



---

**Oxydation Hydro Thermale :**  
**Traitement des solvants organiques actifs sur**  
**Atalante**

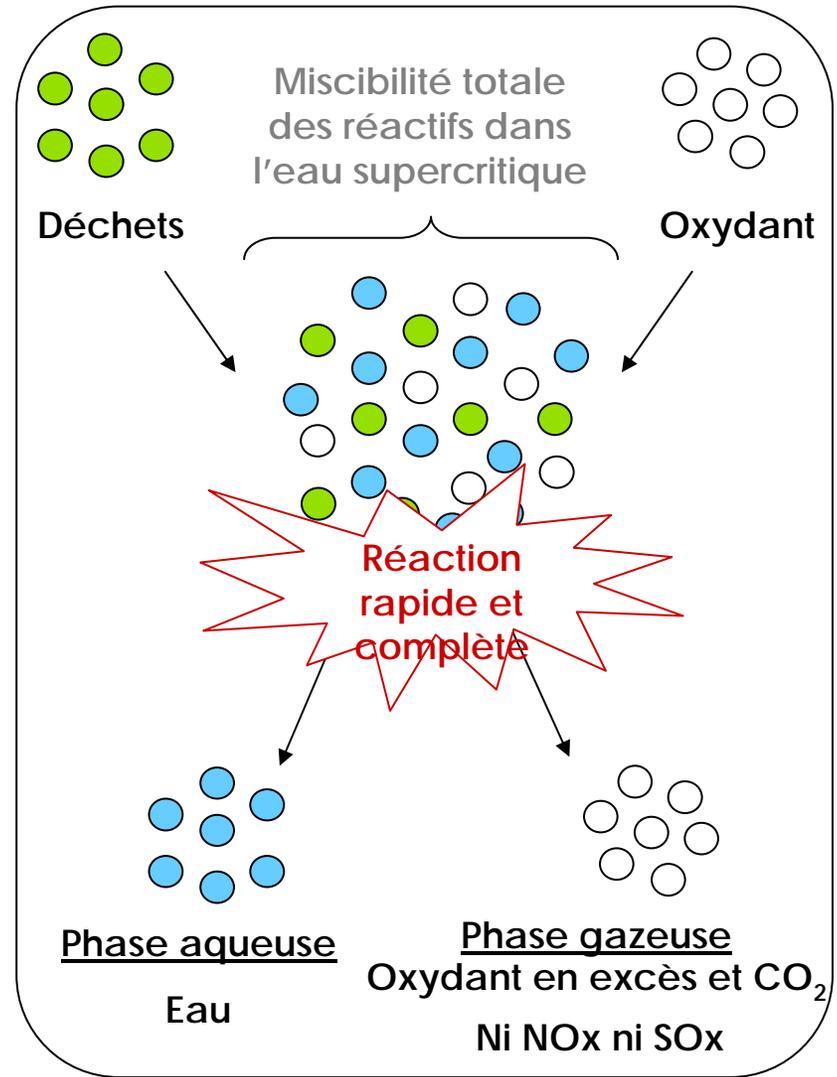
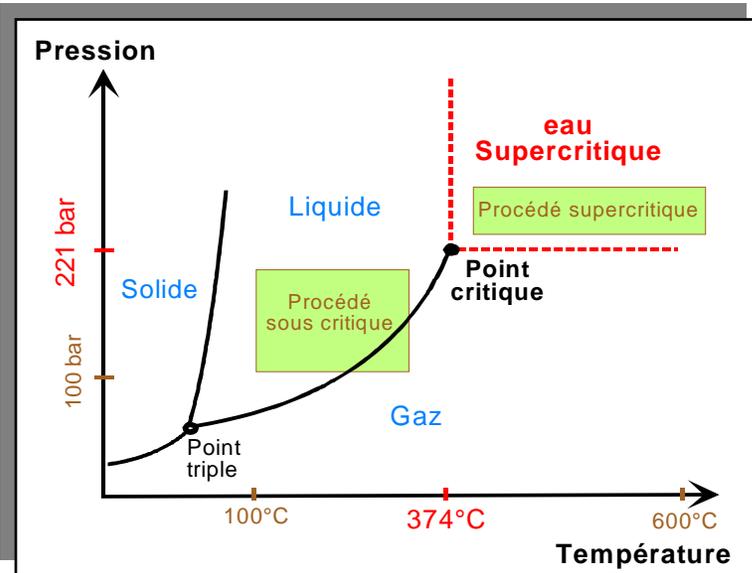
**B. Fournel, C. Jussot-Dubien DTCD/SPDE – CEA  
VALRHO**

