


		CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
	Document technique DEN	Page 1 / 18

DIRECTION DE L'ENERGIE NUCLEAIRE

**Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL
produits avant 2015 - Programmes d'étude du conditionnement
des déchets**

(Rapport CEA du au titre du PNGMDR 2013-2015)

**Direction de l'énergie nucléaire
Centre de Saclay
91191 Gif sur Yvette Cedex
www.cea.fr**

	Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL – Programmes d'études du conditionnement des déchets	CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
	Document technique DEN	Page 2/18

MOTS CLEFS

Déchets MAVL, matrice de conditionnement

RESUME / CONCLUSIONS

Ce rapport dresse l'état des études conduites au CEA sur les déchets MAVL devant être conditionnés avant 2030, car produits avant 2015.

Il est ainsi fait état de quatre programmes majeurs de gestion de ces déchets MAVL :

1. Des déchets MAVL constitués de déchets technologiques contaminés alpha (déchets alpha-Pégase du site CEA-Cadarache) ont été repris et conditionnés par cimentation dans des colis de 870L, puis évacués en entreposage d'attente avant leur future expédition vers le site de stockage Cigéo.
2. D'autres déchets MAVL alpha de même nature (entreposés sur le site du CEA-Marcoule) font l'objet d'opération de conditionnement par cimentation, selon des modalités analogues à celles mises en œuvre pour les déchets alpha-Pégase du CEA-Cadarache. Ces opérations ont débuté en 2012, et sont appelées à se poursuivre dans les années à venir.
3. L'avancement d'un programme de R&D est présenté, dont le but est de définir de nouveaux matériaux de conditionnement adaptés aux déchets de structure magnésiens (gainés de combustibles usés UNGG) et à des déchets pulvérulents (zéolithes, poudres de graphite). Des matrices cimentaires spécifiques (matrice minérale alumino-silicatée dénommée Géopolymère) ont été formulées à l'échelle du laboratoire de recherche, de manière à être chimiquement et physiquement compatibles avec ces déchets. Les matériaux cimentaires de blocage ont été testés à l'échelle technologique, en condition simulant inactif : les premiers résultats acquis valident les données de caractéristiques physiques préalablement obtenues à l'échelle du laboratoire d'essais.
4. Un programme d'étude de la variabilité physico-chimique des colis de déchets conditionnés par enrobage bitume sur le site du CEA-Marcoule a été réalisé. L'objectif de cette reconstitution de la plage des compositions était de disposer de données pour réaliser le programme de démonstration de la maîtrise du risque incendie en condition de stockage géologique à Cigéo des colis d'enrobés de boues bitumées. Il a ainsi été établi 5 plages physico-chimiques industrielles, chacune étant délimitée par des teneurs minimales et maximales en composés chimiques de base (sels de coprécipitation immobilisant les radionucléides, matrice bitume), avec à chaque fois une composition chimique moyenne caractéristique.



**Etat d'avancement de la
caractérisation des déchets
MAVL – Programmes d'études
du conditionnement des
déchets**

CEA/DEN/DADN
DO 176 22/06/15





15MMBC000293
diffusé le : 22/06/15

Document technique DEN

Page 3/18

SOMMAIRE

1	Introduction.....	4
2	Objectifs du traitement/conditionnement des déchets	4
3	Déchets à conditionner avant 2030.....	6
	3.1 Le conditionnement de déchets technologiques contaminés alpha : opération réalisée.....	6
	3.2 Le conditionnement de déchets technologiques contaminés alpha : opération en cours.....	7
	3.3 Le conditionnement de déchets technologiques de structure magnésiens : état d'avancement de la R&D sur la matrice de blocage	8
	3.4 Le conditionnement de déchets technologiques pulvérulents : état d'avancement de la R&D sur la matrice de blocage	10
4	Caractérisation des colis de déchets conditionnés par enrobage dans le bitume.....	12
	4.1 Contexte du besoin de connaissances accrues sur les colis d'enrobés de boues bitumées.....	12
	4.2 Les compositions chimiques des colis d'enrobés de boues bitumées.....	15
5	Conclusion des études	18

	Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL – Programmes d'études du conditionnement des déchets	CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
	Document technique DEN	Page 4/18

1 INTRODUCTION

L'article 18-III du décret PNGMDR du 27/12/2013 demande que «*Areva, le CEA et EDF transmettent pour le 31 décembre 2014 aux ministres chargés de l'énergie, de la sûreté nucléaire et de la défense :*

1. *Une étude présentant l'état d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL et les options consolidées de conception des nouveaux colis de déchets en adéquation avec la filière de stockage telle qu'envisagée. Cette étude porte, d'une part, sur les déchets MAVL produits avant 2015 à conditionner au plus tard en 2030 et, d'autre part, sur la nécessité de reconditionner des colis de type MAVL déjà produits potentiellement incompatibles avec leur admission dans les installations de stockage à l'étude ;*
2. *La stratégie qu'ils adoptent pour respecter l'objectif fixé à l'article L. 542-1-3 du code de l'environnement».*

Il est important de rappeler que les spécifications d'acceptation des colis de déchets HA-MAVL à Cigéo (Centre Industriel de stockage GEOlogique) ne sont pas établies à ce jour. En conséquence, il n'est pas possible de répondre à la demande particulière (point 1 précédent) d'évaluer la nécessité de reconditionner des colis de type MAVL déjà produits, car il ne peut être défini a priori une potentielle incompatibilité de tels colis avec leur admission dans une installation de stockage encore à l'étude.



