme de phase de l'eau



Un procédé d'élimination ultime

Oxydation hydrothermale (OHT) dans l'eau supercritique :

Une incinération à basse température sans avoir à traiter les fumées.

Nature des déchets :

- Effluents organiques liquides purs toxiques car l'oxydation totale est garantie : pas de rejet dangereux.
- Composés organiques dilués entre 1 et 15 % dans l'eau

Avantages

- Réaction rapide (moins d'une minute).
- Rendements de destruction supérieurs à 99,9%
- Réaction autogène
- Génération d'effluents propres.

Limitations

- Précipitation des sels minéraux.
- Corrosion en présence de chlorures.

Procédé tubulaire simple

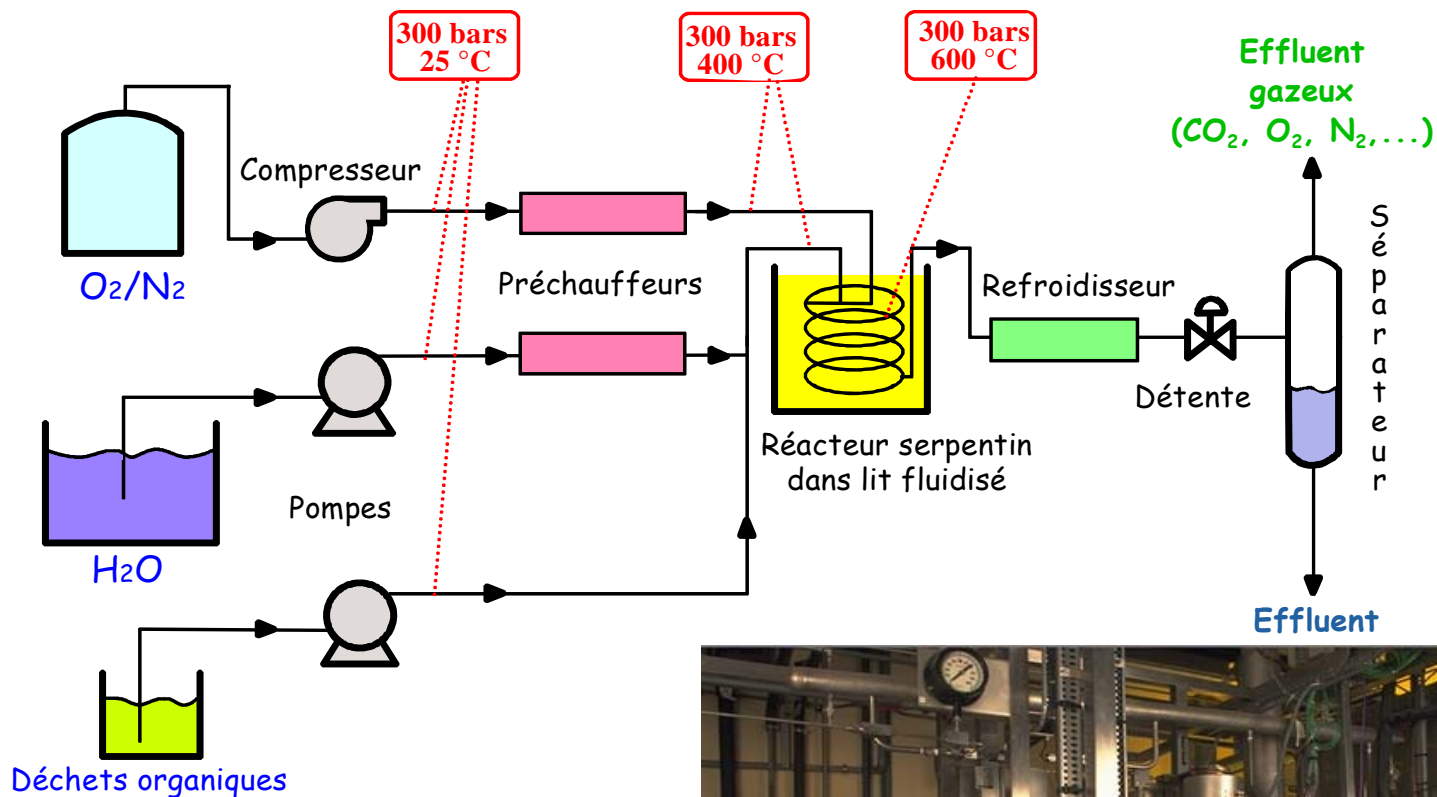


Schéma de principe

Vue générale du banc Poscea 1



et

Principales réalisations mondiales

États-Unis :