**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

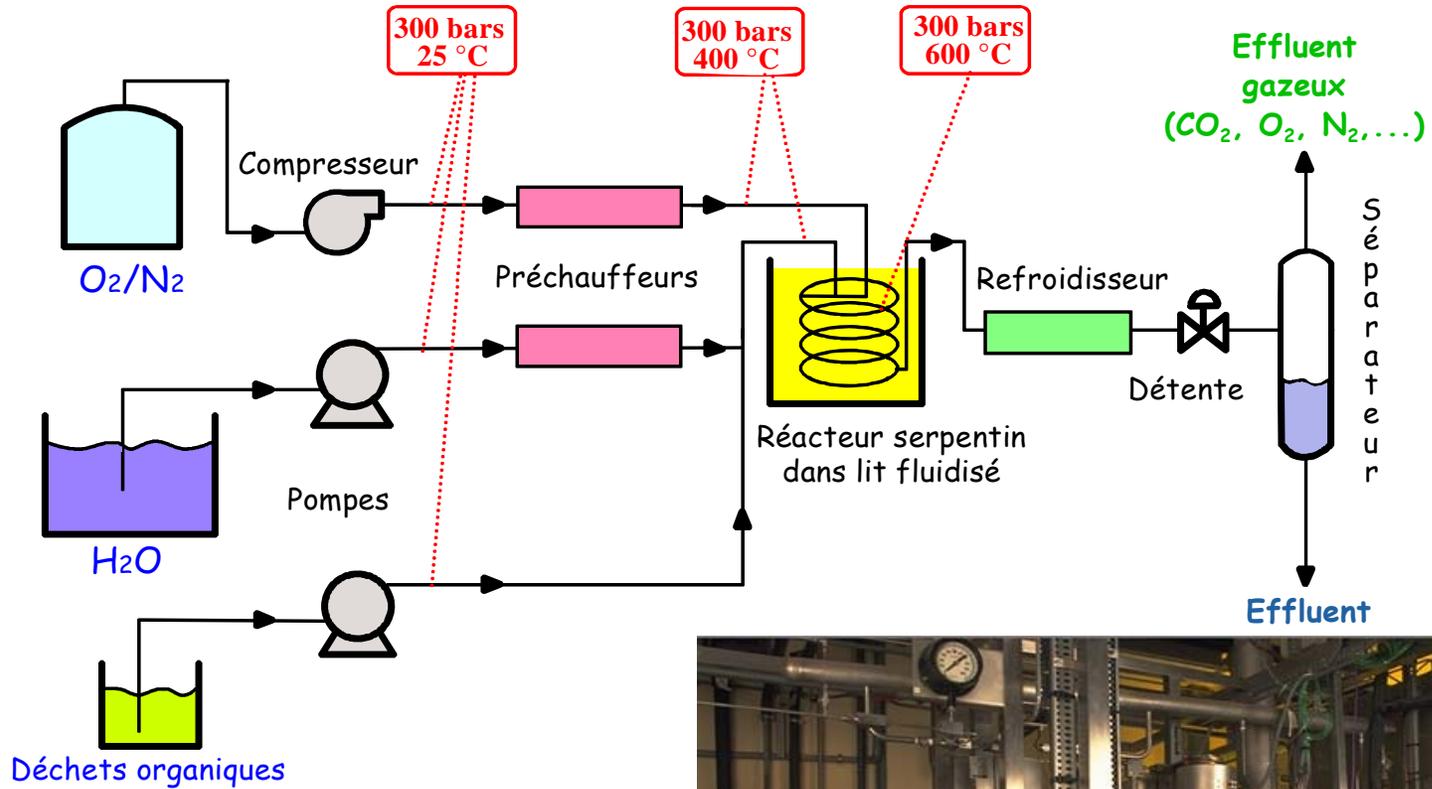


Schéma de principe

Vue générale du banc Poscea 1



et

# Principales réalisations mondiales

---

## États-Unis :

- Eco Waste Technology (rachetée par Chematur)  
1 installation 1 m<sup>3</sup>/h (glycol, polyols, amines), chez Hunstmann à Austin.
- Hydroprocessing (Start-up)  
2 installations de 2,8 m<sup>3</sup>/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 m<sup>3</sup>/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

