




PROJET TDN


Orano Malvési

Mémoire en réponse à l'avis n° 2023APO51 de la Mission Régionale d'Autorité Environnementale (MRAE) relatif à la création d'une installation de traitement des nitrates (TDN), émis le 6 avril 2023 dans le cadre de la procédure de régularisation de l'arrêté d'autorisation du projet TDN délivré par le préfet de l'Aude le 8 novembre 2017.

<i>Référence*</i> : TRICASTIN-23-020334		Orano Chimie - Enrichissement		
Version 1.0	PAGE 2/11	<i>Installation</i> : Malvésic ICPE	<i>Type de document*</i> : NT	
<i>Ancien Code</i> : /		<i>Objet / Titre*</i> : MEMOIRE EN REPONSE		
<i>Référence RGF</i> : /		A L'AVIS DE LA MRAE RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)		

SOMMAIRE

1	OBJET DU DOCUMENT	3
2	DOCUMENTS DE REFERENCE	3
3	QUALITE DE L'ETUDE D'IMPACT	4
4	QUALITE DE L'ETAT INITIAL	6
5	FOCUS SUR L'ETAT INITIAL DE LA QUALITE DES SOLS	6
6	IMPACT DU PROJET SUR LES MILIEUX (AIR ET EAU)	7
7	IMPACT DU PROJET SUR LA SANTE HUMAINE	8
8	CONSOMMATION ENERGETIQUE ET EMISSIONS DE GAZ A EFFET DE SERRE	8
9	GESTION DES DECHETS PRODUITS (ENTREPOSAGE, TRANSPORT ET TRAITEMENT DES DECHETS TFA)	9
10	PAYSAGE	9
11	ANNEXES	11


<i>Référence*</i> : TRICASTIN-23-020334		Orano Chimie - Enrichissement		
Version 1.0	PAGE 3/11	<i>Installation : Malvésic ICPE</i>	<i>Type de document*</i> : NT	
<i>Ancien Code :</i> /		<i>Objet / Titre*</i> : MEMOIRE EN REPONSE		
<i>Référence RGF :</i> /		A L'AVIS DE LA MRAE RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)		

1 OBJET DU DOCUMENT

Le présent document constitue le mémoire en réponse à l'avis n° 2023APO51 de la Mission Régionale d'Autorité Environnementale (MRAE) relatif à la création d'une installation de traitement des nitrates (TDN) à Narbonne, émis le 6 avril 2023 dans le cadre de la procédure de régularisation de l'arrêté d'autorisation du projet TDN délivré par le préfet de l'Aude le 8 novembre 2017.

2 DOCUMENTS DE REFERENCE

- [1] Avis n° 2023APO51 de la Mission régionale d'autorité environnementale relatif à la création d'une installation de traitement des nitrates (TDN) à Narbonne, émis le 6 avril 2023
- [2] Etude d'impact du dossier de demande d'autorisation d'exploitation du projet TDN, version soumise à l'enquête publique en 2016
- [3] Compléments à l'étude d'impact du projet TDN portés à la connaissance du préfet de l'Aude le 1er février 2023 en application de deux arrêts rendus par la cour administrative d'appel de Marseille en date du 21 octobre 2022 (req. n° 19MA05469 et n° 19MA05470).
- [4] Note Technique du 07.12.2016 n° CXM-16-003060 - Solutions alternatives à THOR pour TDN
- [5] Rapport et avis du projet TDN par JC. Bernier suite à la lettre du 24.05.2017 du Préfet pour une tierce expertise

Référence* : TRICASTIN-23-020334		Orano Chimie - Enrichissement		
Version 1.0	PAGE 4/11	Installation : Malvési ICPE	Type de document* : NT	
Ancien Code : /		Objet / Titre* : MEMOIRE EN REPONSE		
Référence RGF : /		A L'AVIS DE LA MRAE RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)		

3 QUALITE DE L'ETUDE D'IMPACT

La MRAe recommande de justifier la mise en œuvre du projet et les bénéfices attendus au regard de la situation actuelle.

Le procédé de conversion de l'uranium naturel en tétrafluorure d'uranium (UF4) sur le site de Malvési génère, depuis le démarrage de l'usine, des effluents liquides chargés en nitrates.

Ces effluents sont envoyés dans des bassins de décantation, puis des bassins d'évaporation, afin de réduire leur volume ce qui a pour effet d'augmenter leur concentration en nitrates.

Le projet TDN (Traitement Des Nitrates) a pour objectif de traiter le passif environnemental constitué des effluents liquides historiques nitrates entreposés dans les bassins d'évaporation, ainsi que les effluents produits en ligne par l'usine Comurhex II.

Ce traitement consiste à transformer l'effluent liquide en un résidu solide stabilisé compatible avec les exigences de la filière déchets TFA, d'une part, et en un effluent gazeux répondant aux normes de rejets environnementales, d'autre part. Il repose sur un procédé de décomposition thermique en lit fluide par reformage à la vapeur (procédé THOR).

Le traitement des effluents nitrates de Malvési dans l'installation TDN permet ainsi d'éviter la saturation des bassins d'évaporation, de réduire les risques de pollution accidentelle à l'environnement, de supprimer les bassins à ciel ouvert à terme, et permet de générer des déchets finaux compatibles avec la filière de stockage autorisée.

A ce jour, le procédé THOR est le seul procédé qui permette de détruire les nitrates contenus dans les effluents liquides des bassins d'évaporation, et à transformer ces effluents en un déchet solide, inerte, compatible avec la filière TFA autorisée.

A cet égard, il y a lieu de souligner qu'Orano a mené, depuis le début des années 1990, de nombreuses études de recherche et d'ingénierie sur les procédés permettant de traiter les effluents entreposés dans les bassins d'évaporation.

Les premières pistes explorées ne s'étant pas avérées concluantes, Orano s'est tournée, à compter du début des années 2000, vers d'autres procédés (récupération d'acide nitrique par extraction liquide-liquide, cimentation, procédé « steam-reforming », etc.).


La pertinence et l'efficacité de ces différents procédés ont été évaluées dans le cadre d'un programme de recherche et développement pluri-annuel, doté d'un budget très significatif.

Précisément, les coûts afférents aux études techniques conduites entre 2004 et 2014 au sujet de la gestion durable des effluents nitrates du site de Malvési sont regroupés dans le tableau ci-dessous : ils représentent près de 10 millions d'euros.

2004-2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
1 980 000 €	1 200 000 €	2 036 000 €	182 000 €	579 000 €	1 651 000 €	1 287 000 €	908 000 €

Au terme de ces différentes recherches, le procédé retenu a été celui dit du « steam-reforming » ou reformage à la vapeur en lit fluidisé (procédé THOR® développé par la société STUDSVIK).

Ce procédé a fait l'objet d'une comparaison poussée avec les autres solutions alternatives identifiées (destruction thermique des nitrates, électrolyse à membrane, traitement biologique, etc.). Sur ce point, une note relative aux « solutions alternatives au procédé THOR pour le traitement des nitrates de

Référence* : TRICASTIN-23-020334		Orano Chimie - Enrichissement		
Version 1.0	PAGE 5/11	Installation : Malvési ICPE	Type de document* : NT	
Ancien Code : /		Objet / Titre* : MEMOIRE EN REPONSE		
Référence RGF : /		A L'AVIS DE LA MRAE RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)		

Malvési » a été établie le 7 décembre 2016, intégrée à la procédure d'autorisation initiale du projet TDN et figure en Annexe n° 1 du présent mémoire.

Au cours de la procédure d'autorisation initiale du projet TDN ayant conduit à l'arrêté d'autorisation du 8 novembre 2017, le préfet de l'Aude a, au demeurant, mandaté un tiers expert aux fins d'analyser le procédé TDN et ses effets.

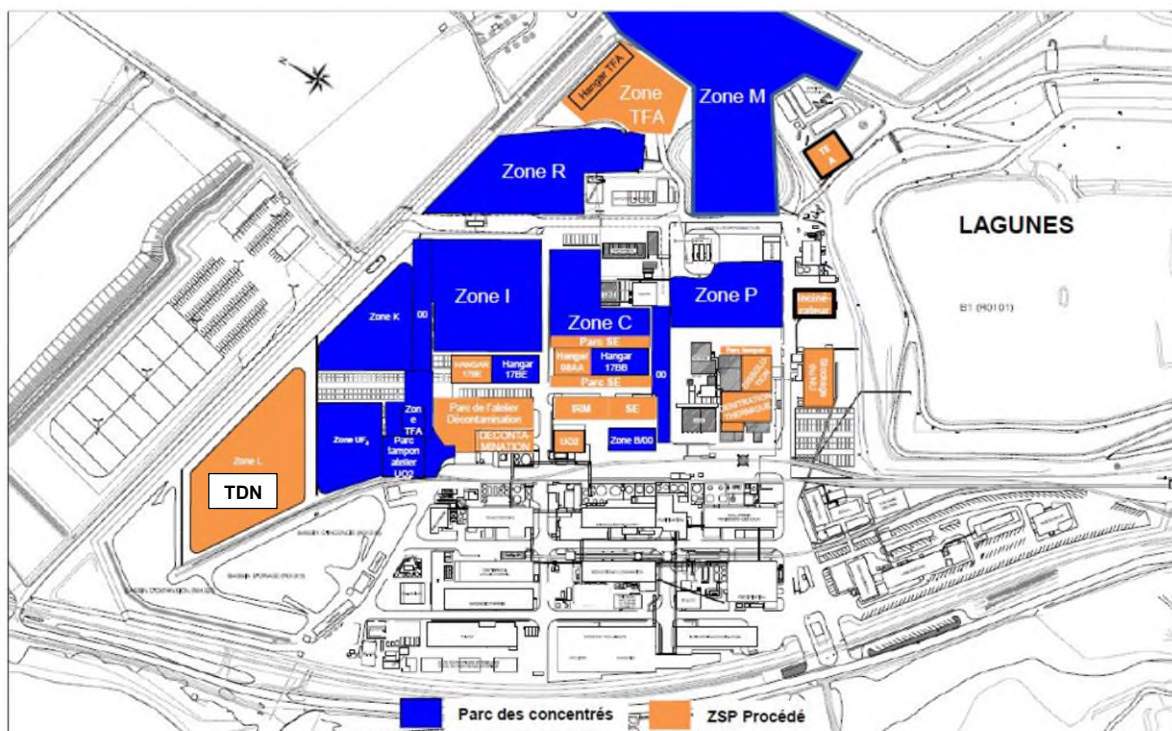
Le tiers expert ainsi désigné a rendu son rapport le 29 septembre 2017, dans lequel il a conclu à ce que le procédé TDN s'avérait « robuste et fiable » et à ce que « la solution proposée présent[ait] le meilleur bilan coût/avantage au regard des impacts environnementaux et des technologies existantes ». Ce rapport figure en Annexe n° 2 du présent mémoire).


Le suivi technologique opéré par les ingénieurs d'Orano permet de confirmer qu'à ce jour, le procédé TDN reste la meilleure solution, à la fois efficace et durable, des effluents nitrates du site de Malvési.

Par ailleurs, elle recommande de préciser la destination des concentrés uranifères qui occupent les terrains qui vont être utilisés pour le projet, et les conditions de leur stockage.

La zone réservée à l'implantation de l'installation TDN au nord-Ouest du site, à l'intérieur de la clôture instrumentée - zone L dans le plan ci-dessous - n'est déjà plus utilisée pour l'entreposage des concentrés uranifères en fûts (entreposage amont à la production de conversion des concentrés en tétrafluorure d'uranium).

Ceux-ci sont intégralement entreposés sur la surface des parcs d'entreposage réservés à cet effet sur l'établissement, pouvant accueillir la totalité des quantités autorisées par l'arrêté préfectoral (en bleu sur le plan ci-dessous).



Référence* : TRICASTIN-23-020334		Orano Chimie - Enrichissement		
Version 1.0	PAGE 6/11	Installation : Malvésí ICPE	Type de document* : NT	
Ancien Code : /		Objet / Titre* : MEMOIRE EN REPONSE		
Référence RGF : /		A L'AVIS DE LA MRAE RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)		

4 QUALITE DE L'ETAT INITIAL

Sur la base du seul contenu de l'étude d'impact de 2016, la MRAe recommande que celle-ci soit complétée pour évaluer les effets potentiels sur l'environnement des éléments dont les teneurs dépassent les valeurs de référence avant même l'implantation du projet et de proposer, le cas échéant, des mesures d'évitement, de réduction voire de compensation.

Pour ce qui concerne spécifiquement l'étude d'impact du projet TDN, l'évaluation environnementale réalisée sur le projet (étude d'impact initiale, tierces-expertises réalisées, compléments apportés ...) est de nature à garantir que les différentes mesures prévues permettent d'exclure tout risque d'effets négatifs sur l'environnement. A ce titre, l'étude d'impact démontre que l'état initial n'apparaît pas susceptible d'évoluer de manière négative suite à la mise en œuvre du projet.

Pour ce qui concerne plus largement le site de Malvésí, la surveillance de l'empreinte environnementale fait l'objet d'un suivi permanent, aussi bien par Orano dans le cadre des dispositions réglementaires d'auto-surveillance qui lui sont applicables (plus de 20 000 analyses réalisées par an au titre de la surveillance environnementale), que par d'autres institutions reconnues (ex : association Atmo Occitanie pour la qualité de l'air, IRSN pour la surveillance radiologique).

Les résultats de ces différentes mesures sont présentés dans l'étude d'impact de 2016, ainsi que dans les rapports réguliers parus depuis et disponibles sur les sites internet de ces organismes. A titre d'exemple, l'IRSN présente et évalue régulièrement l'influence du site de Malvésí sur l'environnement et l'exposition du public, et indique dans son dernier bilan de l'état radiologique de l'environnement français ([Bilan de l'état radiologique de l'environnement français de 2018 à 2020 \(irsn.fr\)](https://www.irsn.fr/fr/bilan-de-l-etat-radiologique-de-l-environnement-francais-de-2018-a-2020)) par exemple que « résider dans la zone influencée par les rejets atmosphériques, située à l'est de l'usine, conduirait à une dose efficace par inhalation de poussières d'uranium de 0,8 µSv/an », soit 0,0008 mSv/an, c'est-à-dire une valeur très inférieure à la limite de dose d'exposition de la population qui est de 1 mSv/an.

De sorte que le respect par Orano des prescriptions applicables aux activités exploitées sur le site de Malvésí permet d'éviter tout risque d'effet négatif sur l'environnement ou la santé humaine.


5 FOCUS SUR L'ETAT INITIAL DE LA QUALITE DES SOLS

La MRAe recommande de fournir les éléments d'appréciation qui permettent à Orano d'affirmer que les marquages chimiques et radiologiques des sols « ne présentent aucun dangers ou inconvénients pour la santé, la sécurité, la salubrité publique et ne sont pas de nature à porter atteinte aux intérêts protégés par le code de l'environnement ».

Les marquages chimiques et radiologiques identifiés dans les sols, notamment dans le document « Etat de pollution des sols du site de Malvésí », référencé TRI-22-046699 et daté du 31 janvier 2023 sont situés dans des zones du site non accessibles au public.

De plus, les voies de transfert vers l'extérieur du site de Malvésí ont été supprimées, notamment par la mise en place en 2012 du dispositif de confortement environnemental permettant de réduire les risques de migration via les eaux souterraines vers le grand aval hydraulique. Le plan de surveillance environnementale du site permet de plus de confirmer dans le temps l'absence de transfert vers l'extérieur.

Ainsi, les marquages ponctuels présents sur le site ne sont pas associés à des voies de transfert et d'exposition identifiées pouvant conduire à des dangers ou inconvénients pour la santé, la sécurité, la salubrité publique et ne sont pas de nature à porter atteinte aux intérêts protégés par le code de l'environnement.

Référence* : TRICASTIN-23-020334		Orano Chimie - Enrichissement		
Version 1.0	PAGE 7/11	Installation : Malvésí ICPE	Type de document* : NT	
Ancien Code : /		Objet / Titre* : MEMOIRE EN REPONSE		
Référence RGF : /		A L'AVIS DE LA MRAE RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)		

Telle est la raison pour laquelle Orano peut affirmer, à la fois dans le respect des intérêts protégés par la police des ICPE et selon la méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués, que les marquages chimiques et radiologiques des sols ne présentent aucuns dangers ou inconvénients pour la santé, la sécurité, la salubrité publique et ne sont pas de nature à porter atteinte aux intérêts protégés par le code de l'environnement.

La MRAe recommande de compléter l'étude d'impact en précisant le devenir des matériaux et terre issus des travaux de préparation du sol et en proposant des mesures adaptées si les teneurs ne sont pas compatibles avec les usages.

Les déchets et déblais qui seront générés par les travaux préparatoires à la mise en œuvre du projet TDN seront analysés et gérés en fonction des résultats de ces analyses.

En l'état, il est attendu que les déblais seront réutilisés sur le site dans la mesure du possible et dans le respect de la réglementation applicable. Pour les déblais et autres matériaux qui ne pourraient pas être réutilisés sur le site dans le respect de la réglementation applicable, une évacuation en filières adaptées et régulièrement autorisées est prévue.

6 IMPACT DU PROJET SUR LES MILIEUX (AIR ET EAU)

La MRAe recommande de préciser les précautions particulières et les modalités de surveillance réservées aux eaux pluviales ruisselant sur la zone de travaux en phase chantier.


Les eaux pluviales reçues sur les surfaces bâties de la zone industrielle du site de Malvésí sont collectées et orientées vers le Bassin d'Incendie et d'Orage (BIO) pouvant être étendu à un deuxième bassin dit « d'expansion » (BEX). Les eaux ainsi collectées sont récupérées pour recyclage autant que possible en eau industrielle, sinon rejetées au point de Rejet Unique du site après analyse, le tout dans le respect des prescriptions applicables au titre de la police des ICPE.

Lors de la phase travaux de TDN, Orano s'engage à ce que la collecte vers BIO et BEX des eaux de pluie reçues sur le chantier soit assurée, et au-delà lorsque l'installation TDN sera livrée et exploitée, le tout dans le respect des prescriptions applicables fixées par le chapitre 4.3 de l'arrêté préfectoral du 8 novembre 2017.

La MRAe recommande d'étudier et de proposer des évolutions techniques permettant une utilisation plus économe de la ressource en eau.

Depuis le dépôt du dossier de demande d'autorisation du projet TDN, Orano a progressé dans sa gestion de l'eau et en particulier a développé le recyclage des eaux pluviales reçues sur le site en eau industrielle pour le procédé, permettant de diminuer les prélèvements à l'environnement. En particulier, les installations de traitement des eaux ont été modernisées sous le contrôle du préfet de l'Aude afin de disposer d'une nouvelle unité de préparation d'eau osmosée et d'eau déminéralisée pour les besoins respectivement des tours aéroréfrigérantes et des ateliers de production. Outre la diminution des prélèvements d'eau (captage source Mayral) et des consommations d'eau potable, ceci a permis de réduire la consommation de réactifs chimiques et la production d'effluents issus des opérations de neutralisation. Au global, la réutilisation de l'eau pluviale sur le site permet de réduire le prélèvement direct dans le milieu (forage, eau potable) de 20%.

S'agissant du projet TDN en particulier, il convient de rappeler que la consommation d'eau générée par le projet s'inscrit dans une enveloppe déjà autorisée par l'arrêté préfectoral du 1^{er} août 2012. En outre,

Référence* : TRICASTIN-23-020334		Orano Chimie - Enrichissement		
Version 1.0	PAGE 8/11	Installation : Malvésí ICPE	Type de document* : NT	
Ancien Code : /		Objet / Titre* : MEMOIRE EN REPONSE		
Référence RGF : /		A L'AVIS DE LA MRAE RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)		

Orano a pris soin, tout au long du choix et du développement du procédé, de s'assurer que la consommation en eau était la plus raisonnable possible. Ainsi, sur les 80 000 m³ d'eau prélevés par an par l'installation TDN depuis le point de captage des eaux superficielles de la source de l'Oeillal, il est prévu en particulier que 33 000 m³ seront réutilisés dans l'usine sous forme de vapeur d'eau.

7 IMPACT DU PROJET SUR LA SANTE HUMAINE

Pour une meilleure lisibilité des résultats, la MRAe recommande de préciser les quotients de danger et les excès de risques individuels pour tous les traceurs de risques, pour les différentes voies d'exposition.

Dans la mesure où les quotients de danger et les excès de risque individuels ont été calculés à partir de valeurs modélisées, la MRAe recommande que les concentrations des différentes substances émises dans l'environnement soient mesurées dès la mise en service des installations, afin de s'assurer de l'exactitude des hypothèses retenues.

Les tableaux joints en Annexe n° 3 présentent les calculs de risques des traceurs de risques sanitaires pour l'exposition par inhalation (scénario d'exposition chronique et aigu) et par ingestion, évaluées dans l'étude d'impact de 2016, mis à jour avec les Valeurs Toxicologiques de Référence recherchées dans le cadre du document « Appréciation des changements des circonstances de fait de l'étude d'impact du projet TDN » référencé TRICASTIN-23-011234 et daté du 31 janvier 2023.

Les mises à jour réalisées ne remettent pas en cause les conclusions de l'étude d'impact de 2016, et confirment que l'ensemble des résultats, pour les effets à seuil et sans seuil, sont inférieurs aux valeurs de référence.

Enfin, l'arrêté préfectoral n°DREAL-UID11-2017-39 impose des prescriptions et des exigences spécifiques de contrôle des différents rejets de l'installation TDN (article 3.2.3.5 et article 9.1.6), dès sa mise en service, au titre de la surveillance des émissions et de leurs effets.


8 CONSOMMATION ENERGETIQUE ET EMISSIONS DE GAZ A EFFET DE SERRE

Dans un contexte de changement climatique, la MRAe recommande de proposer des solutions visant à réduire les besoins énergétiques et les émissions de GES du projet voire proposer des solutions alternatives moins énergivores et émettrices de GES permettant de traiter les effluents nitrates, les technologies disponibles ayant pu évoluer depuis 2016.

L'établissement Orano de Malvésí est engagé depuis de nombreuses années dans une démarche de réduction de son empreinte environnementale, avec de nombreuses réalisations récentes concrètes :

- mise en place d'éclairage LED sur l'ensemble de l'usine,
- amélioration du traitement des événements de l'atelier fluoration, permettant de réduire de 10% la consommation d'énergie du site,
- modernisation des chaudières qui fournissent la vapeur et les calories nécessaires au fonctionnement de l'usine, permettant d'en améliorer la performance énergétique (objet d'un porter à connaissance communiqué à la DREAL en avril 2022). On estime que les améliorations apportées par la modernisation des chaudières permettent de réduire leur consommation de gaz d'au moins 3,2% soit près de 2% de la consommation totale du site. Le remplacement d'un brûleur de chaudière a permis par ailleurs l'économie de 500 teq CO₂/an

Globalement, la mise en œuvre des différentes actions a contribué à réduire les besoins énergétiques et notamment les émissions de GES propres du site de 80% en moins de 10 ans.

Référence* : TRICASTIN-23-020334		Orano Chimie - Enrichissement		
Version 1.0	PAGE 9/11	Installation : Malvésí ICPE	Type de document* : NT	
Ancien Code : /		Objet / Titre* : MEMOIRE EN REPONSE		
Référence RGF : /		A L'AVIS DE LA MRAE RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)		

S'agissant du procédé TDN en lui-même, le rapport d'expertise établi le 29 septembre 2017 (cf. Annexe n° 2), indique, après avoir pointé l'absence de solution alternative au charbon, que « la consommation de charbon est de 0,28 kg par litre d'effluent traité (soit 5 700 tonnes par an), c'est important mais (...) le remplacer par une autre source de carbone, moins efficace, conduirait à augmenter les rejets de GES [gaz à effet de serre] » (cf. p. 22 du rapport).

Comme indiqué ci-dessus (cf. point 3), les équipes techniques d'Orano ont revisité une nouvelle fois, depuis la délivrance de l'arrêté d'autorisation du projet TDN le 8 novembre 2017, les autres solutions envisageables qui avaient été écartées au stade du processus de recherche et de développement (cf. Annexe n° 1). Au bénéfice de ce travail, la conclusion du bilan coûts / avantage effectuée lors de l'instruction de la demande d'autorisation ayant conduit à l'arrêté du 8 novembre 2017 reste la suivante le procédé THOR demeure la meilleure solution pour traiter les effluents nitrates contenus dans les bassins d'évaporation (qui contiennent des radionucléides artificiels).

9 GESTION DES DECHETS PRODUITS (ENTREPOSAGE, TRANSPORT ET TRAITEMENT DES DECHETS TFA)

La MRAe recommande de privilégier un transport des déchets par voie ferroviaire ou de justifier le choix d'un transport par la route.

Le transport par route des déchets TFA issus du procédé TDN est aujourd'hui justifié dans la mesure où toutes les évacuations de déchets organisées entre le site de Malvésí et le CIRES de l'ANDRA sont opérées par la route.

Toutefois, si la solution ferrée devenait praticable à l'avenir à l'échelle du site de Malvésí dans son ensemble, elle serait privilégiée pour les déchets TFA issus du procédé TDN sur la base d'une étude de faisabilité technique qui pourra inclure un transport test.


10 PAYSAGE

La MRAe recommande de préciser les mesures d'insertion paysagère retenues en réponse aux observations de l'enquête publique, de proposer des mesures d'accompagnement paysager afin de réduire également les vues depuis l'Oppidum de Montlaurès, ainsi que de mener une réflexion sur la teinte du bâti, afin que les volumes s'effacent dans les perceptions lointaines.