- Eco Waste Technology (rachetée par Chematur)
1 installation 1 m³/h (glycol, polyols, amines), chez Hunstmann à Austin.
- Hydroprocessing (Start-up)
2 installations de 2,8 m³/h en construction, effluents municipaux ??
- General Atomic
plusieurs pilotes de grande échelle pour l'armée et le nucléaire.

Japon :

- Organo
Plusieurs unités dans la microélectronique.
- Shinko Pantec
1 unité 1 m³/h pour des effluents municipaux.
- IHI
plusieurs pilotes et unités industrielles (légèrement sous-critique ?)

Nouveau réacteur en titane avec agitation

Intégration d'une agitation pour maintenir en suspension les sels minéraux et utiliser le titane pour minimiser la corrosion.

➤ Nature des effluents

- Concept validé avec des déchets contenant au plus 5 % de charge minérale,
- Présence de chlorure non dommageable

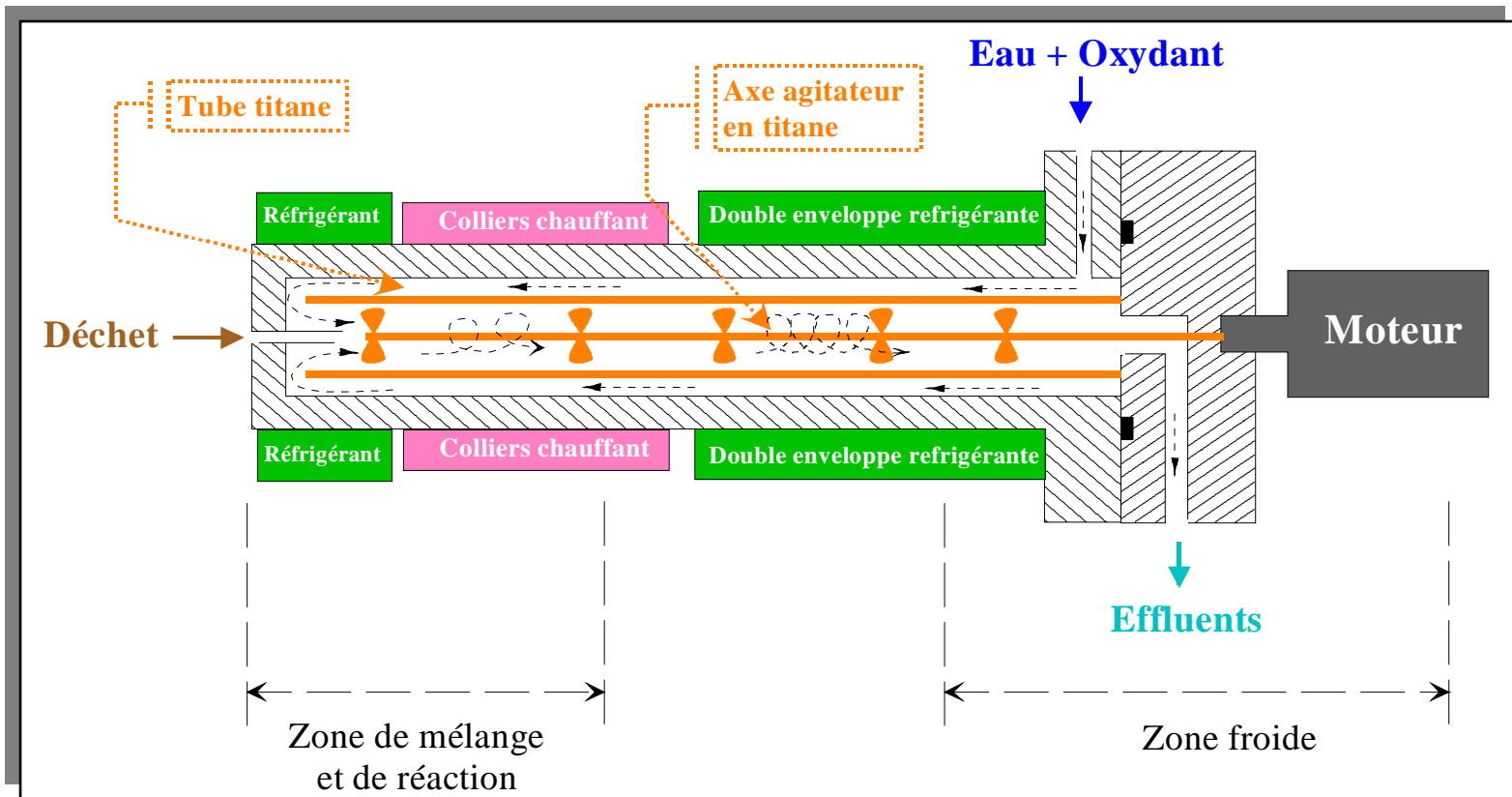
➤ Avantages

- Zone réactionnelle compacte
- Consommation énergétique minimale
- Brevet mondial déposé en 2000



Réacteur titane avec agitation Poscea 2

Nouveau réacteur breveté par le CEA



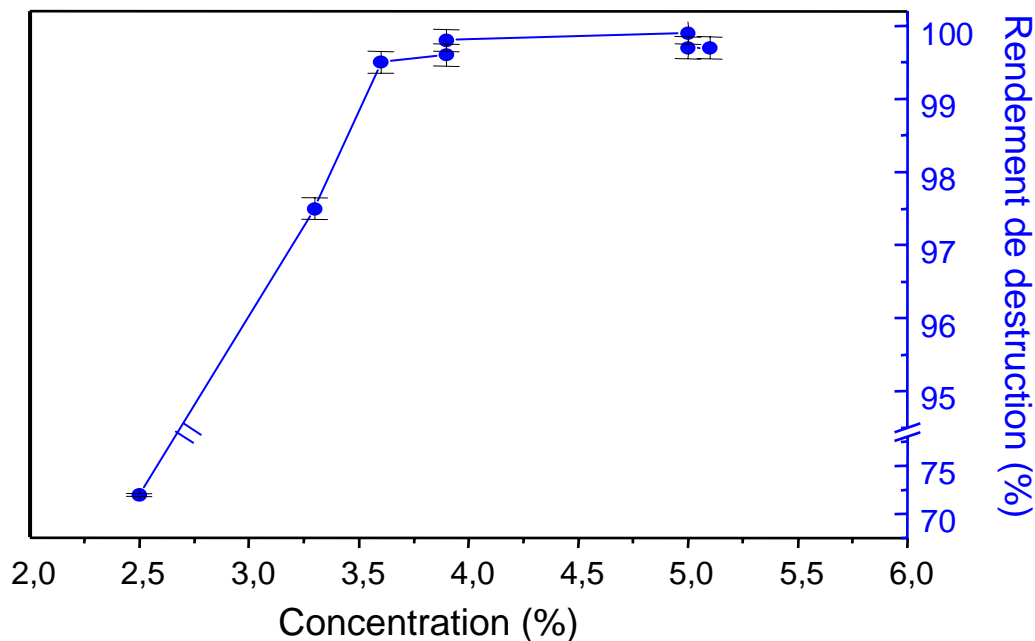
Intégration d'une agitation pour garantir de très bons transferts thermiques et maintenir en suspension des sels minéraux.

Validation du fonctionnement du réacteur agité

Solutions modèles contenant des espèces corrosives :

Mélange dodécane / TBP (70/30).

- Très peu de corrosion,
- Pas de colmatage.



