

**Rapport sur
Le projet de Traitement Des
Nitrates
du site industriel de Malvési
D'AREVA**

Professeur J C BERNIER

SOMMAIRE

Préambule

I – INTRODUCTION

II – LE SUJET UN LOURD HERITAGE DU PASSE

III – L'ELIMINATION DES NITRATES

IV – L'EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE

V - LA CIMENTATION

VI – LE PROCEDE THOR

VII – COMPARAISON DES PROCEDES

VIII – LES REJETS RADIOACTIFS

IX – LES OBSERVATIONS DES ASSOCIATIONS ECCLA ET RUBRESUS

X – CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

XI – BIBLIOGRAPHIE ET REFERENCES

ANNEXES

Avis d'expertise sur l'unité de traitement des nitrates sur le site AREVA de Malvezy

Pr J C Bernier

PREAMBULE

Monsieur le Préfet de l'Aude a sollicité conformément au sens du code de l'environnement une tierce expertise de ma part sur le projet de traitement des nitrates de la société AREVA. Mon expérience est connue par mes publications scientifiques (1) mais aussi par mes nombreux contacts et de nombreuses évaluations de projets industriels qui ont donné lieu à de nombreux rapports.

Dans le domaine nucléaire, jeune Enseigne de Vaisseau, j'ai participé aux recherches métallurgiques (1954-1955) au DPN du CEA à Saclay et Cadarache sur les faisceaux du cœur du PAT (Prototype A Terre) du premier réacteur nucléaire à eau pressurisée français et étudié aussi la séparation Zirconium/Uranium par solvants organiques. Par la suite en tant que professeur d'université dans une Ecole Nationale Supérieure de Chimie, et directeur d'une unité de recherche puis Institut du CNRS à Strasbourg j'ai co-dirigé plusieurs contrats et présidé les comités de suivi :

- *Avec la société Kodak sur les nouveaux pigments magnétiques, synthèse et couchages industriels,*
- *Avec la société De Dietrich sur les nouveaux revêtements émail des réacteurs de génie chimique,*
- *Avec la société Rhône Poulenc sur les procédés de précipitations et propriétés des terres rares,*
- *Avec la société Eurofarad sur la fabrication des composants électroniques passifs.*

En tant que conseil ou membre de conseil scientifique :

- *Avec Péchiney, j'ai suivi les applications de nouveaux alliages d'aluminium au packaging et à l'allègement des structures des véhicules de transport (1991 - 2001),*
- *Avec Péchiney, puis Rio Tinto, j'ai lancé puis présidé le Conseil Scientifique du projet électrodes inertes du procédé d'électrolyse de fabrication de l'aluminium (2002 - 2012),*
- *Avec Péchiney, j'ai évalué le procédé de précipitation des alumines à Gardanne et l'élimination des « boues rouges »,*
- *Avec la société THOMSON, j'ai suivi pour le Ministère de l'Industrie les technologies de fabrication des téléviseurs HD (1994 - 2001),*
- *Avec le CEA DAM sur les procédés de fabrication et pilotes de ferrites à forte absorption dans les domaines du GHz.*

En tant que directeur scientifique du département Chimie du CNRS (1996 - 2004) :

- *J'ai présidé le Conseil Scientifique et financé le GDR CNRS - CEA sur l'analyse, séparation et stockage (minéralisation, vitrification) des déchets radioactifs,*
- *J'ai lancé plusieurs laboratoires et financé plusieurs thèses sur le recyclage des matériaux, la chimie verte, la catalyse automobile, le photovoltaïque, la chimie du CO₂.*

Je précise par ailleurs que je n'ai jamais été en relation professionnelle avec la société AREVA

I - INTRODUCTION

Par courrier du 24 Mai 2017, Monsieur le Préfet de l'Aude m'a demandé d'apporter un avis et un éclairage technique indépendant sur la pertinence de la technologie retenue par la société AREVA au regard des technologies alternatives [2].

La mission qui m'a alors été confiée est :

- De rendre un avis argumenté sur la pertinence du procédé THOR retenu par AREVA au regard des autres procédés, et plus particulièrement l'extraction par solvant et la cimentation directe.
- Cet avis devra notamment comparer les avantages et inconvénients des trois solutions sur les quatre aspects suivants :
 - o La fiabilité de la solution technique et industrielle,
 - o Les débouchés pour les déchets et sous-produits, dans le respect de la réglementation,
 - o L'impact environnemental comparé des différentes solutions,
 - o La capacité des procédés à traiter les effluents contenant les radioéléments et à ne pas les diffuser dans l'environnement.

II - LE SUJET : UN LOURD HERITAGE DU PASSE

L'établissement AREVA est implanté sur le territoire de la commune de Narbonne depuis 1959, date de son inauguration par le Général de Gaulle sur un ancien site minier de production de soufre. C'est actuellement la plus grande usine chimique de purification de l'uranium en Europe. Ses 220 employés et 100 intervenants d'entreprises locales sous-traitantes reçoivent des concentrés uranifères miniers qu'ils purifient et transforment en tétrafluorure (UF₄). Ce fluorure est envoyé sur le site du Tricastin afin d'y ajouter 2 atomes de fluor pour obtenir UF₆ qui, traité par ultracentrifugation dans l'usine G. Besse II, permettra de séparer les deux isotopes de l'uranium naturel ²³⁵U et ²³⁸U. L'enrichissement en ²³⁵U, matière fissile, donnera un oxyde UO₂ enrichi qui servira de combustible aux réacteurs nucléaires des électriciens de France et d'Europe.

La production annuelle en UF₄ représente de l'ordre de 13 000 Tonnes d'uranium. Au cours de ces opérations chimiques, des effluents liquides notamment acides sont générés, après neutralisation ils sont transférés vers un ensemble de bassins de décantation et d'évaporation.

Après plus de 50 années de fonctionnement, de grandes quantités de solutions principalement nitratées sont présentes et stockées dans ces bassins où l'évaporation naturelle permet de faire passer les concentrations de l'ordre de 80 gr/litre à près de 800 gr/litre, valeur proche de l'équilibre hygroscopique du solide. En 2016 l'ensemble lagunaire des bassins contient environ 350 000 M³ de solutions nitratées. **(voir Annexe RP 1)**

La poursuite du stockage des effluents s'avère impossible pour de multiples raisons :

- La saturation prochaine des bassins, qui occupent une surface de l'ordre de 20 hectares,
- Les risques de débordement des bassins en cas de fortes intempéries, et ceci malgré les travaux qui ont été entrepris de 2004 à 2012 pour le traitement des eaux pluviales, la protection de la nappe alluviale, la sécurisation des digues et la séparation des réseaux,
- La volonté de l'établissement d'entamer depuis plus de 10 ans la réduction de l'empreinte environnementale du site,
- Le nouveau procédé COMURHEX II, opérationnel depuis 2016, va déjà dans ce sens puisqu'il permet de réduire notablement la consommation d'ammoniac et le recyclage de 50 % de l'acide nitrique.

C'est donc in fine le traitement, puis la disparition du stockage lagunaire dont il est question avec ce projet.

III - L'ELIMINATION DES NITRATES - une question complexe de génie chimique

Sur le site de Malvezy se sont accumulés depuis plus de 50 ans de l'ordre de 350 000 M³ de solutions contenant divers nitrates : CaNO₃ (nitrate de calcium), NaNO₃ (nitrate de sodium), NH₄NO₃ (nitrate d'ammonium), ces trois nitrates majoritaires contribuent à une concentration moyenne de 350 grammes de nitrates (NO₃) par litre dans les bassins.

Ils sont accompagnés d'autres sels minoritaires (entre 0,1 et 0,5 %) comme NO₃K (nitrate de potassium), des chlorures et quelques sulfates des mêmes cations (Ca, Na, K, NH₄). S'y ajoutent pour complexifier le problème des traces d'uranium naturel de l'ordre de quelques ppm et du Technétium ⁹⁹Tc (entre 60 et 12 000 Bq/L selon les bassins). **(voir annexe RP2)**

Les principes des techniques d'élimination sont soit de les cristalliser pour qu'ils tiennent solides moins de place que liquides en solution, mais ils sont presque tous hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils pompent l'humidité de l'air pour refaire une solution saturée. Soit de les transformer en autre sels comme le sulfate de calcium SO₄Ca, 2 H₂O (gypse) ou en NH₄NO₃ purifié sec et ensimé (engrais). Soit encore de les transformer à basse ou haute température en azote N₂ et eau H₂O.

Notons que si un seul nitrate était présent en solution, son élimination serait classique et relativement aisée, mais ici le mélange de plusieurs nitrates complexifie le traitement.

Les premières études sur le traitement des nitrates lagunaires ont débuté dès 1992, avec des ingénieurs et chercheurs issus de plusieurs horizons et établissements, COMURHEX, FBFC, COGEMA, PECHINEY, CEA, INRA, CNRS.

Nous n'allons pas détailler tous les procédés envisagés, nous allons faire un bref point chronologique sur près de 24 ans :

De 1992 à 2002 :

- Destruction thermique des nitrates,
- Séparation et Electrolyse à membranes,

- Traitement biologique,

De 2002 à 2007 :

- Récupération de l'acide nitrique après décomposition thermique,
- Extraction et élution de l'acide nitrique,

Après 2007 :

- La décomposition thermique,
- La destruction en milieu supercritique,
- La cimentation,
- Le steam reforming.

C'est en définitive dès 2010 que ce dernier procédé, dans sa version dite THOR, a été retenu après plusieurs d'années de recherche et d'études de procédés suivies d'essais poussés. Nous allons nous focaliser sur trois procédés envisagés comme nous le demande la mission d'expertise : l'extraction liquide-liquide, la cimentation et le procédé THOR, en prenant soin de comparer ces procédés sur les quatre aspects soulignés dans la lettre de mission.