Le projet TDN a fait l'objet d'un avis de l'Architecte des Bâtiments de France dans le cadre de la procédure ayant conduit à la délivrance du permis de construire en date du 7 juillet 2016.

Dans le cadre de son avis, l'Architecte des Bâtiments de France a souhaité qu'Orano puisse « proposer des mesures d'accompagnement paysager qui permettraient de réduire les vues sur ces nouveaux bâtiments depuis le monument lui-même, mais aussi depuis les voies publiques des abords. Par exemple, des alignements d'arbres à hautes tiges et de clôtures végétales en bordure du complexe industriel ».


L'arrêté de permis de construire en date du 7 juillet 2016 a repris ces prescriptions en imposant donc à Orano de les respecter.

<i>Référence*</i> : TRICASTIN-23-020334		Orano Chimie - Enrichissement		
Version 1.0	PAGE 10/11	<i>Installation</i> : Malvési ICPE	<i>Type de document*</i> : NT	
<i>Ancien Code</i> : /		<i>Objet / Titre*</i> : MEMOIRE EN REPONSE		
<i>Référence RGF</i> : /		A L'AVIS DE LA MRAE RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)		

L'arrêté d'autorisation du projet TDN en date du 8 novembre 2017 s'est également inspiré de ces prescriptions, en imposant à Orano :

- le « *choix du ton du bardage de l'installation favorisant l'intégration paysagère* » ;
- la « *mise en place d'un écran de végétalisation (en limite de propriété) en direction des habitations et des voies de circulation afin d'atténuer l'impact visuel* ».

En exécution de ces prescriptions, Orano confirme qu'il est prévu de réaliser un aménagement paysager sur les terrains longeant la route bordant la partie nord du site comprenant une haie de persistants composée d'essences résistantes à la sécheresse permettant d'atténuer l'impact visuel de l'installation TDN, ainsi que de la zone industrielle nord du site.

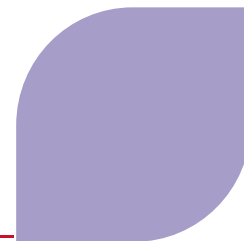
<i>Référence*</i> : TRICASTIN-23-020334		Orano Chimie - Enrichissement		
Version 1.0	PAGE 11/11	<i>Installation : Malvési ICPE</i>	<i>Type de document*</i> : NT	
<i>Ancien Code :</i> /		<i>Objet / Titre*</i> : MEMOIRE EN REPONSE		
<i>Référence RGF :</i> /		A L'AVIS DE LA MRAE RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)		

11 ANNEXES

Annexe 1 – Note Technique du 07.12.2016 n° CXM-16-003060 - Solutions alternatives à THOR pour TDN

Annexe 2 - Rapport et avis du projet TDN par JC. Bernier suite à la lettre du 24.05.2017 du Préfet pour une tierce expertise

Annexe 3 – Tableaux quotients de danger



Solutions alternatives au procédé THOR[®] pour le traitement des nitrates de Malvésí

Note technique

Rédacteurs :

Emetteur : A. LEFEVRE	DPCXII	<i>p.o. g.j. Charrier</i>
Vérificateur : G. VIDEAU	DO	<i>[Signature]</i>
Rédacteur : G. REVES	DPCXII	<i>[Signature]</i>

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 1/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Sommaire

1	Introduction	4
2	Les différents procédés étudiés	6
2.1	La valorisation directe comme engrais azoté	6
2.2	Les techniques membranaires	7
2.2.1	Osmose inverse	7
2.2.2	Electrodialyse	7
2.2.3	Bilan des techniques de séparation :	9
2.3	Voie Echanges d'ions	11
2.3.1	Résines échangeuses d'ions	11
2.3.2	Extraction par solvant	11
2.4	Voie évaporation ou cristallisation	16
2.4.1	Evaporation naturelle ou contrôlée	16
2.5	Voie biologique	17
2.6	Voie réduction chimique	22
2.6.1	Procédés à base de réducteurs puissants	22
2.6.2	Dénitration par l'acide formique	27
2.7	Les procédés chimiques de précipitation	30
2.7.1	Précipitation du technétium	30
2.8	Traitement sélectif des ions ammonium	31
2.8.1	Stripping	31
2.8.2	Précipitation de l'ammonium par les phosphates	33
2.9	Voie thermique	35
2.9.1	Calcination en four tournant	36
2.9.2	Décomposition par ISOFLASH	39
2.9.3	Calcination en four à lit fluidisé	42
2.9.4	Calcination – céramisation	44
2.9.5	Autres procédés thermiques	45
2.9.6	Conclusions sur la dénitration thermique	46
2.10	Voie électrochimique	48
2.10.1	Les procédés par électrolyse	48
2.11	Voie cimentation	52
2.11.1	Cimentation directe ou après stripping	52

2.12	Les procédés les plus récents	58
2.12.1	Oxydation super critique	58
2.12.2	Steam-Reforming (Procédé THOR®)	65
3	Dépenses de R&D consacrées au sujet	76
4	Conclusions et raisons du choix du procédé THOR	77

Solutions alternatives au procédé THOR® pour le traitement des nitrates de Malvés	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 3/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

1 Introduction

L'objectif de cette note est de présenter les différents procédés alternatifs testés dans le cadre de la recherche de solutions de traitement des effluents nitrates du site AREVA NC de Malvés.

Elle vient ainsi développer le chapitre 6 et son annexe 5 (MTD) de l'étude d'impact du DDAE consacré à l'exposé des alternatives techniques, à la justification du choix du procédé THOR et sa situation par rapport aux meilleures technologies disponibles.

Les différents procédés étudiés sont exposés brièvement, leurs avantages et inconvénients exposés de manière factuelle, ainsi que les principales conclusions ayant conduit à retenir ou non le procédé.

On y trouvera une synthèse des différentes voies identifiées et examinées pour le traitement de ces effluents depuis le début des années 1990.

Les premières tentatives pour éliminer les effluents des lagunes remontent en effet à 1992 avec la création d'un groupe de travail « effluents nitrates » regroupant des représentants industriels du nucléaire et des centres de R&D (COMURHEX, FBFC, COGEMA, Centre de Recherche de Voreppe de Pechiney, CEA Cadarache, INRA/Narbonne).

Trois procédés sont retenus à l'époque comme étant prometteurs :

- Destruction thermique des nitrates,
- Électrolyse à membrane,
- Traitement biologique.

Les essais laboratoire et/ou pilote réalisés ne s'avérant pas concluants, une étude bibliographique est lancée en 2002 auprès de Taylor Nelson Sofres visant à rechercher les procédés industriels mis en œuvre au niveau mondial et conduit à identifier deux procédés intéressants :

- Récupération d'acide nitrique par extraction liquide-liquide après déplacement des ions nitrates par l'acide sulfurique,
- Récupération d'acide nitrique après décomposition thermique des ions nitrates.

Une étude comparative des deux procédés conduit alors à privilégier le procédé par voie solvant (extraction liquide-liquide). Cette voie a été longuement pilotée au SEPA en 2005-2006 et a fait l'objet d'une évaluation très poussée qui a conduit finalement à son abandon.

En 2007, des études bibliographiques ont donc été relancées, l'une sur les procédés en exploitation où à l'étude par le DOE (U.S. Department Of Energy) sur des effluents similaires, et l'autre par ARKEMA.

Les nouveaux procédés qui émergent sont alors :

- La dénitrification thermique,
- La destruction des nitrates en milieu eau sous ou supercritique,
- Le procédé steam-reforming,
- La cimentation.

Parmi tous ces procédés, le procédé retenu en 2008, à l'issue d'un appel d'offre international, pour une faisabilité technico économique est le procédé de « Steam Reforming » ou reformage à la vapeur en lit

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvés	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 4/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

fluidisé (procédé THOR[®] développé par la société STUDSVIK US). Il permet de convertir les nitrates et l'ammonium en azote, en présence de carbone et de vapeur surchauffée et de produire une céramique (type néphéline) compatible avec les objectifs de qualité du déchet. Il a de plus l'avantage de ne produire aucun produit secondaire.

En parallèle, un groupe de réflexion dit « ODIN » est constitué pour identifier une alternative technique en cas d'échec de ce procédé. Le seul procédé alternatif retenu par le groupe de travail est une dénitrification thermique en calcinateur tournant, très proche de la voie retenue par le CEA pour le traitement des effluents de la STEL de Saclay (atomisation puis séchage en calcinateur ou Isoflash).

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvés	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 5/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

2 Les différents procédés étudiés

2.1 La valorisation directe comme engrais azoté

Compte tenu de la forte concentration en azote (ammoniacale et nitrique) des effluents, leur utilisation en tant qu'engrais ou leur valorisation dans la fabrication d'engrais a été examinée.

Des **essais** en collaboration avec l'INRA de Versailles ont notamment été menés entre 1994 et 1998 pour d'une part valider le pouvoir fertilisant des solutions par rapport à celles du commerce, et d'autre part étudier les éventuels effets d'accumulation des métaux et radioéléments dans les plantes. Ces essais ont notamment consistés à comparer, en serre, la croissance de peupliers et de roses.

Les **résultats** obtenus montrent que la production végétale utilisant l'effluent nitraté comme solution nutritive est analogue à celle obtenue avec une solution nutritive témoin utilisant tous les constituants d'un engrais classique, sauf dans le cas des peupliers.

Concernant ces derniers, une baisse de la production végétale d'environ 20 à 30 % est constatée, sans symptôme de phytotoxicité sur les végétaux. Toutefois, les teneurs en Nickel et en Cobalt sont plus élevées que celles du groupe témoin. La présence de ces deux éléments est peut être suffisante pour modifier la croissance des peupliers, même en dessous du seuil de phytotoxicité.

Après un traitement d'élimination du Technétium par précipitation (cf. § 2.7.1.), qui a également pour effet l'élimination des métaux lourds présents à l'origine en faible concentration dans les solutions, on constate une croissance identique au groupe de peupliers témoins alimentés avec une solution nutritive classique.

Bien que les études relatives à l'impact sanitaire potentiel aient montré l'absence de risque radiologique, notamment sur les effluents débarrassés de leur technétium, un examen de la réglementation, complété par des contacts avec les fabricants d'engrais, ont conduit à abandonner les recherches sur cette voie de valorisation.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 6/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

2.2 Les techniques membranaires

2.2.1 Osmose inverse

PRINCIPE :

Ce procédé membranaire permet la séparation des espèces ioniques. Les caractéristiques des membranes sont les suivantes :

	Osmose inverse
Diamètres des pores	< 0,5 nm
Espèces retenues	Sels
Mécanisme de transfert	Diffusionnel
Pression appliquée	30 à 80 bar
Débit spécifique	10 à 60 L/h/m ²

BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvésí :

La **maturité technique** du procédé est acquise, mais les principales limitations de la technique sont :

- la nécessité de traiter des effluents à pH neutre, car les membranes organiques résistent très mal à des pH acides,
- la sensibilité des membranes aux sels dissous (de calcium en particulier) qui ont tendance à colmater les pores des membranes : un prétraitement (adoucissement) des effluents pour éliminer les espèces incriminées est alors indispensable,
- les faibles débits traités, qui conduisent à augmenter significativement la surface de membrane et par conséquent des coûts d'investissement,
- le faible facteur de concentration limité entre l'effluent en entrée et les concentrats (environ 20), qui fait que le volume de concentrats obtenu après traitement reste significatif.

CONCLUSION :

La technique, testée avec succès en 2006 sur les eaux pluviales du site de Malvésí, ne se prête donc pas à la concentration des effluents des lagunes, trop concentrés en nitrates et calcium. Par ailleurs, elle produirait un volume encore considérable de concentrats dont l'exutoire resterait à définir.

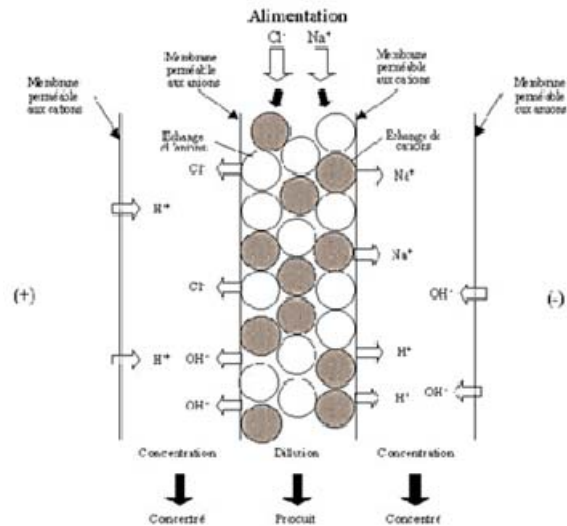
2.2.2 Electrodialyse

PRINCIPE :

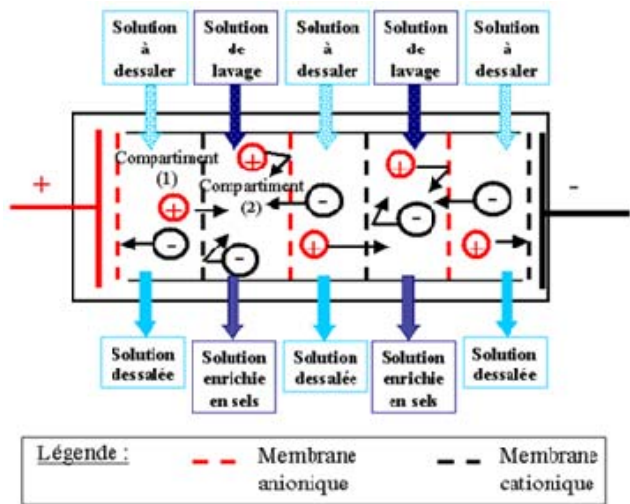
L'électrodialyse est un **procédé de nature électrochimique**. Il permet d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans une solution.

Il consiste à faire migrer des ions sous l'effet d'un champ électrique à travers de membranes échangeuses d'ions. Les ions indésirables sont éliminés sélectivement du flux aqueux par passage à travers des membranes semi-perméables.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 7/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		



Les électro dialyseurs sont généralement constitués d'un empilement de membranes échangeuses d'ions à caractères alternativement anionique et cationique séparées par des espaceurs (cf. figures ci-après). Un couple de deux membranes et de deux espaceurs constitue une cellule, un électrodialyseur peut être constitué d'une centaine de cellules :



Deux compartiments (1) et (2) sont séparés par des membranes alternativement anioniques et cationiques. Comme leur nom l'indique, sous l'action d'un champ électrique, les premières ne se laissent franchir que par des anions, les secondes par des cations.

Les cations migrent dans le sens du courant électrique. Ils peuvent sortir du compartiment en traversant la membrane cationique, mais ils ne peuvent pas sortir du compartiment (2), car ils trouvent sur leur chemin une membrane anionique.

Les anions migrent dans le sens inverse du courant électrique. Ils peuvent eux aussi sortir du compartiment (1) en traversant la membrane anionique, mais ils ne peuvent pas sortir du compartiment (2) car la membrane cationique les en empêche.

En conséquence, le compartiment (1) s'appauvrit en sel dissous : on l'appelle compartiment de dilution.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvés	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 8/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Le compartiment (2) s'enrichit en sels dissous: on l'appelle compartiment de concentration.

La concentration des substances dissoutes non ionisées n'est pas modifiée.

Aux deux extrémités de l'appareil, se trouvent les électrodes, qui permettent le passage du courant électrique. Les membranes délimitant les compartiments sont alternativement anioniques et cationiques. Les flux circulant dans les compartiments sont alternativement enrichis et appauvris en sels.

BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvésí :

La **maturité technique** du procédé est acquise avec plusieurs exemples de procédés industriels de séparation des nitrates qui ont été développés. Pour illustration :

- Le procédé NitRem permet de réduire à moins de 25 mg/L de nitrates la concentration d'eaux initialement supérieures à 50 mg/L,
- La société française [Eurodia](#) présente une expérience industrielle significative des technologies d'électrodialyse et d'électrodialyse à inversion. Elle a fourni des usines de traitement des nitrates en Europe qui peuvent produire jusqu'à 3 500 m³/j d'eau potable. L'expertise de Eurodia dans ce domaine permet d'atteindre des efficacités de séparation allant jusqu'à 90%.

Au chapitre des **inconvenients**, on citera ;

- L'électrodialyse présente un coût énergétique élevé,
- Les effluents doivent subir un traitement préalable afin d'éviter le colmatage des membranes. Un prétraitement (charbon actif, précipitation, floculation...) est nécessaire pour éliminer les éléments en suspension et alcalins qui risquent de boucher les membranes.
- Certaines substances sont également capables de neutraliser la membrane, comme par exemple les anions organiques de grande taille, les colloïdes, les oxydes de fer et de manganèse, perturbant l'effet sélectif de la membrane,
- L'utilisation de membranes entraîne une maintenance régulière du fait du phénomène de colmatage des membranes, ainsi qu'une production de déchets dont il faut prévoir le retraitement.

CONCLUSION :

En conclusion, le procédé est utilisé de manière industrielle pour le dessalement de l'eau de mer, **mais n'est pas adapté aux effluents concentrés comprenant de nombreuses espèces chimiques en solution** comme le sont les effluents de Malvésí.

2.2.3 Bilan des techniques de séparation :

Ces techniques de séparation – concentration ne peuvent accepter directement les effluents de Malvésí.

Elles ne traitent qu'une partie des problématiques de nos effluents. Elles ne permettent pas d'éliminer les nitrates et génèrent des sous-produits dont les filières d'élimination sont à développer.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 9/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

	Avantages	Inconvénients
Osmose inverse	<ul style="list-style-type: none"> - Développement démontré à l'échelle industrielle, mais pas pour les nitrates en particulier, - Aucune addition de produits chimiques requise. 	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé de concentration et non de destruction des nitrates, - Volume important de concentrats dont la gestion est à définir, - Coûts d'investissement significatifs afin de pouvoir traiter d'importants débits, - Prétraitement des effluents requis, - Faible domaine d'application,
Electrodialyse	<ul style="list-style-type: none"> - Développement démontré à l'échelle industrielle, mais pas pour les nitrates en particulier, - Aucune addition de produits chimiques requise, - Domaine d'application étendu. 	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé de concentration et non de destruction des nitrates, - Production d'un flux d'acide nitrique, - Prétraitement des effluents requis, - Coût d'investissement significatif.
Echange d'ions	<ul style="list-style-type: none"> - Développement industriel - Domaine d'application étendu 	<ul style="list-style-type: none"> - Procédé de concentration et non de destruction des nitrates, - Le traitement des résines produit d'importants volumes de déchets ou d'effluents à conditionner ou à traiter

Au regard des développements nécessaires pour chaque procédé (maturité vis-à-vis d'une adaptation aux effluents Malvésii), **aucun de ces procédés de concentration des nitrates préalable à une étape de destruction des nitrates ne peut être retenu.**

Elles pourraient par contre être utilisées en complément d'autres méthodes de traitement, en particulier avant rejet au milieu naturel.

2.3 Voie Echanges d'ions

2.3.1 Résines échangeuses d'ions

PRINCIPE :

Les procédés utilisant des échanges d'ions ont été appliqués à l'élimination des nitrates à partir de 1982.

Une résine de type anionique pourrait notamment être utilisée pour traiter les effluents nitrates. Ces résines ont une capacité de 1 éq/L et leur sélectivité est la suivante:



BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvésii :

Compte tenu de la sélectivité des résines anioniques, la présence de sulfate dans le flux à traiter entraîne une plus grande consommation de résine.

Les résines sont sous une forme initiale chlorures (Cl⁻). L'échange ionique avec la solution à traiter conduira à augmenter les rejets Cl⁻ dans les effluents.

Une fois saturées, les résines peuvent être gérées de différentes manières :

- Elles peuvent être régénérées à l'aide de NaCl : dans notre cas, la quantité de sel consommé va être extrêmement élevée,
- Elles peuvent être considérées comme un déchet et être évacuées telles qu'elles, sous réserve d'acceptation du type l'emballage et du contenu en complexants
- ou encore incinérées,

Au chapitre des **inconvénients**, on citera :

- Que le procédé est mal adapté au traitement des flux fortement chargés en nitrates,
- Que la régénération des résines produit un important volume d'effluents faiblement contaminés dont la teneur importante en chlorures rend leur traitement complexe,
- Le fonctionnement à résines perdues conduirait à former d'importantes quantités de déchets faiblement actifs dont les procédés de conditionnement restent à valider.

CONCLUSION :

En conclusion, le procédé est utilisé de manière industrielle pour le dessalement de l'eau de mer, mais **n'est pas adapté aux effluents concentrés comprenant de nombreuses espèces chimiques en solution comme le sont les effluents de Malvésii.**

2.3.2 Extraction par solvant

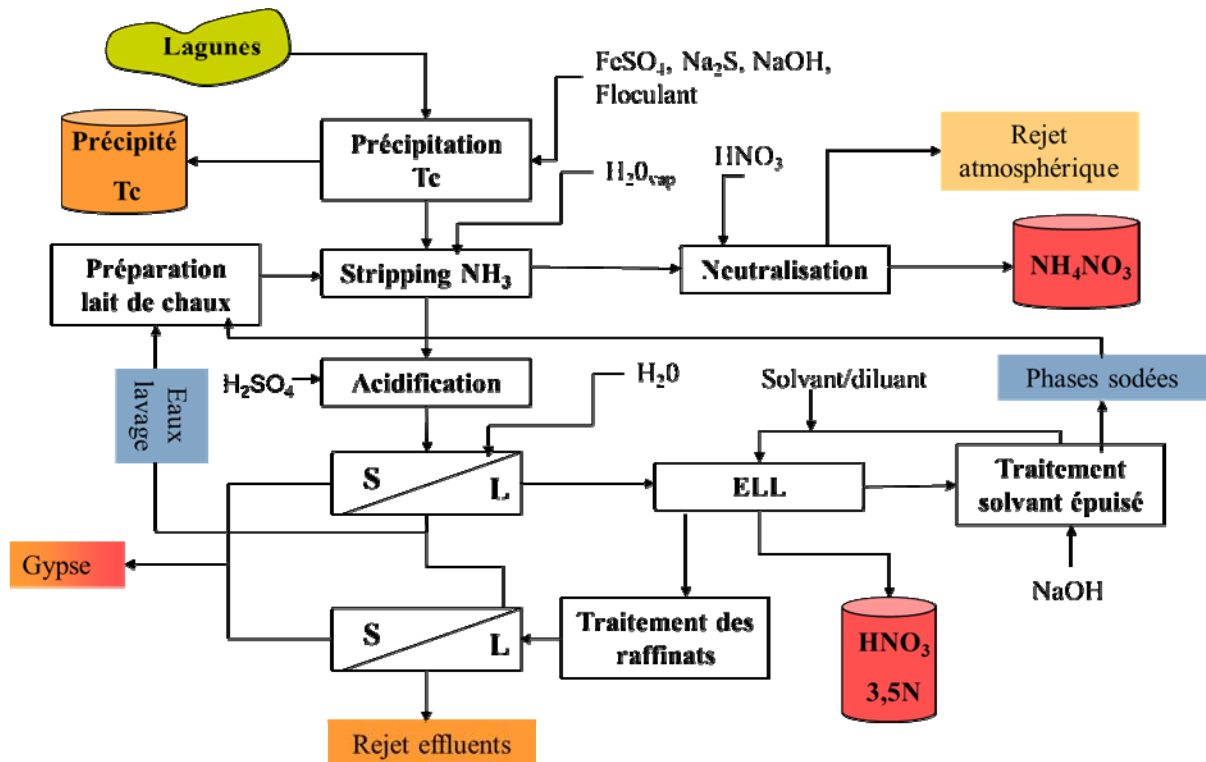
PRINCIPE :

La voie solvant permet de convertir les ions nitrates et ammonium contenus dans les lagunes en sous-produits valorisables (acide nitrique 13,6N et solution ammoniacale à 25%).

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésii	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 11/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvésí :

Le procédé devrait cependant comprendre les différentes étapes suivantes :



- **Détechnéciation** : précipitation du technétium (réduction du TcO_4^- en TcO_2) en milieu basique et réducteur puis de séparer les boues de technétium par filtration (voir descriptif précédent),
- **Stripping ammoniacque** : étape de récupération de NH_3 permettant de s'affranchir du problème d'explosivité dû à la présence importante de nitrate d'ammonium dans l'effluent,
- **Précipitation / Filtration du gypse** : l'ajout d'acide sulfurique permet de déplacer les ions nitrates et le précipité formé (sulfate de calcium) est filtré,
- **Extraction des nitrates** : l'extraction liquide/liquide est destinée à récupérer les nitrates sous forme d'acide nitrique par extraction sur TPB 50% et dés extraction à l'eau. L'objectif est d'assurer un épuisement en nitrates dans les raffinats à moins de 50 mg/l, tout en produisant un acide concentré,
- **Traitement des raffinats et extraction du radium** : Précipitation des ions sulfates à la chaux, neutralisation de l'effluents avec de l'acide chlorhydrique et séparation par filtration l'effluent liquide du gypse formé. Une étape d'extraction du radium est ajoutée afin de rendre l'effluent liquide compatible avec les normes de rejet en radium.
- **Rectification de l'acide nitrique et Régénération du solvant** : après la dés extraction, le solvant déchargé est envoyé vers la régénération solvant et la phase aqueuse (acide nitrique) vers la rectification afin d'être concentré à 13,6N.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 12/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

ESSAIS :

Après des essais en laboratoire et micropilote en 2004, **deux campagnes de pilotage** (campagne n°1 et campagne n°2) avec des cuves agitées en série ont été menées au SEPA en 2005 et 2006. Ces essais ont été effectués sur une solution provenant du bassin B7 détechniciée. Afin de simuler un recyclage des eaux de filtration cette solution a été diluée avec de l'eau contenant du nitrate de calcium, du nitrate de sodium, de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique.