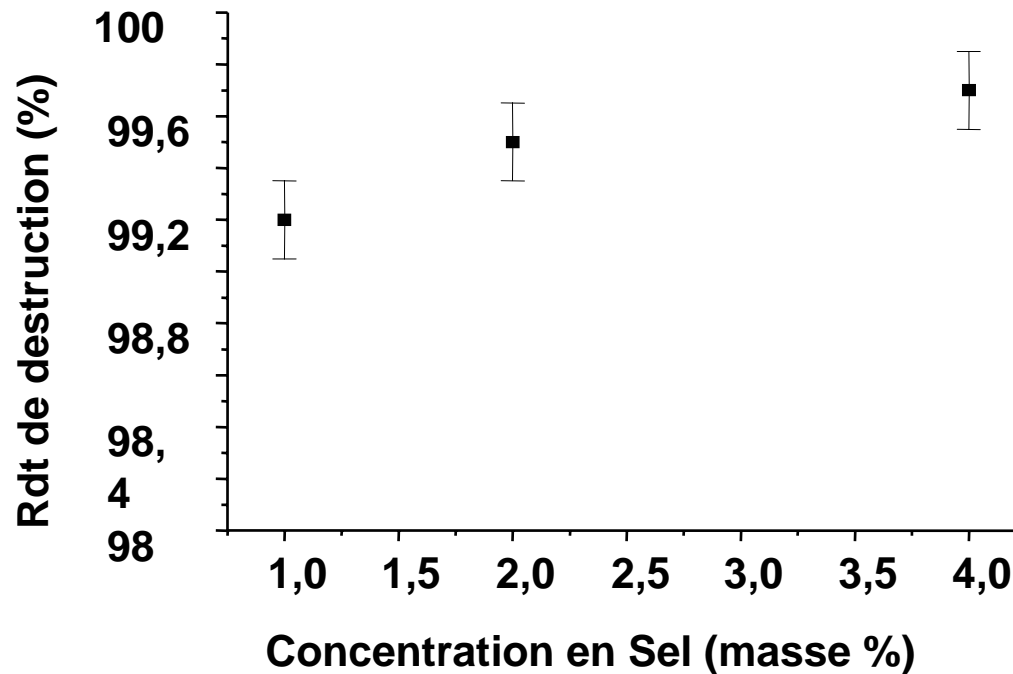
Solutions à 100 g/l de chlore pendant 60 heures :

- Pas de corrosion de l'autoclave inox due au chlore

Validation du fonctionnement du réacteur agité

Solutions modèles contenant des espèce insolubles:
Mélange dodécane / (eau + Na_2SO_4).

- Oxydation complète,
- Pas d'obstruction pour [sel] ~ 4 %.





- Problématique des solvants contaminés
 - Contamination → risque de dissémination
 - Matrice organique liquide → risque incendie
 - Effluents organiques → variabilité et évolution de la composition

 - Traitement d'effluents organiques
 - Rareté et spécificité des exutoires disponibles
 - TEO : TBP et produits de dégradation du solvant
 - CENTRACO : TFA, non chlorés, T autoinflammation...
 - Minéralisation : conversion de la matrice organique
 - Exutoire final : effluents aqueux + ventilation TFA
 - Principales options
 - Ag(II) électrogénéré : option de référence de DELOS
 - Sels fondus : thématique de MSO
- Oxydation Hydrothermale : voie innovante...