Ce rapport se focalise sur les principaux développements en caractérisation, traitement et conditionnement de déchets MAVL menés par le CEA sur la période 2012-2014 :

- Cas des déchets technologiques contaminés alpha à conditionner, produits dans le passé par les activités de fabrication de matériaux nucléaires à base de plutonium et d'uranium,
- Cas des déchets de structure de type gaines magnésiennes des combustibles usés UNGG à conditionner,
- Cas de déchets pulvérulents issus du traitement de combustibles usés UNGG,
- Cas de déchets déjà conditionnés (colis d'enrobés de boues bitumées) dont la caractérisation physico-chimique a été approfondie pour le besoin de la démonstration de la maîtrise des risques incendie dans le futur stockage géologique profond Cigéo.

2 OBJECTIFS DU TRAITEMENT/CONDITIONNEMENT DES DECHETS

Les opérations de traitement/conditionnement des déchets radioactifs visent à réduire la nocivité des déchets bruts, faciliter la gestion en entreposage d'attente puis la gestion définitive à long terme par mise en stockage géologique.

Le conditionnement des déchets est réalisé selon la démarche générique globale suivante :

	Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL – Programmes d'études du conditionnement des déchets	CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
	Document technique DEN	Page 5/18

- Etablissement de l'inventaire radiologique et physico-chimique des déchets (calculs, mesures).
- Etude et développement d'un procédé de conditionnement (au cas où un procédé de conditionnement actuellement opérationnel ne permettrait pas de prendre en charge le traitement du déchet) :
 - Recherche d'un taux de charge optimum en déchets dans le colis,
 - Recherche et mise au point d'un procédé «nucléarisable»,
 - Recherche d'un colis confinant le terme source radiologique.
- Etude des propriétés de confinement du colis (en phase d'entreposage et de stockage), principalement celles en lien avec :
 - La tenue mécanique et son évolution dans le temps,
 - La stabilité thermique,
 - La stabilité à l'auto-irradiation de la matrice de conditionnement,
 - La durabilité chimique du colis dans les conditions d'environnement du stockage, (conditions aux limites fixées), définissant un terme source radiologique,
 - Le terme source Gaz (H₂ de radiolyse, ...).



Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL – Programmes d'études du conditionnement des déchets

CEA/DEN/DADN
DO 176 22/06/15



diffusé le : 22/06/15

Document technique DEN

Page 6/18

3 DECHETS A CONDITIONNER AVANT 2030

3.1 Le conditionnement de déchets technologiques contaminés alpha : opération réalisée

Sur le site du CEA-Cadarache, des activités anciennes de fabrication de matériaux combustibles nucléaires dans les ateliers équipés de boîtes à gants (Atelier de Technologie du Plutonium et Laboratoire de Purification Chimique) ont généré des déchets technologiques contaminés en oxydes d'actinides (U, Pu, Am). Ces déchets ont été conditionnés sous double enveloppe vinyle et disposés dans 2714 fûts métalliques « violet » de 100L de contenance. Ces fûts ont été entreposés dans un local dédié de l'installation nucléaire de base Pégase (Figure 1).

Les déchets sont de natures variées : coton, gants latex, saches en PVC, filtres, pièces métalliques. La composition enveloppe (en % massique) des composés polymères est la suivante :

- Polymères chlorés, majoritairement PVC : 78%
- Polycarbonate : 10%
- Cellulose : 7%
- Polyéthylène : 5%

L'inventaire radiologique alpha de la totalité des déchets est de 1167 GBq (à date de l'année 2010).

Le mode de gestion de traitement/conditionnement retenu a été le suivant :

- Ouverture et reconditionnement des fûts primaires,
- Conditionnement des déchets reconditionnés dans 619 colis de 870L (Figure 2) confinant, par injection d'un mortier de blocage (ciment CLC-CEM),
- Entreposage des colis de déchets conditionnés 870L à l'installation nucléaire de base CEDRA, ayant nécessité 89 transports routiers sur site de colis de déchets sur le site.

Le colis final de déchets conditionnés (Figure 2) est constitué d'un conteneur extérieur métallique en acier noir avec un revêtement de protection externe. La gestion long-terme consistera à les stocker à Cigéo.

Le projet de reprise et traitement/conditionnement de ces déchets a été initié en 2006. Le traitement des fûts a débuté en 2009 pour s'achever

DRG au début du projet



DRG pendant le projet





DRG à la fin du projet



Figure 1. Zone d'entreposage des fûts violets de 100L contenant des déchets contaminés alpha jusqu'à



Figure 2. Colis de déchets conditionné final de 870L

	Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL – Programmes d'études du conditionnement des déchets	CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
Document technique DEN		Page 7/18

en décembre 2013.