A. Campagne n°1

Les essais ont permis d'observer et d'interpréter les résultats suivants :

- Formation de carbonate de calcium : la chaux utilisée contient 10% de carbonate : la qualité de la chaux doit être changée,
- Formation de gypse du fait de la présence de sulfates dans les eaux de recyclage,
- pH de la solution = 9,3. Ce pH est trop bas pour entraîner NH_3 , NH_4^+ est prédominant quand $\text{pH} < 9,3$.
- il est nécessaire d'augmenter l'excès de chaux (ici 20%) ou utiliser une chaux de meilleure qualité pour avoir un $\text{pH} > \text{pKa}$,
- la solution condensée d'ammoniaque est plus concentrée à faible débit de vapeur.

Cette campagne de pilotage menée au SEPA a permis d'obtenir des solutions strippées contenant au final 5,2 g/l en NH_4^+ , 69,5 g/l en Ca^{2+} et 273 g/l de nitrates. Les vapeurs en sortie contiennent en moyenne 3 mol/l de NH_4^+ et de 15 à 30 mg/l en nitrates. Les conclusions notées dans le rapport d'essais sont qu'il serait nécessaire de reconcentrer les vapeurs pour atteindre l'objectif d'une solution ammoniacale de 10M mais cette étape de concentration peut poser des problèmes pour la limite de nitrates à ne pas dépasser qui est de 30 mg/l.

B. Campagne n°2

Suite à la première campagne au SEPA, il a été décidé de modifier la configuration du pilote en augmentant la différence de hauteur entre les réacteurs. Ceci dans l'optique de pouvoir utiliser trois réacteurs en série sans problème de siphonage. Il a été décidé de supprimer le recyclage des eaux des ateliers de filtration du gypse pour éviter la présence de sulfates. Le débit de chaux a été augmenté pour se situer dans la bonne fourchette de pH pour entraîner NH_3 .

Les résultats sont cohérents avec ceux de la campagne n°1. Les solutions strippées contiennent dans le meilleur des cas 161 mg/l de NH_4^+ , et les vapeurs contiennent 3,28 mol/l de NH_3 . Une reconcentration sera également nécessaire.

D'après le rapport d'essais, des essais complémentaires peuvent être envisagés en augmentant le nombre de réacteurs afin d'atteindre la concentration en ammoniac souhaitée de 10M.

C. Test complémentaire (2006)

Un dernier essai complémentaire aux campagnes n°1 et n°2 a été mené au SEPA en 2006. Ce dernier test a été effectué sur le montage à 3 réacteurs où le pH du dernier réacteur est augmenté ($\text{pH}=13$) par ajout de soude pour favoriser le désengagement de NH_4^+ .

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 13/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Ce test montre que :

- la consommation de soude est trop élevée si l'on veut obtenir un effet significatif,
- des solides en suspension se forment (154 kg/m³ de solution strippée). Ceci est expliqué par une recombinaison de la chaux par l'apport des ions hydroxydes,
- le rendement d'élimination de NH₄⁺ est de 75%, non satisfaisant au regard des désavantages qu'apporte cet ajout de soude.



Stripping ammoniacal : à l'échelle laboratoire (à gauche), à l'échelle pilote (à droite)



Précipitation et filtration du gypse

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 14/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		



Extraction liquide/liquide : pilote en colonne agitée

CONCLUSION :

L'exploitation complète de ces campagnes de pilotage a permis d'identifier des **inconvenients tels que le procédé n'a pas été retenu** :

- L'extraction de l'acide nitrique est incomplète et l'effluent final contient encore quelques g/l de nitrates, **ce qui imposerait d'ajouter une étape complémentaire de finition à un procédé déjà complexe,**
- ce même **effluent final est très concentré en sels** (> 150 g/L de sulfates et chlorures de calcium, sodium et magnésium), ce qui rend son rejet à l'environnement problématique,
- la **quantité de gypse générée est extrêmement importante** (de l'ordre de 70 000 m³ par an), son pH est très acide et sa teneur en nitrates lixiviables importante, ce qui rend sa gestion sur site très délicate,
- enfin les sous-produits générés (acide nitrique dilué et nitrate d'ammonium) nécessitent soit de développer une filière de commercialisation externe, soit d'ajouter **une étape supplémentaire de rectification** (concentration) de l'acide pour pouvoir le recycler dans le procédé de conversion de Malvési.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvési	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 15/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

2.4 Voie évaporation ou cristallisation

2.4.1 Evaporation naturelle ou contrôlée

L'évaporation naturelle (sous l'effet du vent et de la température) est largement utilisée sur le site pour concentrer les effluents nitrates provenant de l'usine. Elle trouve cependant ses limites (concentration d'un facteur 10 environ) du fait que plus la solution est concentrée, moins elle échange d'eau avec l'air extérieur, ce qui limite sa concentration maximale, dans les conditions climatiques locales, à environ 800 g/L de nitrates.

Il reste cependant possible de cristalliser ces solutions, dans des conditions de température et d'hygrométrie contrôlées (par exemple en étuve à 110°C ou par évaporation / distillation sous vide), mais on constate très vite que le produit reste très hygroscopique (il reprend de l'eau et se liquéfie), ce qui le rend la forme cristallisée très instable.

Cependant, **l'acceptation de cette solution cristallisée en centre de stockage de déchets est impossible** dans la mesure où ceux-ci impose à l'acceptation une fraction soluble inférieure à 10%, alors que le produit est soluble à 100%.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 16/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

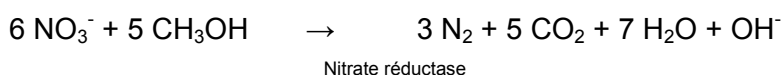
2.5 Voie biologique

PRINCIPE :

L'objectif consiste à utiliser le métabolisme de certaines bactéries de façon à réduire les nitrates en diazote N₂. C'est la dénitrification biologique. Elle utilise la capacité qu'ont certaines bactéries d'opter pour un mode de respiration alternatif en fonction des changements du milieu.

Ces bactéries spécifiques, satisfont leur besoin en oxygène en milieu hypoxique ou anoxique (en déficit ou en l'absence d'oxygène), par une désoxygénation des ions nitrates : Les nitrates servent alors de comburant métabolique et de brique physiologique.

L'équation bilan qui régit la production d'énergie est :



L'apparition d'un ion hydroxyle lors de la dégradation des nitrates et la fragilité des bactéries au changement de pH (facteur inhibant) explique la rectification du pH par ajout de H₃PO₄ au fur et à mesure de la filtration biologique.

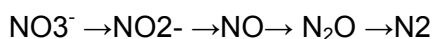
On peut trouver l'azote sous différentes formes en fonction des étapes de réduction de celui-ci par les bactéries en fonction de la teneur en oxygène du milieu. L'oxygène est en effet parmi les facteurs physico-chimiques qui peuvent être néfastes à une dénitrification complète.

Les autres facteurs limitant étant, outre le pH, la concentration en nitrates, les métaux lourds, les ions Na, Cl, NH₄⁺ ainsi que Ca qui va poser des problèmes de précipitation avec les phosphates.

Le rapport Carbone / Azote / Phosphore est à maîtriser.

Le cycle métabolique de l'azote dans ces conditions est un peu complexe et fait l'objet de nombreuses thèses.

En simplifiant, voici les différentes étapes de réduction des nitrates par la réaction métabolique de l'enzyme nitrate réductase :



Il arrive que les bactéries n'aillent pas jusqu'à la phase ultime de cette réaction, notamment si le taux de d'oxygène est suffisant pour satisfaire leurs besoins. Dans un milieu hypoxique, la dénitrification est alors en partie arrêtée aux stades NO ou, plus souvent, N₂O qui sont des gaz à effet de serre.

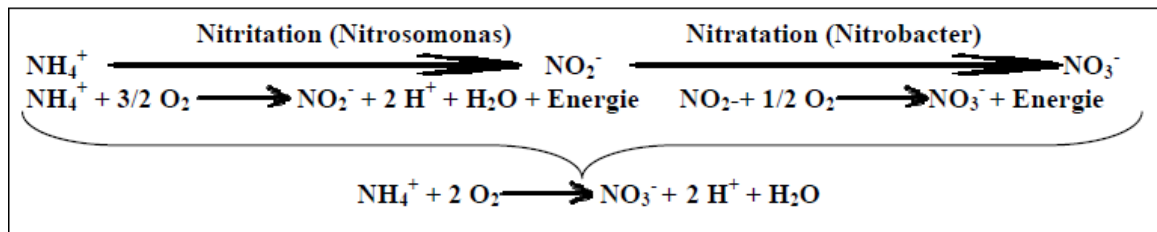
En effet, les bactéries dénitrifiantes utilisent préférentiellement l'oxydant ayant le couple d'oxydo-réduction le plus élevé.

Par conséquent, pour ce type de traitement, le réacteur biologique doit se trouver en anaérobie stricte (absence d'oxygène).

Traitement des ammoniums

Il s'agit d'utiliser le métabolisme de deux bactéries autotrophes (apport de carbone sous forme minérale) afin de réaliser une oxydation de l'ion ammonium en nitrite puis en nitrates. Elle s'effectue donc en deux étapes dont les schémas réactionnels sont les suivants :

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 17/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

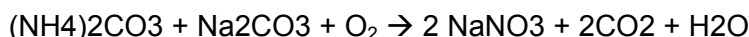


Comme la réaction bilan nous le montre 2 moles de dioxygène sont nécessaires pour que la réaction ait lieu. Il faut donc se placer en milieu aérobie qui peut être optimisé par un bullage d'air. De plus, dans les produits de la réaction apparaissent des protons qui laissent présager une acidification du milieu. Une rectification pH au fur et à mesure de la nitrification des effluents est nécessaire. Pour tous les procédés d'élimination biologique de l'ammonium, il faut :

- Un milieu bien aéré.
- Une régulation du pH aux alentours de 8.5.
- Une absence d'oxydants et de produits inhibant le développement des bactéries dans l'eau à traiter et dans l'eau de dilution.
- La température qui doit être contrôlée (25 à 30°C) pour un rendement optimal.

Remarque: En dessous de 4 à 5°C l'activité bactérienne est complètement inhibée.

Ces bactéries sont autotrophes, leur source de carbone est minérale. Il faut donc apporter du carbonate de sodium pour leur développement. L'équation de la réaction minérale est alors :



BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvésí :

La voie biologique est très attractive pour le traitement des effluents industriels, même fortement concentrés. Toutefois, sa mise en œuvre reste difficile du fait du manque de souches bactériennes adaptées.

En raison de la composition chimique de l'effluent à traiter (salinité et force ionique élevées), et même si des dilutions d'effluent doivent être envisagées avant traitement, la dénitrification biologique ne peut se concevoir qu'avec l'intervention de micro-organismes modérés à hyper-halophiles (micro-organismes pouvant supporter jusqu'à 25% de NaCl pour leur croissance), seuls capables de faire face à l'osmolarité et aux forces ioniques de l'effluent à traiter.

De multiples études ont été réalisées chez AREVA sur des effluents nitrates :

- **AREVA NP Richland:** [note EMF-1778 Biological Denitration of SPC liquid waste, J.A.Partridge, S.S.Koegler, Richland, 1995]
- **AREVA NP Romans :** [DT AF/BG- 99/561 document interne, A.Feugier 1999 : essais « pilote Bertin »]

Nos effluents ont cependant une concentration trop forte en sels qui nuit au rendement et au développement de ce type de bactéries. Il sera donc nécessaire de diluer l'effluent.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 18/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Cette méthode n'est pas à considérer comme une méthode permettant de résoudre le problème de l'azote dans nos effluents puisqu'elle ne fait que changer la forme de l'azote dans les effluents. Mais elle permet une fois couplée avec une méthode de retraitement des nitrates de retraiter 100% de l'azote.

C'est donc une étape dans le traitement biologique de nos effluents.

ESSAIS :

- **AREVA NC Malvési** : Thèse Hervé CONSTANTIN : « La biodénitrification d'un effluent industriel fortement chargé : études cinétiques, conception d'un réacteur à lit fluidisé et modélisation » 1995

Cette thèse a permis d'isoler, dans les boues des bassins de l'usine de Malvési, des souches particulièrement résistantes.

En effet, quand les souches utilisées dans la dénitrification d'effluents issus de la fabrication de combustible UO₂ donnent une valeur limite à 7,5 -8g/l de nitrates, obligeant à une forte dilution des effluents avant traitement, des souches isolées à Malvési permettent un traitement jusqu'à 35-40g/l.

Une première souche apparentée à *pseudomonas cepacia* se développe a des concentrations >30g/INO₃⁻, mais son développement est inhibé par les nitrites >4g/INO₂⁻.

Une deuxième souche, apparentée à la première, inhibée aux fortes concentrations en nitrates (>30g/l) peut se développer a de fortes concentrations en nitrites (>5g/l) et utilise indifféremment nitrates et nitrites comme accepteurs finaux d'électrons.

Une installation à l'échelle laboratoire a permis d'adapter un réacteur en lit fluidisé à biofilm, de sélectionner les conditions de culture anaérobies (support, recyclage interne du milieu de culture,...)

Rapport d'Etude PROTEUS : « Evaluation de la faisabilité d'un procédé de dénitrification d'un effluent industriel

Ce rapport d'étude propose un dimensionnement de l'installation de dénitrification et de méthanogénèse devant répondre aux différentes problématiques trouvées lors des essais précédents.

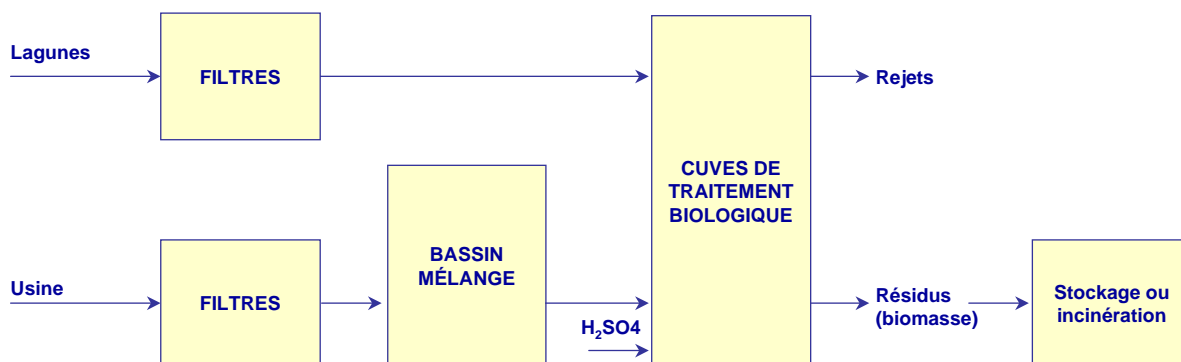


Schéma de traitement proposé

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvési	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 19/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Bilan par étape			
Étape	Produits entrants	Produits sortants	Destination/usage
Filtration	Effluent laguné	Effluent filtré	Dilution
Dilution	Effluent filtré	Effluent dilué	Traitement biologique
Traitement biologique	<p>Apport en carbone nécessaire : 3 kg de DCO par kg d'azote à dénitrifier, soit 0,6 kg de méthanol / kg de nitrate</p> <p>Apport en acide phosphorique pour la phase de croissance des bactéries</p>	Résidu biomasse	<ul style="list-style-type: none"> La biomasse ne pourra pas être stockée (odeur) Incineration après séchage : développement à prévoir

CONCLUSION :

Au chapitre des **inconvenients**, on notera :

- Cette méthode nécessite la mise en place de cuve de gros volume en vue de la cinétique de réaction,
- Elle est peu souple : La cinétique de nitrification est très lente, la durée de la montée en régime longue, problèmes en cas de mort des bactéries et risques d'engorgement,
- Problème de réensemencement en cas de mort des bactéries,
- Elle nécessite un volume d'eau de dilution en entrée d'installation très important. le flux d'effluents à traiter nécessite l'adjonction d'un volume d'eau de 770 m³/j, ce qui apparait vite rédhibitoire,
- Elle génère une quantité importante de biomasse qu'il faut retraiter en récupérant les radioéléments,
- La présence de calcium dans l'effluent à traiter entraîne la formation de tartre qui, en se déposant sur les supports de culture contenus dans les réacteurs, tue les bactéries. Cette élimination du calcium en amont du procédé de traitement biologique pose des problèmes. La technique de cristallisation à froid risque en effet d'entraîner une précipitation non seulement du nitrate de calcium, mais aussi de certains sulfates. On pourrait théoriquement envisager de faire précipiter le Ca avec du fluor, qui précipite en CaF₂, mais l'usage du fluor ne ferait que compliquer le problème.

En conclusion, outre la nécessité d'une quantité d'eau extrêmement importante, cette solution bute sur la présence de nitrate de calcium dans les effluents. **C'est un facteur rédhibitoire car le calcium entraîne la formation de tartre qui, en se déposant sur les supports contenus dans les réacteurs, tue les bactéries.**

L'autre inconvénient majeur est la génération de biomasse en quantité importante (environ 1,5 kg de biomasse par kg d'azote traité, que l'on peut récupérer avec un système de filtres presse) et qui est susceptible de piéger les radionucléides et ne peut alors être utilisée en épandage agricole : une incinération est alors nécessaire pour permettre la mise en centre de stockage des résidus générés.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 20/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Le dernier inconvénient, de nature économique, est le manque de disponibilité d'un apport carboné régulier et à faible coût, qui oblige soit à trouver une source régulière de produits riches en carbone (méthanol, mélasses,...) soit à acheter du méthanol en très grandes quantités.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 21/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

2.6 Voie réduction chimique

Les systèmes chimiques contenant des espèces inorganiques azotées sont extrêmement complexes.

Il est relativement aisé de transformer les nitrates en ammonium, mais il est bien plus compliqué de pousser la réduction jusqu'à l'azote moléculaire.

L'azote est un élément chimique dont la configuration électronique peut varier de celle de l'Hélium ($1s^2$) à celle du Néon ($1s^2, 2s^2, 1p^6$).

Cette propriété rend incertains les résultats que l'on peut obtenir en cas de réduction des nitrates par un réducteur modéré tant le degré d'oxydation par lequel peuvent passer les atomes d'azote est important. (cf. le Diagramme de Latimer ci-dessous).

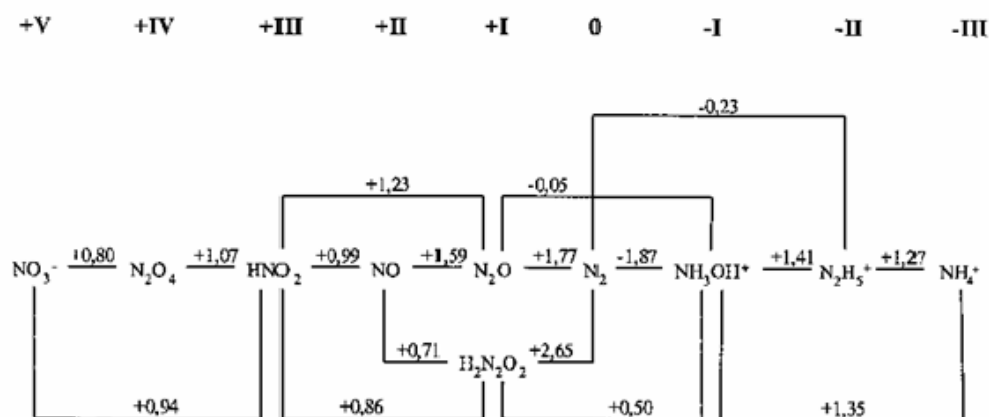


Diagramme de Latimer de l'azote (E potentiels donnés à titre indicatif en milieu acide)

Cette diversité chimique, même si la plupart des espèces ne sont que des espèces intermédiaires, nuit au rendement, à la cinétique et à la spécificité de la réaction de réduction des nitrates.

Les méthodes chimiques de décomposition des nitrates peuvent être séparées en deux catégories : non-sélectives et sélectives visant uniquement la décomposition d'un seul type d'ion, en général nitrates en ammonium.

Certaines des différentes méthodes présentées ci-après traitent le problème de la teneur en azote nitrique, ou ammoniacale de nos effluents de manière séparée. Du fait de la nature différente de l'azote ammoniacal et des nitrates, elles doivent permettre, une fois couplées entre elles, d'espérer atteindre un retraitement à 100 % des composés azotés.

2.6.1 Procédés à base de réducteurs puissants

PRINCIPE :

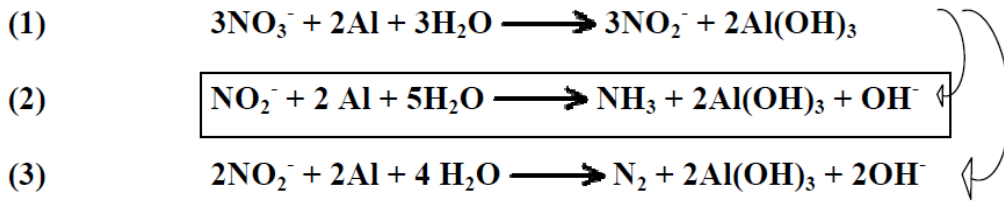
Le principe consiste en la réduction par l'hydrogène ou préférentiellement par un métal finement divisé (magnésium, manganèse, zinc, chrome, fer, cadmium, aluminium, étain, et plomb). Les types de produits et rendements de la réaction de réduction vont être dépendants des conditions de température, pH, et du métal utilisé.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 22/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvési :

- **Procédé NAC**

L'exemple ci-dessous concerne le NAC process (Nitrate to Ammonia Ceramic process) et montre l'utilisation de l'Aluminium avec les équations bilans suivantes:



Les métaux ayant des potentiels d'oxydo-réduction supérieurs à ceux nécessaires à la réduction de l'ion hydronium réduisent les nitrates en milieu acide pour donner de l'acide nitreux et finalement de l'ammoniac. On obtient en général un mélange d'oxydes d'azote, d'ammonium et d'azote.

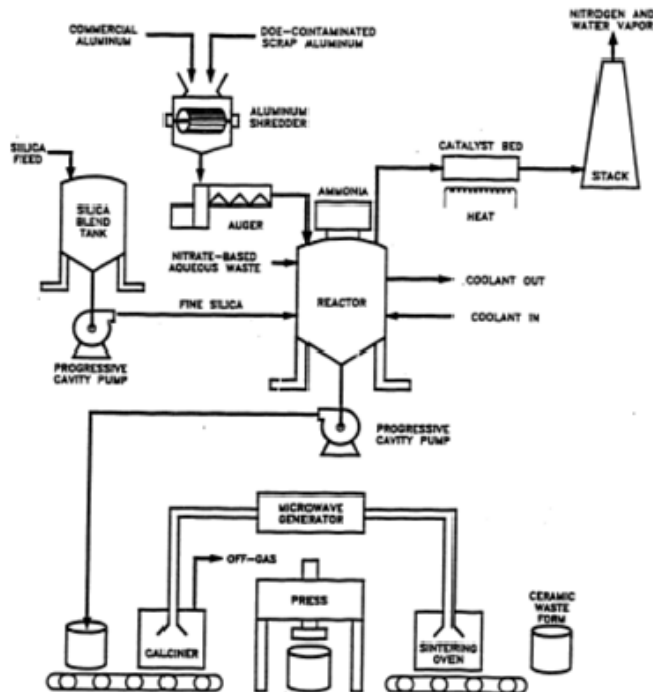
La réaction prépondérante, dans le cas de l'aluminium, est la réduction des nitrates jusqu'à l'ammoniaque (étape 2). Afin de pallier à la passivation de l'aluminium à pH<8 qui nuit au rendement de la réaction, un ajustement pH est nécessaire par ajout d'hydroxyde (généralement de la potasse).

L'hydroxyde d'aluminium présente l'avantage de co-précipiter et/ou d'adsorber beaucoup d'impuretés inorganiques présentes en solution (métaux lourds, 90Sr...) qui sont par la suite incorporées dans la céramique.

Ce procédé est particulièrement adapté au traitement d'effluents radioactifs contaminés en aluminium.

Les conditions opératoires de la réaction sont les suivantes :

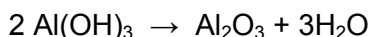
- pH > 11,5
- Température > 50°C



Procédé NAC, schéma de traitement

Solutions alternatives au procédé THOR® pour le traitement des nitrates de Malvési	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 23/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Le NH₃ est réduit à N₂ dans un four contenant un lit catalytique et l'effluent contenant du Al(OH)₃ doit être séparé pour être ensuite calciné selon l'équation bilan:



Les composés obtenus après calcination sont compactés et frittés afin de produire un déchet sous forme céramique où les radionucléides et les métaux seraient stables.

ESSAIS :

Les essais qui ont été menés en laboratoire ont concerné des solutions fortement concentrées en nitrates (270 et 183 g/l sous forme NaNO₃).

En fonction de la stœchiométrie permettant de privilégier la production d'ammoniaque, 1 kilo de nitrate est retraité par 1,16 kilogramme d'aluminium en poudre générant 2,2 kilogrammes de déchets solides ultimes.

Le produit de la réaction est une poudre à base de sable et d'alumine polluée qu'on peut sécher, presser pour obtenir une matrice céramique alu-sable. Cela permet une réduction de volume de 70-75% entre la solution nitrate 4M et le déchet final.