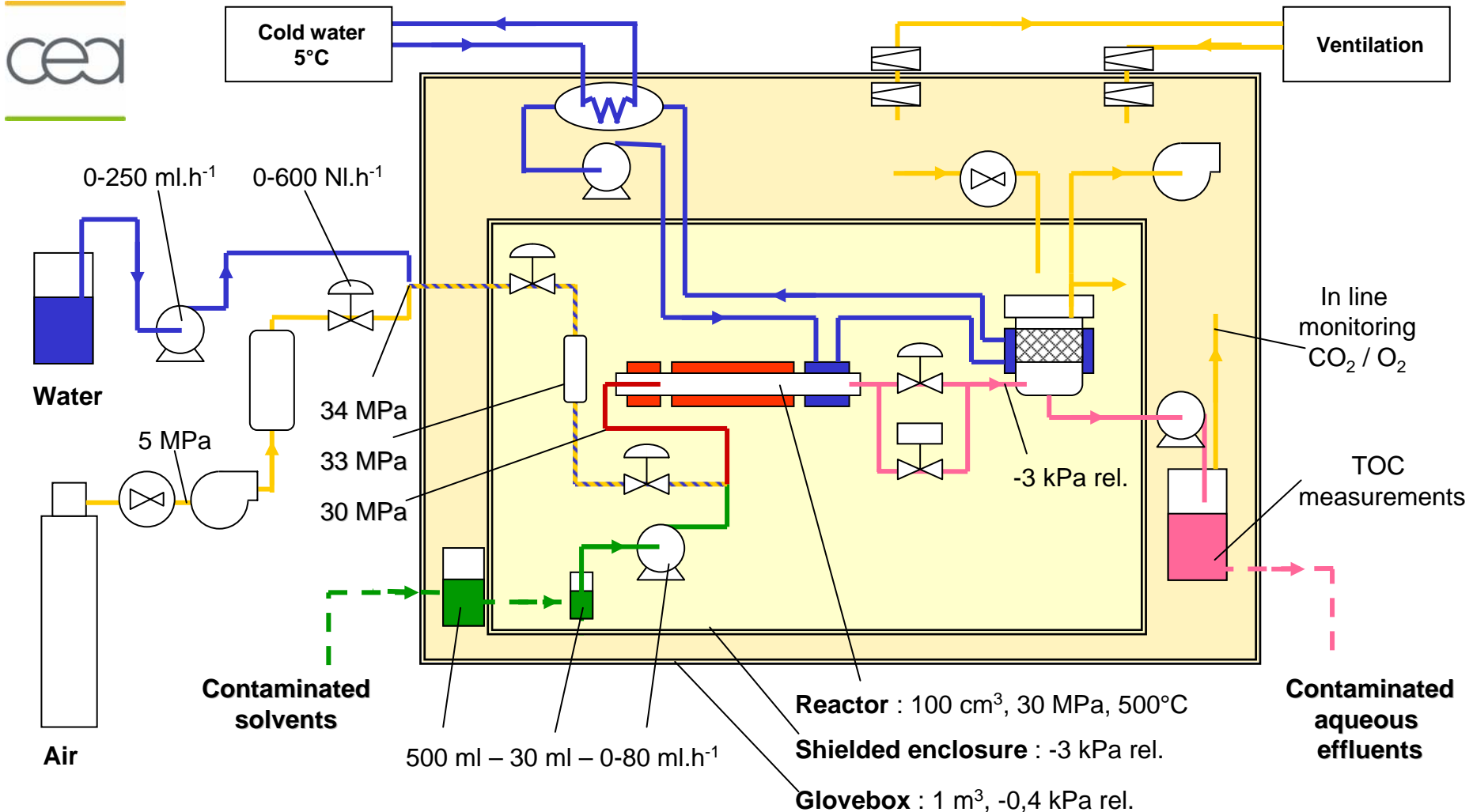
Des réacteurs POSCEA (Pierrelatte) vers DELOS (Atalante)