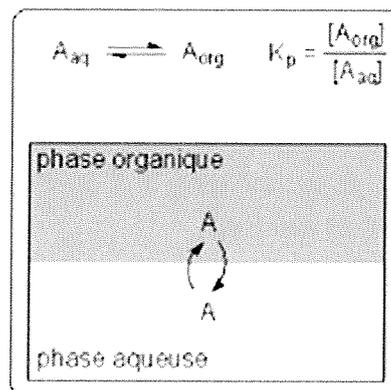
IV – L'EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE

L'idée

AREVA concentre déjà et purifie l'uranium après dissolution nitrique par contact entre un solvant organique spécifique au nitrate d'uranyle le TBP (tributyl phosphate). Le CEA et AREVA sont experts dans l'extraction et la récupération des nitrates d'uranyle, voilà un moyen de récupérer NH_4NO_3 , NH_4OH et de recycler NO_3H

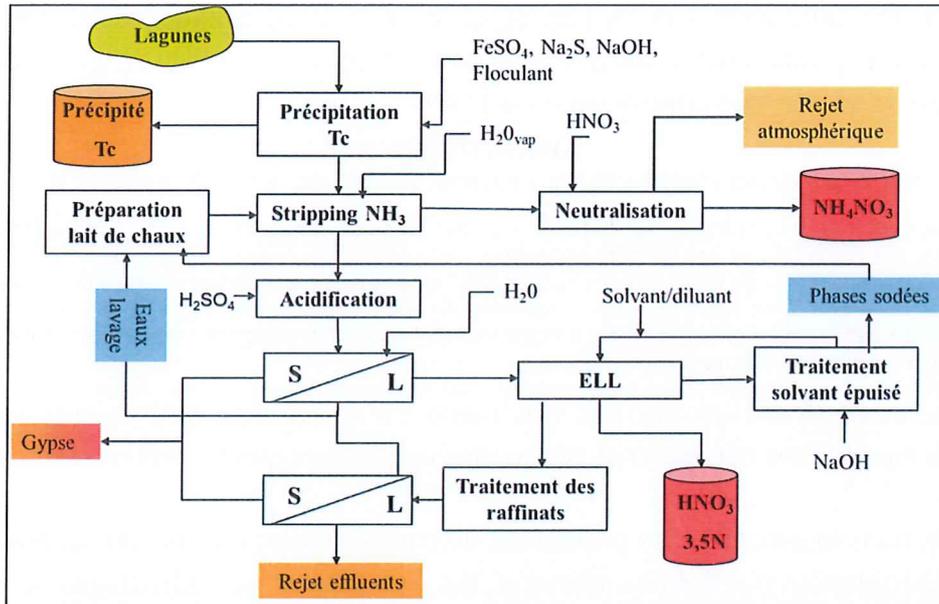
Le principe

On met en présence une phase aqueuse qui contient les nitrates et une phase organique qui contient le tributyl phosphate. Si le coefficient de partage est suffisamment grand, les nitrates de la phase aqueuse vont passer préférentiellement dans la phase organique, qui va alors se concentrer en nitrates, alors que la phase aqueuse va s'appauvrir. Pour l'élution des nitrates on fait l'opération inverse.



Sur le papier l'opération est géniale, et au labo avec une ampoule à décanter les étudiants font de très belles manipulations d'extraction de sels colorés, mais quand on traduit l'opération en procédé de génie chimique avec les mélanges du site les choses se compliquent.

Le diagramme du procédé de l'extraction liquide – liquide



Comme le montre le diagramme, le procédé ne comprend pas moins de sept ensembles d'opérations unitaires de génie chimique :

- La précipitation du technétium ^{99}Tc , sous forme de boues comportant TcO_2 , est obtenue par réduction en milieu basique, puis floculation et filtration,
- Le stripping de l'ammoniaque est une opération relativement simple : on évapore à l'état gazeux NH_3 , ce qui permet d'obtenir NH_4OH que l'on neutralise par ailleurs à l'acide nitrique,
- L'acidification par l'acide sulfurique, qui déplace les ions NO_3^- pour former l'acide nitrique et précipite les ions Ca^{2+} sous forme de gypse $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$,
- L'extraction liquide-liquide par la phase organique au TBP à 50 %, pour récupérer l'acide nitrique, puis la dés extraction à l'eau,
- Le traitement final des raffinats : précipitation des ions sulfates restants, neutralisation par l'acide chlorhydrique, éventuellement extraction des traces de radium,
- La rectification (ou concentration) de l'acide nitrique à 13,6 N et la régénération du solvant organique.

Déchets et sous-produits

Ce procédé devait permettre de récupérer une partie des réactants et de recycler à l'extérieur des sous-produits plutôt que les stocker sur site.

- l'ammoniaque NH_4OH (concentré à 25%), de l'ordre de 10 T/jour, pourrait être commercialisé sous forme d'ammoniaque technique car il contient encore plus de 30 mg/L d'ions NO_3^- ou encore sous forme de nitrate d'ammonium après neutralisation à l'acide nitrique,
- Le sulfate de calcium ou gypse, qui contient encore de l'eau, 125 T/J pourrait être commercialisé chez les plâtriers à condition de supprimer les traces acides NO_3^- ,
- L'acide Nitrique est pour un tiers recyclé, les 2/3 restants pourraient être commercialisés sous forme concentrée à 13,6 N.

Cependant, Plusieurs arrêtés et décrets du code de la santé publique parus en Novembre 2007 interdisent pratiquement toute sortie dans le domaine public de produits ou sous-produits issus d'un site ayant une activité nucléaire.

Article R1333-3

Modifié par Décret n°2007-1582 du 7 novembre 2007 - art. 3 JORF 9 novembre 2007

Est également interdite l'utilisation, pour la fabrication des biens de consommation et des produits de construction, des matériaux et des déchets provenant d'une activité nucléaire, lorsque ceux-ci sont contaminés ou susceptibles de l'être par des radionucléides, y compris par activation, du fait de cette activité. Une décision de l'Autorité de sûreté nucléaire, homologuée par les ministres chargés de la santé, de l'industrie et de l'environnement détermine, en tant que de besoin, les catégories de déchets et de matériaux concernés par les dispositions du présent article.

L'intérêt du procédé devient dès lors très faible s'il ne consiste qu'à stocker sur site des volumes de liquides NH_4OH , NO_3H et Gypse plus importants que les volumes stockés dans la lagune.

S'y ajoutent dans le procédé, des problèmes de concentration en calcium supérieures à 0,5 g/L après précipitation par l'acide sulfurique, qui entraînaient des colmatages de sulfates de calcium dans la colonne d'extraction et l'impossibilité d'obtenir des raffinats (effluents finaux) de moins de 50 mg/l d'azote total. **A mon avis, la mise au point du procédé nécessitait encore de longues recherches, avec un succès rendu problématique par les équilibres chimiques complexes du système.**

C'est ce qui a conduit, avec la publication du décret en 2007, à l'abandon de cette solution après plus de trois ans de recherche, d'essais en pilotes et d'investissements relativement lourds pour les investigations.

V – LA CIMENTATION

L'idée

On mélange les solutions nitratées avec du ciment, on obtient un coulis plus ou moins fluide qui fait prise au bout de quelques heures et qui fixe à l'état solide la composition, il ne reste plus qu'à stocker les bags ou futs solidifiés.

Le Principe

On mélange la poudre de ciment avec de l'eau pour en faire une pâte cimentière plus ou moins fluide, qui fait prise après quelques heures et devient solide, sa résistance est maximum après environ 28 jours.

Le ciment contient des silicates tricalciques (SC3), dicalciques (SC2) et des aluminates comme le tricalcique (AC3) pour les ciments alumineux. Dans les ciments de laitiers (métallurgiques) on trouve aussi l'aluminoferrite de calcium (AFC4). Ces composés sont issus du clinker finement broyé après traitement à haute température à 1 500°C dans les cimenteries. Souvent on y ajoute 5% de gypse qui régularise la prise en entourant les grains de SC3 et retarde l'hydratation qui forme le gel CSH. Si on a des oxydes ou des poudres métalliques pollués on peut les immerger dans le bloc solide formé.

L'application aux effluents

La cimentation est déjà appliquée dans les différents centres du CEA (*Références V.1 et V.2*) : elle s'applique en général à des cendres, des solides métalliques ou des résidus oxydes pollués, avec une moyenne ou faible activité radiologique. Les fûts ou colis de 100 à 700 litres sont en général stockés provisoirement sur site ou pour les TFA envoyés à l'ANDRA sur ses centres de stockage. On se rappelle le problème des fûts fissurés dans les années 1970 sur le site de Saclay et Saint Aubin, qui ont renforcé le besoin d'études sur les moyens de traitement soit cimentaire, soit par bitumes des déchets.

Ici, nous sommes en présence de déchets liquides, comportant des nitrates, et seule apparemment l'expérience du site de Valduc peut être citée. Il s'agissait d'effluents comportant des nitrates et sulfates de sodium, à des concentrations comprises entre 800 gr/L et 200 gr/L, mais avec des quantités infiniment plus faibles qu'à Malvesi.

Sur site, nous sommes en présence comme on l'a déjà vu d'un mélange de nitrates de Calcium, Sodium et Ammonium. Or les sels d'ammonium réagissent avec la Portlandite (Ca(OH)_2) qui se forme lors de la prise du ciment.

Comme on est en milieu basique NH_4NO_3 réagit avec Ca(OH)_2 suivant la réaction :



Il y a dégagement d'ammoniac gazeux, dissolution de la Portlandite et création de pores dans la pâte cimentaire. Il y a donc nécessité d'éliminer avant cimentation les sels d'ammonium par une base forte, puis d'effectuer un entrainement gazeux de l'ammoniac (stripping).

Plusieurs essais ont été menés dès 2007 :

- Sur des mélanges simulés de NaNO_3 et $\text{Ca(NO}_3)_2$, avec des concentrations comprises entre 250 gr/L et 700 gr/L,
- Sur des effluents réels extraits de plusieurs bassins des lagunes qui ont été traités avec des ciments alumineux,
- Sur des effluents strippés (sans ammonium), avec des ciments de laitiers (Lafarge CMIII) ou de type Portland,
- Avec des ciments alumineux comme ceux de la société Kerneos qui utilise des ciments prompts à temps de prise de quelques minutes et un mélangeur en ligne,
- Avec un géopolymère CERAMICRETE issu des recherches de Argonne National Laboratory à base d'oxyde de magnésium, de phosphate de potassium et de fibres polymères (NB : dans ce dernier cas, des difficultés de mise au point et une faible commercialisation du réactif n'ont pas permis d'essais sérieux, d'autant qu'en milieu aqueux des précipités d'apatite se forment - *Référence V.3*).

Les essais ont montré :

- Qu'il fallait un stripping très efficace, car même à 0,5 g/L de NH_4 , la matrice cimentaire de ciment portland ne se comportait plus normalement. Les solutions devaient rester entre 0,1 et 0,4 g/L d'ammonium après stripping,
- Les meilleurs résultats étaient obtenus pour une concentration en nitrates de l'ordre de 265 g/L, ce qui conduit à un taux d'incorporation relativement faible de 15,1 % massique,
- Seuls les ciments III B ou C (au laitier) ne montrent pas de fort dégagement de chaleur, mais ils présentent, après prise et solidification, un gonflement et parfois des fissurations ou même l'éclatement des éprouvettes,
- Même les ciments alumineux ne conviennent pas en présence d'ammonium.