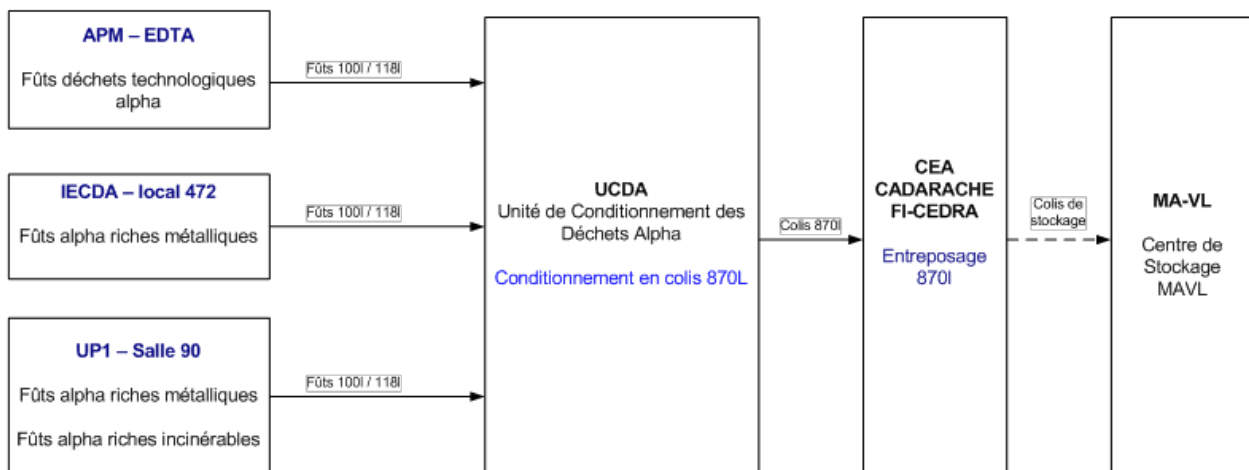
3.2 Le conditionnement de déchets technologiques contaminés alpha : opération en cours

Le même mode de conditionnement par cimentation en colis de 870L est en cours de réalisation sur le site du CEA-Marcoule. L'objectif est de traiter environ 1300 fûts de 100 à 118 L contenant des déchets technologiques (polymères de type PVC, vinyle, néoprène, polypropylène, filtres, pièces métalliques) contaminés en émetteurs alpha (U, Pu) et conditionnés sous manches vinyle. Ces déchets ont été générés par les activités de recyclage de combustibles usés de type UNGG sur l'ancienne usine UP1. Ces fûts sont actuellement entreposés dans 3 installations sur le site de Marcoule (Figure 3).





Figure 3. Fûts de déchets technologiques contaminés en actinides entreposés sur le site du CEA-Marcoule

Le schéma de la filière de traitement est reporté sur le schéma suivant. Les opérations de traitement/conditionnement ont débuté en 2012, et sont prévues pour durer environ 5 années.



Un atelier dédié (IECDA : Installation d'Entreposage et Conditionnement des Déchets Alpha) a été équipé d'une unité de conditionnement en colis de 870L des déchets Alpha (UCDA). Environ 400 colis 870L devraient être produits à terminaison du projet. Ils sont expédiés au fur et à mesure de leur production vers le centre CEA-Cadarache par transport nucléaire sur voie publique, pour être entreposés sur l'installation CEDRA. La filière de gestion long-terme sera le Centre de Stockage Cigéo.

	Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL – Programmes d'études du conditionnement des déchets	CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
	Document technique DEN	Page 8/18

3.3 Le conditionnement de déchets technologiques de structure magnésiens : état d'avancement de la R&D sur la matrice de blocage

Les déchets magnésiens entreposés sous eau dans les fosses de deux installations sur le site du CEA-Marcoule sont issus des anciennes opérations de traitement de combustibles usés UNGG. Ces déchets correspondent aux structures métalliques des combustibles UNGG irradiés. Historiquement, les combustibles traités provenaient de plusieurs réacteurs : G1, G2, G3 du CEA, et réacteurs EDF Saint Laurent, Bugey et Chinon, réacteur espagnol de Vandellos.

1616 tonnes de déchets magnésiens sont entreposés, dont 1119 tonnes relèvent de la catégorie MAVL. Ils se présentent sous forme broyée, compactée ou vrac.



Figure 4. Déchets de structure magnésiens entreposés sous eau (gauche : gaines magnésium entière ; droite : gaines broyées)

La stratégie de traitement/conditionnement retenue, et actuellement à l'étude, est la suivante :

- conditionnement des gaines magnésiennes soit directement en fûts de 223 litres à paroi en acier inoxydable, soit placés en pré-fûts inox de 118 litres subissant ensuite un compactage sous presse. Trois galettes compactées sont ensuite placées dans un fût de 223 litres en acier inoxydable,
- ces assemblages de déchets, compactés ou non en fût en acier inox de 223L, seront bloqués par injection d'une matrice cimentaire. La définition du matériau cimentaire qui sera retenu à terme pour le blocage de ces déchets fait l'objet d'un programme de R&D,
- les colis de 223 litres ainsi constitués seront orientés à terme à Cigéo.

Il est ainsi envisagé de conditionner 150 kg de gaine magnésienne par colis (poids total : 470 kg). La production à terminaison sera d'environ 7500 colis (1642 m³).

Les gaines magnésium entreposées sous eau sont caractérisées chimiquement (2 types d'alliage) :



**Etat d'avancement de la
caractérisation des déchets
MAVL – Programmes d'études
du conditionnement des
déchets**

CEA/DEN/DADN
DO 176 22/06/15



diffusé le : 22/06/15

Document technique DEN

Page 9/18

- Mg-Zr (99,5-0,5% mass.)
- Mg-Mn (98,5-1,5% mass.)