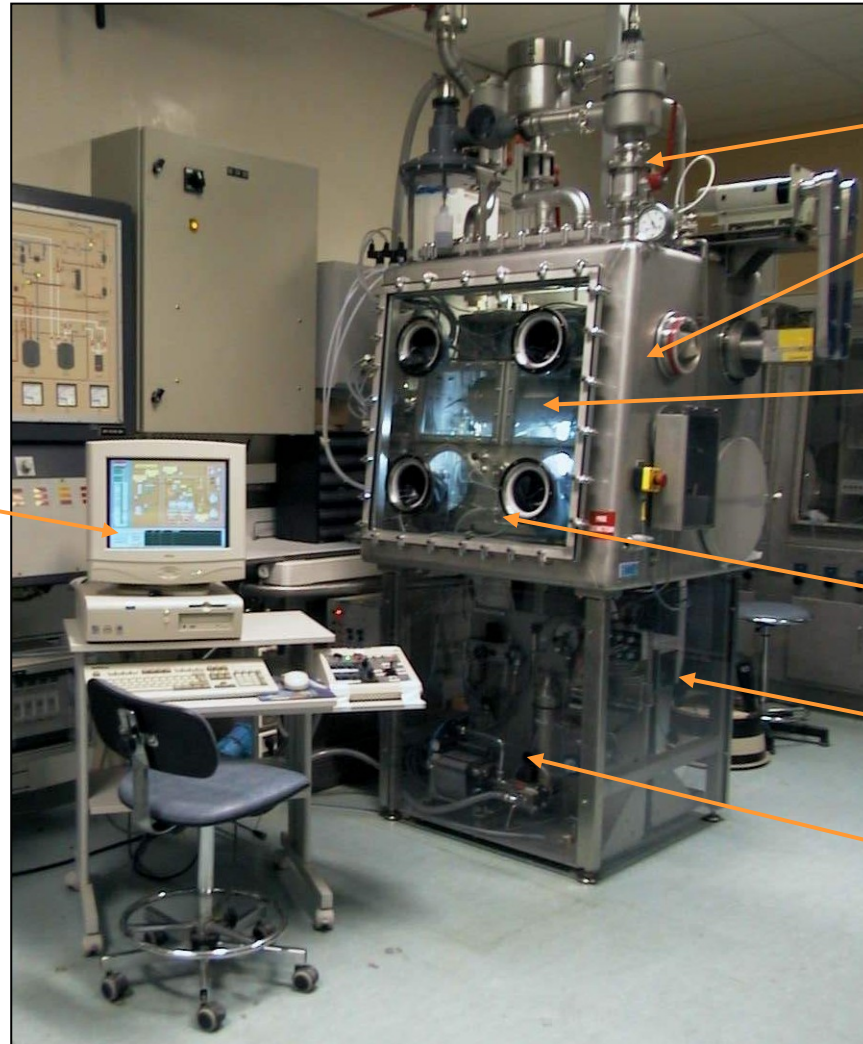
- Collaboration SPDE/LFSM (Pierrelatte) et SEAT/GEDM (Marcoule) (financement DPA)
- De 1994 à 2000 : Etude de l'oxydation hydrothermale au LFSM. Validation du procédé sur molécules modèles
- De 1999 à 2004 : Etude de la mise en actif du procédé, validation et exploitation du réacteur mini DELOS sur Atalante
- 2003 : Choix de l'OHT comme procédé de traitement des solvants actifs. Décision et choix de l'installation DELOS
- DELIS : validation en inactif du procédé d'OHT avant exploitation de DELOS. Outil de formation des personnels.
- LES DIFFERENTS REACTEURS
 - échelle ~ 10 g/h (réacteur 100 ml) : mini DELOS (en actif)
 - échelle ~ 150 g/h (réacteur 600 ml) : POSCEA 2 (inactif) – DELOS (actif, mise en place en cours sur ATALANTE)
 - échelle ~ 1 kg/h (réacteur 2 litres) : DELIS (inactif, Marcoule) – DELOS (actif, Atalante, upgrade prévu en 2007).

Principe de la Maquette Mini-Delos dans Atalante

Nucléarisation de l'OHT : 1 L traité de TBP/TLA contaminé en U et Pu



Continuous & confined HTO process



Supervision
Automation

Ventilation

Glovebox : 1 m³, -0,4 kPa rel.

Reactor : 100 cm³, 30 MPa, 500°C

Shielded enclosure : -3 kPa rel.