Conclusions

Les causes d'abandon de cette solution tiennent à plusieurs raisons :

- Un procédé qui demande une phase d'élimination préalable de technétium, avec la production de boues chargées, un stripping poussé d'élimination de NH_4 , une formulation de cimentation à déterminer si on veut éviter les gonflements, fissurations et une porosité ouverte des blocs constitués,
- La production de blocs de ciment ou de bags à placer dans des enveloppes étanches pour éviter la solubilisation des nitrates présents dans une matrice poreuse ou fissurée, à laisser sur place car l'ANDRA ne peut les accepter,
- La faible incorporation massique (de 15 à 20 % seulement), qui conduit à des compositions de 600 à 800 Kg de ciment pour 200 Kg de nitrates, soit en volume : 1 M^3 d'effluent conduit à 1,6 M^3 de solide à stocker sur place.

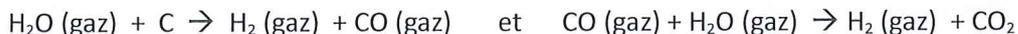
VI – LE PROCEDE THOR

Le procédé THOR (THERmal Organic Reduction) a été inventé par John Bradley Mason dans la fin des années 90 pour la destruction des déchets organiques et la minéralisation des chlorures. Plusieurs brevets couvrent le procédé qui a été licencié par la société STUDEVIK et qui développe des installations industrielles sous le nom « THOR » ou « FBSR » (Fluidized Bed Stream Reforming). Il utilise la réduction des déchets à une température moyenne de 750°C grâce à un lit fluidisé de reformage à la vapeur (steam reforming) et des additifs de type Kaolin (une argile naturelle) qui minéralisent les éléments chimiques des effluents à traiter.

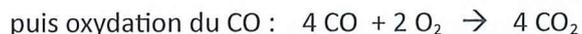
Le Principe

Le Steam reforming

Très utilisé dans les raffineries et les plate-formes chimiques, c'est ainsi que sont produits 95 % de l'hydrogène commercial, par reformage du méthane ou gaz naturel, production qui ne cesse de croître.



Le FBSR appliqué aux nitrates

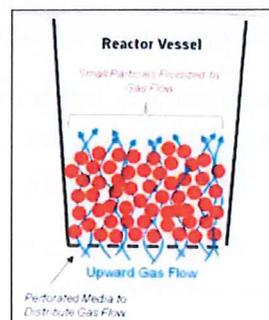


Par réduction à haute température, les nitrates sont ainsi transformés en azote, le carbone produisant du gaz carbonique

Ces réactions se font en présence de vapeur d'eau surchauffée, qui dans le lit fluidisé rencontre les réactants comme le carbone, les nitrates et l'argile, les gaz et vapeurs doivent intimement se mêler, c'est pour cela qu'on utilise un lit fluidisé.

Le lit fluidisé

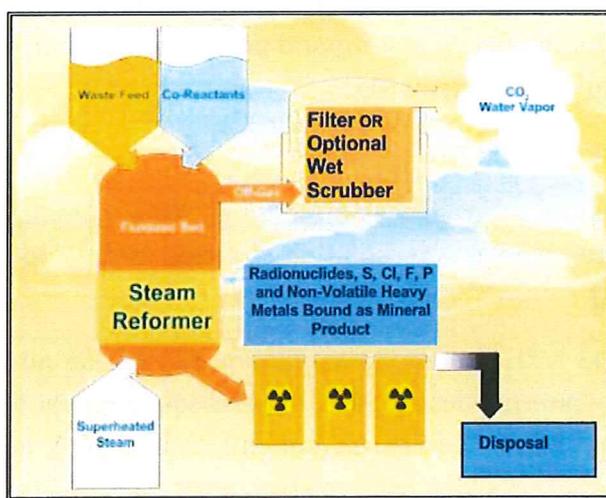
Les équipements en lit fluidisé sont couramment utilisés dans l'industrie chimique quand on doit faire réagir plusieurs fluides gazeux ou vapeurs et des solides pulvérulents. On utilise alors un matériau granulaire, typiquement des billes d'alumine. Lorsque le flux gazeux arrivant en dessous de ces billes est suffisamment fort, les couches se mettent à flotter et les vapeurs et gaz qui passent à travers ont un très bon contact entre les billes ce qui favorise les réactions.



Les avantages du lit fluidisé sont :

- Des réactions uniformes, avec une zone de température et un temps de contact uniforme,
- Un gradient de température entre le bas et le haut du lit constant,
- Un brassage des réactifs et des coefficients de transfert efficaces.

La réalisation en chimie des procédés



Le schéma simplifié du reformage à la vapeur sur lit fluidisé montre le nombre réduit des familles d'opérations unitaires en génie chimique :

- La réaction haute température par steam reforming, où sont introduits dans le réacteur :
 - o La vapeur d'eau surchauffée,
 - o Les co-réactants : carbone (charbon) et argile (kaolin),
 - o Les effluents nitrates à traiter,
- La filtration des solides issus de la réduction minéralisante,
- Le traitement des gaz pour en sortie obtenir essentiellement de la vapeur d'eau, de l'azote et du CO₂ et des traces d'oxydes d'azote .

La minéralisation des nitrates

Parmi les co-réactants, à côté du carbone fourni par un charbon à faible teneur en cendres, on introduit de l'argile ou Kaolin de formule $Al_2O_3 - 2 SiO_2, n H_2O$. Cet ajout résout le problème de fusion posé par la présence des alcalins dans les nitrates, problème rencontrés dans les procédés thermiques, où la fusion de Na₂O et des eutectiques qu'il forme avec d'autres oxydes comme K₂O finit par obturer les réacteurs.

Je ne décrirai pas toutes les réactions possibles entre les nitrates alcalins, le nitrate de calcium, les sulfates et les chlorures, avec la Kaolinite en milieu réducteur (C, CO et H₂), mais notons que dans les solides obtenus après filtration des gaz on identifie :

- | | |
|--|---|
| - des aluminosilicates, comme la néphéline $Na_2Al_2Si_2O_8$ | } <i>de types feldspathoïdes ou zéolithes avec une structure en cage pouvant accueillir des cations</i> |
| - la Noséane comme $(Na_2Al_2Si_2O_8)(Na_2SO_4)^*$ | |
| - la sodalite $(Na_2Al_2Si_2O_8)_2(NaCl)^*$ | |
| - des aluminates de calcium $Ca_2Al_2SiO_7$ | } <i>éléments de formation des ciments (SC2, SC3)</i> |
| - des silicates de calcium Ca_2SiO_4 et Ca_3SiO_5 | |

Ces solides* avec une structure en cage permettent, notamment dans la Noséane, d'emprisonner dans leurs cavités des anions tels que les chlorures (Cl⁻), les sulfates (SO₄²⁻), mais aussi l'oxyde de technétium (TcO₄⁻), ce qui présente l'immense avantage de bloquer le technétium ⁹⁹Tc dans la structure minérale. La néphéline quant à elle, présente 2 types de sites d'accueil : l'un en coordinence 9, assez grand pour K ou Ca, l'autre plus petit en coordinence 6 pour Na, ou encore Fe ou Mg.

L'application aux nitrates de Malvesi

Deux campagnes d'essais ont été réalisées en 2008 et 2012, complétées en 2010-2011 par des essais à plus petite échelle sur solutions réelles tirées des bassins lagunaires. (référence : Annexe RP 3)

- La première sur 43 M³ de solutions contenant 425 g/L de nitrates, avec addition de 150 g/L d'argile : l'analyse des déchets minéralisés révèle la présence majoritaire de néphéline et de noséane. Ces essais ont été menés dans une configuration de lit

fluidisé réducteur surmonté dans le haut du réacteur d'une partie oxydante pour le traitement des gaz afin d'oxyder le CO et les NOx,

- La seconde s'est effectuée avec une modification de géométrie qui a séparé le réacteur à lit fluidisé réducteur (DMR) de la partie oxydation des gaz (CCR), les contrôles de température sont apparus bien plus stables et le bon fonctionnement du « thermal oxyder » a permis, par analyse des gaz sortant, d'atteindre des valeurs qui sont sous ou dans les normes réglementaires,

Le Rhénium qui avait été utilisé comme traceur (à la place du Technétium) ne se retrouve pas dans les fumées (on notera que le point de sublimation de l'oxyde de rhénium est à 250°C, soit bien plus bas que la température d'ébullition de l'oxyde de Technétium).

Les résidus solides obtenus, après ajout d'eau, forment une pâte cimentaire qui fait prise en moins de 24 H.

Conclusions

Plusieurs procédés utilisant la destruction des déchets par steam reforming (gaz à l'eau) existent dans plusieurs pays. Deux installations industrielles utilisant le procédé THOR fonctionnent aux Etats Unis sur des déchets nucléaires à basse activité (LAW), l'une depuis 1999 à Erwin dans le Tennessee et l'autre depuis 2011 à Idaho. La véritable innovation est l'addition d'alumine et de silice (argile) qui permet de capter les cations polluants et les éléments radioactifs, combinée à la destruction des nitrates.

Le procédé THOR a plusieurs avantages :

- Destruction des nitrates et production d'éléments constitutifs d'un ciment en une seule étape,
- Procédé robuste pouvant traiter divers types d'effluents, déjà utilisé aux Etats Unis pour des effluents radioactifs,
- Réduction des volumes à traiter d'un facteur 2,5 après réactions,
- Radio éléments conservés dans le produit final et bloqués dans une structure minérale acceptable par l'ANDRA en tant que déchet solide TFA,
- Pas d'effluents aqueux et production de gaz à effet de serre correcte.

Il a évidemment des inconvénients comme tout procédé

- Une forte consommation d'énergie,
- Un procédé breveté et licencié par un opérateur industriel.

C'est ce qui a conduit AREVA à le choisir et à demander une autorisation d'exploitation. Nous allons maintenant comparer plus précisément le procédé THOR aux deux autres vus précédemment.