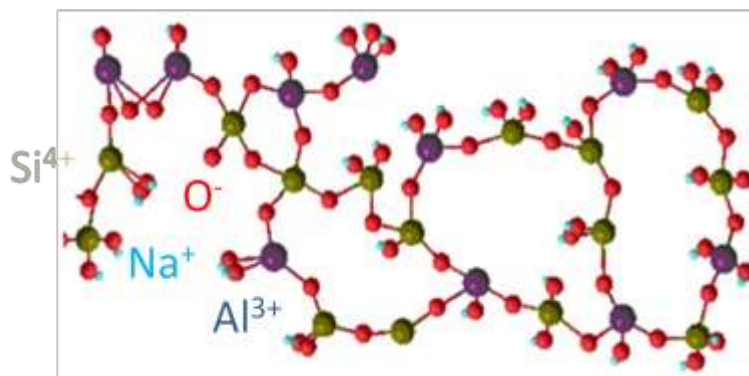
Les activités radiologiques dépendent du taux de combustion d'origine subi par l'assemblage combustible :

- $99 \leq \text{Taux de combustion (MWj/t}_{\text{mi}}) \leq 5500$
- L'activité beta/gamma est d'environ 70 GBq/kg de déchet brut
- L'activité alpha est d'environ 0,7GBq/kg de déchet brut.

Le matériau cimentaire mis au point pour le blocage des gaines magnésiennes dans le colis de 223L à l'échelle du laboratoire, puis à l'échelle technologique, est un coulis de type « géopolymère ». Ce matériau minéral est obtenu par mélange d'une source aluminosilicatée (Métakaolin) à une solution d'activation à base de silicate de sodium.



Nature : Géopolymère sodium (NaGeo) / Métakaolin
Formule chimique globale $1 \text{ Al}_2\text{O}_3, 3,6 \text{ à } 4 \text{ SiO}_2, 1 \text{ Na}_2\text{O}, 10 \text{ à } 13 \text{ H}_2\text{O}$
Source aluminosilicatée Métakaolin : $1 \text{ Al}_2\text{O}_3, 2,4 \text{ SiO}_2$
Solution « d'activation » $1,2 \text{ à } 1,6 \text{ SiO}_2, 1 \text{ Na}_2\text{O}, 10 \text{ à } 13 \text{ H}_2\text{O} + 1,25\text{M NaF}$
Sable (siliceux) Fulchiron VX800LS, ratio massique Sable/Métakaolin compris entre 1,5 et 2.5

Le matériau obtenu est constitué d'une structure minérale aluminosilicatée amorphe.



Ce matériau minéral répond à différents critères importants pour la mise en œuvre à l'échelle technologique :

- Ouvrabilité et fluidité du coulis,
- Obtention d'un coulis massif de Mg-Zr immobilisé en s'assurant de l'absence de fissure de dessiccation,

	Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL – Programmes d'études du conditionnement des déchets	CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
	Document technique DEN	Page 10/18

- Résistance mécanique répondant aux critères Andra (résistance en compression > 20 MPa)
- Assure un terme source hydrogène faible par rapport à la réaction entre le liant et le magnésium, au cours de la phase initiale de prise du coulis. Typiquement, pour le colis échelle industrielle de 223L, le taux de dégazage H₂ est ≤ 2L/colis/an.

Les premiers essais de qualification de la mise en œuvre à l'échelle technologique (colis de 223L) ont été réalisés, dans la configuration de mise en place de gaines magnésium non précompactées.





Figure 5. Gaines magnésiennes simulantes inertes mises en vrac dans le fût inox de 223L (gauche), remplissage du coulis Géopolymère (centre), vue après découpe de la structure du colis de gaines magnésiennes conditionné par enrobage (droite).

3.4 Le conditionnement de déchets technologiques pulvérulents : état d'avancement de la R&D sur la matrice de blocage

65 tonnes de déchets « pulvérulents » sont entreposés dans la fosse MAEST de l'ancien atelier MAR 400 implanté sur le site du CEA-Marcoule. Ces déchets sont constitués de fines de graphite et de zéolithes noyées sous eau. Ces déchets résultent de l'ancienne exploitation de l'atelier d'entreposage et de dégainage des combustibles UNGG irradiés.

L'objectif de conditionnement est d'immobiliser les déchets pulvérulents par enrobage dans une matrice cimentaire de type mortier :

- les déchets seront prélevés de la fosse puis placés dans un fût en acier inoxydable (colis primaire EIP 380 litres),
- les constituants nécessaires à la mise en œuvre d'un mortier de ciment seront directement apportés dans le colis primaire,
- un malaxage en fût sera assuré pendant et après l'introduction des constituants du mortier afin de garantir une bonne homogénéité de l'enrobé de déchets,
- après séchage, contrôles, et caractérisation radiologique, le fût sera entreposé dans les alvéoles de l'installation Entreposage Intermédiaire Polyvalent (EIP) en attente de son envoi au futur centre de stockage Cigéo.

	Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL – Programmes d'études du conditionnement des déchets	CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
	Document technique DEN	Page 11/18

- le procédé vise un taux d'incorporation massique d'au moins 10% de déchet sec dans la matrice cimentaire.

Des campagnes de caractérisation physico-chimiques des déchets prélevés dans la fosse MAEST ont été réalisées entre 2013 et 2014. Une composition chimique moyenne de déchet a pu être définie :

- 72% de graphite pulvérulent,
- 24% de zéolithe ferrique,
- 2% de fine d'uranium,
- 2% d'un mélange de diatomées (silice), REI (Résine Echangeuse d'ions) et de plaquettes de magnésium oxydé.

La masse de 65 tonnes de déchet sec représente un volume d'environ 59 m³.