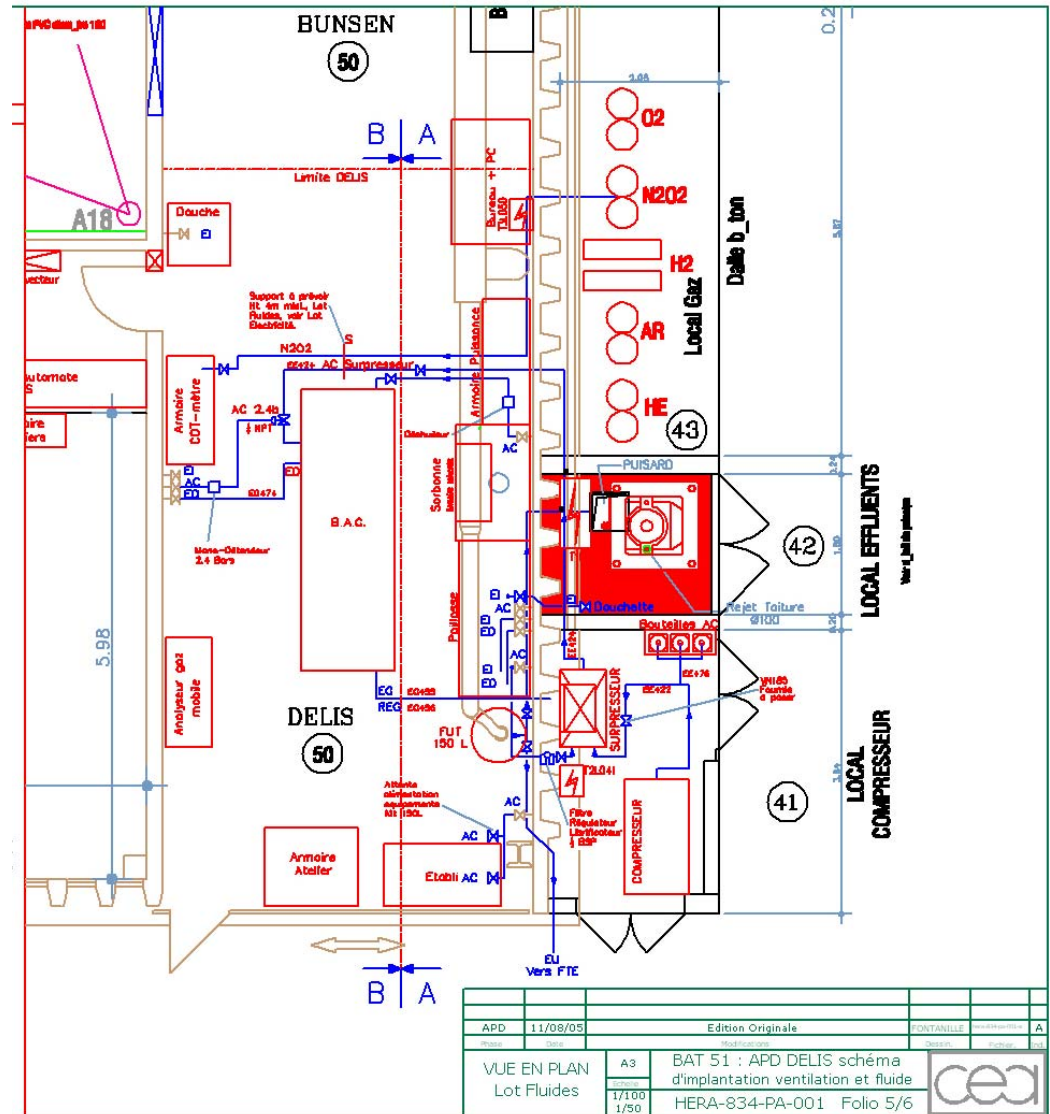
Water injection : 0-250 ml.h⁻¹

Air compression : 0-600 NI.h⁻¹

Plan d'implantation du pilote DELIS à Marcoule



- Volume du réacteur : 2 L.
- Capacité de traitement maximale : 1 kg/h





- L'OHT un procédé simple et robuste conduisant à des réactions rapides et totales. On parle d'incinérateur froid
- Pas de rejets gazeux
- Démonstration de la faisabilité acquise en inactif et en actif.
- Passage à la phase de "production" en cours sur ATALANTE : DELOS
- Développement d'un outil de prédiction et de formation en inactif : DELIS
- Capacité de traitement visée : 1 kg/h en 2009
- Perspectives hors nucléaire existe : projet de plate-forme avec la CCI de la Drôme