VII – COMPARAISON DES PROCEDES

Eléments de comparaison entre les procédés- Bilan Matières (pour 20 000 M³ traités)

Bilan matières	Extraction par solvant	Cimentation	TDN -THOR
Entrées	SO ₄ H ₂ : 12 000 M ³ /an HCl : 4 500 T/an NaOH : 620 T/an Ca(OH) ₂ : 6 700 T/an H ₂ O permutée : 9 540 T/an	Ciment : 26 000 T/an	Charbon : 5 700 T/an Argile : 3 100T/an H ₂ O permutée : 25 000 M ³ /an
Sorties Liquides	NH ₄ OH : 3 240 T/an* NO ₃ H : 14 400 T/an* Effluents : 70 200 M ³ /an	NH ₄ OH : 3 240 T/an*	Pas d'effluents
Sorties Solides	SO ₄ Ca,2H ₂ O : 26 500 M ³ /an** Boues Tc : 180 T/an	Blocs cimentés : 32 000 T/an** Boues Tc : 180 T/an	Blocs cimentés : 7 100 M ³ /an
Gaz	NOx (concentration de l'acide nitrique) NH ₃ (concentration de l'ammoniaque) COV (provenant du solvant)	NOx (en cimenteries) CO ₂ (en cimenteries)	NOx CO ₂ COV

Le tableau permet de comparer le bilan matières des principaux procédés dont M. le Préfet nous demande de comparer les débouchés pour les déchets et sous-produits, ainsi que l'impact environnemental des différentes solutions. On soulignera :

- Les sorties liquides (notées ***en rouge**) des procédés extraction par solvant et cimentation, qui sont d'une part les tonnages d'ammoniaque dont 100% devrait rester sur le site car non commercialisable. Il en est de même pour l'acide nitrique non recyclable totalement dont une fraction devrait être stockée sur site, avec tous les aléas concernant les volumes considérables de liquides chimiques dangereux.
- Les sorties solides (notées ****en rouge**), qu'il s'agisse du Gypse issu du procédé extraction par solvant ou des blocs cimentés issus du procédé cimentation, qui pour les premiers ne peuvent être recyclés dans l'industrie du plâtre et pour les seconds ne sont pas acceptables par L'ANDRA, les nitrates pouvant être dissous par lixiviation. Seuls peuvent être acceptés par l'ANDRA, comme déchets TFA (en vert), les big-bags de solides issus de la solidification des résidus du procédé THOR,
- Pour les boues riches en TcO₂, elles doivent être entreposées et éventuellement plus tard être cimentées, puis évacuées vers l'ANDRA, à condition d'en extraire les nitrates et de trouver une formulation de cimentation convenable,
- Les sorties gaz qui dans les trois cas sont compatibles avec les concentrations limites réglementaires.

En ce qui concerne les sous-produits, il est maintenant clair que pour l'acide nitrique rectifié, seule une partie peut à nouveau servir à la dissolution des concentrés miniers, l'autre partie

ne peut plus être utilisée à l'extérieur. Pour l'ammoniac aqueux, le procédé de conversion requiert de l'ammoniac gazeux et il n'y a pas non plus de filière de débouché externe.

Les ciments issus de la cimentation des nitrates ne peuvent être acceptés dans les centres de stockage de l'ANDRA, compte tenu de la solubilisation des 20 % de nitrates entrant dans leur composition. Seuls restent les solides issus de l'hydratation des résidus filtrés du procédé THOR, qui grâce à l'absence de nitrates et la présence de structure cristalline de type apatites (ou structures en cages) bloquant les ions radioactifs (Tc), peuvent être acceptés par l'ANDRA en tant que déchets TFA.

VIII - LES REJETS RADIOACTIFS

Une précaution justifiée dans le cas d'une usine et d'un procédé travaillant sur des dérivés de minerais d'uranium est la crainte de voir des effluents ou émissions comportant des éléments radioactifs comme l'isotope ^{99}Tc dispersés dans l'environnement. Les ingénieurs et porteurs du projet en sont tout à fait conscients. Les résultats de plusieurs essais et mesures menés en 2012, notamment sur le pilote Studsvik avec des liquides réels de la lagune, ainsi que des modélisations à partir de teneurs de radionucléides font le point sur le sujet.

a) Les radioéléments présents

Il faut tout d'abord remarquer que la radioactivité des effluents est due à trois principaux radionucléides : le Technétium-99 (avec une activité de 4 138 Bq/l) qui représente 58% de l'activité totale, le Radium-226 et ses descendants (avec 2 925 Bq/l) représente 41 % et l'Uranium moins de 0,01 % (activité < 0,5 Bq/l).

Notons également que l'unité employée le Bq (Becquerel) conduit à des chiffres qui semblent élevés, alors qu'il s'agit ici plutôt de traces : le Code de la santé publique indique par exemple qu'une substance n'est pas considérée comme radioactive si elle contient moins de 10^4 Bq/g de technétium-99, soit 10 000 Bq/g.

Malgré tout, les calculs d'impact radiologique des rejets atmosphériques qui ont été menés concernent, pour les effluents, une population élargie à 24 radionucléides issus des chaînes de ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , plus 9 isotopes artificiels, auxquels ont été ajoutés les radionucléides naturels (Uranium et Thorium) présents dans les réactants que sont l'argile et le charbon.

b) Les émissions radiologiques atmosphériques

On rappelle que le procédé TDN ne donne lieu à aucun effluent liquide, hors l'eau issue du système d'osmose inverse et de résines échangeuses d'ions nécessaire à la préparation de l'eau déminéralisée. C'est donc sur les solides issus du procédé sur lesquels il faut se pencher, et en particulier les poussières émises à la cheminée, ainsi que le Radon-222, principal dérivé gazeux du Radium-226, qui lui n'est pas piégé dans la structure des solides. Une étude très complète sur les coefficients de transfert atmosphériques a été menée avec un outil logiciel européen ERICA (Environmental Risk for Ionizing Contaminant ; Assesment and Management)

Ont été pris en compte non seulement les activités des radionucléides présents dans les nitrates, mais aussi celles du charbon et des argiles. Après filtration des résidus minéralisés on arrive à une activité annuelle de $7,97 \cdot 10^5$ Mbq/an correspondant au traitement de 20 000

M³ de liquides. En appliquant le logiciel de dispersion COMODORE des fumées à partir de la cheminée de 30 m du procédé et un débit de 12 000 M³/H on peut calculer les coefficients de risques pour l'environnement proche et la dose ajoutée pour les groupes de population proches. Cette dose ajoutée est, pour le groupe de population le plus exposé, de 0,000343 mSv/an (dont 4% dû au radon-222), soit près de 3 000 fois moins que la limite réglementaire admise de 1 mSv/an. **Ces valeurs conservatives sont très en dessous des seuils admissibles,**

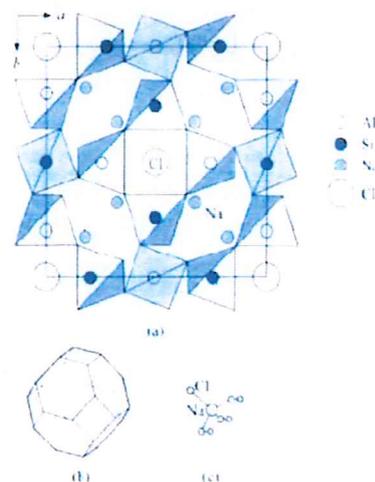
NB: Comme éléments de comparaison on peut rappeler quelques valeurs de radioactivité naturelle due aux éléments présents dans les roches, la terre et les corps. Le granit de Bretagne peut atteindre 1 000 Bq/Kg, notre propre corps 100 Bq/Kg (due au potassium ⁴⁰K). Nous sommes tous exposés à divers rayonnements et majoritairement au radon, suivant les régions granitiques ou alluvionnaires, la moyenne en France est située à 2,4 mSv/an, une radio thoracique augmente la dose de 1,3 mSv.

c) L'incarcération des éléments dans les solides cimentés

Les quantités de solides cimentés générés par l'installation TDN sont de l'ordre de 6 000 big-bags, soit environ 7 100 M³/an de très faible activité. Ce « déchet » présente un indice IRAS (Indice Radiologique d'Acceptabilité en Stockage) très inférieur à 1 et donc admissible dans les centres de stockage TFA de l'ANDRA, dont la limite est à 10.

Rappelons ici l'innovation essentielle du procédé THOR[®] revendiqué par ses inventeurs qui tient non seulement au *steam reforming sur lit fluidisé* mais à l'addition de Kaolin c'est-à-dire de silice et d'alumine qui vont à haute température (750°C à 850°C) former la sodalite ou la néphéline (minéraux de type zéolithe). Ces structures minérales peuvent dans leur cage accueillir des ions Cl⁻ ou TcO₄⁻ et, avec d'autres sites de coordinence 9 ou 6 par rapport à l'oxygène, accueillir dans leur structure d'autres métaux comme Cs, Rb, U, etc ... et les bloquer dans le minéral.

La vue ci-contre montre au centre la cavité d'accueil et les sites possibles où les métaux peuvent se substituer. Les essais qui ont été réalisés en 2011 sur de vrais liquides issus des bassins lagunaires et sur un pilote simulant le procédé ont permis de montrer comment le Technétium pouvait être bloqué dans les cendres minéralisées. Les liquides ont été chargés en rhénium qui peut servir de traceur en place du technétium, avec cependant des différences car ReO₃ se sublime à 250°C alors que Tc₂O₇ fond à 120°C et son point d'ébullition est à 310°C, ce qui permet de penser qu'il sera mieux capté par les minéraux.



Les résultats indiquent d'une part qu'aucune trace de technétium, ni de rhénium ne sont retrouvés dans les gaz issus de la cheminée, ce qui confirme que ces deux éléments a priori volatils sont bien piégés dans les matrices minérales solides générées par le procédé. Les tests de lixiviation montrent par ailleurs que ces deux éléments sont d'autant moins sujets à la lixiviation que le milieu de réaction est réducteur.

Je ferai ici la suggestion, au moins au début lorsque le procédé aura atteint son point de fonctionnement, **d'analyser par rayons X les structures des minéraux obtenus et de vérifier la bonne incarcération du technétium dans les solides cristallisés** (on devrait pouvoir soit chez AREVA, soit au CEA ou au CNRS, sous-traiter l'étude des structures cristallines à un laboratoire de cristallographie). **Je suggère aussi d'installer un contrôle de radioactivité à la cheminée.**

IX –LES OBSERVATIONS DES ASSOCIATIONS ECCLA ET RUBRESUS

Dans les documents qui m'ont été transmis figurent deux notes, issues de deux associations ECCLA et RUBRESUS, qui contiennent des analyses très détaillées et souvent pertinentes sur le projet. Ces deux associations, qui ont demandé l'intervention d'un expert extérieur indépendant (d'où ce rapport), posent plusieurs questions dont les grands thèmes sont :

- Les autres solutions ont-elles été assez investiguées et pourquoi non retenues ?
- Le procédé THOR est-il fiable ?
- Pourquoi ne pas envisager le stockage sur site ?
- Les rejets atmosphériques sont-ils abondants et dangereux ?

Je comprends tout à fait le souci de ces deux associations, qui se préoccupent de préserver l'environnement du site et la santé et le bien-être des populations environnantes.

Je rappelle que moi-même j'ai travaillé au cours de ma vie professionnelle sur ces problèmes liés à la pollution ou à l'énergie avec des sociétés industrielles, des associations ou des collectivités locales.

a) Les procédés alternatifs

En consultant les archives techniques d'AREVA, c'est plus de 9 solutions et procédés qui ont été envisagés depuis 1992. Certains dont l'extraction liquide-liquide ont été poussés jusqu'à la réalisation de pilotes avec des partenaires extérieurs.