Des analyses radiochimiques ont été réalisées en 2014 suite à des prises d'échantillons. Elles ont conduit à une évaluation de l'activité massique moyenne (en 2015) d'environ 13,7 GBq/kg d'extraits sec en émetteurs beta/gamma (essentiellement due au ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr et au ²⁴¹Pu) et 0,53 GBq/kg en émetteurs alpha.

Le CEA, à partir d'une étude de faisabilité, a développé une formulation sur la base d'un liant hydraulique pour immobiliser les déchets de la fosse MAEST constitués essentiellement de graphite et de zéolithes.

Les essais à l'échelle laboratoire ont permis de vérifier la validité de la formulation sur l'ensemble du domaine de composition du déchet. Les essais réalisés sur pilote jusqu'à l'échelle 1 ont validé la formulation cimentaire au point nominal de fonctionnement (déchet moyen et 10% de taux d'incorporation massique en déchet sec). Les étapes et les équipements permettant la fabrication d'un enrobé conforme aux exigences d'un colis de déchets cimentés ont également été testés. Le procédé fait notamment appel à un dispositif de malaxage directement dans le fût de conditionnement final.

Le colis de déchets fabriqué (en condition simulant inactif) à l'échelle 1 présente des caractéristiques physiques satisfaisantes en termes d'homogénéité et de tenue mécanique (Figure 6).

Suite aux études réalisées, la formulation cimentaire mise au point est obtenue à partir des composants suivants :

- Déchet sec : 10%
- Eau (E) Eau déminéralisée : 15%
- Ciment (C) CEM V/A Calcia Airvault : 28%
- Sable (S) VX 800 Fulchiron : 47%
- Fluidifiant (F)



	Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL – Programmes d'études du conditionnement des déchets	CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
	Document technique DEN	Page 12/18





Figure 6. Vue en coupe du colis type EIP-380L de déchets pulvérulents cimentés (enrobage homogène)

4 CARACTERISATION DES COLIS DE DECHETS CONDITIONNES PAR ENROBAGE DANS LE BITUME

4.1 Contexte du besoin de connaissances accrues sur les colis d'enrobés de boues bitumées

61 732 fûts d'enrobés de boues bitumées (FEB), issus du traitement depuis 1966 à la STEL-Marcoule (Station de Traitement des Effluents Liquides) des effluents radioactifs de l'usine UP1, et des opérations d'assainissement en cours, constituent l'inventaire actuel, en attente d'évacuation vers les stockages à l'étude :

- Les 28 831 fûts de boues bitumées les plus chargés (catégorie MAVL) sont inscrits dans l'inventaire de dimensionnement du projet de stockage Cigéo (intégrant la production restant à venir à la STEL- Marcoule),
- Les 32 901 fûts les moins chargés (catégorie FAVL) relèvent d'un stockage dans un futur site FAVL en sub-surface à l'étude par l'Andra, suite à leur refus par l'Andra au Centre de Stockage de l'Aube en 2006.

	Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL – Programmes d'études du conditionnement des déchets	CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
	Document technique DEN	Page 13/18

Ces fûts d'enrobés de boues bitumées, ainsi que leur orientation vers les 2 futurs sites de stockage à l'étude, sont répertoriés dans l'inventaire national des déchets radioactifs publié par l'Andra.

Les fûts de bitume contiennent des sels de co-précipitation des radionucléides, enrobés par du bitume, grâce à la mise en œuvre d'un procédé thermique de bitumage par séchage/extrusion et coulé dans des fûts en acier. Les fûts d'enrobés présentent une variabilité physico-chimique et radiochimique, du fait de l'évolution des procédés de co-précipitation mis en œuvre au cours des différentes périodes de fonctionnement de la STEL et de l'usine UP1 depuis 1966.

Deux procédés d'enrobage par bitumage ont été mis en œuvre :

- le procédé d'enrobage par effluence et évaporation (WERNER A) comportait deux extrudeuses à vis disposées à la suite l'une de l'autre. Les boues froides, les agents tensioactifs et le bitume à 160°C étaient injectés en tête de la machine. Plus de 80% de l'eau contenue dans les boues était extraite par effluence dans la partie centrale, refroidie et munie de vis à pas inverse. L'eau était recyclée dans le procédé après filtration dans des fûts dits de « relargage ». La machine disposait d'un corps chauffé à 180°C, qui achevait le mélange et la déshydratation de l'enrobé dont la teneur en eau finale était inférieure à 5%. Les vapeurs étaient extraites par la ventilation du procédé via des hottes de captation implantées au-dessus de trois ouvertures pratiquées dans le corps de la machine. L'enrobé porté à 140-150°C s'écoulait gravitairement en bout de la machine pour être conditionné dans des fûts métalliques de 225 litres, disposés sur un manège automatique.
- En janvier 1987, le procédé par effluence et évaporation a été remplacé par une machine d'enrobage, WERNER B, éliminant l'eau contenue dans les boues par évaporation seule. La partie opératoire est composée de sept fourreaux consécutifs chauffés à la vapeur dans lesquels tournent quatre arbres de vis disposés par paire. Le fourreau de sortie est relié à un tube de coulée dans lequel l'enrobé s'écoule par gravité pour être distribué dans des fûts métalliques disposés dans deux manèges automatiques. Les condensats récupérés sont recyclés dans le circuit de traitement des effluents.



La catégorisation FAVL des fûts d'enrobés de boues bitumées est fondée sur deux critères principaux radiologiques :

- Activité totale alpha par fûts à 300 ans $\leq 10,72\text{G bq}$
- Débit de dose au contact du fût $\leq 60\text{mGy/h}$

Un fût est ainsi catégorisé MAVL s'il excède l'un des deux critères précédents.