D'autre part, 90% des nitrates pouvaient être convertis en ammoniac. Mais les concentrations en nitrates résiduels restaient élevées, à 2 000 mg/L et surtout les nitrites, dont la toxicité est plus élevée que celle des nitrates, étaient à environ 1 000 mg/L.

CONCLUSION :

Au bilan, cette méthode est assez simple de fonctionnement et facile à mettre en œuvre, robuste en utilisation. Elle est peu coûteuse en investissement et fonctionnement (matériel relativement courant) et la filière d'élimination est connue pour ce type de déchet d'alumine, stable chimiquement (ANDRA).

Par contre, elle ne permet pas de traiter complètement le problème de l'azote dans les effluents nitrates concentrés. En effet, elle doit être couplée à une installation de stripping afin de réutiliser l'ammoniaque généré ou à une ou traitement de l'azote ammoniacal (précipitation MgNH₄PO₄). **Enfin, elle multiplie par 2 la masse de déchet par unité de masse de nitrate retraité.**

Enfin, les risques liés au procédé resteraient à examiner :

- Les poudres fines de métaux, et à plus forte raison la poudre d'aluminium, sont des produits inflammables qu'il est impératif de stocker et manipuler en toute sécurité,
- Compte tenu du caractère fortement exothermique de la réaction, la température du milieu réactionnel doit être contrôlée afin d'éviter tout emballement de la réaction,
- La réaction doit être réalisée sous atmosphère inerte en raison du risque d'inflammabilité des off-gaz. Ces derniers doivent être traités afin de récupérer l'ammoniac,
- L'Aluminium est un métal dont les hydroxydes peuvent faire l'objet d'une redissolution en cas de pH trop important ce qui engendre,
- Une difficulté technique pour la maîtrise du retraitement des effluents pour des masses aussi importantes,
- Un risque de dépassement des autorisations de rejet en Aluminium,

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 24/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

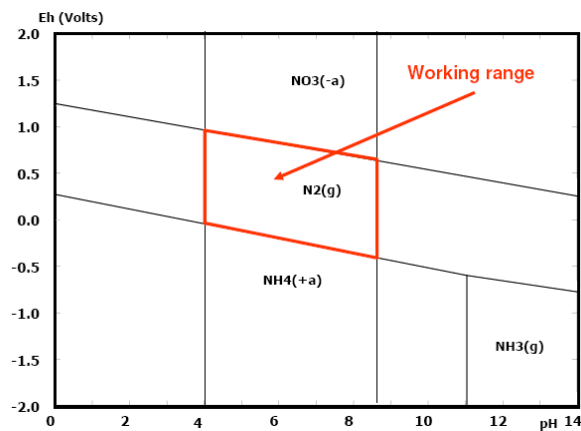
- Les radionucléides volatiles nécessitent un élément liant pour éviter leur présence dans les rejets gazeux, des essais complémentaires sont par conséquent nécessaires pour adaptation aux effluents de Malvési.

En conclusion, le procédé NAC testé uniquement à l'échelle laboratoire sur des simulants nécessite encore beaucoup de développement avant de pouvoir conclure sur sa pertinence

- **Procédé RECUPYL**

Il s'agit d'un procédé développé par la société française RECUPYL qui utilise un réactif métallique solide à base ferreuse afin de réduire les nitrates, a priori la corrosion du métal conduisant au dégagement d'hydrogène.

Lors de la mise en œuvre de ce procédé, la zone de pH et le potentiel de travail sont étroitement contrôlés et régulés par ajout de soude ou d'acide afin d'obtenir sélectivement du N₂ sans former de l'ammonium ou d'autres espèces intermédiaires (cf. figure ci-dessous).

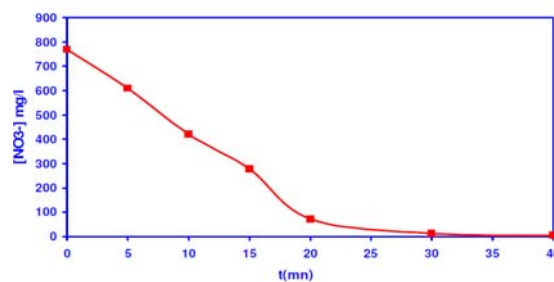


Zone de travail du procédé RECUPYL

En fin de traitement, la solution est filtrée afin de séparer les effluents dénitrifiés de l'oxyde ferrique issu de la corrosion du réactif solide.

Dans le cadre du retraitement d'effluents radioactif, l'oxyde ferrique peut potentiellement avoir piégé des éléments actifs qu'il faut prendre en compte dans le traitement du déchet. Le conditionnement en matrice cimentaire de cet oxyde semble a priori envisageable.

Results on industrial waste water coming from plating industry (initial level 760 mg/l of NO₃)



Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvési	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 25/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Batch line (500 liters/hours)



Contact catalyst/waste water)



Vue du pilote

BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvésí :

Compte-tenu des compositions des solutions à traiter (lagunes actuelles), les premiers éléments ont conduit aux valeurs suivantes :

Si on part d'une solution à 5 M et qu'un résiduel de 0,1 M est acceptable, la consommation de réactif serait de 1,5 à 2,5 kg / kg de nitrate contenu.

Cette consommation dépendra fortement du pH et de la force ionique de la solution (salinité et présence d'autres composés réductibles).

La production d'oxyde solide est comprise entre 0,66 kg/l et 1,1 kg/l de solution traitée.

CONCLUSION :

Initialement prévu pour traiter les métaux polluants dans les nappes et les sous-sols, **ce procédé a démontré son efficacité** pour traiter les effluents industriels présentant des concentrations de 760 mg/L en NO_3^- .

Par contre, ce procédé fonctionne par batch et nécessite des développements pour un fonctionnement en continu. La production exclusive de N_2 doit être également démontrée avec des effluents concentrés et l'adaptation à nos effluents concentrés et complexes est à démontrer. Enfin, il ne permet pas le traitement en une seule étape de nos effluents.

En conclusion, la faisabilité du procédé RECUPYL pour le traitement de flux plus concentrés et complexes reste à démontrer avant d'envisager toute extrapolation.

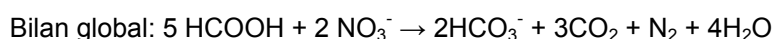
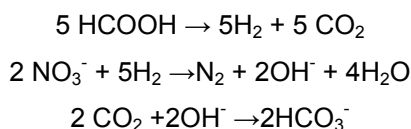
Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 26/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

2.6.2 Dénitration par l'acide formique

PRINCIPE :

Utilisant le même principe que précédemment, des études se sont penchées sur l'utilisation de réducteurs moins puissants (donc moins dangereux) dont la réaction peut être catalysée par différents métaux nobles seuls ou en association tels que le Palladium / Rhodium / Ruthénium, Cuivre...

La réduction des nitrates en milieu nitrique par l'acide formique (méthanoïque) est utilisée. Les nitrates sont réduits selon les équations :



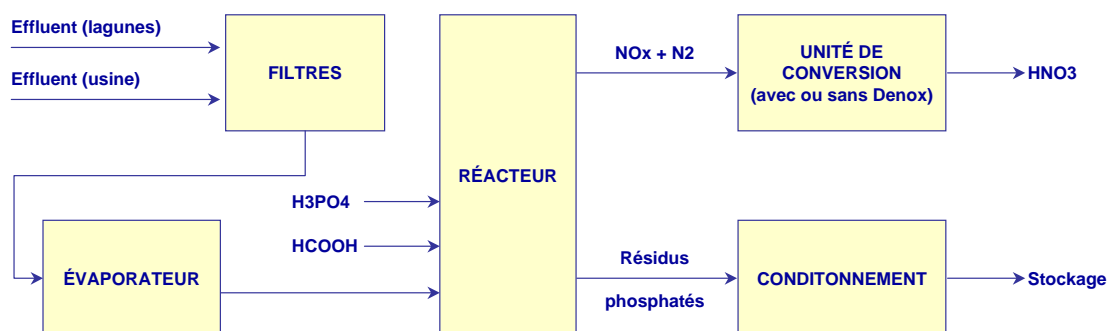
Ces réactions montrent que le véritable réducteur est l'hydrogène que l'on peut utiliser au même titre que l'aluminium pour réduire les nitrates. Les risques sont considérablement plus importants avec H₂ qu'avec Al d'où l'idée de le générer au fur et à mesure de la réaction. On catalyse la production d'hydrogène au moyen de différents métaux nobles réputés pour leur capacité d'adsorption de ce gaz.

Cette réaction produit des NO_x qui doivent être recombinaison en acide dans une colonne de recombinaison des NO_x placée en aval du procédé ou détruits.

BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvési :

La dénitration des déchets liquides radioactifs par l'acide formique est notamment utilisée dans l'usine de retraitement de La Hague sur des effluents acides. L'objectif est de réduire l'acidité des déchets radioactifs à moins de 10% (en éliminant du HNO₃) avant leur manipulation pour la vitrification.

Essais (réalisés au CEN-CADARACHE)



Des essais ont été réalisés au CEN-CADARACHE sur un concentrat d'évaporateur simulé simplifié, avec un mélange HNO₃ (1 mol.L⁻¹), NaNO₃ (4 mol.L⁻¹). La solution nitrique est ajoutée à froid à l'acide phosphorique, puis portée à ébullition. De l'acide formique est ajouté progressivement.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvési	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 27/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Les résultats de cette étude sont décrits ci-dessous :

Bilan par étape			
Étape	Produits entrants	Produits sortants	Destination/usage
Filtration et déshydratation	52 tNO ₃ (100%)/j, base 300 jours / an	Nitrates pulvérulents ou liquides	Dénitration
Dénitration	Acide formique : 2 moles / mole de nitrate (HNO ₃ et NaNO ₃ confondus) détruite, soit 1,08 tonne d'acide / tonne de nitrate Rendement : 90% Temps de réaction : env. 20 heures Acide phosphorique : ?	NO, NO ₂ , CO ₂	Unité de conversion
Conversion des vapeurs nitreuses	NO, NO ₂	HNO ₃ à 30%	Recyclage dans l'usine Commercialisation ?
Conditionnement du résidu	Résidus phosphatés (sodium, ammonium, potassium)	? (phosphates à traiter, ammonium)	Stockage après traitement ammonium

Limites de la dénitration : L'acide formique ne permet pas de détruire à lui seul les nitrates alcalins ou alcalino-terreux. Pour déplacer ces cations, il est nécessaire d'ajouter de l'acide phosphorique. Les nitrates réagissent sur l'acide phosphorique. Le taux de destruction des nitrates est de l'ordre de 80-90%. Du NO, NO₂ et CO₂ est émis lors de la réaction.

Concentration : Compte tenu de la teneur en eau de la charge, une concentration par évaporation est nécessaire. La technologie basée sur les évaporateurs à tubes pourrait être une solution. De nombreuses références industrielles existent.

La recombinaison des oxydes d'azote est nécessaire :

Deux possibilités :

- **par une colonne d'absorption à eau (procédé utilisé par Norsk Hydro)**

La conversion des vapeurs nitreuses en acide nitrique consiste en une oxydation du NO et du NO₂. Plus la teneur en eau de la charge est réduite, plus l'absorption est efficace. L'objectif est d'avoir une recombinaison suffisamment efficace pour descendre en dessous de 200 ppm de NOx et éviter l'unité DÉNOx.

Dans la pratique, cette solution est difficile à mettre en œuvre. Il suffit d'un léger excès d'air lors de la dénitration thermique pour que la recombinaison du mélange air + NOx soit très coûteuse à traiter.

L'usine Norsk-Hydro à Ambès dispose d'une unité industrielle basée sur ce procédé. Cette unité permet de transformer de l'ammoniac en acide nitrique à 58-62 %. L'ammoniac est oxydé sur catalyseur puis transformé en HNO₃ par passage dans une colonne d'absorption (h=40 m, 9 bars).

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 28/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

- **par un réacteur avec O2 sous pression + DéNox**

L'installation est plus petite que la précédente mais nécessite l'adjonction d'un DéNox (chauffage sur lit de Pt, qui transforme les résidus NOx en N2 + O2).

CONCLUSION :

Cette méthode offre **deux avantages** par rapport à une réduction avec de l'hydrogène gaz pur (l'utilisation d'hydrogène peut être dangereuse et est un paramètre de sécurité à prendre en compte) :

- La réaction de réduction des nitrates par l'hydrogène est génératrice d'ions hydroxyles. Le pH de la solution évolue dans le temps. Ce n'est pas le cas avec l'ajout d'acide formique qui joue son rôle tampon. Le pH est régulé au fur et à mesure de la réaction par l'acidité libérée par l'acide formique (pKa =3,75).
- Le technétium reste au fond du réacteur (des tests seront toutefois nécessaires pour vérifier qu'aucune trace d'uranium et de Tc ne passe dans le HNO₃)

Inconvénients

- Les procédés matures fonctionnent sur l'acide nitrique et les effluents acides uniquement : des développements sont donc nécessaires,
- Les catalyseurs utilisés sont des métaux nobles (palladium, rhodium, platine) très chers et dont on ne peut garantir la récupération intégrale au fur et à mesure du traitement. Ce sont donc des consommables à coût très élevé. Certains catalyseurs peuvent être déposés sur des microbilles d'Alumine et/ou de SiO₂ réduisant ainsi le coût de fonctionnement. Ceux-ci doivent être néanmoins changés périodiquement (Cf. : Réacteur de réduction d'UVI en UIV à l'hydrogène de l'atelier R4 de purification et conversion du Pu),
- Le processus de dénitrification est dangereux du fait de la décomposition du nitrate aux différentes étapes. Attention en particulier aux pompes car il y a un danger réel d'accumulation d'ammonitrates cristallisés (fortement explosifs) au niveau des garnitures,
- Dans le cas de Malvési, dont les effluents contiennent des alcalins en concentration non négligeable, l'objectif est différent et les possibilités offertes par le procédé sont beaucoup moins bien connues. L'ajout de phosphates, dont on attend la réaction avec les nitrates entre en compétition avec la précipitation MgNH₄PO₄ et celle d'autres phosphates tels ceux de calcium, selon le pH de traitement. En effet, il est vérifié dans les réacteurs de nitrification / dénitrification biologique, qu'entre 20 et 80 % du phosphore peut être immobilisé sous forme minérale.
- Le conditionnement et la mise en centre de stockage de phosphates et d'ammonium ne peut se faire directement (complexants non acceptés en stockage ANDRA)

En conclusion, cette voie n'est pas suffisamment mature pour application aux effluents de Malvési :

- Adjonction nécessaire d'un traitement des solides générés avant envoi en stockage ANDRA. En cas de traitement thermique, la volatilité de certains radioéléments dans certaines conditions (Tc) peut rendre cette solution beaucoup plus complexe,
- La dénitrification formique des nitrates, contrairement à celle de l'acide nitrique, n'a jamais été développée industriellement. Elle comporte plusieurs inconnues. Les industriels interrogés n'ont pas de solution toute prête, ils ne « savent pas faire ». De plus, ce procédé est rendu particulièrement coûteux par la consommation importante d'acide formique,
- Un pilote est nécessaire pour vérifier ces conditions expérimentales.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvési	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 29/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

2.7 Les procédés chimiques de précipitation

2.7.1 Précipitation du technétium

PRINCIPE :

Il s'agit d'éliminer le Technétium en une réduction du pertechnétate (TcVII) en oxyde TcO₂ (TcIV), afin qu'il soit insoluble et coprécipité avec un entraîneur.

ESSAIS :

- **Etudes CEA 1992**

Différents tests ont été effectués sur un concentrat réel (effluent laguné B7) dopé au Tc99 pour faciliter le suivi de l'évolution du Facteur de Décontamination (FD) du Technécium.

Les techniques de sorption directe du pertechnétate (résines anioniques, charbons actifs ou sorbants) n'ont pas donné de résultats probants. Ceci est dû à la salinité élevée du concentrat.

D'autres techniques de réduction ont été testées :

- Réduction avec du permanganate : FD ~1,1
- Réduction avec le fer ferreux : le facteur de décontamination augmente (de 3 à 20) quand la dose de fer ferreux augmente (de 100 à 1000 mg/l),
- Réduction par les sulfures : le résultat n'est pas supérieur à celui obtenu avec le fer ferreux,
- Réduction par le fer ferreux suivi par la précipitation de ferrocyanure : le facteur de décontamination est supérieur à 100 après 24h de repos,
- Réduction par l'hydrate d'hydrazine : pas de meilleurs résultats.

D'autre part des essais d'extraction ont été menés, mais aucun résultat concluant n'a été observé.

Seule la réduction du pertechnétate par le fer ferreux a donc donné des résultats positifs.

- **Etudes AREVA NC - SEPA 1992 et 1993**

La forme chimique du Tc dans les effluents sous forme de pertechnétate (TcO₄⁻) est confirmée.

L'élimination du technétium n'est possible qu'en le réduisant sous la forme oxyde (TcO₂) si on veut utiliser le procédé de précipitation.

Cet essai de décontamination a été effectué sur un échantillon de 1000 litres en testant un protocole d'ajout de fer ferreux, suivi par l'ajout de sulfure et de flocculant.

Résultats des essais de la précipitation :

Certains éléments ne précipitent pas : NO₃, NH₄, Na, K, Mg, Cl et Ca.

La coprécipitation du technétium est obtenue en précipitant l'hydroxyde ferreux par ajustement du pH à une valeur supérieure ou égale à 8 ou en précipitant le fer par le ferrocyanure.

Ce traitement permettant l'insolubilisation du technétium peut être mis en place de manière continue ou discontinue quelle que soit la variabilité de la composition de l'effluent.

Dix ans après les premiers essais effectués en 1992 et 1993 au CEA, des essais ont été effectués en 2005 au SEPA pour valider le protocole de préparation des effluents détechnéciés.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 30/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Le protocole est identique : à partir d'un effluent provenant du bassin B7, on le traite par ajout de fer, de sulfure et d'un floculant.

Principaux enseignements concernant l'élimination du technétium :

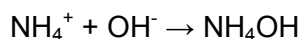
Les principaux enseignements retenus par le CEA et le SEPA lors des essais de détechnétiation sont :

- Le Tc est sous forme de pertechnétate dans les lagunes,
- La précipitation du Tc est rendue possible en réduisant le Tc sous forme d'oxyde de technétium,
- La précipitation s'effectue par ajout de fer ferreux suivi d'un ajout de sulfures ou de ferrocyanure,
- Des éléments métalliques précipitent : le fer, le nickel, le cobalt, le cuivre et le manganèse,
- Les sulfures sont bien entraînés dans la précipitation. La concentration dans les concentrats traités est inférieure à 0,2mg/l,
- Après l'arrêt de l'agitation, des matières étaient encore en suspension, même après ajout du floculant. Un second essai a été réalisé avec un ajout d'aluminium qui a permis de parfaire la floculation,
- Le facteur de décontamination du Tc est d'au moins 45 et augmente après 24h de repos.
- Les boues obtenues sont légèrement réductrices et elles sont constituées de 75% d'eau.
- La charge saline de l'effluent est défavorable à une bonne floculation/décantation,

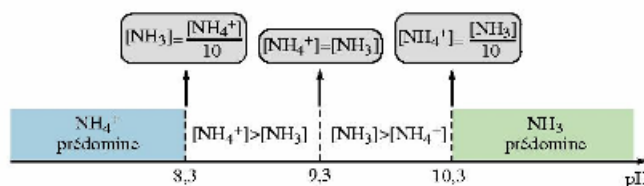
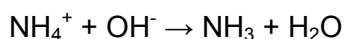
2.8 Traitement sélectif des ions ammonium

2.8.1 Stripping

L'ammoniac est une base faible dont l'acide faible conjugué est l'ion NH_4^+ . Aussi à des pH suffisamment importants (donc en présence des ions hydroxyles OH^-) NH_4^+ capte les ions hydroxyle selon l'équation bilan :



Ou plus précisément,



Graphique de présence en solution du couple acide/base $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ en fonction du pH

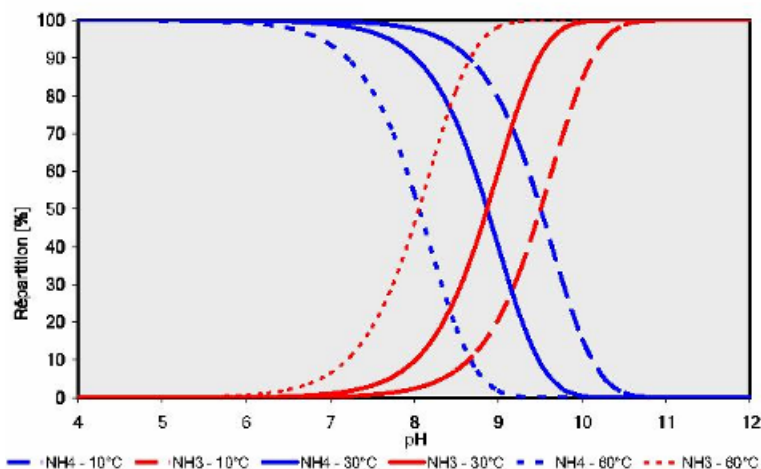
Comme nous pouvons le constater sur le graphique, la présence d'ammoniac en solution dépend du pH. Le pka du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est de 9,3.

A ce pH, les deux espèces sont en solution dans les mêmes proportions.

Si l'on distille l'ammoniac au fur et à mesure en rectifiant le pH, on déplace l'équilibre en transformant tous les ions ammonium en ammoniac.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 31/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

NH₃ est un gaz extrêmement soluble dans l'eau, le but de cette technique est de faire en sorte que l'ammoniaque soit le moins soluble possible dans le milieu d'où on veut l'extraire. On change les conditions du milieu de façon à le dégazer, le purifier et le récupérer en solution plus concentrée afin de le réutiliser.



Répartition des différentes espèces chimiques en fonction du pH et de la T°C

Sur le graphique ci-dessus, on voit bien que la chauffe du milieu aqueux influe de façon bénéfique sur la présence d'ammoniaque en solution en déplaçant le pKa du couple (donné pour 20°C).

La chauffe agit aussi sur la solubilité de l'ammoniaque.

Les paramètres influents sur le rendement de la colonne de stripping sont :

- Le pH de la solution (pH > 9)
- La température de la colonne, la solubilité de l'ammoniac diminuant avec la température
- Le débit de bullage d'air dans la colonne. L'air a deux rôles : Entraîner l'ammoniac et diminuer sa solubilité par oxygénation de la solution.

La récupération de l'ammoniaque est réalisée sur la colonne d'absorption. Par l'effet de surpression créée par le bullage, l'ammoniac est entraîné dans la colonne d'absorption où circule en boucle un jet d'eau froide. Celle-ci dissout l'ammoniac au fur et à mesure de son arrivée dans la colonne.

Cette dissolution crée une dépression (dissolution d'un gaz dans un liquide) qui favorise l'introduction d'ammoniac dans la colonne d'absorption. La solution d'ammoniaque obtenue est titrée entre 9 et 10 N.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 32/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

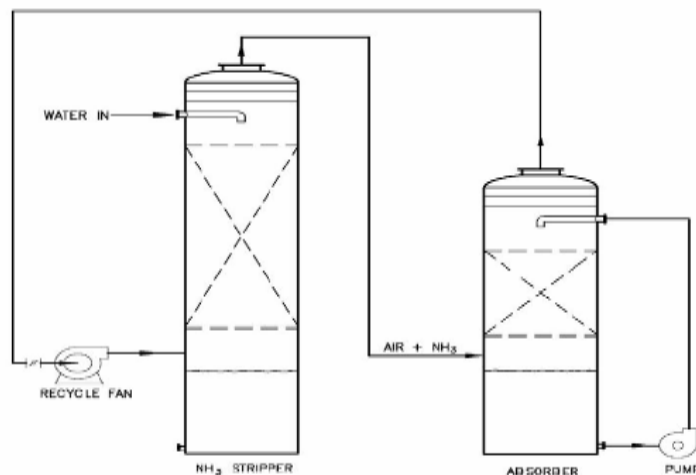


Schéma d'une installation de stripping d'ammoniac

Le stripping est une technique couramment utilisée dans l'industrie, donnant d'excellents résultats pour des solutions ayant été préalablement traitées pour les ions précipitant en milieu basique.

Avantages

L'intérêt d'une telle installation est motivé par de nombreux arguments :

- C'est une installation peu coûteuse à mettre en place et très distribuée
- C'est une installation robuste. Les paramètres à surveiller (pH, T°C, Bullage) peuvent être automatisés et ne requièrent pas la présence de personnel à temps complet.
- Il permet de générer de l'ammoniac de bonne qualité (compartmentation de la distillation et de la redissolution) réutilisable en production au sein de l'usine.

Inconvénients

- Le pH des effluents finaux ne correspond pas à l'intervalle fixé avant rejet. Le pH doit être compris entre 6 et 8. Ce problème peut être réglé soit par une rectification pH avant rejet, soit en concertation avec les experts environnement du site.
- Nécessite des étapes en amont pour éviter les précipitations de calcium.

CONCLUSION :

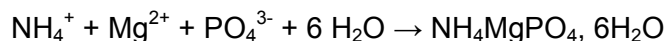
Le stripping est un traitement complémentaire permettant de récupérer de l'ammoniac. Il a été inséré dans de nombreuses voies de traitement des effluents étudiées. (Notamment la voie de traitement par solvant)

2.8.2 Précipitation de l'ammonium par les phosphates

PRINCIPE :

L'ammonium est une espèce chimique extrêmement soluble. Néanmoins, de la même façon que cette espèce réagit dans certaines conditions avec l'Uranium pour précipiter en ADU, elle peut réagir avec l'ion phosphate et l'ion magnésium pour donner un précipité selon l'équation-bilan:

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 33/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		



Le Calcium peut être utilisé pour cette réaction avec des rendements inférieurs.