Comme on l'a vu au point IV, le procédé d'extraction liquide-liquide conduit à générer à ses diverses étapes de grandes quantités de déchets et d'effluents, ainsi que des quantités de réactifs chimiques importantes qui ne peuvent être totalement recyclés. Les liquides obtenus tels que l'ammoniaque ou l'acide nitrique ne peuvent se retrouver dans le domaine public compte tenu de la réglementation concernant les matières issues de l'industrie nucléaire. Il en est de même du sulfate de calcium (gypse), qui aurait pu être recyclé et utilisé sous forme de plâtre et qui ne peut l'être pour la même raison.

Pour la cimentation directe on est confronté à la forte solubilité des nitrates qui restent dans la matrice cimentaire et qui peuvent donc être dissous par lixiviation des blocs ciments solidifiés. La présence du Tc, et l'élimination des cations ammonium NH_4 , imposent deux opérations préliminaires et par ailleurs on multiplie *in fine* le volume des liqueurs nitratées

par un facteur 1,6, en sachant que l'ANDRA ne pourra admettre ces blocs qui pourront donner des liquides corrosifs par lixiviation sur le site de stockage.

On peut discuter du procédé THOR sur l'énergie nécessaire et sur les GES générés (quoique la nécessité d'approvisionnement en ciment occasionne autant sinon plus d'émissions, mais il est vrai sur d'autres sites), mais il faut admettre que les deux autres ne sont pas viables et ne résolvent pas le problème.

b) Fiabilité du procédé THOR

Comme on l'a déjà écrit, plusieurs procédés utilisant la pyrolyse des déchets par steam reforming (gaz à l'eau) existent dans plusieurs pays. Deux installations industrielles, utilisant le procédé THOR sur des déchets nucléaires, fonctionnent aux Etats Unis, l'une depuis 1999 à Erwin dans le Tennessee et l'autre depuis 2011 à Idaho. Le procédé a été agréé par le DOE (Department of Energy) américain particulièrement exigeant, pour le traitement des résines échangeuses d'ions du domaine nucléaire et les déchets nitrates à faible activité (LAW : low activity waste). (référence Annexe RP 4)

En faisant un peu de bibliographie, on peut trouver des publications scientifiques et même des rapports américains déclassés sur le sujet. J'en donne ici quelques références en Annexe [3].

Au cours des deux essais qui ont été réalisés en 2008 et 2012, 62 Tonnes d'effluents ont été traités. Les résultats qui figurent dans les compte rendus d'essais montrent que le procédé a bien fonctionné et de façon très stable, notamment dans la version 2012 de l'installation où la partie réductrice du réacteur à lit fluidisé a été séparée du traitement oxydant des gaz. La conduite d'essais en 2010/2011 à plus petite échelle sur de vrais effluents liquides a aussi été concluante.

L'expérience de conduite des ingénieurs et opérateurs américains, qui perfectionnent le procédé depuis des années, jointe à l'assistance due par Studsvik à AREVA faciliteront le démarrage et la mise en service du procédé.

En conclusion, je pense que le procédé THOR est un procédé robuste et fiable.

c) Le Stockage sur site

Le but général partagé par AREVA, les autorités départementales ainsi que les associations est de diminuer l'empreinte environnementale du site de Malvezy et de faire progressivement disparaître les bassins lagunaires. La sensibilité des sels nitrates à la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère rend impossible de stocker des sels hygroscopiques à l'air, même protégés par une enveloppe, car cela conduit inévitablement à une saumure. Dans les deux solutions évoquées par les associations, et notamment RUBRESUS, on ne résout pas le problème et ceci pour plusieurs raisons :

- Comment stocker sur site dans un cas 3 240 Tonnes annuelles d'ammoniaque et 14 000 T d'acide nitrique ? Je sais bien que nous sommes sur un site SEVESO, je déconseillerai néanmoins le stockage aussi important de réactifs dangereux. En génie

chimique, les recherches conduisent plutôt à minimiser les quantités de produits chimiques en stock et à les utiliser en flux tendu.

- Comment également stocker 26 500 M³ annuels de gypse (SO₄Ca, 2H₂O), sinon faire à terme de gigantesques montagnes plus ou moins blanches et encore acides ?
- Dans le procédé de cimentation, c'est aussi stoker sur le site non pas 350 000 M³ de nitrates dans les bassins, mais faire place à 560 000 M³ de blocs cimentés plus ou moins fissuré, qui peuvent in fine encore relâcher leurs nitrates.

La solution qui me paraît la plus raisonnable c'est de détruire les nitrates et de piéger les métaux, sodium, calcium, Tc dans des structures minérales où ils sont immobilisés et de les évacuer sous forme de blocs solides cimentaires vers un site agréé de l'ANDRA : c'est à cette condition que l'espace lagunaire se réduira peu à peu.

Le Stockage sur site de réactifs chimiques dangereux ou de blocs volumineux fissurés n'est pas une solution réaliste.

d) Les rejets atmosphériques

Les deux associations ECCLA et RUBRESUS font état de leurs craintes concernant un procédé thermique qui va émettre dans l'atmosphère un assez fort volume de fumées avec d'éventuels polluants qui peuvent se disperser dans l'environnement. C'est tout à fait légitime, mais il s'agit de donner des formules, des calculs et des chiffres de concentration crédibles. Essayons de replacer le sujet qui appartient au domaine du génie chimique dans ses justes limites et reprenons le bilan sur les émissions. **(référence Annexe RP5)**

Par exemple :

- Le fait que les nitrates soient réduits en azote à plus de 99 % dans le réacteur et qu'il ne reste plus alors que des traces d'oxyde d'azote résiduels,
- Le fait que le traitement des gaz retenu est très performant et fait appel aux meilleures technologies disponibles.

Les analyses en sortie du réacteur

Teneurs exprimées par Nm ³ de gaz sec	Gaz en sortie de réacteur (après refroidissement à T<450°C et filtration)	Gaz en sortie de cheminée (après oxydation et traitement des NOx)
N ₂ (azote)	57 %	51,6 %
H ₂ O (vapeur d'eau)		35 %
O ₂ (oxygène)		8,5 %
CO ₂ (gaz carbonique)	29,7 %	5 %
CO (monoxyde de carbone)	27 320 mg	30 mg
CH ₄ (méthane)	15 500 mg	< 10 mg
H ₂ (hydrogène)	5 200 mg	-
H ₂ S (hydrogène sulfuré)	29 mg	10 mg
SO ₂ (oxydes de soufre)		
NO (monoxyde d'azote)	1 390 mg	180 mg
NOx/NO ₂ (oxydes d'azote)	112 mg	
NH ₃ (ammoniac)	5 000 mg	3 mg

Les gaz après sortie du DMR (réacteur à lit fluidisé) sont refroidis à 450°C, puis oxydés dans un oxydateur thermique pour oxyder les gaz réducteurs en excès, et notamment le monoxyde de carbone CO et les composés organiques volatiles comme le méthane CH₄. L'énergie thermique de ces gaz est récupérée sous forme de vapeur, qui est réutilisée dans le procédé. Ces gaz, trop humides pour le catalyseur, sont mélangés à de l'air et traversent un catalyseur de traitement des oxydes d'azote NO_x par réduction en présence d'ammoniac. Les gaz en sortie ne contiennent très majoritairement que de l'azote et de l'oxygène (comme l'air que nous respirons), de la vapeur d'eau et du gaz carbonique. Les concentrations en fonctionnement normal du procédé THOR[®] et enveloppes retenues pour l'étude d'impact sont données dans le tableau ci-dessous :

Composé	Unité	Concentration limite figurant dans le projet d'Arrêté Préf.	Quantité en kg/h	Concentration enveloppe prise en compte pour l'étude d'impact	Quantité en kg/h
Débit normalisé	Nm ³ /h	12 000		12 000	
Poussières	mg/Nm ³	≤ 10	≤ 0,12	30	0,36
NO _x	mg/Nm ³	≤ 200	≤ 2,4	400	4,8
SO ₂	mg/Nm ³	≤ 50	≤ 0,6	200	2,4
CO	mg/Nm ³	≤ 50	≤ 0,6	90	1,1
NH ₃	mg/Nm ³	≤ 30	≤ 0,36	40	0,48
HCl	mg/Nm ³	≤ 10	≤ 0,12	40	0,48
HF	mg/Nm ³	≤ 1	≤ 0,01	1,5	0,02
COV (exprimé en COT)	mg/Nm ³	≤ 10	≤ 0,12	20	0,24

e) Les poussières

En fonctionnement normal, la quantité de poussières émise est extrêmement faible : si l'on modélise la dispersion du panache avec une cheminée à 30 m et en prenant une concentration en sortie de cheminée de 30 mg/M³, on obtient une concentration moyenne dans l'air de 0,04 µg/M³ (soit 0,00004 mg/M³) pour le groupe de population le plus exposé à 1,3 km de l'installation. Ces valeurs montrent qu'on est très loin du seuil d'alerte de 50 mg/M³, ou encore de l'objectif de qualité de 10 µg/M³ recommandé par l'ANSES, l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire.

On notera que ce sont les particules fines PM_{2.5} et PM₁₀ (de taille 2,5 et 10 microns) qui sont les plus dangereuses : on pourrait ponctuellement, si ce n'était pas prévu, de faire, réaliser une analyse particulière par capteur sur le site même.

Notons également qu'il est probable que dans la ville de Narbonne, comme dans de nombreuses villes, avec la circulation des automobiles (surtout diésel) et, en hiver les feux de bois, ces taux soient bien plus élevés qu'autour de Malvesi (*Référence IX.8*).

f) Les oxydes d'azote

Ils proviennent tous des opérations thermiques où la température est supérieure à 600°C, ce qui conduit l'azote de l'air à réagir avec l'oxygène de l'air $N_2 + xO_2 = 2 NO_x$. Les principales

émissions proviennent des transports routiers, automobiles et poids lourds, et de la métallurgie, cimenteries et incinérateurs.

Ici dans le procédé THOR, ils viennent en partie de la décomposition des nitrates. Dans le traitement des fumées du procédé, on utilise pour éliminer les NOx le procédé DeNOx catalytique, c'est un mélange de LNT (Lean Nox Trap) et de SCR (Selective catalytic Reaction), qui consiste à injecter un réducteur de type urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ou ammoniacque NH_3 dans le flux gazeux sur un catalyseur Platine/Palladium/Rhénium ou Platine/Palladium/Baryum déposé sur alumine ou oxyde de vanadium. Il faut, après réduction des oxydes d'azote qui sont transformés en N_2 et H_2O , passer en milieu oxydant plus sec d'où l'apport d'air nécessaire pour oxyder les dernières traces de monoxyde de carbone et un fonctionnement optimum du catalyseur.