La référence industrielle en vigueur au CEA pour la gestion à long terme des fûts d'enrobés de boues bitumées, associée à des engagements de sûreté pris vis-à-vis de l'ASND, est inscrite dans le cadre de l'article 20 de la loi du 28 juin 2006. Elle est la suivante :

- Désentreposage avant fin 2035 de tous les fûts de bitumes actuellement positionnés en casemates de la zone sud de la STEL de Marcoule, contrôles et mise en surfût de type EIP en acier inoxydable,
- Pour les fûts de bitumes de catégorie FAVL, dont une grande partie a déjà été reprise à partir du début des années 2000 depuis les fosses de la zone nord de Marcoule pour

	Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL – Programmes d'études du conditionnement des déchets	CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
	Document technique DEN	Page 14/18

reconditionnement en surfût inox et entreposage en alvéoles EIP, une expédition démarre à partir de 2025 vers le site de stockage FAVL en subsurface,

- Pour les fûts bitumes de catégorie MAVL, une expédition démarre à partir de 2030 vers le site de stockage Cigéo,
- Les chroniques d'expédition des fûts de bitume vers les 2 filières de stockage, aux dates annoncées, conditionnent les besoins en installations d'entreposage d'attente sur le site de Marcoule. Des retards sur ces dates de références impliqueraient des modifications notables du scénario industriel de référence, sous les angles techniques et financiers. Typiquement, l'impossibilité de stocker les bitumes FAVL dans un stockage de subsurface à l'horizon de 2025 se traduirait par un scénario de repli industriel consistant à entreposer l'ensemble des fûts de bitume (FAVL et MAVL) dans les alvéoles EIP supplémentaires, suivi d'une expédition vers le stockage géologique profond Cigéo au-delà de l'horizon 2050.

Le stockage des bitumes à Cigéo a fait l'objet d'interrogations de la part des évaluateurs suivants : CNE₂ (rapport n°6 de fin 2012), IRSN (rapport 2013-00001) et ASN (avis 2013-AV-0179). Le risque perçu des colis de bitume en conditions de stockage serait celui associé à un scénario incidentel d'incendie, d'origine extérieure aux colis de boues bitumées, susceptible de les agresser potentiellement de façon à induire leur auto-échauffement puis au-delà d'une certaine température, leur auto-inflammation. La gamme des compositions chimiques des colis d'enrobés de boues bitumées est donc une donnée essentielle.

Une démarche scientifique de démonstration expérimentale a été réalisée, via un programme de R&D de démonstration de la maîtrise des risques incendie, réalisé conjointement par le CEA, l'Andra, AREVA et EDF, conformément à la demande de la CNE₂ exprimée dans son rapport n° 6 de fin 2012. Les résultats de tenue à l'agression au feu sur colis échelle 1 inactifs en conditions représentatives ont été produits fin 2014, et présentés en audition CNE₂ le 22 janvier 2015. Les résultats acquis montrent que pour le scénario incidentel d'un incendie en alvéole de stockage, les colis primaires de boues bitumées, placés dans un colis de stockage en béton, ne sont pas endommagés : il n'y a pas d'auto-échauffement, ni d'auto-inflammation.

La CNE₂ a remis dans son rapport n°9 de juin 2015 l'analyse suivante sur les résultats du programme de R&D de démonstration de la tenue au feu :

- **«la commission considère que les expériences ont couvert toute la gamme de composition des enrobés bitumineux qui pourraient être stockés dans Cigéo »**
- *«la commission considère que les études de tenue des colis de boues bitumées lors d'un incendie important démontrent la robustesse des colis de stockage ainsi que l'inertie chimique des enrobés bitumineux lors d'une montée en température jusqu'à 300 °C »*
- *«les nouvelles données sur les essais à l'échelle 1 dissipent les craintes liées aux incendies d'origine externe aux colis dans les installations de Cigéo et confirment leur récupérabilité suite à de tels incendies »*
- *la commission considère que le CEA, Areva, EDF et l'Andra ont acquis les éléments nécessaires à l'établissement de l'analyse de sûreté qui devra être transmise à la commission conformément à sa demande du rapport N°6 ».*

Les principaux résultats acquis sur les compositions des enrobés bitumineux sont présentés dans le paragraphe suivant.



**Etat d'avancement de la
caractérisation des déchets
MAVL – Programmes d'études
du conditionnement des
déchets**

CEA/DEN/DADN
DO 176 22/06/15



diffusé le : 22/06/15

Document technique DEN

Page 15/18

4.2 Les compositions chimiques des colis d'enrobés de boues bitumées

Par rapport au procédé de traitement chimique des effluents par co-précipitation, cinq périodes ont été identifiées :

- période 1 (1966-1971)
- période 2 (1971-1978)
- période 3 (1978-1986)
- période 4 (1987-1995)
- période 5 (post-1995)

La décontamination des effluents radioactifs à la STEL est basée sur un procédé chimique permettant de fixer sur un précipité entraîneur la majeure partie des radioéléments contenus dans les effluents. Le précipité est ensuite filtré et les boues ainsi obtenues sont enrobées dans du bitume. Les réactifs de co-précipitation chimique sont des réactifs minéraux, chaque réactif étant spécifique d'un radioélément :

- Ferrocyanure de nickel pour la précipitation du césium,
- Carbonate de calcium ou bioxyde de manganèse ou phosphate de calcium ou sulfate de baryum pour l'insolubilisation du strontium,
- Parapériodate de plomb ou hydroxyde ferreux et hydroxyde cuivrique pour le ruthénium,
- Hydroxyde de titane pour l'antimoine,
- Hydroxyde ferrique pour l'insolubilisation de l'uranium.