Ce composé est moins soluble dans l'eau chauffée que dans l'eau froide, la chauffe du réacteur améliore donc le rendement de la réaction. Le phosphate ammoniaco-magnésien (PAM ou struvite) pourrait être valorisable comme engrais. Les phosphates sont des bases relativement fortes, aussi fortes que la troisième acidité de l'acide phosphorique est faible. La réaction est donc effective à pH >9 de façon à ce que l'espèce PO_4^{3-} soit présente en solution.

Pour les mêmes raisons, le rendement de la réaction augmente avec le pH.

Il est alors préconisé, si l'on utilise l'acide phosphorique comme réactif, d'utiliser comme apport de magnésium l'hydroxyde de magnésium (magnésie hydratée). Ainsi, pour la rectification pH, on ajoute la magnésie en excès. De ce fait, on limite automatiquement la présence de phosphate dans nos effluents en fin de traitement, puisque le magnésium réagit avec les phosphates selon l'équation bilan:



BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvésí :

Si l'on doit tenir compte du pH avant rejet, le pH de l'effluent retraité risque d'être le facteur limitant bien, pour un rendement de 80%, pH=9.

Etant donné la zone de pH qui est exigée avant rejet de nos solutions, il existe un compromis à trouver entre le rendement et le respect du pH de rejet ou de retraitement postérieur en cas de couplage de procédé. Une rectification pH avec une base concentrée (Potasse ou Soude) est réalisable, le cas échéant.

La séparation des effluents et du précipité sera ensuite réalisée par centrifugation ou par décantation. La densité de ce type de composé est faible par rapport à l'eau, ce qui ne permet pas d'avoir le même rendement en séparant par décantation plutôt que par centrifugation. Un ajout de flocculant permet d'améliorer ce rendement.

Cette méthode est la méthode choisie par ELF-SANOFI à Vitré, fabricant de farines animales.

CONCLUSION :

Avantages :

- C'est une installation classique et relativement peu coûteuse à mettre en place,
- C'est une méthode robuste qui nécessite peu de surveillance,
- Coût de fonctionnement peu important,
- Cette méthode génère un déchet solide dont les caractéristiques (hygroscopie, lixiviation et solubilité) sont favorables pour un envoi à l'ANDRA.

Inconvénients : Elle ne permet que de retraiter au mieux 30 % de l'azote présent dans les effluents.

En conclusion, cette solution n'est qu'un traitement complémentaire à utiliser dans le cas où la récupération de l'ammoniac par stripping et sa valorisation n'est pas envisageable.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 34/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

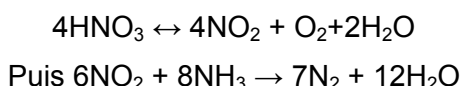
2.9 Voie thermique

PRINCIPE :

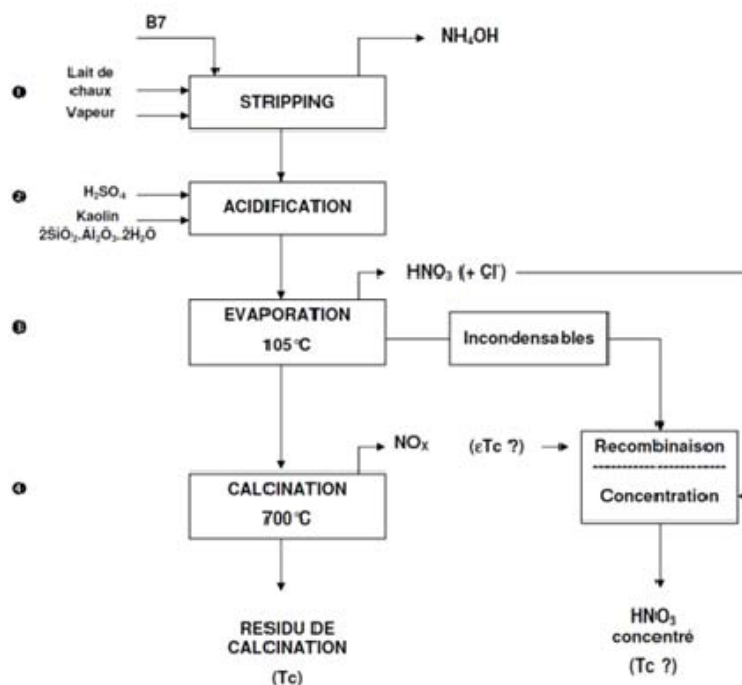
La dénitrification ou dénitration thermique (ou calcination) permet de dénitrifier des effluents neutralisés par chauffage de la solution. En fonction de l'apport calorifique apporté et du procédé utilisé (en présence de catalyseurs ou non), les nitrates peuvent être convertis en NO_x ou directement en azote (N_2).

BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvési :

Pour nos effluents, les réactions recherchées sont les suivantes (décomposition à la chaleur) :



Le procédé nécessiterait plusieurs étapes :



Ces réactions de décomposition ont été étudiées dans différents types d'équipements : en Iso-flash, four rotatif, lit fluidisé notamment.

Outre la problématique des nitrates, ces techniques doivent permettre la prise en compte de la forte concentration en alcalins et les risques liés au nitrate d'ammonium.

Nota : Les procédés par dénitration thermique catalytique de l'effluent n'ont pas été retenus du fait que le catalyseur s'empoisonne potentiellement rapidement avec les impuretés présentes dans les flux à traiter.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvési	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 35/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

2.9.1 Calcination en four tournant

ESSAIS :

Le traitement thermique a été envisagé pour le traitement des effluents sur un effluent détechné, strippé et acidifié. Cette voie permet la récupération de l'acide nitrique lors de la phase de séchage et l'obtention d'un calcinat faiblement radioactif.

Des essais de R&D ont été menés sur la base du schéma de référence présenté ci-dessous. Cette voie a été étudiée au niveau de pré-APS en 2004.

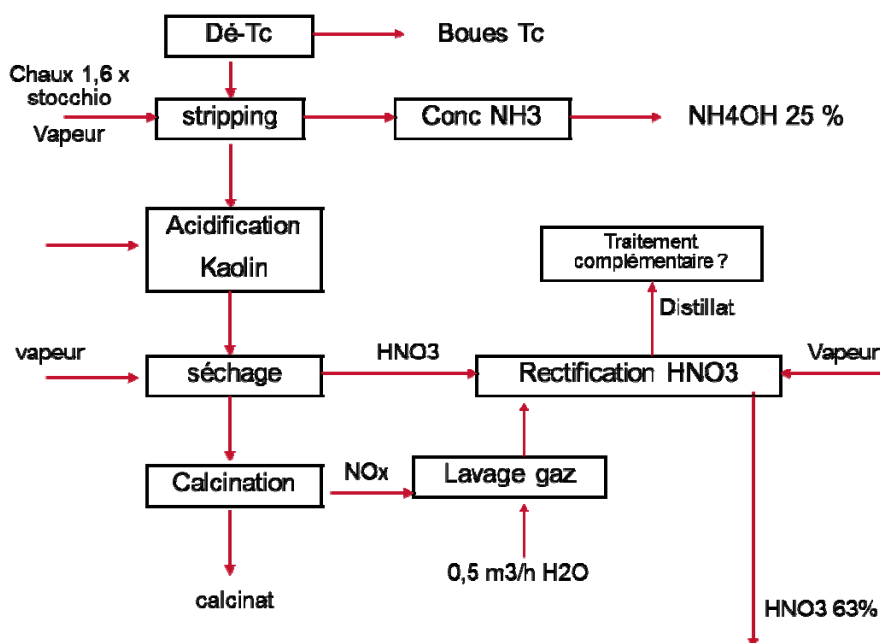
Les essais effectués au SEPA ont été effectués sur les solutions suivantes :

- Effluent B7 + strippé à la chaux + ajout d'H₂SO₄ stœchiométrie,
- Effluent B7 + strippé à la soude.

Le procédé retenu pour traiter les concentrats après évaporation et récupération de l'acide nitrique est le séchage + calcination en four tournant. L'objectif de ces essais est d'étudier la calcination de concentrats où seront ajoutés, ou non, de l'acide sulfurique et du kaolin.

L'ajout d'H₂SO₄ est fait à hauteur de 1,5 fois la stœchiométrie. L'ajout de kaolin est calculé de façon à avoir :

- 1 mole de kaolinite pour 2 moles de Na ou K (afin de former Na₂O-Al₂O₃-2SiO₂ et K₂O-Al₂O₃-2SiO₂),
- 1 mole de kaolinite pour 1 mole de Ca ou Mg (pour former CaO-Al₂O₃-2SiO₂ et MgO-Al₂O₃-2SiO₂).



Résultats

- Les essais de calcination sans ajout d'H₂SO₄ montrent un composé majoritaire, le Na₂O ; pour les essais de calcination avec l'ajout d'H₂SO₄, le composé majoritaire de calcination est le Na₂SO₄,

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 36/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

- L'ajout de kaolin (qui doit être égal à 2 fois la stœchiométrie calculée à la page précédente) permet d'obtenir une pâte qui ne colle pas, sous forme de boulettes et qui est manipulable. Après calcination, les résidus sont durs et non friables,
- L'argile ne réagit pas avec les alcalinoterreux.

Le phénomène de calcination a été détaillé pour les deux types d'essais :

- Les essais sans ajout d' H_2SO_4 : le départ d' H_2O et de HNO_3 se situe entre 100 et 160°C, puis NH_4NO_3 se décompose en H_2O , N_2O et NO_2 ,
- Les essais avec ajout d' H_2SO_4 : la décomposition des sulfates arriverait à une température plus élevée (650-700°C) pour les échantillons contenant du kaolin (400-500°C).

Des essais de lixiviation ont été menés sur les calcinats obtenus lors de ces essais :

- Les tests de lixiviation sont impossibles sur les calcinats provenant des essais sans ajout de kaolin.
- Les essais sans ajout d' H_2SO_4 , avec ajout de kaolin, montrent un taux de lixiviation très élevé : 9-11%.
- Le taux de lixiviation diminue avec la présence de kaolin, les hypothèses émises par le Service R&D pour expliquer ce phénomène sont les suivantes :
 - 1^{ère} hypothèse : le kaolin permet qu'une partie du mélange soit insoluble dans l'eau,
 - 2^{nde} hypothèse : le kaolin, lors de sa transformation en metakaolin vers 570-600°C, piègerait certains composés dans sa structure.

Les essais avec ajout d' H_2SO_4 ont un taux de lixiviation supérieur à 10%. Le calcinat est beaucoup plus lixiviable par rapport au Na, Mg, Ca et K. Ceci s'expliquerait par le fait que les sulfates sont plus solubles que les nitrates.

Le premier essai montre que les alcalins réagissent avec le kaolin pour former une néphéline sodopotassique. Le second essai montre également une néphéline sodo-potassique mais également un aluminosilicate de calcium; ce résultat demande une quantité importante de kaolin.

Principaux enseignements des essais de calcination et de lixiviation

Les principales conclusions de ces essais sont les suivantes:

- L'augmentation d'ajout de kaolin induit une diminution du taux de lixiviation,
- L'augmentation de l'ajout d'acide sulfurique induit également une diminution du taux de lixiviation car on forme plus de $CaSO_4$, très peu lixiviable,
- Le taux de lixiviation diminue quand la température ou la durée de calcination augmente.

Les principales étapes de la voie calcination sont les suivantes :

- Elimination du technétium : c'est le même protocole que pour la voie solvant,
- Stripping de l'ammoniaque : même principe que pour la voie solvant.

Cette étape est indispensable dans le cas de la voie thermique car les effluents lagunés contiennent du nitrate d'ammonium. Ce dernier présente une décomposition à caractère explosif

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 37/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

à ~200°C. Le flux ne peut donc être traité par un procédé thermique sans transformation chimique préalable du nitrate d'ammonium,

- Acidification et ajout de kaolin : l'acidification permet ici aussi de déplacer les ions nitrates et la précipitation du calcium. L'ajout de kaolin est nécessaire avant le traitement thermique pour insolubiliser les alcalins durant la calcination, ceci permettant d'éviter la formation de sels fondus,
- Séchage de l'effluent : le séchage de l'effluent est réalisé à l'aide de deux atomiseurs alimentés en air à 550°C. Les nitrates sont récupérés sous forme de NOx et majoritairement sous forme d'acide nitrique gazeux. Cet acide nitrique est condensé et envoyé à l'unité de rectification tandis que le flux gazeux qui contient les NOx est envoyé à l'unité de traitement des gaz,
- Calcination : les solides récupérés lors du séchage sont calcinés dans trois fours tournants en parallèle,
- Traitement des gaz : les gaz du séchage et de la calcination sont recombinaés en acide nitrique,
- Rectification de l'acide : l'acide recombinaé est concentré à 13,6 N.

Ce procédé conduit à la formation de deux déchets solides :

- Les calcinats principalement constitués de CaSO4 (gypse),
- Les boues d'élimination du technétium.

Pour cette voie de traitement, des variantes au schéma initial sont possibles telles que :

- L'ajout d'une filtration du gypse,
- L'ajout d'une étape d'évaporation avant le séchage.

Produits valorisables

• Ammoniaque

Comme dans le cas de la voie solvant, il peut être envisagé de produire de l'ammoniaque à des teneurs différentes de la façon suivante :

- Réception des condensats de début de stripping, plus concentrés en ammoniaque, dans une première cuve,
- Réception des condensats de fin de stripping dans une deuxième cuve.

• Acide nitrique concentré

La rectification de l'acide produit de l'acide concentré à une teneur de 13,6N. Cet acide pourra être réutilisé dans l'usine :

- Intégralement dans le cas du traitement seul du flux sortant de l'usine,
- Partiellement dans le cas du traitement des effluents lagunés.

Effluents liquides

- Solutions de lavage

Dans la mesure du possible, les solutions de lavage de gaz seront rejetées. Pour la solution de lavage des gaz chlorés, l'exutoire n'a pas été défini en phase APS.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 38/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

- **Divers**

Les distillats d'évaporation seront soit rejetés, soit recyclés.

Rejets gazeux

Les principaux rejets gazeux générés par le procédé thermique sont :

- Ammoniac,
- Air chargé en NOx,
- Ozone et dichlore venant de l'ozonation.

Un traitement pour chaque gaz est mis en œuvre, mais des essais sont nécessaires selon l'étude pré-APS.

Déchets solides

Un seul déchet solide est produit par le procédé thermique : les calcinats (gypse + Technétium).

2.9.2 Décomposition par ISOFLASH

Le procédé Isoflash a été développé par Rhône-Poulenc (brevet concernant le procédé de première génération déposé en 1973) qui en a cédé la licence à de nombreuses sociétés. Le fluide à traiter introduit dans le réacteur est pulvérisé dans un gaz chaud ce qui provoque sa décomposition.

A partir de 1995, le procédé Isoflash a commencé à être étudié par COMURHEX.

L'objectif était de valoriser les nitrates contenus dans des effluents nucléaires sous forme d'acide nitrique. Le brevet déposé à ce sujet s'applique aux solutions de nitrate de calcium, de sodium, de potassium, d'ammonium et de magnésium présentant des concentrations en nitrates variant de 50 g/L à 700 g/L. La température requise est d'au moins 500°C, préférentiellement elle est supérieure à 700°C (sans catalyseur).

PRINCIPE :

Le procédé de céramisation en réacteur Isoflash est une variante du procédé d'atomisation séchage calcination. Les deux étapes de séchage et de calcination sont remplacées par une seule étape.

Ainsi, l'effluent est injecté directement dans un écoulement puits-tourbillon de gaz chauds générés par la combustion de propane. Il est pulvérisé par les gaz chauds produits par la combustion de propane et de l'air sur-pressé. Le brûleur de propane est refroidi et de l'air de réfrigération est injecté en sortie de four. Un filtre à manche permet de récupérer le calcinat.

Deux modes de fonctionnement sont possibles. Un mode en séchage ou un mode en calcination. Le fonctionnement en mode séchage (200°C) conduit à des encrassements de la chambre située après le brûleur et n'a pas été retenu compte-tenu du bon fonctionnement en mode calcination (800°C).

La température régnant dans le four est réglable dans la plage de 150 à 900°C en régulant le débit d'alimentation en effluents.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésis	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 39/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvési :

- **Essais réalisés au CEA (pour la STEL Saclay)**

Les études de procédé ont démontré que la technique Isoflash permettait d'effectuer en un seul traitement le séchage et la calcination. Deux adjuvants céramiques sélectionnés pour leur faible réactivité ont été utilisés dans les essais. Il s'agit de kaolin et d'une association d'alumine et de silice de faibles surfaces spécifiques.

Les essais réalisés avec la silice et l'alumine n'ont pas permis d'obtenir la néphéline.

L'hypothèse d'une formation de silicate qui encrasse le réacteur ISOFLASH, est avancée.

Ces essais montrent que l'utilisation de silice et d'alumine n'est pas adaptée.

Avec le kaolin, il n'a pas été observé de rétention dans le réacteur et les bilans de matières sont corrects. La calcination n'est cependant pas complète en sortie de réacteur mais les céramiques synthétisés ultérieurement présentent les phases noséanes et néphéline.

La densité des pastilles reste néanmoins faible et leur porosité ouverte peut atteindre 35 à 40%. Enfin, les poudres calcinées sont très pulvérulentes et leur compactage est délicat

La vitesse du gaz à l'intérieur du four varie entre 2 et 4 m/s. Le temps de séjour varie entre 0,3 et 0,7 s.

Le kaolin utilisé possède une granulométrie de 4 µm et une surface spécifique de 16 m²/g. Il est constitué essentiellement de kaolinite de composition Al₂O₃,2SiO₂, 2H₂O. Le rapport molaire silice sur alumine correspond à celui entrant dans la composition de la néphéline Dans les essais menés sur l'Isoflash en présence de kaolin, l'effluent simulé ne contenait pas de nitrate d'ammonium. La suspension est chauffée vers 70°C avant son injection dans le réacteur Isoflash.

Du point de vue technologique, les essais menés de courtes durées ont permis de mettre en évidence que le fonctionnement global était très satisfaisant et que le réacteur n'était pas encrassé contrairement aux essais avec de la silice ou de l'alumine.

En sortie de réacteur Isoflash et avant les études de frittage, la granulométrie du calcinat est pulvérulente et rend difficile leur compactage. La réaction de calcination n'est jamais complète, il subsiste toujours des produits carbonatés. Contrairement aux essais laboratoires, il n'est pas observé de néphéline cristallisé aux températures de calcination étudiées (675 à 875°C).

Après frittage, les produits obtenus ne sont pas très dense et leur porosité ouverte est très importante (35 à 40%).

Il subsiste donc encore beaucoup d'incertitude à l'issue de cette étude sur la possibilité de céramiser les effluents STEL Saclay en réacteur Isoflash, notamment sur la qualité du calcinat obtenu.

Par rapport aux effluents de Malvési :

- Peu de nitrate d'ammonium,
- Teneur importante en PO₄ et SO₄,
- Le spectre radiochimique est très différent,
- Essais de cimentation non effectués,
- L'information la plus intéressante concerne l'utilisation d'acide oxalique pour déplacer les ions nitrates liés au sodium. Ainsi il serait possible selon le CEA de décomposer le nitrate d'ammonium à température modéré sans risque d'explosion. Le NH₃ et HNO₃ générés pourraient être ensuite détruits dans un réacteur DENOX après réchauffage à 300°C. Les matières solides issues du séchage seraient calcinées à 500°C pour décomposer les nitrates en

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvési	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 40/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

NOx. Le NaHC_2O_4 serait transformé en Na_2CO_3 . Après cimentation (si le CO_3 ne pose pas de problème), le déchet solide devrait passer le test de lixiviation sans difficulté.

- Une question se pose concernant le Tc. Afin d'éviter sa volatilisation il faudrait se trouver en milieu réducteur lors des différentes étapes du procédé.
- Le principal avantage de ce procédé est la réduction du volume des déchets : pas de traitement à la chaux, pas d'ajout d' H_2SO_4 .
- L'inconvénient est sans aucun doute le coût d'exploitation: acide oxalique, réchauffage des gaz, NH_3 au DENOX
- Le coût d'investissement est probablement supérieur à celui de THOR du fait du besoin de 2 réacteurs en série sauf si leur productivité était supérieure.

La décomposition thermique des ions nitrates par le procédé Isoflash produit des vapeurs de NOx.

Une étape complémentaire est nécessaire afin de réduire ces vapeurs en azote moléculaire à l'aide du procédé de réduction sélective catalytique. La concentration et le recyclage ne semblent pas envisageables dans le cas d'une génération importante de CO_2 issu de la combustion d'un gaz carburant.

Toutefois cela reste à valider, d'autant plus qu'un mode de chauffage sans l'apport d'un hydrocarbure pourrait être développé (tube de passage par exemple).

- **Utilisation et retour d'expérience**

AREVA dispose d'un acquis expérimental important concernant la technologie de dénitrification des nitrates. La faisabilité industrielle de la dénitrification du nitrate d'uranyle en oxyde a été démontrée sur Comurhex II.



Réacteur ISOFLASH de Malvésí - dénitrification thermique - production d'oxyde d'uranium

Le procédé permet de décomposer les nitrates en solution aqueuse, quelle que soit la température de décomposition de chaque nitrate. Il consiste en un contact brutal et instantané à la fois thermique et

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 41/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

mécanique entre la solution à traiter et un fluide gazeux à haute température et à haute énergie mécanique.

Le mélange pulvérulent d'oxydes métalliques, de carbonates et autres sels provenant de la zone de décomposition peut être stocké faire l'objet d'un compactage, inertage ou vitrification.

Le brevet (EP 0 867 029 B1) a été étendu aux solutions nitrées des lagunes de l'usine de Malvési.

Le procédé ISOFLASH a été testé (T=500°C, 700°C, 800°C) avec des solutions synthétiques et des solutions réelles de pieds de colonne après une période de désactivation de six mois (décroissance du Th) par COMURHEX en 1997.

En raison de la grande quantité de sodium dans l'effluent, des produits collants ont été formés à cause de la fusion du Na₂O (fondant).

Ceux-ci sont difficilement récupérables et colmatent le système de filtration de gaz. La présence d'aluminium s'est avérée nécessaire et cruciale pour la récupération des poudres homogènes.

L'intérêt économique de ce procédé pour traiter des effluents faiblement concentrés en nitrates est discutable compte tenu de l'important apport calorifique nécessaire pour évaporer l'eau.

Il est également difficile de traiter des flux fortement concentrés en sodium. Dans les conditions du procédé Isoflash, le nitrate de sodium ne se décompose pas, mais forme un sel fondu collant, difficilement gérable en réacteur. De même, bien qu'il soit utilisé dans l'industrie nucléaire pour convertir le nitrate d'uranium en oxyde d'uranium, ce procédé ne présente pas d'application industrielle dans le traitement de l'acide nitrique seul.

CONCLUSION :

En conclusion, ce procédé de calcination en four Isoflash n'est pas adapté pour notre application en raison de la présence de nitrates de sodium.

2.9.3 Calcination en four à lit fluidisé

PRINCIPE :

Ce traitement consiste en l'atomisation d'un effluent liquide au sein d'une couche fluidisée portée à haute température. Le résultat est la formation d'un résidu solide, accompagnée d'un dégagement d'oxydes d'azote.

Dans le cas présent, le lit est fluidisé par de l'air distribué en bas de réacteur par une plaque perforée. La température du lit fluidisé est maintenue à 500°C. Le nitrate de sodium est à l'état fondu entre 305 et 833°C.

Les oxydes fortement acides comme ceux de silice ou de titane accélèrent considérablement la décomposition thermique du nitrate de sodium.

Durant la calcination, le nitrate de sodium peut provoquer l'agglomération des particules, et par suite, la dégradation du lit fluidisé. Pour pallier ce problème, le nitrate d'aluminium semble être le meilleur additif car il favorise la décomposition thermique du nitrate de sodium. En outre, l'aluminium permet de conduire à un aluminosilicate qui peut être céramisé en vue d'une forme stable de stockage.

BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvési :

Plusieurs unités de calcination en fluidisé fonctionnent suivant ce procédé.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvési	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 42/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

L'usine d'IDAHO (Idaho Chemical Processing Plant : ICPP) utilise depuis plus de trente ans la technique de fluidisation pour calciner différents déchets liquides produits sur le site : elle est la première usine au monde à avoir exploité cette méthode.

En 1955, une installation de démonstration de taille modeste a été mise en service : réacteur de 1,2 m de diamètre, hauteur de lit est maintenue à 1,4 m. Le chauffage du lit fluidisé est assuré par une combustion interne de kérosène. Pour le support fluidisé, la fluoropatite a été retenue. Les déchets liquides traités par cette unité sont essentiellement des déchets à base de fluorures.

De décembre 1963 à mars 1981, cette installation a permis de convertir 15 000 m³ de déchets liquides en 2 200 m³ de calcinats. Les excellentes performances de cette unité ont conduit les utilisateurs à concevoir et réaliser une nouvelle installation, qui semble donner des résultats encore plus satisfaisants que prévu : elle a déjà permis de traiter 9 000 m³ de déchets liquides.