Ce procédé ressemble aux pots catalytiques et à l'ADBlue des véhicules qui ont donnés les meilleurs résultats lors des contrôles du ministère de l'environnement dans le cadre du « dieselgate » (Référence IX.9), mais il a l'avantage de fonctionner ici en régime continu dans le procédé THOR, ce qui n'est pas le cas dans nos automobiles, où l'on est très souvent en régime transitoire. **Je recommanderai cependant une analyse chimique régulière des émissions pour vérifier le bon fonctionnement du catalyseur.**

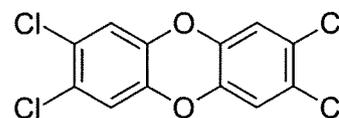
(référence Annexe – RP6)

Si, comme précédemment pour les poussières, l'on modélise les concentrations ajoutées à l'air que respire le groupe de population le plus exposé, l'on obtient $0,53 \mu\text{g}/\text{M}^3$ qui sont à comparer aux $40 \mu\text{g}/\text{M}^3$ recommandés par l'ANSES pour la qualité de l'air.

g) Les Dioxines

L'association RUBRESUS a évoqué ses craintes concernant des émissions potentielles de dioxines, il convient en la matière de préciser quelle dioxine, car il en existe plus de 200 répertoriées, qui ne sont pas toutes toxiques.

La plus toxique est le 2,3,7,8 Tetrachlorodibenzo-p-dioxine dite « dioxine de Seveso ». Elle se synthétise majoritairement entre 250°C et 450°C dans les incinérateurs qui brûlent des dérivés chlorés en atmosphère oxydante. La structure chimique de cette dioxine montre en effet 2 ponts oxygène entre 2 noyaux benzéniques sur lesquels sont fixés 4 Chlores.



Le procédé Thor® travaille au-dessus de 750°C en atmosphère réductrice, il n'y a donc pas d'oxygène pour réagir sur des composés organiques, la température est élevée, les chlorures sont par ailleurs minoritaires et on a vu que les ions Cl^- peuvent être captés et

« emprisonnés » dans les structures cristallines « en cage ». **Il n'y a donc pas de probabilité pour que des dioxines ou furanes soient émis dans les fumées. (référence Annexe RP7)**

Quant aux émissions de molécules cancéreuses ou de perturbateurs endocriniens de type bisphénol A ou phtalates, aucune analyse disponible sur les installations de ce type en fonctionnement n'en fait mention.

h) L'utilisation de charbon

Les documents que j'ai pu consulter indiquent que STUDSVIK, le propriétaire du brevet THOR, a fait de nombreuses tentatives pour remplacer le charbon par d'autres sources de carbone : le pétrole, le gaz naturel, le polyéthylène, le glycol ou même des sucres liquides ou solides.

Cela a été chaque fois un échec : ces sources alternatives de carbone ne permettent pas, comme le charbon, de réguler et maintenir la température du lit fluidisé dans la zone favorable à la réaction de reformage.

La consommation de charbon de TDN est de 0,28 kg par litre d'effluent traité (soit 5 700 tonnes par an), c'est important mais, voir ci-dessus, le remplacer par une autre source de carbone, moins efficace, conduirait à augmenter les rejets de GES.

Quant aux composés organiques volatils (de type C_xH_y) qui sont générés dans le réacteur à partir du charbon, ils sont eux aussi reformés à la vapeur et transformés en gaz carbonique, eau et méthane (principal composé du gaz naturel). Le méthane est ensuite transformé en gaz carbonique dans l'installation de traitement des gaz avant rejet à l'atmosphère.

X- CONCLUSIONS et RECOMMANDATIONS

Nous avons essayé d'apporter aux autorités et associations le maximum de réponses qui s'appuient sur des faits, des mesures, des calculs, des formules chimiques et des réactions vraisemblables, en l'état de connaissances de la chimie et du génie chimique actuel.

- Les solutions alternatives extraction par solvants et cimentation directe ne conviennent pas,
- Le procédé THOR est déjà en fonctionnement sur plusieurs sites aux USA, il donne satisfaction et il est recommandé par le DOE,
- Le steam reforming et les réactions en lit fluidisé sont des procédés éprouvés en Génie chimique,
- Le procédé THOR ne produit pas d'effluents liquides à disperser dans l'environnement,
- Le procédé THOR présente bien sûr des émissions de gaz qui peuvent entraîner une augmentation des émissions globales des GES, NOx et COV du site, mais elles sont contenues au mieux.
- Le procédé THOR fournit par minéralisation les éléments d'un ciment qui bloque les ions Cl^- et Tc avec un coefficient de réduction volumique de 0,4 et qui remplit les conditions d'acceptation de l'ANDRA.

C'est pourquoi en tant que scientifique, spécialisé en chimie et Génie chimique, il me semble la solution proposée présente le meilleur bilan coût/avantage au regard des impacts environnementaux et des technologies existantes.

Quelques recommandations

- J'appuie la recommandation d'intégration paysagère avec une barrière végétale au nord du site et en bordure de la départementale comme recommandé par l'ABF et la municipalité voisine qui pourrait se faire rapidement,
- Bien continuer et renforcer momentanément lors du démarrage du procédé les analyses des échantillons (eau, air et végétaux) sur le site et son environnement conformément aux réglementations des ICPE,
- Renforcer les mesures, notamment lors du démarrage du procédé THOR, des émissions atmosphériques émises à la cheminée avec des capteurs analysant la présence ou non de dioxines et de radioactivité anormale. J'ajouterai que les chercheurs d'AREVA avec la communauté scientifique doivent suivre les recherches sur la séparation, l'incarcération du CO_2 et son utilisation.
- Après le démarrage et lorsque le procédé aura atteint son point d'équilibre de fonctionnement, faire analyser sur les échantillons minéralisés par le procédé, les structures des sodalites et néphéline par Rayons X afin de s'assurer du blocage d'une part de Cl^- et d'autre part de TcO_4^- .

XI – BIBLIOGRAPHIE ET REFERENCES

Cimentation :

- (V.1) Conditionnement des déchets MAVL entreposés sur site CEA DEN - Juin 2015
- (V.2) Catalogue descriptif des familles de déchets - Gazette nucléaire 2010 - Monique Séné
- (V.3) In vitro evaluation of a ceramicrete based root and filling material - J Onded - 2007,Dec - 33(12) 1438 - 43 Tay K, Loushine BA, Oxford C, and coll

Steam Reforming :

- (IX.1) Studsvik processing facility pyrolysis steam reforming technology for volume and weight reduction and stabilization of LRW and mixed wastes - J. Bradley Mason and coll ... WM'99 March 99
- (IX.2) THOR steam reforming technology for the treatment of complex and problematic waste - JB. Mason and AC. Foster - American Society of Mechanical Engineers - International Conference on Environmental remediation and radioactive waste management - Reims - sept 2011
- (IX.3) Engineering study of the Hanford low activity wastes (LAW) by steam reforming process - Carol M. Jantzen - Savannah Rives Technology Center
- (IX.4) THOR steam reforming process for hazardous and radioactive Waste - report DOE, USA
- (IX.5) Radionuclide and contaminant immobilization in the fluidized bed steam reforming waste product - Jane J Neeway and coll ... pacific northwest national laboratory (Richland), Savannah River technology Center (Aiken) , Oak Ridge National laboratory (Oak Ridge)
- (IX.6) Fluidized Bed steam reforming for treatment and immobilization of low activity wastes - WM Hewwitt (Richland) - US Department of energy Contrat, Washington (déclassé)
- (IX.7) Durability testing of fluidized bed steam reforming (FBSR) Waste forms – CM. Jantzen, TH. Lorier, JC. Murro ... WM'06 Conference Tucson - March 2006

Divers :

- (IX.8) : L'actualité chimique - février-mars, N° 393-394, pages 7,8
- (IX.9) : L'actualité chimique - octobre 2016, N° 411, pages 5,6

ANNEXES

- [1] CV de J.C. Bernier
- [2] Lettre de mission de M. le préfet
- [3] Réponses et précisions complémentaires pour les associations

CURRICULUM VITAE

Jean-Claude Bernier

Professeur émérite de l'Université de Strasbourg

Etudes :

1960 Ingénieur ENSCL
1965 Doctorat ès Sciences – Paris (jury : MM J. Benard, A. Michel, H. Curien)

Carrière :

. Recherche

1961-1965 Attaché de recherche au CNRS, CECM Vitry
1966 Chargé de recherche CNRS, laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences d'Orsay
1972 Stage post doctoral, Technical University of Lyngby, Denmark, laboratoire of applied physics
1976-1988 Directeur de l'ERA 679 puis UA 440 du CNRS, ENSCS (Strasbourg)
1988-1996 Co- Fondateur et Directeur adjoint de l'IPCMS, UM 0046 du CNRS/ULP/EHICS
1988-1991 Fondateur et Directeur scientifique du CRITT Matériaux de Strasbourg-Schiltigheim
1991- 2001 Membre du Conseil scientifique de Péchiney
1996- 2004 Directeur Scientifique du Département des Sciences Chimiques au CNRS

. Enseignement

1973 Maître de Conférence à l'ENSCS
1977 Professeur sans chaire à l'ENSCS
1980- 1984 Directeur des Etudes à l'ENSCS
1987- 1995 Directeur de l'EHICS
1990- 1992 Premier Président du Directoire du Polytechnicum Louis Pasteur de Strasbourg
1991- 1993 Président de la Fédération Gay – Lussac (ENSI Chimie et Génie Chimique)
1992 -1995 Président du Pôle Universitaire Européen de Strasbourg
1993- 1995 Administrateur Provisoire de l'EAHP (Ecole d'Application des Hauts polymères)
1995- 1996 Fondateur et Administrateur provisoire de l'ECPM (Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux)

Distinctions :

1966 1er prix de la Revue du Nickel
1971 Médaille d'or de la Société d'Encouragement à l'Industrie Nationale
1985 Chevalier dans l'Ordre des Palmes Académiques
1992 Chevalier dans l'Ordre National du Mérite
1992 Officier dans l'Ordre des Palmes Académiques
1996 Chevalier de la Légion d'Honneur
2001 Officier dans l'ordre National du Mérite
2003 Officier de la légion d'honneur
2004 Commandeur dans l'ordre des palmes académiques

Publications :

- 42 Thèses co dirigées
- 160 Publications dans des revues à referee
- 200 communications et conférences diverses
- 12 brevets
- 2009 - Chroniqueur dans la revue « l'actualité Chimique » (75 Chroniques de vulgarisation)
- 2013 – Co fondateur et chroniqueur dans mediachimie .org (plus de 70 éditoriaux)

Divers

1991 – 2001 – Membre du conseil scientifique de Pechiney

2002 – 2012 –membre puis président d'un conseil scientifique de Rio Tinto

2004 – 2012 - Vice- président de la Société Chimique de France

2005 – Membre du Comité d'orientation de la recherche de l'innovation et de la technologie de la région Centre (CORIT)

2007 -2014 Président du conseil scientifique du pôle de compétitivité Européen de la céramique de Limoges

2009 – 2013- Président d'un comité scientifique de Rio Tinto (Aluminium ex Alcan – Pechiney)

2011 – Président du conseil scientifique de l'Institut Carnot MICA (Mulhouse – Strasbourg)

2013 – 2016 -Président du comité d'orientation scientifique des matériaux et nanomatériaux en Alsace (COSMA)

Expert auprès de différentes instances : CNRS, ANR, Studium (universités de Tours et Orléans), SF2M ...