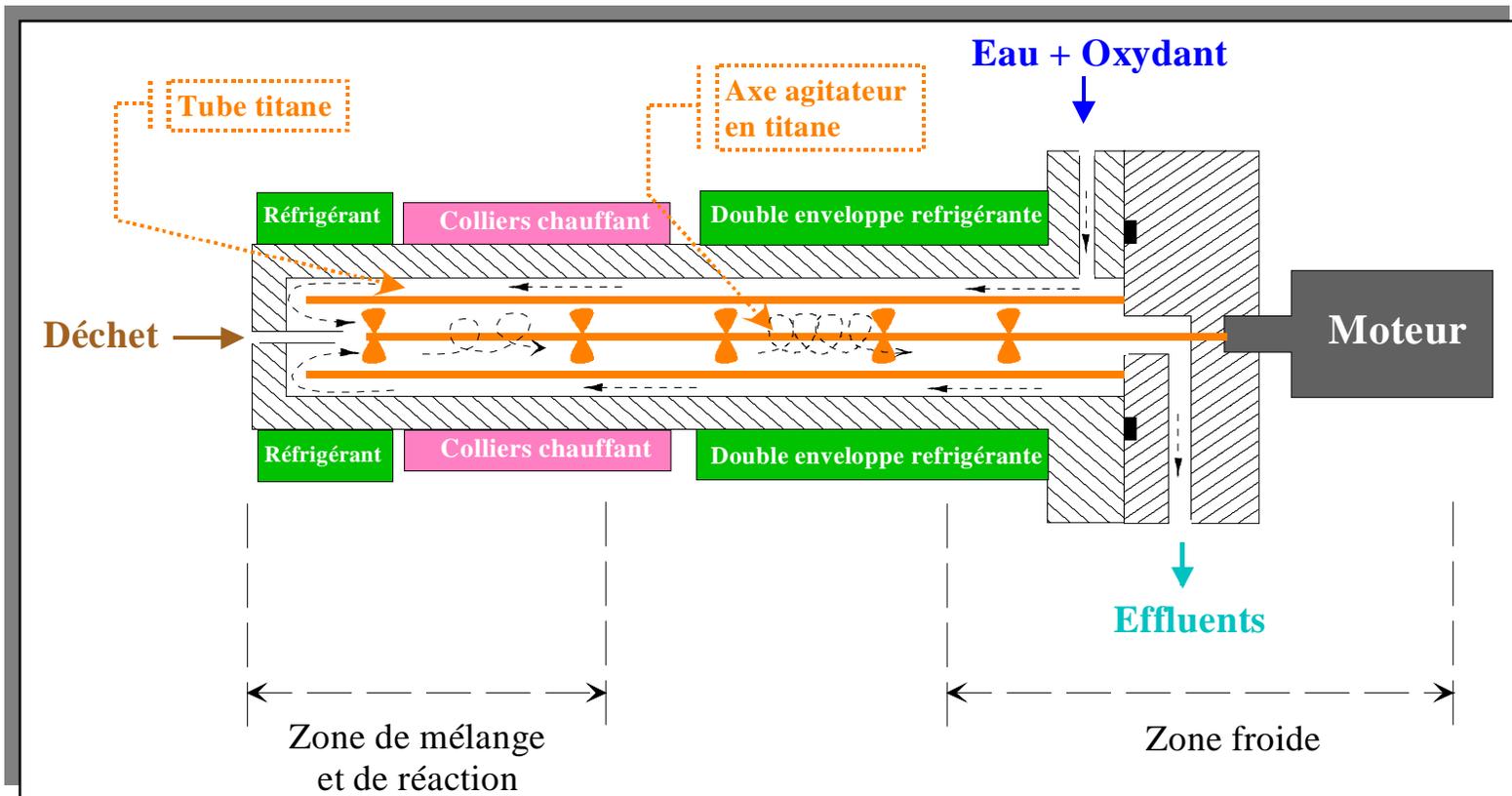
## ➤ Avantages

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



Réacteur titane avec agitation Poscea 2

# Nouveau réacteur breveté par le CEA



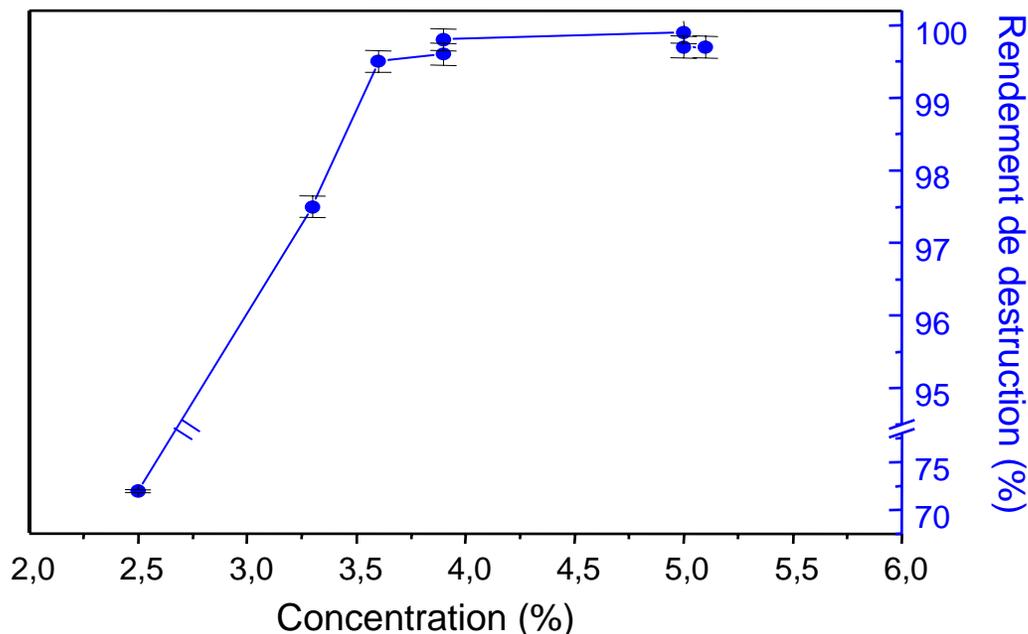
Intégration d'une agitation pour garantir de très bons transferts thermiques et maintenir en suspension des sels minéraux.