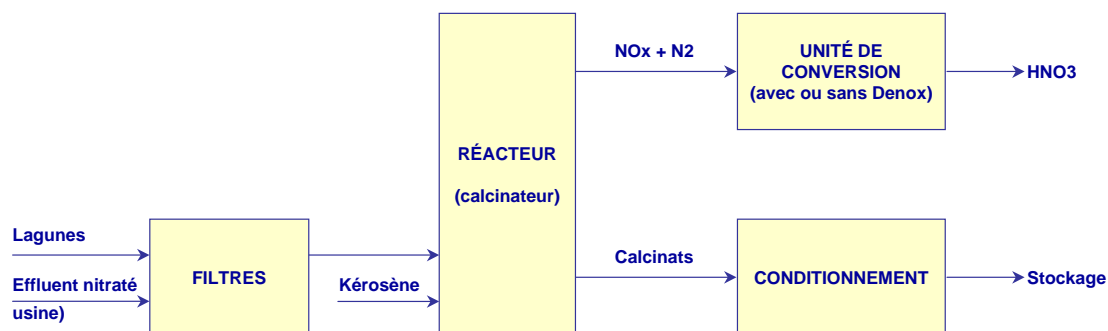


Schéma de traitement du calcinateur à lit fluidisé

BILAN PAR ETAPE			
ÉTAPE	PRODUITS ENTRANTS	PRODUITS SORTANTS	DESTINATION/USAGE
FILTRATION	52 tNO ₃ (100%)/j, base 300 jours / an	Idem	Unité de dénitrification thermique
DENITRATION THERMIQUE	Nitrates Nitrate d'aluminium (évite l'agglomération et le colmatage des particules) SiO ₂ (accélérateur de décomposition thermique des nitrates)	NO ₂ , NO, NH ₃ Aluminosilicates Environ 3 t / jour de calcinats (aluminosilicates) (soit 15% en poids des intrants)	Unité de conversion des vapeurs nitreuses Atmosphère Stockage pour déchets « TFA » ou stockage sur le site de l'usine Comurhex ?
CONVERSION DES VAPEURS NITREUSES	NO, NO ₂	HNO ₃ à 30 %	Commercialisation

Le technétium contenu dans la charge se retrouve dans les calcinats. Toutefois, il faudra faire très attention à ne pas monter trop haut en température dans le lit fluidisé, car le technétium est assez volatil et pourrait se retrouver en faible quantité dans l'acide nitrique.

Pour le mode de stockage des calcinats, il sera nécessaire de s'assurer, à partir des résultats du pilote, que leur activité est bien en-dessous du seuil d'exemption défini par l'IRSN et l'ANDRA. Le conditionnement des calcinats (stockage en cuves ou incorporation dans une matrice métallique) nécessite une très grande stabilité de ces derniers. C'est pourquoi leurs teneurs résiduelles en nitrates et eau doivent être réduites au maximum.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 43/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

2.9.4 Calcination – céramisation

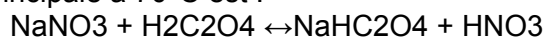
PRINCIPE :

Le procédé de céramisation de ces effluents par atomisation séchage-calcination comporte cinq étapes :

- Un prétraitement de l'effluent
- Un séchage dans un atomiseur
- Une calcination permettant l'obtention de la poudre de céramique
- Un pressage de la céramique
- Un frittage final

L'étape de prétraitement est une étape de transformation par acide oxalique à 70°C du nitrate de sodium en un sel d'oxalate plus stable dans le but d'éviter les problèmes de colmatages, dus au nitrate de sodium, lors de son traitement thermique. Les ajustements de composition, en particuliers les ajouts de minéraux nécessaires à l'élaboration de la céramique sont également réalisés dans cette étape.

L'équation de transformation principale à 70°C est :



Le rendement de cette réaction non optimisée est de 85%.

L'atomisation au environ de 180°C consiste à effectuer la séparation liquide-solide pour obtenir une poudre ou calcinat de granulométrie compatible avec les étapes ultérieures.

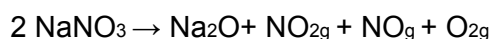
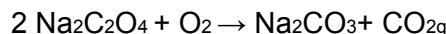
L'hydrogéo-oxalate est transformé par la réaction :



Le devenir du nitrate d'ammonium durant cette étape d'atomisation n'a pas fait l'objet d'un suivi particulier. Il est supposé qu'il se décompose selon la réaction :

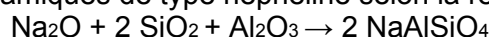


Au cours de l'étape de calcination, l'oxalate de sodium et le nitrate de sodium résiduel se décomposent autour de 500°C selon les réactions :



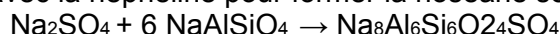
La décomposition du nitrate de sodium n'est pas totale à l'étape de calcination.

Vers 800°C, ces composés commencent à réagir avec les autres composés et les adjuvants de céramisation pour former des céramiques de type néphéline selon la réaction :



L'étape de pressage consiste à compacter le calcinat sous une pression de 1 000 bars. Les pastilles ou galettes obtenus ont un diamètre compris entre 10 et 250 mm.

Enfin, le frittage non optimisé consiste à chauffer à la vitesse de l'ordre de 3 à 5°/min jusqu'à 1300°C et à maintenir cette température pendant deux heures. La réaction de formation de la néphéline se poursuit et le sulfate de sodium réagit avec la néphéline pour former la noséane selon la réaction :



Les pastilles de céramiques sont ensuite conditionnées pour envoi en stockage.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésis	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 44/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

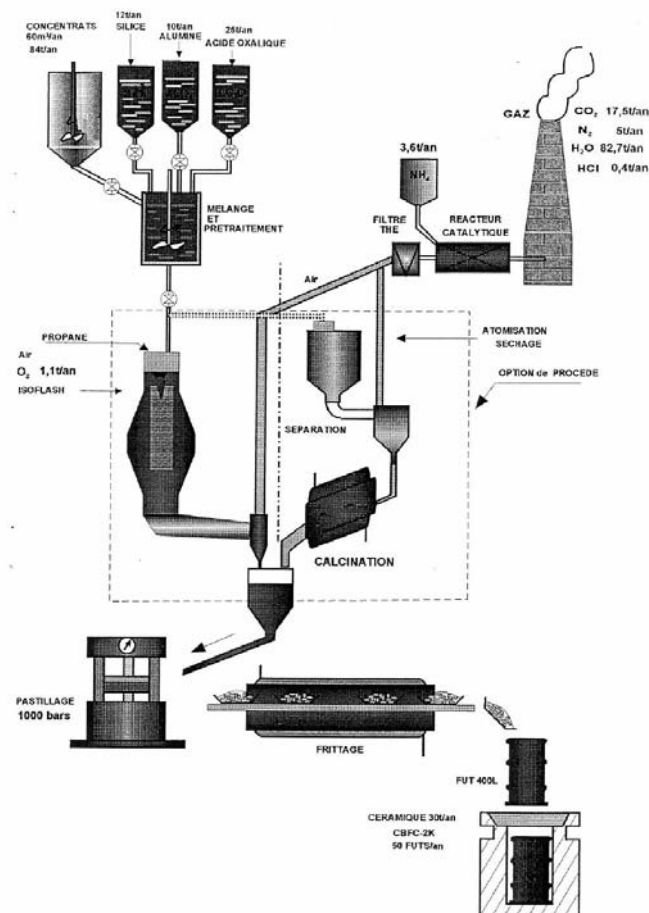


Schéma de traitement par céramisation

Ce schéma ne représente pas les traitements des gaz adaptés aux deux options de procédé. Les gaz produits durant ce procédé sont, des NO_x, de l'ammoniac (faible quantité) de la vapeur d'eau, de l'acide nitrique qui se décompose en NO_x sous l'action de la chaleur (250°C), des SO_x (faible quantité) et du CO₂. Le principal polluant étant les NO_x, ils sont traités dans un réacteur catalytique en introduisant de l'ammoniac.

2.9.5 Autres procédés thermiques

D'autres procédés proposés par le groupe de travail ODIN peuvent être rattachés à la voie thermique. Il s'agit du procédé mixte de séchage reformage et du procédé Isoflash.

Procédé mixte séchage et reformage en four rotatif

Raisons de cette proposition de procédé :

Le procédé thermique THOR (reformage à la vapeur) est un procédé coûteux en énergie (fonctionnement) et en investissement. Ces coûts sont liés à la forte teneur en eau du mélange solution saline-argile qui doit être pulvérisé dans le lit fluidisé. Cette forte concentration en eau nécessite non seulement une consommation énergétique importante mais entraîne de grands débits volumiques.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésis	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 45/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Il serait possible d'envisager de :

- Mettre en place une pré-étape de concentration de la solution en nitrate,
- Remplacer le lit fluidisé par une technologie différente pouvant traiter une solution de nitrates concentrée.

La pré-étape de concentration doit nécessiter une faible consommation énergétique et un coût de dimensionnement réduit. D'après, le procédé de séchage solaire « Hélianthis » (Dégremont) pour le séchage des boues semble particulièrement rustique et économique.

Le procédé de reformage à la vapeur peut utiliser un four tournant permettant de travailler à faible concentration en eau. L'idée est d'utiliser des granulés compactés de mélange carbone et argile sur lesquels on arrose la solution concentrée de nitrates. On injecte également une certaine quantité d'eau pour le reformage à la vapeur. Les incinérateurs à four tournant sont bien adaptés au traitement de déchets explosifs (charge en masse inférieure à 10%) et la présence de nitrate d'ammonium dans le système ne devrait pas être un problème (décomposition rapide).

Avantages de ce procédé : Ce procédé permet de diminuer de manière importante les coûts de fonctionnement que ce soit pour l'étape de séchage ou de reformage à la vapeur. Le traitement des nitrates de sodium peut également être effectué.

Inconvénients de ce procédé : D'après les rapports consultés, des problèmes de propriété intellectuelle peuvent se poser sur ce type de procédé. Une vérification de la faisabilité du procédé de granulation charbon-argile doit en outre être menée.

2.9.6 Conclusions sur la dénitrification thermique

Avantages de la dénitrification thermique :

Le procédé de calcination en lit fluidisé a été expérimenté aux Etats-Unis (ICPP, Idaho) et a fourni, depuis plus de 30 ans, des résultats encourageants.

Le procédé en voie thermique est le schéma le plus abouti et présente moins d'incertitudes que les autres procédés présentés. De plus, en dehors des coproduits NH₃ et HNO₃, aucun effluent liquide n'est généré contrairement à la voie solvant.

Inconvénients :

Du fait de la température opératoire (400 à 500°C) la consommation d'énergie est élevée.

Dans la voie thermique, des filières de valorisation extérieures au site sont nécessaires pour :

- La solution ammoniacale que ce soit issu du traitement du passif ou du traitement en ligne,
- L'acide nitrique uniquement dans le cas du traitement du passif. Une des nombreuses variantes étudiées permet néanmoins de s'affranchir de cet inconvénient en augmentant le volume de déchets.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 46/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Risques techniques :

Le nitrate de sodium est un composé difficile à calciner car il fond aux températures auxquelles doit fonctionner le réacteur de calcination. Il provoque l'agglomération des particules du lit, ou même le collage des particules chaudes sur les parois plus froides durant le déchargement du solide, ou encore une agglomération durant le stockage si le dégagement de chaleur est trop important. L'ajout de kaolin remédie en partie à ce problème.

La concentration, suivie d'un séchage ne semble pas indispensable, même dans le cas d'un four rotatif. Ce point est toutefois à valider expérimentalement.

Risques industriels :

Des études du comportement des solutions de B7/B8 par l'INERIS (études dans le cadre de l'ISOFLASH) ont été menées, démontrant l'absence de risque d'explosion de ces solutions, dont le comportement n'a pas présenté de risque d'explosion.

Toutefois, ce risque est à prendre en compte dans les phases transitoires ou de dysfonctionnement. C'est en particulier au moment du démarrage dans le cas du lit fluidisé (risque d'accumulation).

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 47/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

2.10 Voie électrochimique

2.10.1 Les procédés par électrolyse

PRINCIPE :

Si l'on applique un courant électrique entre les deux électrodes, les ions positifs migrent jusqu'à la cathode pendant que les ions négatifs se déplacent en direction de l'anode. Les ions positifs sont appelés cations alors que les ions négatifs sont eux appelés anions. Les cations sont capables, en raison de leur valence, de capter des électrons.

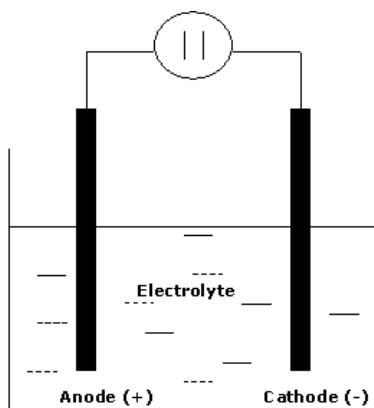


Schéma d'une unité d'électrolyse

Lors du contact entre les cations et la cathode ces derniers redeviennent un élément stable en perdant des électrons.

Les anions réagissent de manière opposée: en cas de contact avec l'anode ils vont céder leur(s) électron(s) pour devenir un élément stable. Au niveau de l'électrode les cations sont réduits et les anions oxydés. Selon la nature des ions, le produit formé peut se dégager ou se déposer sur l'électrode.

Pour contrôler les réactions dans l'unité d'électrolyse il est possible de choisir entre différents matériaux pour les électrodes.

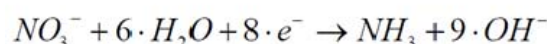
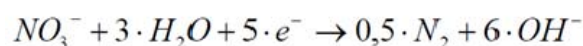
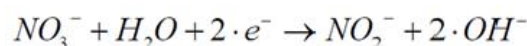
De la même manière il est possible de sélectionner un type d'électrolyte pour promouvoir une réaction plutôt qu'une autre.

L'électrolyte contient les ions qui conduisent le courant.

BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvésí :

L'électrolyse génère les électrons nécessaires à la réduction du nitrate, directement à partir du courant électrique. La réduction électro-chimique des nitrates est composée de nombreux transferts de charges et le mécanisme est très complexe.

Les nitrates sont dans un premier temps réduits en NO_2^- puis plusieurs étapes conduisent à la formation de N_2 ou de NH_3 :



Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 48/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Bien que le diazote soit la forme azotée majoritairement produite, des quantités non négligeables de NH_4^+ , N_2O , H_2 ou O_2 peuvent toutefois être formées.

L'électrolyse d'acide nitrique concentré ($[\text{HNO}_3] > 7\text{N}$) conduit à la formation exclusive de NO_x , sans présence de N_2O , ni H_2 .

L'électrolyse des nitrates ne produit pas de déchets secondaires car elle ne requière pas de produit chimique additionnel pour le traitement. Le procédé peut être utilisé sur les solutions acides ou basiques sans prétraitement

L'électrolyse n'est pas sélective et affecte des ions autres que les nitrates qui peuvent conduire au plaquage des électrodes. Il est possible de s'affranchir partiellement de ce problème en choisissant judicieusement les électrodes, en inversant la polarité des électrodes lorsque cela est possible ou en effectuant un prétraitement sur les effluents.

La présence de certains éléments tels que le chrome peut également fortement réduire le rendement de l'opération en raison d'apparition de cycles d'oxydation/réduction. Par exemple, la présence de 16 mg/L de chrome peut diminuer un rendement supérieur à 90% à moins de 40%.

L'électrolyse est un procédé coûteux en énergie dont le pilotage peut s'avérer délicat. Des développements sont en cours au HRB sur l'utilisation d'un procédé similaire type pile permettant de récupérer de l'énergie.

Le procédé d'électrolyse n'est pas adapté pour traiter les gros tonnages et nécessiterait des efforts de développement.

La destruction, par électrolyse, de nitrates contenus dans des effluents radioactifs est étudiée depuis des années. Une installation pilote de ce procédé a été proposée pour traiter des effluents de l'usine américaine de Rocky Flats.

- **Procédé RICAR :**

PRINCIPE :

Le procédé RICAR (Réoxydation Inter-cycle d'Actinides Recyclés) est un procédé développé par le CEA afin de modifier le procédé actuel d'oxydation du Pu(III) en Pu(IV) dans les cycles d'extraction. Ce principe consiste à oxyder 50% de l'hydrazine en solution dans le compartiment anodique d'un électrolyseur et à utiliser l'acide nitreux généré de façon concomitante dans le compartiment cathodique pour détruire l'hydrazine restante : en l'absence d'hydrazine pour le stabiliser, le plutonium(III) s'oxyde alors de façon quasi-instantanée en plutonium(IV).

Des études de voltamétrie en cellule électrochimique classique en réacteur fermé et en mode potentiostatique ont permis de cerner les conditions électrochimiques optimales pour l'oxydation de l'hydrazine. Pour une validation plus complète du procédé, il est nécessaire de vérifier expérimentalement que les performances globales attendues peuvent être obtenues sur solutions actives dans un électrolyseur aussi proche que possible d'une future application industrielle.

Le développement du procédé RICAR par le CEA a été interrompu faute de moyens suffisants.

Nota : le procédé actuel d'oxydation du Pu(III) nécessite des NO_x dont le mode de production actuelle génère un rejet nitrate important. C'est pourquoi le procédé RICAR participerait à réduire le rejet nitrate.

BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvés :

Les objectifs de la dénitrification par électrolyse :

- Supprimer la production d' HNO_3 par décomposition en azote
- Réduire le volume de rejet solide

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvés	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 49/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

- En option, supprimer la production de NH_3

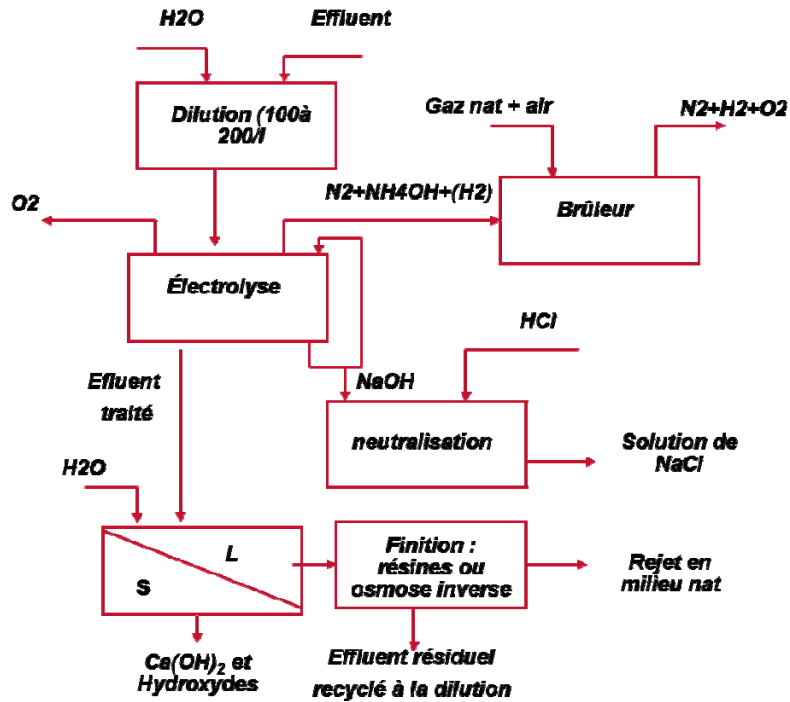


Schéma du procédé d'électrolyse appliqué aux effluents de Malvés

Ce schéma réunit les étapes suivantes :

- Dilution à une concentration de nitrates de 100 - 200 g/l,
- Electrolyse : la cellule d'électrolyse est composée d'une anode où la réduction du nitrate en azote a lieu, d'une membrane échangeuse des cations et d'une cathode où l'oxygène se forme,
- Injection des produits gazeux (N_2 , NH_3 et H_2) dans un brûleur pour générer N_2 , H_2 et O_2 ,
- Purge du NaOH côté cathode suivi de neutralisation avec HCl ,
- Filtration de l'effluent de l'électrolyse : déchet solide des hydroxydes, notamment de Ca ; l'effluent liquide passe par des résines ou filtration par osmose inverse, les liquides retournent à la dilution.

Pour éviter la formation de précipité pendant l'électrolyse, une étape d'élimination du Ca (Mg) par le carbonate de Na est nécessaire. Le Na_2CO_3 est régénéré par carbonatation de la soude formée à l'électrolyse (réactif CO_2)

Alternatives possibles de traitement de la solution sodique résiduelle :

- Neutralisation par NaCl + épuration des nitrates et nitrites résiduels et rejet dans le milieu naturel
- Neutralisation par CO_2 ou HCl et retour au lagunage (lagune dédiée) pour concentration par évaporation naturelle avec traitement différé
- Traitement thermique du résidu solide + effluent sodique avec ajout de kaolin (voir étude antérieure) avec formation de néphéline

CONCLUSION :

Avantages :

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvés	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 50/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

- Cette technologie accepte les fortes concentrations en nitrates,
- Il n'y a pas de produits secondaires. En effet l'électrolyse permettrait de supprimer la production du HNO₃, de réduire le volume de rejet solide, et en option, supprimer la production de NH₃,
- Elle fonctionne avec des effluents acides ou basiques, permettant de traiter différents flux.

Inconvénients

- La sélectivité sur les nitrates n'est pas exclusive, ce procédé traite également d'autres ions donc la conversion totale des nitrates en azote gazeux n'est pas garantie.
- La production de déchets (résines / membranes d'osmose) dont il faut prévoir le retraitement est importante.
- Il produit une saumure pour laquelle il faut trouver un exutoire.

Les incertitudes qui subsistent sont importantes :

- Sélectivité de la réduction des NO₃⁻ en N₂,
- Absence de précipitation Ca(OH)₂ dans la membrane,
- Rendement d'électrolyse,
- Effluent liquide résiduel in fine.

En conclusion, compte tenu des incertitudes résiduelles, le procédé n'est pas jugé mature et a été écarté.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 51/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

2.11 Voie cimentation

2.11.1 Cimentation directe ou après stripping

Le choix du procédé de cimentation dépendra de la nature du déchet, de son activité radiologique et de l'exutoire du déchet final envisagé.

Le bloc de déchet formé doit répondre à des exigences qui seront liées à l'environnement (ex : homogénéité, durabilité, confinement, absence d'eau exsudée...) et/ou à sa mise en œuvre (facilité de malaxage, facilité de vidange, temps de prise, absence de réaction thermique...).

En général, l'objectif est d'incorporer un maximum de déchet avec la formulation la plus simple permettant l'atteinte des critères spécifiés.

PRINCIPE :

Le procédé de cimentation consiste à stabiliser un déchet solide ou liquide à l'aide d'un liant hydraulique et éventuellement d'additifs, l'ensemble déchet + liant + additifs constituant le déchet final.

Les effluents des lagunes de Malvésé contiennent principalement du nitrate de calcium, du nitrate de sodium et du nitrate d'ammonium.

La cimentation d'effluents contenant des sels de nitrate de sodium et/ou de nitrate de calcium est possible et connue.

En revanche, l'action dévastatrice sur le béton des sels d'ammonium est réputée.

Pour traiter les effluents des lagunes sans prétraitement (stripping, voir chapitre concerné), une matrice ou des matrices résistantes aux nitrates d'ammonium doivent être trouvées. Ces matrices devront résister aux milieux agressifs et/ou s'hydrater à un pH < 9,5 afin que l'ammoniaque NH₄⁺ ne se décompose pas en ammoniac gazeux libérant des protons H⁺, responsable de la dégradation de la matrice.

BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvésé :

La problématique des sels d'ammonium :

Le nitrate d'ammonium NH₄NO₃ est très soluble dans l'eau, il réagit avec la pâte de ciment selon la réaction :



L'ammoniaque NH₄⁺ en milieu basique (lorsque le pH > 9,5) se dissocie en ammoniac gazeux NH₃ et libère des protons H⁺ entraînant ainsi la dissolution de la portlandite. Le dégagement d'ammoniac gazeux et la très forte solubilité du nitrate de calcium favoriseraient cette réaction. Une porosité supplémentaire est ainsi créée et la pâte de ciment est rapidement altérée.

L'utilisation d'un ciment portland classique, additionné ou pas de laitier et/ou de cendres volantes est donc à bannir pour solidifier les effluents tels quels.

Les effluents des lagunes de Malvésé contiennent environ 30 à 40 % de nitrate d'ammonium.

Compte tenu des connaissances sur la dégradation de la matrice cimentaire par le nitrate d'ammonium, **le procédé de cimentation ne pourra être envisagé pour le traitement des lagunes qu'après suppression des sels d'ammonium.**

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésé	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 52/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Retour d'expérience sur la cimentation d'effluents nitrés :

AREVA E&P a acquis une bonne expérience dans la cimentation des effluents à base de nitrate de sodium et/ou de calcium, voici quelques exemples répertoriés dans le tableau ci-dessous :

	CEA Valduc Effluents STE	-	-	AECL
Date	1982	1988	1988	2002
Sels	NaNO ₃ : 70 à 80% SO ₄ ²⁻ : 5 à 10% F ⁻ , Cl ⁻ < 5%	NaNO ₃ : 100%	NaNO ₃ : 100%	NaNO ₃ : 100%
Concentration en sels	800 g/l	200 g/l	600 g/l	400 g/l
Taux d'incorporation des sels	20%	5%	16,1%	8,9%
Type de ciment	CEM I Lafarge France	CEM III/C Calcia	CEM III/C Calcia	CEM I HTS Lafarge Canada
Additifs	Fumée de silice + sable	-	-	Fumée de silice + sable
E/C	0,3	0,315	0,315	0,41
Temps de prise	24 h	< 24 h	40 h	48 h
Résistance en compression à 28j (MPa)		78 MPa	51 MPa	39 MPa

Deux voies de solidification des effluents ont été envisagées :

- Cimentation des effluents avec un ciment classique en ayant préalablement supprimé les sels d'ammonium dans ces effluents (grâce au procédé de stripping),
- Solidification des effluents bruts à l'aide d'une matrice susceptible de résister aux sels

Etudes bibliographiques

Une veille technologique est menée depuis 1999 sur les procédés de cimentation des déchets et, en particulier sur les nouveaux produits d'immobilisation.