PRÉFET DE L'AUDE

Carcassonne, le 24 MAI 2017

Le Préfet

Monsieur,

La société AREVA a déposé une demande d'autorisation pour pouvoir exploiter une unité de traitement des Nitrates sur son site de Malveyzy à Narbonne. Ce projet doit lui permettre de traiter les effluents accumulés dans les bassins d'évaporation, ainsi que les effluents qui continueront à être produits via l'étape d'évaporation dans les lagunes.

Cette demande a fait l'objet d'un avis favorable du commissaire-enquêteur en date du 05 novembre 2016.

Ce projet soulève des interrogations auprès de la population qui me sont relayées par les élus du territoire. En particulier, le procédé THOR retenu par la société AREVA est critiqué en raison de ses impacts environnementaux et d'une efficacité insuffisamment éprouvée.

J'ai été amené à demander à la société AREVA de m'apporter des précisions complémentaires sur le choix du procédé ; elle m'a transmis une note technique du 07 décembre 2016 détaillant les solutions alternatives au procédé THOR qui ont été étudiées. Ce document n'a cependant pas convaincu l'association RUBRESUS qui privilégie la technologie de l'extraction par solvant.

Dans ce contexte, je requiers votre avis d'expert afin de m'apporter un éclairage technique et indépendant sur la pertinence de la technologie retenue par la société AREVA au regard des technologies alternatives et en particulier celle de l'extraction par solvant.

Je vous propose la lettre de mission annexée au présent courrier.

Je vous prie d'agréer, Monsieur, l'expression de ma considération distinguée.

*et cordialement .
Merci beaucoup pour votre expertise et pour vos
éclaircissements qui pourront être présentés au COBERSI
un jour !*

Le Préfet

M. Jean-Claude BERNIER
Professeur Émérite de l'Université de Strasbourg

**LETTRE DE MISSION au professeur Jean-Claude BERNIER,
concernant les procédés de traitement des nitrates sur le site AREVA Malvezy à Narbonne**

Nature de la mission

Vous voudrez bien rendre un avis argumenté sur la pertinence du procédé THOR retenu par AREVA pour le traitement des effluents nitrates sur son site de Malvezy, au regard des autres procédés étudiés, et plus particulièrement l'extraction par solvant et la cimentation directe.

Cet avis devra notamment comparer les avantages et inconvénients des trois solutions sur les aspects suivants :

- fiabilité de la solution technique et industrielle,
- débouchés pour les déchets et sous produits induits dans le respect de la réglementation,
- impact environnemental comparé des différentes solutions (émissions dans l'air et dans l'eau, risques accidentels, déchets, consommation énergétique,...),
- capacité des procédés à traiter des effluents contenant des radioéléments et à ne pas les diffuser dans l'environnement.

Documentation et ressources

voire avis pourra se baser sur :

- le dossier de demande d'autorisation ICPE,
- la note technique AREVA du 07 décembre 2016 traitant des solutions alternatives au procédé THOR,
- le rapport d'études AREVA / ANDRA de mars 2015 (en annexe 6 du dossier de demande d'autorisation),
- le plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs,
- la note technique Rubresus du 10 mars 2017 et son courrier du 14 avril 2017,
- pour le procédé d'extraction par solvant : sur votre propre expérience, les publications scientifiques et l'état de l'art,
- tout autre document que vous jugerez nécessaire.

La société AREVA et l'inspection des installations classées tiendront à votre disposition l'ensemble des documents nécessaires. AREVA vous permettra de visiter les installations ainsi que de rencontrer les personnels sur site ou ayant travaillé sur le projet.

Délais et autres contraintes

Votre avis devra m'être rendu sous un délai d'un mois et pouvoir faire l'objet d'une diffusion auprès des membres du CODERST.

Réponses et précisions complémentaires suite aux demandes des associations lors de la réunion du 25 Septembre organisée à la sous - préfecture de Narbonne

RP 1 - Volume et composition des bassins

La composition de chacun des bassins d'effluents n'est pas secrète, mais ne présente que peu d'intérêt dans la mesure où l'installation THOR sera alimentée par un mélange des différents bassins permettant de réguler à 450 g/L la concentration en nitrates

Les données que j'ai pu consulter indiquent :

Les volumes à traiter sont présentés dans le tableau n°1 ci-dessous, pour chacun des bassins :

Bassin	Volume bassin
B1 / B2	à réhabiliter
B3 (non utilisé)	14 365 m ³
B5 (décantation)	33 300 m ³
B6	61 200 m ³
B7	54 825 m ³
B8	70 380 m ³
B9	74 725 m ³
B10	121 440 m ³
Total	430 235 m³

Sur la question des volumes de solutions, il ne faut pas confondre volume des bassins et quantité des saumures dans les bassins les documents en ma possession donnent environ 350 000 M3 à traiter, cette quantité peut varier en fonction du temps soleil, vent, pluies ...

3.2 COMPOSITION CHIMIQUE

Les caractéristiques chimiques (teneur en sels) des différents bassins de lagunage sont présentées dans le tableau n° 2 ci-dessous :

Eléments	B2	B3	B5	B6	B7	B8	B9
Ca	29,88 g/L	17,4 g/L	23,46 g/L	24,42 g/L	109 g/L	32,95 g/L	28,26 g/L
Ni	-	-	-	-	0,1 g/L	-	-
K	2,76 g/L	1,66 g/L	4,1 g/L	4,39 g/L	14,1 g/L	14,54 g/L	5,46 g/L
Na	14,16 g/L	6,07 g/L	11,63 g/L	11,49 g/L	40 g/L	36,09 g/L	13,77 g/L
Cl ⁻	357 mg/L	295 mg/L	450 mg/L	451 mg/L	3,69 mg/L	2396 mg/L	1016 ^{mg} g/L
NH ₄ ⁺	25,4 g/L	18,3 g/L	26,1 g/L	42 g/L	70 g/L	43,5 g/L	20,5 g/L
NO ₃ ⁻	258 g/L	175 g/L	231 g/L	298 g/L	703 g/L	803 g/L	258 g/L
SO ₄ ²⁻	1,116 g/L	1,787 g/L	1,239 g/L	1,268 g/L	0,13 g/L	0,376 g/L	1,106 g/L
Total	332 g/L	220 g/L	298 g/L	382 g/L	944 g/L	933 g/L	328 g/L

Tableau n°2 : Teneur en sels pour chaque bassin

Les compositions chimiques des liquides dans les bassins montrent que ce sont les nitrates de calcium, de sodium, d'ammonium et de potassium qui sont les plus abondants, les chlorures et sulfates sont mineurs

RP 2 – composition radiologique des bassins

3.3 COMPOSITION RADIOLOGIQUE

La présence de technétium, d'uranium et de radon a été observée dans les effluents des lagunes dans les proportions suivantes :

Eléments	B2	B3	B5	B6	B7	B8	B9
U	16,44 mg/L	1,08 mg/L	7,75 mg/L	1,48 mg/L	0,11 mg/L	0,18 mg/L	0,27 mg/L
Tc 99	133 Bq/L	68 Bq/L	64 Bq/L	78 Bq/L	7200 à 9000 (*) Bq/L	3450 Bq/L	255 Bq/L
Ra	130,9 Bq/L	47,4 Bq/L	244,9 Bq/L	172,5 Bq/L	470 Bq/L	194,4 Bq/L	83,6 Bq/L

(*) dépend des analyses – de manière enveloppe, on retient 9000 Bq/L.

On rappellera utilement que le code de la santé publique considère qu'une substance n'est pas considérée comme radioactive si elle contient moins de 10 000 Bq /gr de Tc 99.

NB : exemple le granit de Bretagne atteint de l'ordre de 1000 bq par radioactivité naturelle

RP 3 – Tests sur les installations Stundsvik

Les tests sur les solutions nitratées

Comme indiqué dans le corps du rapport, le Technécium 99 est incarcéré dans la matrice solide qui est générée dans le réacteur THOR ; les ingénieurs d'AREVA et de Stundsvik ont consciencieusement fait l'étude sur des solutions nitrates avec et sans Technécium en utilisant des outils performants d'analyse ; (référence 1 rapport d'essais en anglais)

De Mai à Juin 2011 des essais ont été menés sur une installation THOR sur les solutions nitrates non radioactives avec comme traceur le Rhénium Re et radioactives avec le Tc99

- Plusieurs tests avec le Rhénium ont permis de trouver les conditions d'opération optimales en température et réactants
- Plusieurs tests de minéralisation des particules solides ont été menés en faisant varier le taux de charbon et en comparant les monolithes les plus résistants à la lixiviation
- Les corrélations entre le traceur Re et le Technécium Tc ont été établies
- Les tests ont été menés en faisant varier la température du filtre PSF et les filtres HEPA qui captent les fines particules

Les solutions obtenues après barbotage des gaz après le PSF et HEPA pour des taux de charbon compris entre 2 et 4 ont tous conduits à des analyses donnant des teneurs en Re ou Tc inférieurs à la limite de détection (0,1 micro gramme /l et Pci inférieur à 0,19). Ces

résultats montrent qu'à la température de 450° (filtres) Re et Tc99 surtout (due peut être à la valence 7 Tc_2O_7 du Technécium) sont essentiellement non volatils .

Les meilleurs résultats sur les solides minéralisés pour la lixiviation sont obtenus pour un rapport Charbon/solution supérieur à 2 qui correspondent à une atmosphère du réacteur hautement réductrice.

- (1) Ben scale reformer evaluation of Rhenium /Technecium immobilization and leachability for AREVA Malvesi Lagoon Waste

RP 4 - Fiabilité du procédé :

« profondes incertitudes sur les performances du procédé THOR – procédé qui n'est qu'au stade expérimental » (association Rebresus)

Comme indiqué plus avant dans le rapport, je pense que le procédé THOR est stable, robuste et fiable. L'expérience acquise par STUDSVIK sur deux installations industrielles, dont l'une fonctionne depuis 1999, a permis de limiter les essais pilotes en fonctionnement continu aux solutions synthétiques sans que cela présente un risque technique particulier pour les performances attendues de l'installation TDN.