Les réactifs de neutralisation sont NaOH et HNO₃. Le réactif d'oxydation des nitrites en nitrates est le permanganate de potassium (KMnO₄) ; ce réactif est systématiquement utilisé lors des traitements au parapériodate de plomb ou lors des traitements à l'hydroxyde ferreux.

Les sels de co-précipitation principaux des radionucléides tels que le césium, le strontium, le ruthénium et les émetteurs alpha sont indiqués sur la Figure 7.

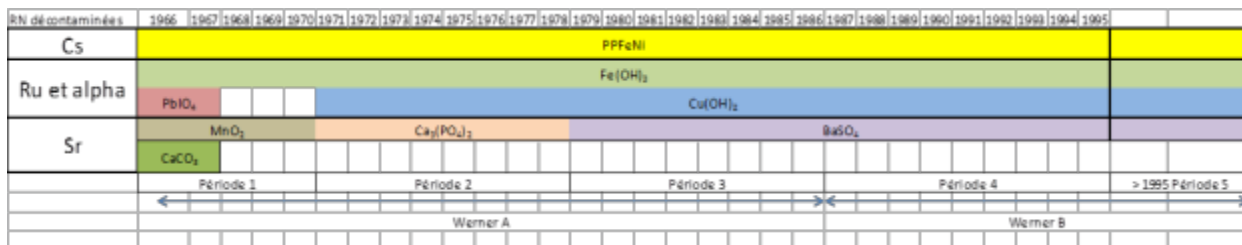




Figure 7. Périodes d'utilisation des différents réactifs chimiques (sels) de co-précipitation utilisés.

Pour toutes ces périodes, les teneurs en sels solubles et insolubles minimales, moyennes et maximales sont déterminées. Elles correspondent aux bornes du domaine de composition des sels confinés dans des fûts d'enrobés bitumineux produits au cours de chaque période.

Toutes les valeurs des teneurs minimales et maximales au sein de chaque période de fabrication d'enrobés ont été définies. Ce relevé des teneurs a été effectué indépendamment de

	Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL – Programmes d'études du conditionnement des déchets	CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
	Document technique DEN	Page 16/18

l'appartenance à un fût particulier d'enrobés, et représente ainsi pour chaque sel la valeur minimale ou maximale qu'il est possible de retrouver dans les données d'analyse ou à partir des bilans de production.

Les résultats sont reportés sous la forme d'un tableau de synthèse (Tableau 1).

Il convient de noter en particulier les points suivants :

- Le rapport massique bitume/extrait sec est constant (de l'ordre de 2,4) pour les périodes 1 et 2. Il a été ramené entre 1,5 et 2 pour les périodes suivantes, en raison des actions menées à partir de 1979 pour optimiser le remplissage des fûts et ainsi en réduire leur nombre. Pour les compositions aux bornes minimales, ce rapport peut atteindre 8,4 pour les périodes 1 et 2. Il est constant après (de l'ordre de 5). Pour les compositions maximales, le rapport bitume/extrait sec est égal à 1, en accord avec les hypothèses de calcul et validé par les résultats d'analyse.
- Le pourcentage d'oléate (réactif d'enrobage) dans l'enrobé, est fonction de l'installation. Il est de 4% pour la Werner A (périodes 1 à 3) et de moins d'1% pour la Werner B. Pour les compositions minimales (fûts de lubrification), ces valeurs sont identiques. Pour les compositions maximales (Rapport Bitume/Extrait sec = 1), elles sont légèrement supérieures en raison de l'augmentation du temps de remplissage d'un fût.
- Le pourcentage de diatomées (réactif de filtration des boues), est fonction du procédé. Il est compris entre 1 et 2% avec un fonctionnement de production des boues en continu (périodes 1 et 2). Il passe entre 3 et 5% avec un fonctionnement par batch (périodes suivantes).
- La teneur en eau de l'enrobé est fonction de l'installation, elle est de l'ordre de 2% pour la Werner A (périodes 1 à 3) et de 2,5% pour la Werner B (périodes 4 à 5).
- Le rapport massique $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Cu}(\text{OH})_2$ est relativement constant ; il est compris entre 4 et 5,5.
- Le rapport massique $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{BaSO}_4$ est constant ; il est de l'ordre de 1.
- La teneur en MnO_2 est elle aussi relativement constante ; elle est comprise entre 0,2% et 0,4%.
- Pour les périodes 1 et 2 en particulier, la teneur analysée en ferrocyanure de nickel dans les enrobés et dans les extraits secs est plus faible que la composition prévisionnelle (de 15 à 16% dans l'extrait sec) ; il en va de même pour l'hydroxyde ferrique dont la répartition dans l'extrait sec a été estimée à 25%.
- Enfin, la somme des sels (insolubles et solubles) contenus dans l'enrobé est assez stable. Pour les compositions moyennes, elle est comprise entre 27% et 35%. Pour les compositions minimales, elle est entre 10% et 18%. Pour les compositions maximales (Rapport Bitume/Extrait sec = 1), elle est pratiquement constante à 45%.





	Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL et des options de conception de nouveaux colis de déchets	CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
	Document technique DEN	Page 17/18

Tableau 1: Synthèse des teneurs minimales, moyennes et maximales présentes dans les colis d'enrobés de boues bitumées, selon les périodes de production.

Traitement	Période 1			Période 2			Période 3-4			Période 5			Alu	
	1966-1971			1972-1978			1978-1995			> 1995				1988
	Carbonate			Phosphate			BaSO4			BaSO4				
	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max		moy alu
	Werner A			Werner A			Werner A - Werner B			Werner B			Werner B	
masse d'enrobé/fût (Kg/fût)	248	193,5	301,8	266,9	225	319	243,4	200	320	227,6	200	320	278	
% dans l'enrobé														
Bitume	66,6	50,5	81,6	64,85	63,3	80,9	59,2	43,5	81	67,6	44	78	54	
Oléate	4			4			1,2	1	1,5	0,4	0,4	0,8	1,2	
Diatomées	1,3	0,02	4,8	2,3	0,12	7,76	3,3	1,6	7	3,8	1,9	8,2	4	
Eau	1,6	0,8	3,3	2	1,7	7,4	2	1,5	3	2,5	1,3	3	2	
% dans l'enrobé														
Fe(OH) ₃	3,3	0,17	13,5	3	0,56	7,46	6,9	2,43	11	7,4	3,7	9,2	5,8	
Cu(OH) ₂	0,08	0	1,06	0,55	0,09	1,23	1,5	0,8	2,5	1,5	0,75	1,9	1,17	
BaSO ₄	0	0	0	0	0	0	6,9	3,2	15	7,7	3,7	9,2	7,75	
CaCO ₃	17,4	0	49,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ca ₃ (PO ₄) ₂	0	0	0	15,7	3,94	79,6	0	0	0	0	0	0	0	
K ₂ Fe(CN) ₆ Ni	1,5	0,06	6,6	0,45	0,03	1,19	3,9	1,4	9,38	1,5	0,75	2,2	4,4	
Al(OH) ₃	1	0,05	3,12	2,3	0,29	4,51	2,4	0,7	3	0,4	0,2	0,5	13,55	
Ti(OH) ₄	0	0	0	0	0	0	0,3	0,06	0,5	0	0	0	0	
MnO ₂	0,4	0,01	2,72	0,2	0,01	1,29	0,2	0,1	0,7	0	0	0	0,1	
Mg(OH) ₂	0,2	0,04	0,43	0,3	0,03	0,89	0	0	6	3,4	1,7	4,2	0	
UO ₂ (OH) ₂	0,4	0,02	2,81	0,4	0,03	1,03	0,4	0	0,41	0,52	0	1,23	0,4	
% dans l'enrobé														
NaNO ₃	1,18	0,14	3,84	1,6	0,34	6,87	4	2	5,68	8	4	13,5	4,4	
K ₂ SO ₄	0,3	0,12	1,04	0,22	0	1,49	1	0,5	1,42	2	1	3,4	1,1	
Mg(NO ₃) ₂								0	7,1					
% dans l'enrobé														
TBP	0,01	0,03	0,91	0,01	0,03	1,78	0,01	0	3	0	0	0		

	Etat d'avancement de la caractérisation des déchets MAVL et des options de conception de nouveaux colis de déchets	CEA/DEN/DADN DO 176 22/06/15  15MMBC000293 diffusé le : 22/06/15
	Document technique DEN	Page 18/18

5 CONCLUSION DES ETUDES

Des déchets MAVL produits avant 2015 ont fait l'objet d'opérations de conditionnement (déchets alpha-Pégase, CEA-Cadarache) en colis cimentés. Ce projet, démarré en 2006, a vu les opérations de conditionnement s'achever fin 2013. Les colis de déchets conditionnés sont dorénavant entreposés sur l'installation CEDRA. Ils seront expédiés à l'avenir vers Cigéo en vue de leur gestion définitive à long terme.

D'autres déchets MAVL alpha (entreposés sur le site du CEA-Marcoule) font l'objet d'opération de conditionnement par cimentation, selon des modalités analogues à celles mises en œuvre pour les déchets alpha-Pégase du CEA-Cadarache. Ces opérations sont appelées à se poursuivre dans les années à venir.

Des programmes R&D sont par ailleurs menés pour définir de nouveaux matériaux de conditionnement adaptés à des déchets MAVL particuliers, tels que les déchets de structure magnésiens (gainés de combustibles usés UNGG) et des déchets pulvérulents (zéolithes, poudres de graphite). Des matrices cimentaires spécifiques ont été formulées à l'échelle du laboratoire, de manière à être chimiquement et physiquement compatibles avec ces déchets. Ces matériaux cimentaires de blocage ont été testés à l'échelle technologique, en condition simulant inactif.

Un programme de reconstitution de la variabilité physico-chimique des colis de déchets conditionnés par enrobage bitume du site du CEA-Marcoule a été réalisé. L'objectif appliqué de ce programme était de déterminer l'influence des variabilités des compositions chimiques (teneurs en sels, bitume) sur la démonstration de la maîtrise du risque incendie en condition de stockage géologique, pour toute la gamme des compositions produites industriellement. Il a ainsi été défini 5 périodes physico-chimiques, chacune étant délimitée par des teneurs minimales et maximales en composés chimiques, avec une composition chimique moyenne. Ce relevé des teneurs représente pour chaque composé la valeur minimale ou maximale qu'il est possible de retrouver dans les données d'analyse ou à partir des bilans de production.