ESSAIS

Des essais à échelle laboratoire ont été menés en 2007 sur des échantillons d'effluents. Ils ont été dans un premier temps réalisés au Hall de Recherche de Beaumont sur effluents simulés puis au laboratoire d'AREVA NC au SEPA Limoges sur des effluents réels prélevés directement dans les lagunes.

A. Essais préliminaires sur effluents synthétiques :

Afin de mieux appréhender le taux d'incorporation acceptable pour les effluents des lagunes de Malvési, quelques essais succincts ont été menés au Hall de Recherche de Beaumont (AREVA E&P).

Les effluents ont été simulés par dissolution des sels principaux, à savoir le nitrate de calcium et le nitrate de sodium. Dans un premier temps, les effluents ont été simulés sans nitrate d'ammonium car les ciments à disposition ne résistaient pas à l'attaque des sels d'ammonium.

L'objectif était donc de définir un taux d'incorporation optimum pour un effluent simulé strippé.

Afin de définir une formulation (et donc un taux d'incorporation en sels), des critères de caractérisation des enrobés ont été fixés à partir des hypothèses et des données de base:

- Obtenir une rhéologie compatible avec le procédé de malaxage qui sera envisagé,

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvési	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 53/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

- Obtenir un coulis qui ne décante pas après arrêt du malaxage,
- Obtenir un coulis qui ne présente pas de ressuage (eau exsudée) 24 h après le malaxage (critère permettant de s'assurer qu'il n'y aura pas d'eau libre),
- Obtenir si possible un bloc de déchet dont le temps de prise soit inférieur à 48 h (afin de limiter les aires d'entreposage)
- Obtenir un bloc de déchet stable
- Possibilité de gerber et manutentionner les blocs de déchets,

Résultats :

La simulation a été faite avec un mélange composé de 40% de NaNO_3 et 60% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Les résultats de ces essais montrent que :

- Les coulis sont fluides mais ne décantent pas,
- Le taux d'incorporation pour une concentration en NO_3 de 350 g/l est de 15%,
- Un bon comportement est observé avec les ciments type CEM I,
- Un retard de prise (< 48 h) est observé pour les effluents à 450 g/l en NO_3 ,
- Un retrait important est également observé.

Les premiers résultats sur déchet simulé montrent que pour un effluent concentré à 250 g/L (avec 40 % de NaNO_3 et 60 % de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), un taux d'incorporation massique en sels de seulement 8 % peut être obtenu dans le respect des critères énoncés ci-dessus.

En revanche, pour un effluent concentré à 700 g/L, le taux d'incorporation en sels atteint 20 % massique.

La quantité d'eau contenue dans le déchet est un facteur limitant. Un procédé d'évaporation préalable à la cimentation permet donc d'augmenter le taux d'incorporation.

B. Essais de cimentation avec des effluents réels :

Les essais ont été menés sur des effluents provenant de la lagune B7. Six types d'échantillons ont été élaborés :

- B7 brut,
- B7 détechnétié,
- B7 détechnétié + strippé,
- B7 détechnétié + strippé + concentré,
- B7 strippé,
- B7 strippé + concentré.

a) Sur les effluents avec ammoniacque

Les effluents B7 bruts (ayant tout de même subi un prétraitement de détechnéciation) ont été testés avec un ciment alumineux (d'après la bibliographie, cette matrice peut convenir pour des solutions diluées en ammoniacque).

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 54/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Lors des essais menés avec les effluents B7 détechnétié (contenant 61 g/l de NH₄) et le ciment alumineux, nous avons observé de fortes réactions exothermiques et une prise en masse rapide des enrobés.

Le ciment alumineux ne peut donc pas convenir pour la cimentation des effluents bruts.

b) Sur les effluents strippés (sans ammoniac)

Pour les solutions d'effluents strippés (suppression d'un maximum d'ammoniaque), différents ciments « classiques » ont été testés :

- CEM III/B Lafarge (usine La Malle)
- CEM III/C Calcia
- CEM V/A 32.5N PM ES Calcia
- CEM I 42.5 R CE HSR LA BENOR usine de Gaurain (Belgique)
- Calcia CEM I 52.5 N CE PM-ES CP2 « HRC » Ultracem usine de Gaurain (Belgique)

Résultats :

- Il semble qu'il n'y a pas d'impact du procédé de détechnéciation sur la rhéologie ni le temps de prise du mortier.
- Une teneur en NH₄ de 0,574 g/L après stripping semble trop importante pour la cimentation avec un ciment classique. En effet lors des essais de cimentation de l'effluent B7 détechnétié + strippé (contenant 0,574 g/l en NH₄), nous avons observé de fortes réactions exothermiques ainsi qu'une prise rapide des enrobés avec la plupart des ciments mentionnés ci-dessus. Les ciments type CEM III semblent réagir moins vivement que les autres ciments.

Les meilleurs taux d'incorporation en sels obtenus avec l'effluent B7 détechnétié + strippé sont d'environ 11 à 12 % (massique).

- Des essais ont été menés sur les effluents détechnétié + strippé + concentré avec les différents ciments. Nous n'avons observé aucune réaction exothermique, mais le temps de prise passe à 48 h voire 72 h avec les ciments de type CEM III, alors qu'il était de 24 h avec l'effluent non concentré.

Les meilleurs taux d'incorporation en sels pour les effluents concentrés sont d'environ 22 à 24 % massique.

C. Essais chez KERNEOS

Des contacts ont été pris avec la société Kerneos, spécialiste en liants d'aluminate de calcium (CAC) de haute technologie, pour la cimentation des lagunes et des pieds de colonne.

Des essais de développement d'une formulation à base de ciment alumineux ont été menés sur les effluents réels strippés.

Résultats

Le coulis obtenu avec le ciment alumineux possède la particularité d'être très fluide et de durcir en 15 minutes.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 55/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

De ce fait, KERNEOS suggère une mise en œuvre très simple et très robuste s’inspirant de la technologie utilisée pour la cimentation des puits de pétrole : une pompe à coulis contenant une arrivée solide pour le ciment et une arrivée liquide pour les effluents, le mélange se faisant par un système Venturi.

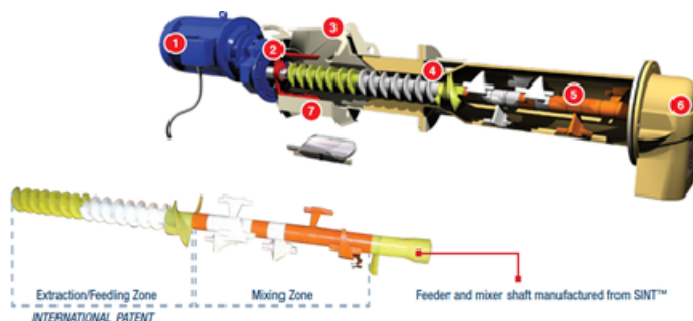


Illustration d'un mélangeur en ligne

Le malaxage se ferait donc par une petite installation mobile qui pomperait l’effluent et déverserait directement le coulis « sous eau » dans la lagune.

Une possibilité évoquée par KERNEOS est la coulée dans des bâches géotextiles qui épousent parfaitement le relief et permettent de contrôler la répartition du coulis dans la lagune.

L’étude montre qu’en mélangeant du ciment fondu et de la chaux à la solution, on peut atteindre un taux d’incorporation massique en sels de l’ordre de 25%. Les nitrates sont en partie incorporés dans les hydrates, ce qui explique ce taux d’incorporation important et devrait conférer au bloc de déchets une meilleure résistance à la lixiviation. Un léger relargage d’ammoniac a été observé lors de ces essais d’orientation.

Ces essais montrent que, le ciment alumineux est une formulation qui pourrait répondre à nos besoins moyennant de lever les incertitudes sur le relargage d’ammoniac.

CONCLUSION :

Avantages de la voie cimentation

La cimentation est simple à mettre en œuvre, et nécessite peu d’équipements (faible investissement).

Solutions alternatives au procédé THOR® pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 56/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Il s'agit d'un procédé éprouvé (retour d'expérience important) qui permet une cadence de production relativement élevée.

Inconvénients de la cimentation

La formulation pour les effluents nitrates est peu définie, des essais R&D sont toujours nécessaires.

Le volume de déchets générés est très important vis-à-vis d'un envoi en stockage TFA.

Le déchet contient des sels de complexants potentiellement non compatibles avec le stockage en TFA.

In fine, le procédé a été rejeté à cause du taux d'incorporation en sels de seulement 25%, qui conduisait à un volume de déchets très important.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvés	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 57/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

2.12 Les procédés les plus récents

2.12.1 Oxydation super critique

PRINCIPE :

Le principe est de placer un milieu aqueux dans des conditions de pression et de température telle que l'eau change de propriétés physique et chimique. Ces conditions sont dites supercritiques lorsque le milieu concerné ne se comporte ni comme un gaz ni comme un liquide.

Ces conditions de température et de pression permettraient de retraiter en outre les nitrates et plus particulièrement le nitrate d'ammonium.

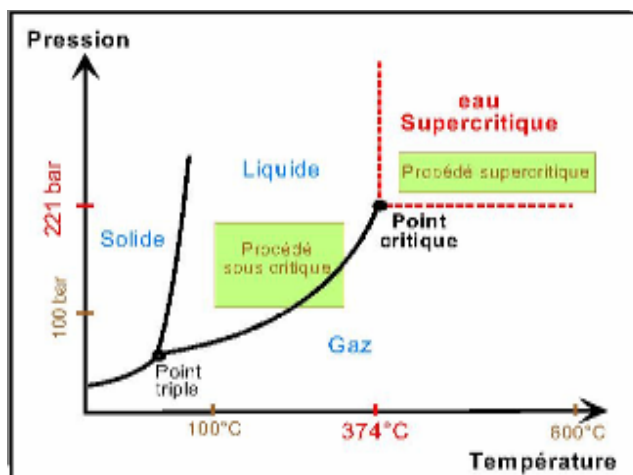


Diagramme de phase de l'eau

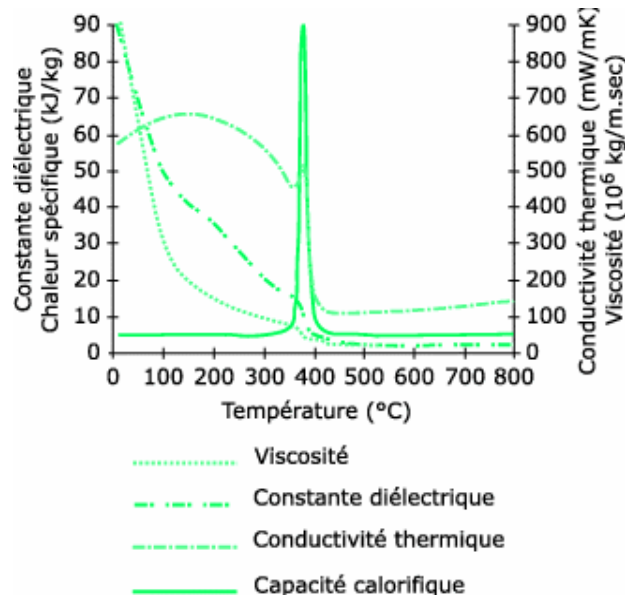
L'eau supercritique a des propriétés intermédiaires entre celles de l'eau à l'état liquide et celles de l'eau à l'état gazeux. Le diagramme montre la variation des principales propriétés de l'eau au passage de la température critique à 250 bars.

La masse volumique de l'eau change rapidement au passage du point critique et prend une valeur intermédiaire entre celle de l'eau à l'état liquide (1 g.cm⁻³) et celle de l'eau à l'état gazeux (0,001 g.cm⁻³).

La figure ci-dessous montre que la constante statique diélectrique de l'eau à 250 bars chute d'une valeur d'environ 80 à température ambiante à une valeur de 2 à 450°C. Le long de la même isobare, la constante de dissociation ionique de l'eau diminue de 10⁻¹⁴ mol.kg⁻¹ à température ambiante à 10⁻²³ mol.kg⁻¹ à 450°C. De plus, des mesures mettent en évidence l'existence d'une quantité peu importante de liaisons hydrogènes.

Ainsi, l'eau supercritique se comporte comme un gaz dense non polaire et ses propriétés de solvation ressemblent celles d'un solvant organique de faible polarité.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 58/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		



Evolution des propriétés de l'eau en fonction de la T°C à P= 250 bars

Les liquides organiques solubilisés réagissent avec l'oxydant (optionnel) placé dans l'eau et se dégradent. Les cations métalliques et les sels en solution ne sont plus solubles puisque l'eau n'est plus que faiblement polaire. Ils sont précipités et oxydés (sauf alcalin et alcalino-terreux et quelques terres rares) et enfin séparés en pied de réacteur.

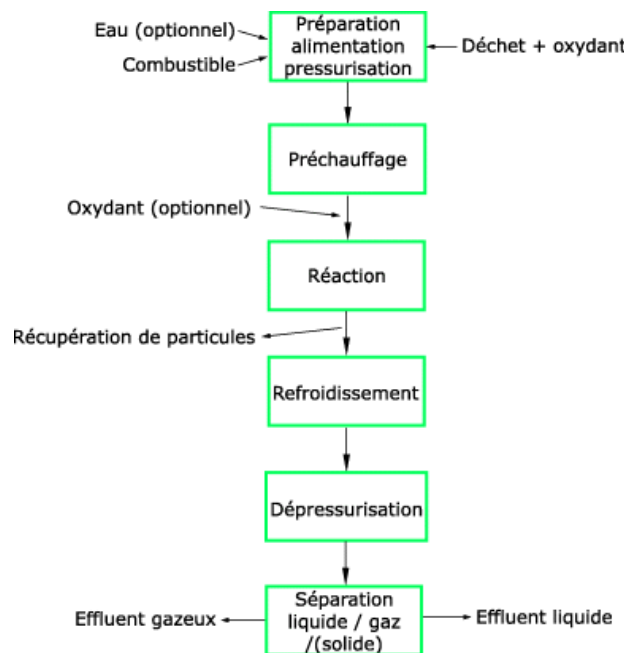


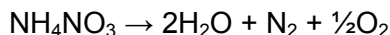
Schéma de fonctionnement d'un réacteur d'oxydation thermique de traitement des effluents nitrates

C'est une installation qui a été pensée pour retraiter les déchets organiques dangereux ou humides qu'il est délicat de calciner dans un incinérateur classique.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 59/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Ces conditions de température et de pression permettent de retraiter en outre les nitrates et plus particulièrement le nitrate d'ammonium avec des rendements de 99.9%.

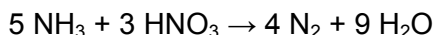
Les sels de nitrates d'ammonium réagissent totalement avec une bonne cinétique dès 300°C selon l'équation bilan :



$$H_d = 2H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - H^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3) = -2 \times 241,8 + 365,56 = -118,04 \text{ kJ/mol}$$

Cette réaction est exothermique et permet un fonctionnement auto-thermique du réacteur. La consommation énergétique de l'ensemble diminue au fur et à mesure de la réaction.

Aux alentours de 500°C la réaction n'est plus équimolaire, elle se présente suivant la réaction:



Néanmoins, le temps de réaction est beaucoup plus rapide. La présence de ces deux espèces normalement solubles et donc impossible à avoir sous cette forme concomitante en milieu aqueux s'explique par la chute, en condition supercritique, des constantes diélectriques de l'eau et donc la perte de sa propriété de solvant polaire.

Quelques soient le domaine de température et de pression lors de l'oxydation hydrothermale (soit légèrement sous critique ou supercritique), il a été montré que les nitrates et l'azote ammoniacal ne se transforment pas en NOx.

Cette méthode ne génère que des gaz inertes et donc a un impact minime sur l'environnement.

En milieu seulement nitraté, à condition d'introduire un produit organique (méthanol), il a été montré que ceux-ci étaient dégradés de sorte à ce que l'on en trouve plus de trace après analyse.

Ce procédé semble donc très bien adapté au traitement des nitrates de nos effluents, en mélange avec les ions ammonium.

BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvésí :

- **Etudes réalisées (au CEA) :**

Réduction des nitrates par de l'ammoniac et réduction du nitrate de sodium par de l'ammoniac selon les réactions :



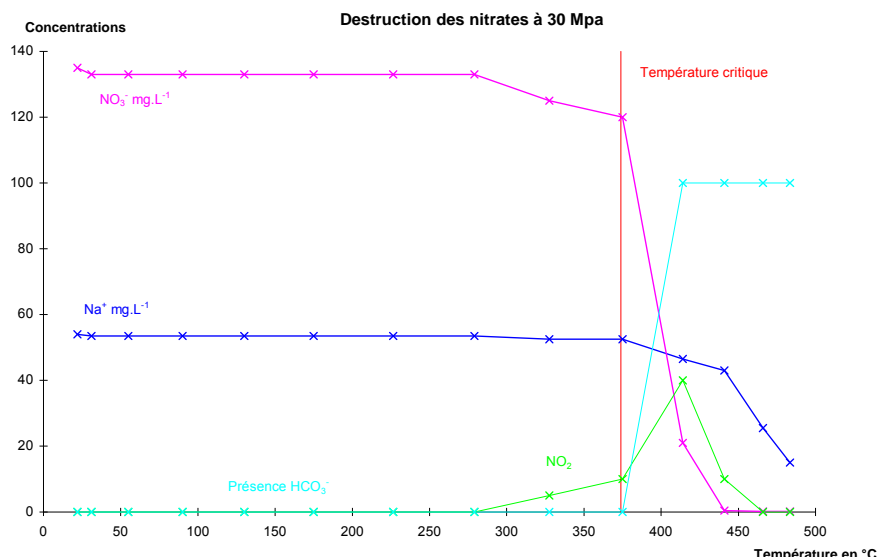
Ce procédé de traitement concerne les milieux aqueux contenant au moins un sel métallique d'un métal M, choisi parmi un nitrate (notre cas) ou un sulfate permettant la conversion dudit sel du métal M en oxyde de métal M. Compte tenu des cinétiques et de l'exothermie de la réaction aux concentrations élevées des solutions, il est nécessaire de travailler dans des conditions *sous-critiques* soit à une température comprise entre 300 et 380°C et à une pression inférieure à 350 bar.

Du fait des risques de précipitation de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ajout de sulfate d'ammonium afin d'éliminer la majeure partie du calcium sous la forme de gypse par filtration

La faisabilité de la destruction de matières organiques par l' HNO_3 a été validée à Marcoule à l'échelle laboratoire puis pilote.

A l'inverse, certaines publications font état du procédé de destruction des nitrates par ajout de méthanol pour le traitement d'effluent (Los Alamos) :

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 60/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		



Les réactions se déroulent à température modérée (<500°C), en dessous des points de fusion des oxydes susceptibles de se former, notamment à partir d'alcalins (Na, K).

Application aux eaux des lagunes :

Dans le cas des lagunes, on considère à priori une solution à 400 g/l en nitrates de composition:

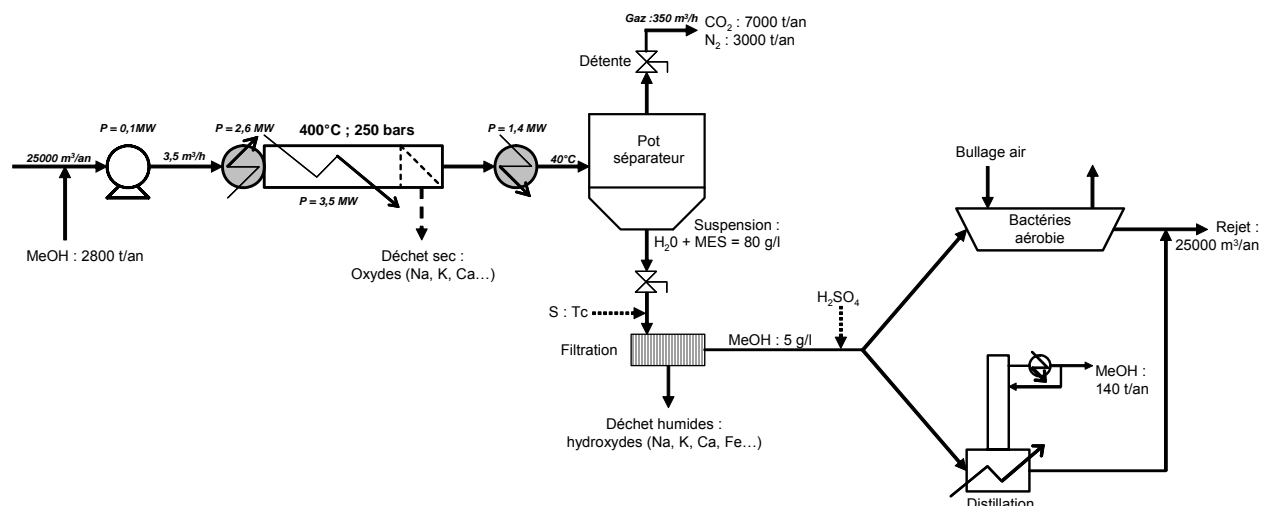
NO3	NH4	Ca	Na	K	Mg	SO4	Cl	Fe
400 g/l	47 g/l	40 g/l	18 g/l	5,5 g/l	2 g/l	2 g/l	0,7 g/l	0,2 g/l
6,5M	2,6M							

Deux voies principales peuvent être envisagées :

- Ajout de réducteur (méthanol) pour dénitrification totale et dégagement d'un mélange N₂ + CO₂. Dans ce cas-là, les cations peuvent être récupérés soit directement sous forme d'oxydes par filtration en milieu SC, soit sous forme d'hydroxydes en suspension à filtrer après détente.
- Sans réducteur : les eaux nitratées portées à l'état supercritique permettent la transformation en azote de l'ammoniac. Dans cette voie, une élimination des oxydes (alcalins, alcalinoterreux, métaux, Tc...) par séparation à l'état SC est préférable. Après détente, on récupère de l'acide nitrique à rectifier.

a) Voie 1 : méthanol

Schéma de principe :



L'ensemble de pompage haute pression est composé d'une pompe de gavage centrifuge suivie d'une pompe à piston de capacité 100 l/mn.

Le temps de réaction est très court, de l'ordre de 3 minutes, le réacteur doit avoir une capacité de 200 litres et les pompes de 100 l/minutes. On peut envisager par exemple 2 réacteurs cylindriques de 100 litres, (diamètre 36 cm, hauteur 1 m).

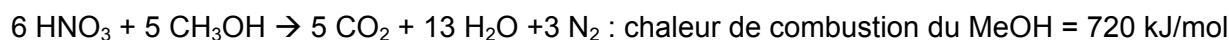
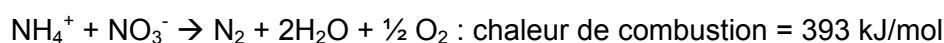
Le refroidissement se fait avant la détente et le dégazage qui se font dans un pot séparateur où l'on récupère, si la filtration n'a pu se faire en milieu SC, une suspension d'oxydes hydrolysés sous forme d'hydroxydes (chaux, métaux...), le sodium et le potassium repassant en solution (soude, potasse).

Après séparation (filtration presse par ex), la solution alcaline contient de la matière organique (excès de méthanol) qui peut être détruite par voie bactérienne où récupérée par distillation.

Le rejet contiendrait des sulfates (neutralisation à l'H₂SO₄), des alcalins (Na, K) et du calcium (saturation de chaux).

Bilan massique :

Les réactions chimiques sont :



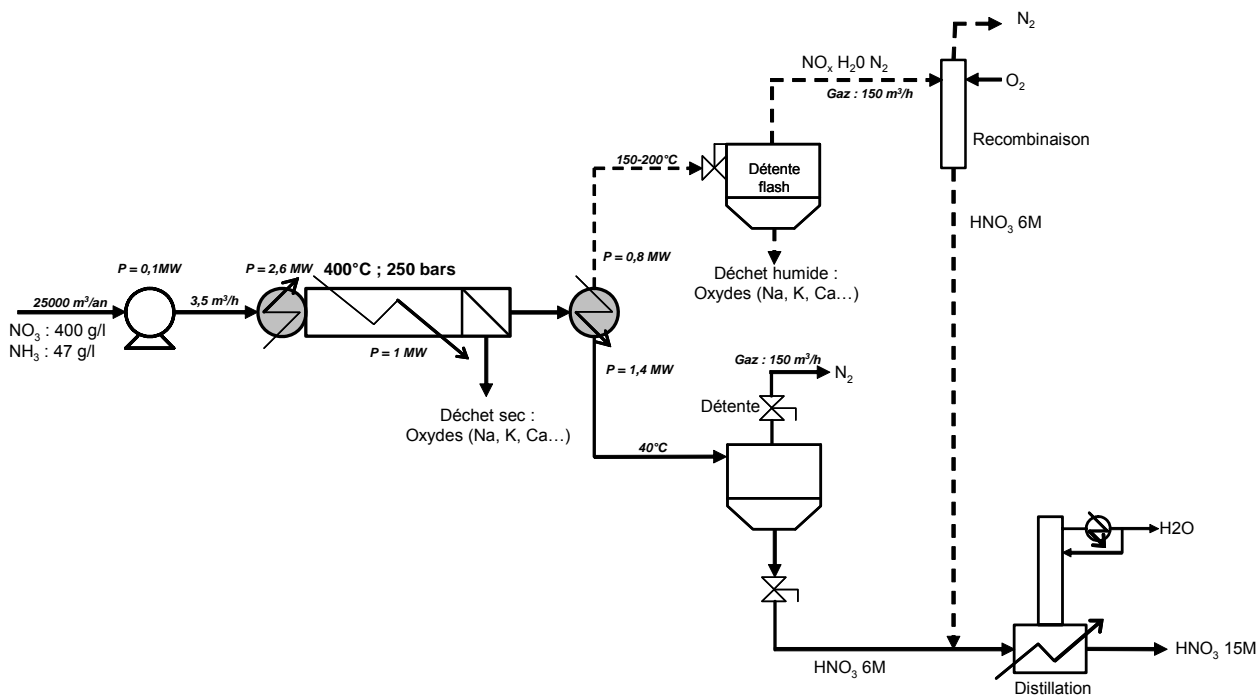
La réaction d'oxydation des ammoniums se fait mole à mole, soit une consommation en nitrate de 2,6M. La quantité de méthanol à ajouter pour éliminer les 3,9M de nitrates restant en ajoutant un excès de 5% est de 3,4M soit 109 g/l.