L'histoire du procédé FBSR (Fluidized Bed Steam reforming) remonte à 1997 lorsque aux Etats unis on cherchait un procédé pour traiter les résines échangeuses d'ions des réacteurs nucléaires US

- 1999 – Le premier dispositif FBSR est construit à Erwin sur les résines chargées de radio-éléments il fonctionne depuis 17 ans.
- 2000 – tests du procédé THOR sur les résidus nitrates au Idaho National Laboratory
- 2001 – le premier démonstrateur est en action à Hazen pour les « low activity nitrate waste » pour étudier les bonnes conditions du procédé pour produire des alumino silicates en résidus résistants bien à la lixiviation
- 2003 – Deux pilotes sont construits l'un à Idaho et l'autre à Savannah River site pour éliminer les déchets organiques radioactifs
- 2004 – Troisième pilote pour le traitement des nitrates de sodium transformés en solides résistants à la lixiviation
- 2005 – Le US Department of energy choisit la technologie THOR (FBSR) comme la meilleure option pour le traitement des déchets nitrates radioactifs après évaluation des autres techniques. Le IWTU (Integrated Waste Treatment Unit) est implanté à Hazen Habilité à produire un résidu monolithe minéralà forte concentration de radionucléides
- 2006 – Application aux déchets nitrates à Hazen
- 2008 – Démonstration et traitement de différents déchets nitrates à compositions variables à IWTU
- 2008 – le USDOE choisit le THOR (FBSR) comme meilleure option pour le traitement des déchets organiques radioactifs (Savannah River Site)
- 2012 – Démonstration à Hazen de la destruction des nitrates de différentes compositions avec de nouvelles installations

- 2016 - l'installation d'Hazen est utilisée pour traiter les nitrates et résidus organiques issus des « japanese reactors and nuclear manufactures »

NB – dans la bibliographie scientifique (WEB of Science) depuis 1990 – 1058 publications sur les Fluidized bed, - 780 publications sur le traitement des déchets par le steam reforming – 759 en rapport avec le procédé THOR – environ 10 sur l'application THOR aux résidus radioactifs

RP 5 - La production de CO₂

le procédé Thor produit 29 000 T/an d'équivalent CO₂ cela peut paraître beaucoup il faut cependant replacer cette quantité dans un contexte industriel

Petit cours de chimie :

la thermodynamique et la chimie impose d'avoir recours à un réducteur, le carbone C par exemple, pour réduire un composé oxygéné, et forcément dégager du gaz carbonique.

En écrivant les équations très simplifiées des réactions :

Ici : $2 \text{NO}_3 + 3\text{C} = \text{N}_2 + 3\text{CO}_2$ (réaction THOR)

En métallurgie pour produire de l'aluminium (Al) ou de l'acier (Fe) on doit réduire les oxydes
Aluminium : $2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 4 \text{Al} + 3 \text{CO}_2$ (réaction 1)

Acier (Fer) : $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 4 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$ (réaction 2)

On pourrait trouver presque la même réaction pour produire l'alcool du vin à partir du sucre des raisins lors de la fermentation alcoolique :

Vin : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{Levures} = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_2 + \text{Calories}$ (réaction 3)
(sucre) (Alcool)

Conséquences

je ne parle même pas de l'oxydation des ressources fossiles que l'on pratique tous les jours dans nos automobiles j'ai fait récemment une étude des émissions de CO₂ en France.

(voir ref 1) Prenons simplement les extrapolations industrielles des réactions 1,2 et 3 ci-dessus.

Pour la production nationale d'Aluminium (réaction 1) on a 2 Millions de Tonnes de CO₂ comme émission, Pour la production d'acier on a 18 Millions de Tonnes de CO₂

J'ai fait le calcul pour un litre de vin à 12° d'alcool provenant de 216 g de sucre l'émission est environ de 100 gr de CO₂ soit 10 kg pour un hectolitre.

Transposé au département de l'Aude qui est un très bon département viticole produisant de l'ordre de 45 millions d'hectolitres cela correspond à 450 000 T de CO₂ (par la seule fermentation sans ajouter la dépense en CO₂ due au verre, à l'électricité et au transport)

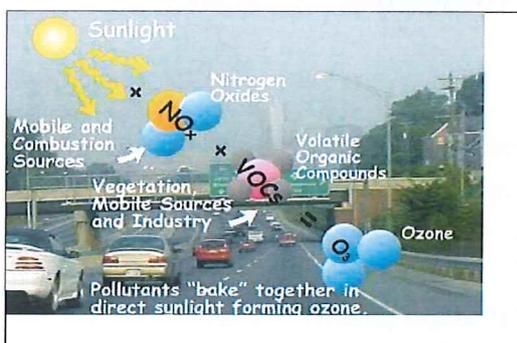
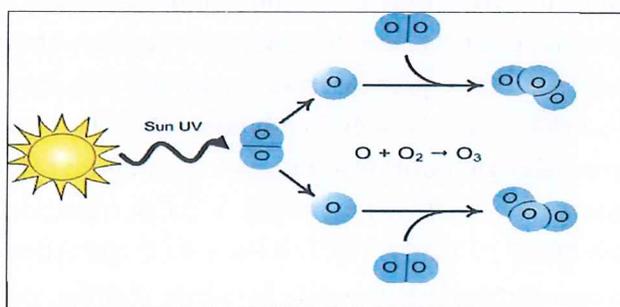
Il y a donc toujours dégagement de gaz carbonique dans ces types de réaction d'oxydo-réduction et du point de vue thermodynamique on ne peut y échapper. Les recherches en cours visent son incarcération dans des cavités géologiques ou gazières vides, sa séparation chimique dans les fumées et liquéfaction cryogénique ou sur catalyseur l'hydrogénation pour retrouver des oléfines.

RP 6 – La crainte des NO_x et de l'Ozone

La Machinerie de l'atmosphère

Quand des installations industrielles émettent des effluents gazeux ils modifient partiellement la composition de l'atmosphère notamment celle des gaz de faibles concentrations comme le CO₂ (0,04%) et O₃ l'Ozone (0,001%). Ces gaz malgré leur faible concentration ont une bonne influence ; le CO₂ pour la photosynthèse et donc le développement des plantes et des arbres, l'ozone dans la stratosphère nous protège des rayonnements UV du soleil. (1)

L'ozone se forme par l'influence des rayonnements UV du soleil sur l'oxygène moléculaire et l'oxygène atomique. Si dans les couches stratosphériques il nous protège des rayonnements UV, on a constaté dans les années 1980 au -dessus du Pôle Nord un « trou d'ozone » c'est l'action des dérivés chlorés CFC (chloro fluoro carbure) qui en était responsable d'où leur interdiction.



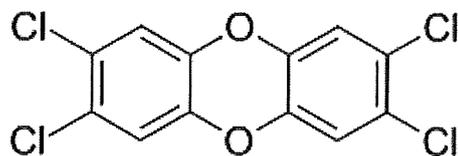
En milieu urbain pollué par les échappements automobiles des réactions photochimiques sous l'influence du soleil s'établissent entre les oxydes d'azote NO_x et les composés organiques volatils COV. D'où création d'ozone qui peut alors devenir irritant en concentration trop élevée. Des réactions complexes ont lieu car les oxydes d'azote détruisent aussi l'ozone suivant les réactions $O_3 + NO = NO_2 + O_2$ et $NO_2 + O = NO + O_2$

Ce sont donc des réactions de formation et de destruction des NO_x et de O₃ qui ont lieu en milieu urbain où les périodes de fort ensoleillement et d'absence de vent peuvent conduire à réduire la circulation automobile pour éviter de trop forte concentration d'ozone (seuil d'alerte à 240 µgr/M³). Hors milieu urbain la concentration est largement plus faible. Ici pour le procédé THOR 98% des nitrates sont détruits dans le réacteur, puis avec l'installation DeNox (SCR) catalytique on atteint une destruction de l'ordre de 99,8% en prenant le modèle de dispersion à partir de la cheminée, pour le groupe de population le plus exposé (1,4 Km) on arrive à des concentrations de 0,5 µgr /M³ pour les NO_x et de l'ordre de 0,1 µgr/M³ de COV, très inférieures aux concentrations recommandées par l'ANSES (de l'ordre de 40 µgr/M³) et par voie de conséquence certainement très inférieure aussi pour l'ozone, même par temps ensoleillé.

(1) – Chimie et changement climatique : chimie atmosphérique et climat EDP sciences P113 par Guy Brasseur ancien directeur de l'institut Max planck de Météorologie – Hambourg

RP – 7 : Les risques des dioxines et perturbateurs endocriniens

Il existe plus de 200 types de dioxines, la plus toxique est le 2,3,7,8 Tetrachlorodibenzo-p-dioxine dite dioxine de Seveso



Elle comporte 4 chlores autour des 2 noyaux benzéniques unis par deux ponts d'oxygène. Comme déjà dit dans le rapport dans le procédé on travaille à haute température et en atmosphère réductrice. Or la dioxine se synthétise entre 250° et 450°C en milieu oxygéné à partir de composés organiques et en présence de Chlore, elle est détruite en 2 secondes à 850°C. Dans le procédé THOR l'association de post combustion à 850 °c suivi d'un DeNOx catalytique qui détruit les molécules carbonées rend improbable l'émission de dioxines dans les fumées, d'autant que le chlore qui était déjà en faible quantité dans les liqueurs à traiter (0,03% à 0,2%) est bloqué dans les cendres de minéralisation notamment la sodalite. Les perturbateurs endocriniens sont des molécules dont les structures sont proches d'hormones naturelles et peuvent donc perturber quelques fonctions biologiques chez l'homme, la femme et l'enfant. Ils sont très abondants dans les crèmes de beauté, les vernis, les dentifrices, les métaux lourds, dans les produits phytosanitaires, pesticides, insecticides, dans certains plastiques également, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Dans l'étude d'impact les mesures des essais Studsvik ne mentionnent aucun HAP, pas de bisphénol A et des traces du DEHP le 2 ethyl hexyl phtalate < 45 µg/M3 soit après le modèle de dispersion utilisé 4,5 10⁻⁵ µg/m3 pour d'éventuels groupes les plus exposés, non mesurable. Notons que le DEHP est utilisé comme fragrance dans les parfums, dans les rideaux de douche, les plastiques contenant des aliments et en médecine dans les sacs de sang. (ref 1) Il est classé dans la directive 67/58 CEE Repr Catégorie 2 R 60/61 suspecté d'action pour la reproduction (non avéré). A cette faible concentration dans l'air il est dégradé en un jour et donne une teneur probablement 1000 fois plus faible que dans une salle de bain ou une vigne traitée aux pesticides. Par analyses futures on pourra s'assurer que Le traitement de post combustion haute température et le deNOx catalytique soient et restent efficaces.

(1) Les Phtalates Sandrine Germain université du Quebec