# Validation du fonctionnement du réacteur agité

Solutions modèles contenant des espèces corrosives :

Mélange dodécane / TBP (70/30).

- Très peu de corrosion,
- Pas de colmatage.



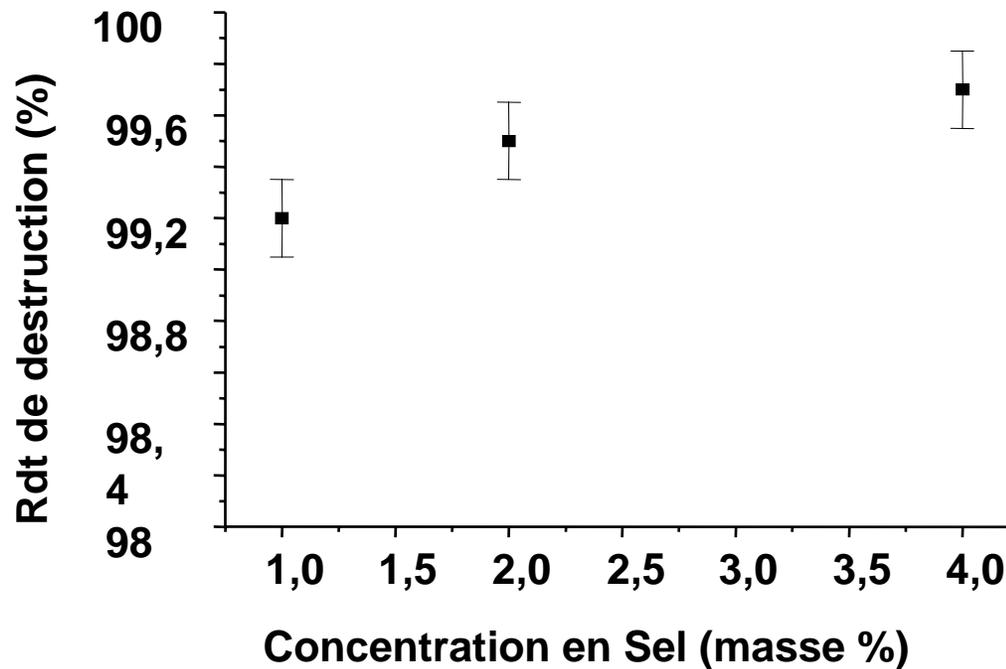
Solutions à 100 g/l de chlore pendant 60 heures :

- 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 +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

- 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)

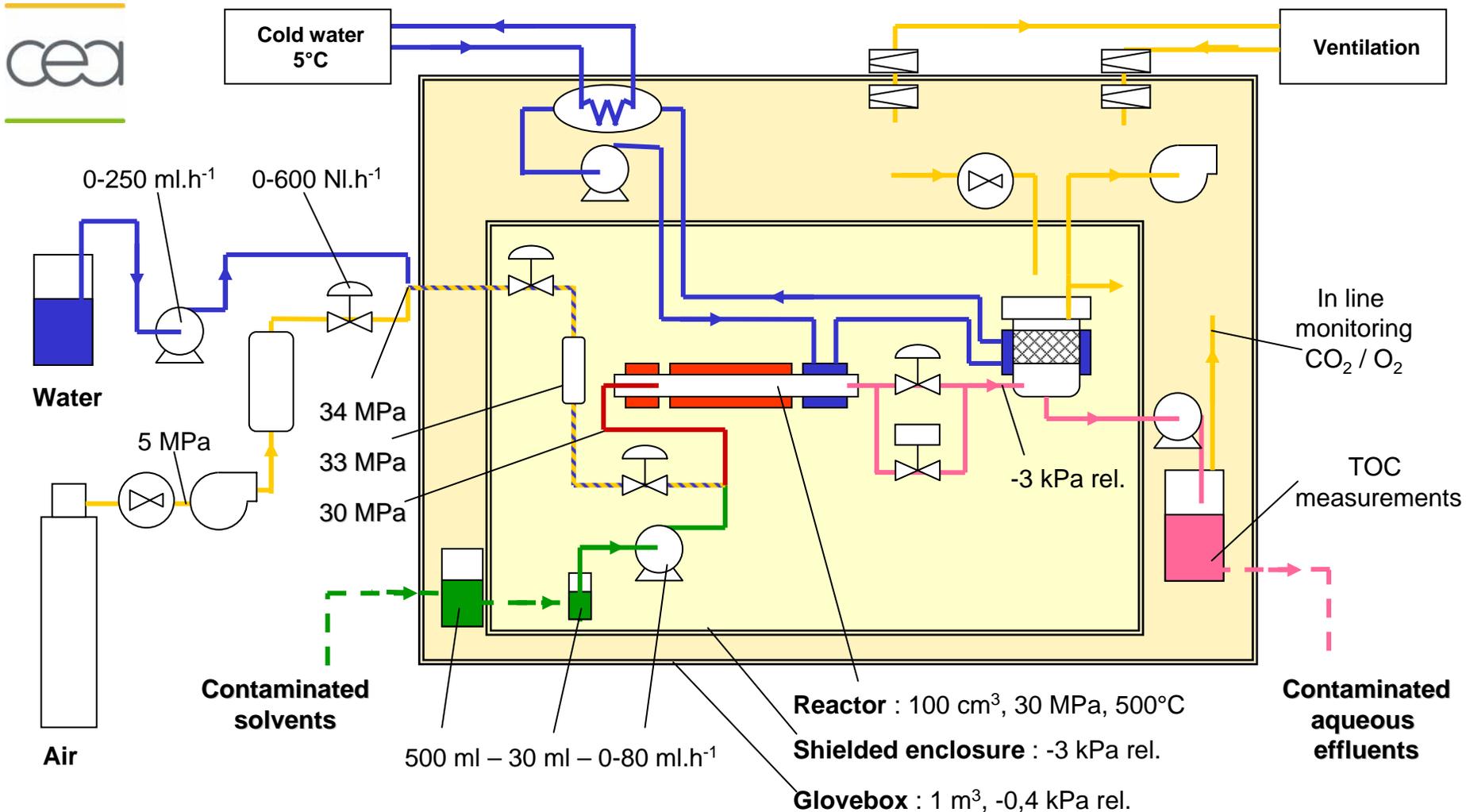
---



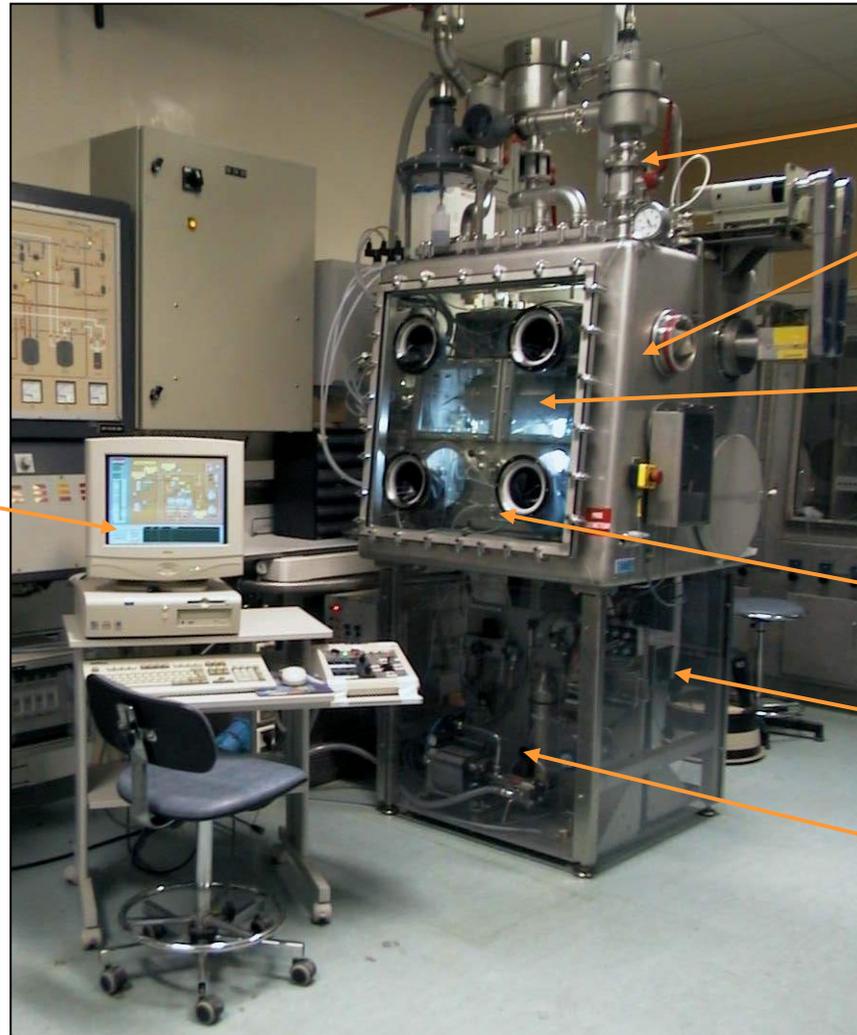
- Collaboration SPDE/LFSM (Pierrelatte) et SEAT/GEDM (Marcoule) (financement DPA)
- De 1994 à 2000 : Etude de l'oxydation hydrothermale au LFSM. Validation du procédé sur molécules modèles
- De 1999 à 2004 : Etude de la mise en actif du procédé, validation et exploitation du réacteur mini DELOS sur Atalante
- 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 m<sup>3</sup>, -0,4 kPa rel.

Reactor : 100 cm<sup>3</sup>, 30 MPa, 500°C

Shielded enclosure : -3 kPa rel.

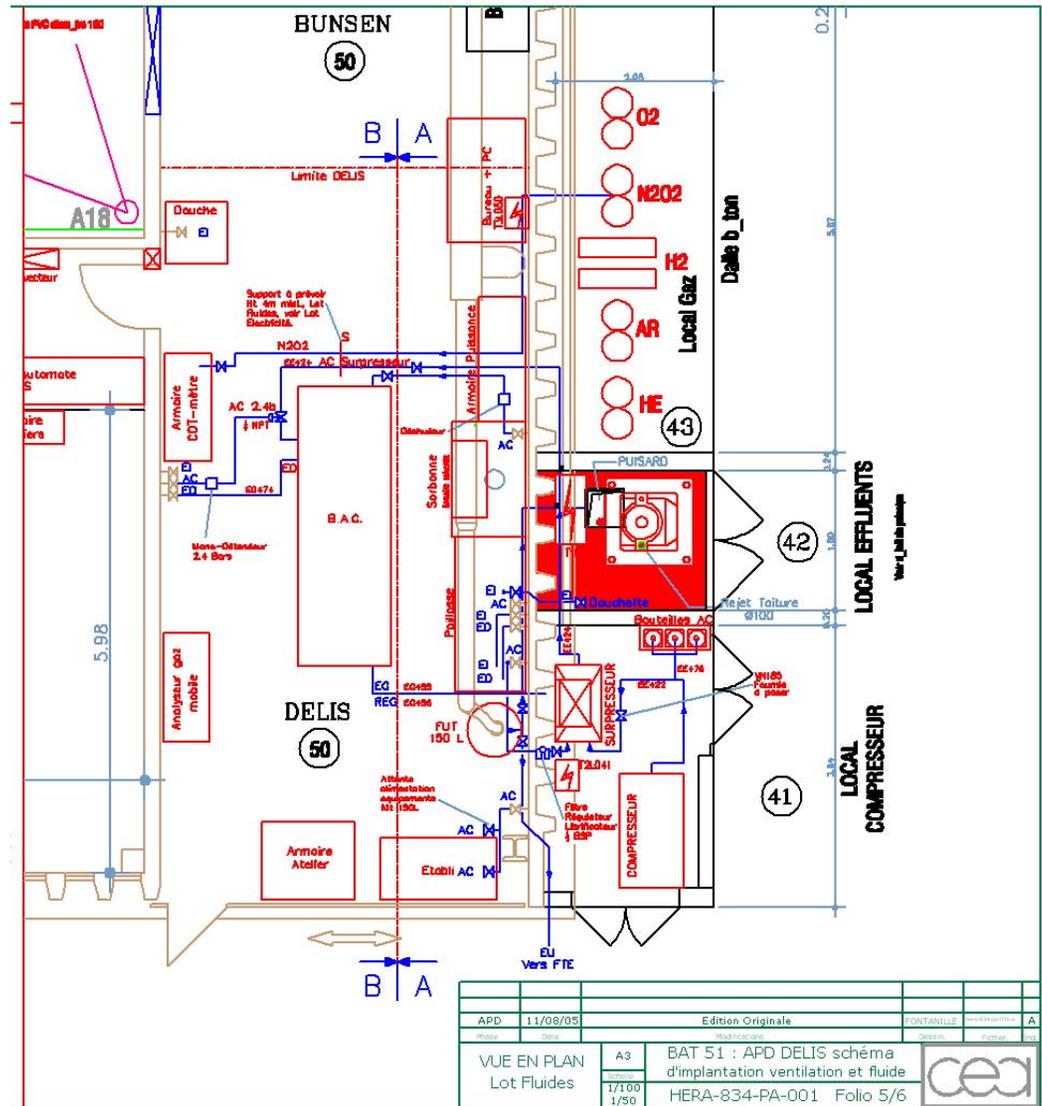
Water injection : 0-250 ml.h<sup>-1</sup>

Air compression : 0-600 NI.h<sup>-1</sup>

# 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