La quantité de gaz dissous libérés à la détente (CO₂ + N₂) serait de l'ordre d'une tonne par heure. Sur une année, environ 7 000 t de CO₂ rejetées, à comparer aux 110 à 120 000 t d'équivalent CO₂ correspondant au rejet SF₆ de Comurhex Pierrelatte

Quantité de déchets : 2 200 t de déchet sec sous forme d'oxydes en cas de séparation à l'état supercritique, ou environ 4 000 t de boues humides, en fonction de la technologie de filtration.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésis	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 62/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

b) Voie 2 : sans réducteur



A l'état supercritique, les ions ammonium sont réduits en azote, les cations s'insolubilisent sous forme d'oxydes. Par rapport à la voie précédente, on retrouve un mélange de Nox, d'eau supercritique et de particules en suspension. Il est alors indispensable de pouvoir récupérer les oxydes directement sous peine de retrouver le mélange initial (hors NH₃) après refroidissement et détente. On récupère alors une solution d'acide nitrique 6M à rectifier. L'autre solution (à valider intégralement) consisterait à séparer les oxydes par une détente suffisamment rapide à plus haute température pour éviter la solubilisation des oxydes et la condensation/recombinaison du mélange eau/NO_x.

La détente est de plus moins problématique dans la mesure où la quantité de gaz dissous est beaucoup plus faible (absence de CO₂,...).

Bilan massique :

La quantité d'acide nitrique 6,5M produite chaque serait de 25 000 m³, où après rectification 15 000 t d'HNO₃ concentré.

Quantité de déchets : 2 200 t de déchet sec sous forme d'oxydes.

- **Retour d'expérience ICMCB**

L'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) regroupe 11 laboratoires mixtes universitaires – CNRS dont le laboratoire d'étude des fluides supercritiques (collaboration avec : CEA Grenoble, CNRS, ESPCI)

Le retour d'expérience scientifique et technologique de l'ICMCB sur la possibilité de détruire les nitrates par l'ammoniaque en milieu supercritique fait de cette voie une solution prometteuse, au moins sur le papier.

Cependant, il faudra démontrer la viabilité du procédé vis-à-vis de la thermique et de la mise en œuvre ou pas de matière organique, de la destruction totale de l'ammoniaque à haute température, de la corrosion, et surtout du comportement de la suspension dans le réacteur et au niveau des organes déprimogènes.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 63/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

CONCLUSION :

Avantages :

- C'est une installation peu coûteuse au fonctionnement.
- Polyvalente : Ce procédé permettrait de retraiter différents types d'effluents azotés ainsi que des matières entreposées en attente de filières telles que les huiles de coupe contaminées, les solvants organiques contaminés et certaines boues. Ces systèmes sont voués dans certains cas à remplacer des incinérateurs.
- Ce procédé peut être utilisé sur des effluents acides ou basiques même si l'efficacité de destruction atteinte pour les effluents basiques est seulement de 50%.
- Les produits organiques éventuellement présents dans l'effluent sont également traités.
- En séparant les sels, une grosse réduction du volume est possible.
- Pas de gaz dangereux pour l'environnement.
- C'est une installation haute pression donc soumise au décret sur les ESP.
- Etant donné la technologie, l'investissement de base est assez onéreux.

Inconvénients :

- Destruction des nitrates non quantitative, ce qui signifie qu'un traitement complémentaire est nécessaire
- Production de N₂O
- Rejet d'un effluent liquide Na₂SO₄ non compatible avec le faible débit du canal de Tauran
- Incertitudes sur le comportement avec nos effluents complexes

Risques résiduels :

- Technologiques : technologie d'échangeurs éprouvée pour 350 bars/380°C, risque de corrosion due au chlore
- Mécanistiques : aspects cinétiques (risque d'emballement de la réaction), effet inhibiteur du Na ?
- Thermodynamique : chaleurs de réactions à confirmer
- Choix de la cuve et de son matériau de composition tant la corrosion peut fluctuer pour un effluent donné. De plus certains matériaux jouent le rôle de catalyseur dans la transformation de l'effluent.

Compte tenu des risques liés à la composition atypique de nos effluents, pouvant engendrer une corrosion importante et du fait qu'il reste un effluent très salin incompatible avec un rejet direct à l'environnement le procédé n'a pas été retenu.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 64/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

2.12.2 Steam-Reforming (Procédé THOR®)

PRINCIPE :

Le procédé THOR® (THERmal Organic Reduction), développé pour le DOE (USA), permet de pyrolyser les produits organiques dans un lit fluidisé, en atmosphère réductrice. Il est utilisé depuis plusieurs années afin de traiter des effluents radioactifs issus de l'industrie nucléaire civile américaine

Les brevets de pyrolyse réductrice déposés par Studsvik inc. reposent sur l'utilisation d'un lit fluidisé utilisant les réactions de reformage à la vapeur (steam reforming), d'additifs permettant, lors de la pyrolyse en lit fluidisé, de créer des minéraux à partir des éléments chimiques présents dans les effluents.

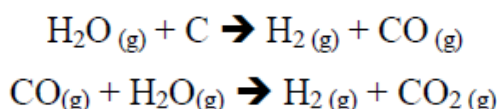
La structure moléculaire en cage des minéraux formés piège les radioéléments et les alcalins, les rendant peu solubles (lixiviabilité).

Le lit fluidisé permet d'autre part de transformer les molécules organiques complexes en gaz simples (azote N₂, CO₂, CH₄, NH₃, H₂, CO).

Principales réactions développées dans le réacteur :

Outre la combustion du charbon et dérivés carboné par l'oxygène, réactions exothermiques permettant le maintien en température, nous avons:

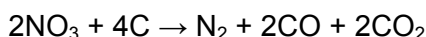
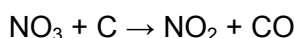
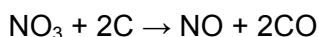
- Le **steam reforming ou réaction du gaz à l'eau** (endothermique) produisant le réducteur puissant que constitue l'hydrogène naissant H₂ :



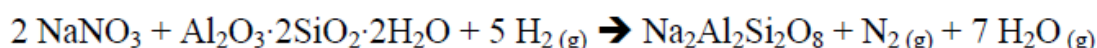
Le mélange effluent nitraté/argile est injecté à la partie inférieure du four par des atomiseurs qui le transforment en petites gouttes par la co-injection d'air comprimé. Ainsi, les gouttes sont rapidement séchées et réagissent afin de former le gaz azote et les produits solides minéraux à base de néphéline et de chaux.

- **La réduction des nitrates :**

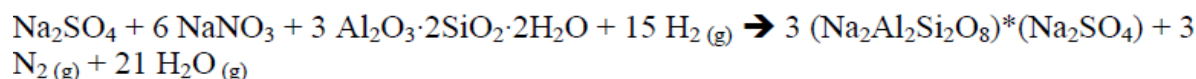
- Par le carbone du charbon :



- Par l'Hydrogène issu du steam reforming (avec formation d'aluminosilicates (néphéline,...) à partir de l'argile – kaolinite introduite dans le réacteur) ::

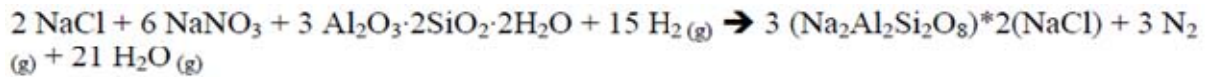


- **Capture des sulfates et formation de noseane:**



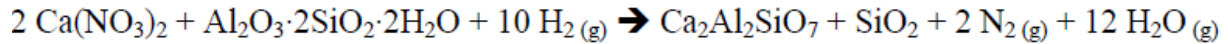
Solutions alternatives au procédé THOR® pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 65/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

- **Capture des chlorures et formation de sodalite :**



Ces minéraux incorporent ainsi le chlore, le fluor et le sulfate formant des aluminosilicates de sodium et des sels de calcium.

- **Formation d'aluminosilicates de calcium:** Réaction entre l'argile (kaolinite) et les composés du calcium :



L'assemblage des composés précédents crée une matrice d'alumino-silicates d'alcalins capturant les métaux et radioéléments, diminuant leur lixivibilité:

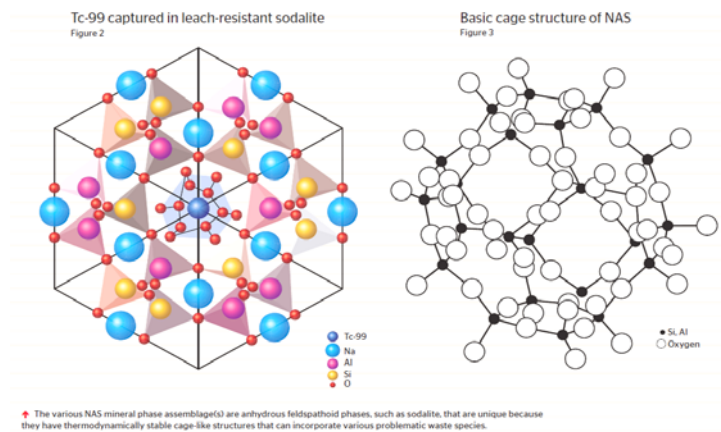
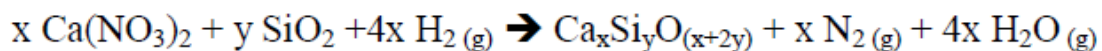


Schéma de la structure en cage de la sodalite, renfermant le Tc99

- Une dernière réaction essentielle consiste en la **formation des silicates de calcium** (x varie de 1 à 3 et y de 1 à 2) qui est un liant cimentaire:



BENCHMARK vis-à-vis d'une application aux effluents de Malvésí :

Le procédé de Steam Reforming paraît donc en mesure de traiter des effluents contenant des nitrates, du sodium et du calcium en une seule étape.

Les installations existantes :

- **Idaho falls – IWTU - Remote handled radioactive waste**

Applications de THOR® pour le DOE concernant le traitement d'effluents contenant du sodium (Idaho Sodium Bearing Waste - SBW)

Visite du 17/11/2009 de l'Installation THOR (avec Ingénierie URS) organisée par STUDSVIK

Solutions alternatives au procédé THOR® pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 66/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		



Integrated Waste Treatment Unit (IWTU) en construction (2009) et vue actuelle

Chantier de 450 M\$, 3 années de construction, 3 800 m³ de solution à traiter en 18 mois, avec une capacité de 13,25 l/mn.

Comporte deux lits fluidisés en série, températures de fonctionnement:

- DMR : 580 to 700 °C
- CRR : 775 to 1150 °C

Dimensions:

- DMR : diamètre de 1,22 m dia. (section basse) et 7,62 m de haut
- CRR : diamètre de 1,37 m dia. (section basse) et 7,42 m de haut

Extrapolation de l'installation industrielle : 10 fois l'échelle pilote

Lits fluidisés de taille équivalente à l'usine d'ERWIN (Tennessee)

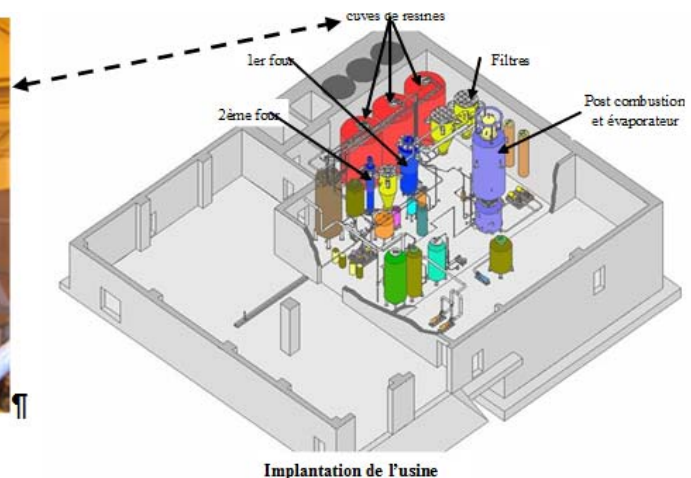
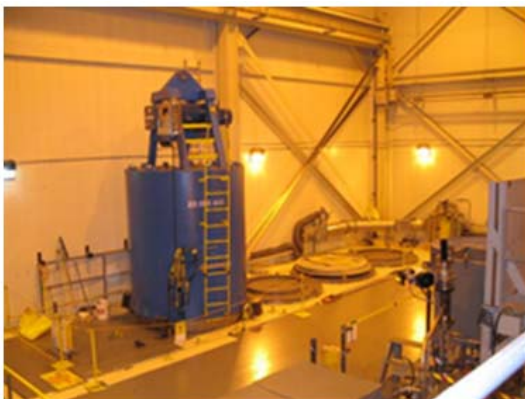
Fabricant du four : Technology Premier.

- **Installation industrielle de Steam Reforming d'ERWIN : décembre 2008 et février 2012**

Studsvik Processing Facility (SPF) : destruction de résines échangeuses d'ion de centrale LWR steam reforming.

L'usine est implantée à ERWIN (Tennessee) et traite 85% du marché US de la destruction des résines échangeuses d'ions du secteur nucléaire, celles de la côte Est principalement.

L'ingénierie a commencé en 1997 et la construction en 1998. Le traitement a débuté en 1999.



Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 67/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

La destruction des résines se fait par réduction pyrolytique. Les résines étant chargées en sodium et lithium et bore, elles sont mélangées à un flux d'hydroxyde d'aluminium pour éviter l'agglomération dans le lit. Le mélange se fait dans le circuit d'alimentation.

Le débit nominal est de 200 l/h et le maximum 255 l/h, exprimés en volume de résines sèches. L'alimentation est à 80% d'eau. Activité : jusqu'à 2,6 TBq/m³

La partie fluide du lit fait 1,3 mètres de hauteur et comprend 4,1 tonnes de matière. Le lit a un diamètre de 1,14 mètres. La matière du lit est de l'alumine broyée sphérique. La température est de 700 à 750°C.

Evaluations pour le DOE :

Outre les évaluations réalisées pour les projets de Erwin et de Idaho Falls, des évaluations à l'échelle laboratoire et pilote ont été menées, jusqu'à des stades de conception d'installation très avancées.

Ces évaluations concernent des effluents radioactifs contenant un taux de sodium élevé, des sulfates, fluorures, halogénures, organiques et nitrates présents notamment dans les effluents des sites de Hanford et Savannah River.

Ces différents projets permettent à Studsvik de fournir une expérience significative dans le traitement d'effluents radioactifs complexes à base de nitrates et d'alcalins. Le steam reforming est la technologie choisie par le DOE pour le traitement de ce type d'effluent, en complément de la vitrification, cette dernière ne permettant pas à elle seule le traitement d'effluents à des débits élevés sans création de sous-produits.

Application aux effluents de Malvési :

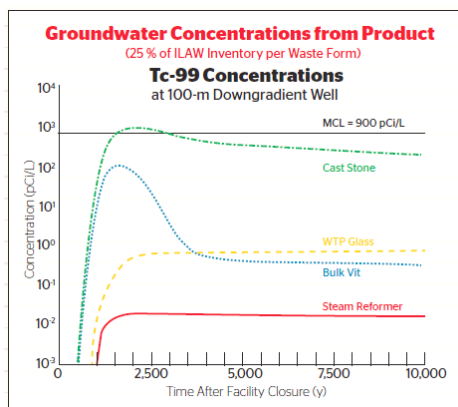
L'application du procédé THOR® aux effluents nitrates des Lagunes de Malvési permettrait :

- Détruire l'acide nitrique, les nitrates et les matériaux organiques,
- Manipuler, traiter et immobiliser les radionucléides, le sodium, le potassium, le sulfate,
- le chlore, le fluor, et les métaux lourds non-volatiles dans une matrice solide,
- Convertir l'acide nitrique, le nitrate et le nitrite directement en gaz azote.

Le produit obtenu avec les effluents de Malvési donne surtout du Ca₂SiO₄ (C2S), produisant un béton solide après adjonction d'eau.

Avec la composition de référence des lagunes, C2S est à 35%, et produit un ciment résistant avec l'ensemble des composés précédents, sans nécessité d'ajouter de ciment supplémentaire.

En outre, le retour d'expérience sur la rétention du 99Tc apparaît satisfaisante.



Comparatif de la lixivibilité du Tc99 dans diverses matrices (Doc.Studsvik)

Solutions alternatives au procédé THOR® pour le traitement des nitrates de Malvési	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 68/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

ESSAIS :

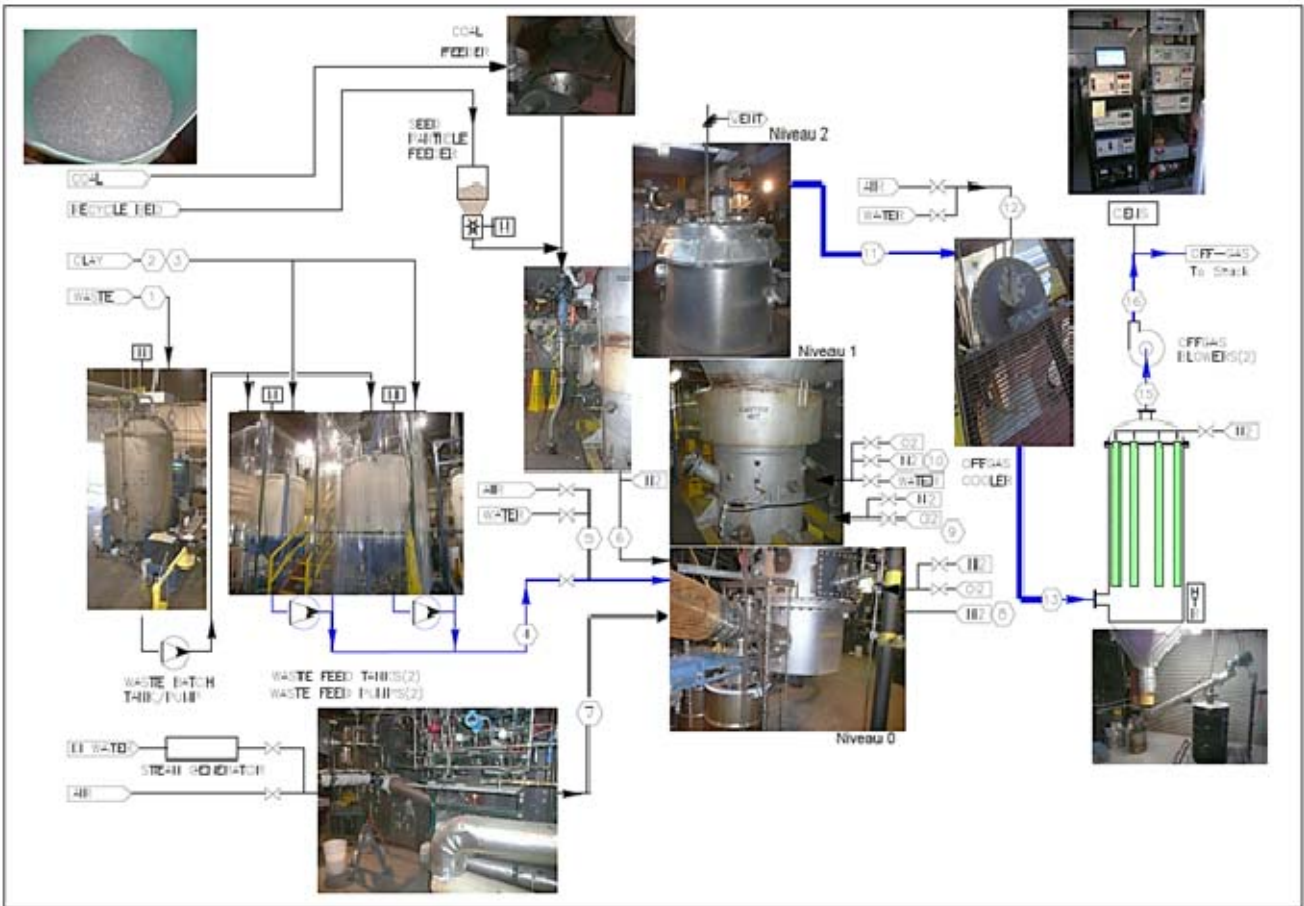
A. 1^{ère} campagne de pilotage (2008)

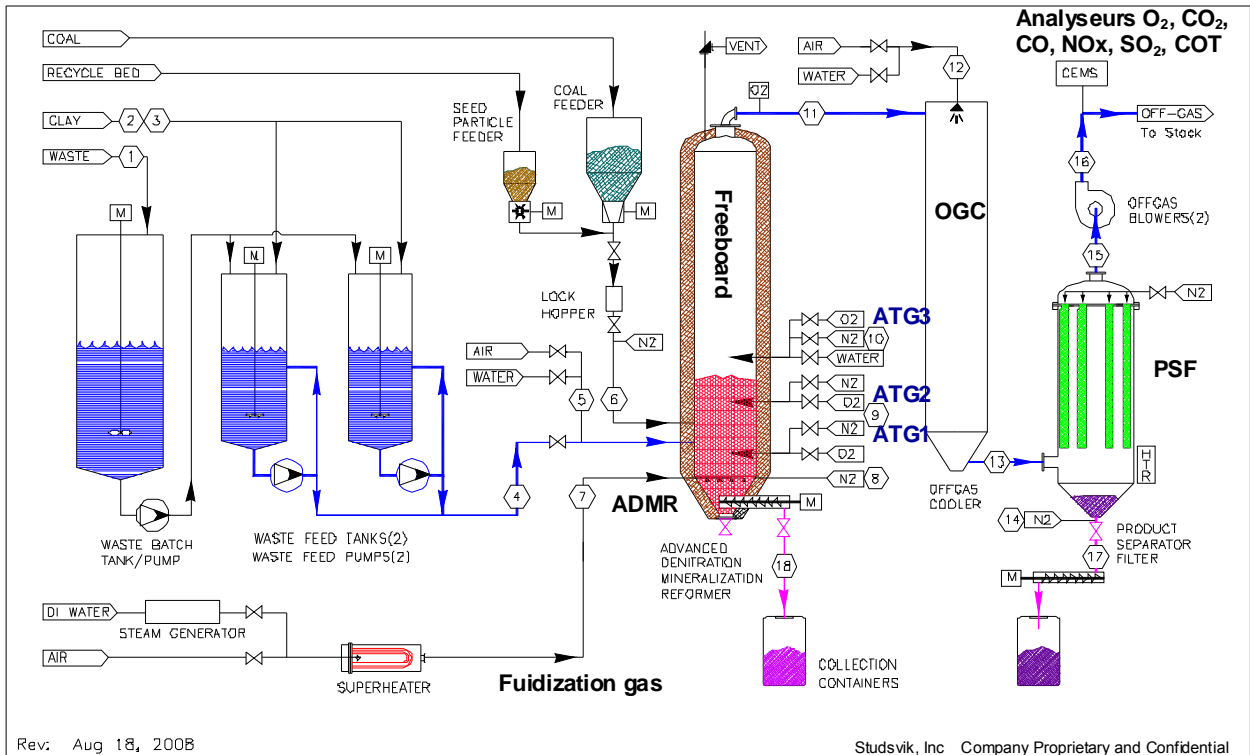
Les essais réalisés fin 2008 au centre d'essais de « Hazen Research » à Golden, Colorado, USA sous la direction de STUDSVIK utilisaient la configuration du lit fluidisé réducteur, surmonté d'une partie de traitement des gaz oxydante située juste au-dessus du lit (injection d'oxygène dans la partie désengagement).

Le pilote est à l'échelle 1/16^{ème} de l'unité de production.

L'alimentation a pu se faire avec des solutions de 425 g/Li de nitrates (valeur effective de la concentration après addition de 150 g/L d'argile) à un débit moyen de 136 L/h.

Au total 43 m³ de solutions ont été traitées contenant 17 tonnes de nitrates, et plus de 10 tonnes de déchets représentatifs ont été produites se composant d'environ 5,6 tonnes d'argile, 1,7 tonne d'oxydes de sodium ou potassium, 3,5 tonnes d'oxyde de calcium et 0,5 de sulfate de calcium. Ce déchet est minéralisé principalement sous forme de néphéline (argile + sodium) ou noséane (argile + sulfate alcalin).





Schémas du pilote utilisé pour les essais de 2008

Résultats :

Le temps d'opération des « scoping tests » a été de 133 heures d'alimentation effective avec une disponibilité de 84% du 23 octobre 5 heures au 29 octobre 18 heures 30. Le temps d'opération des « production runs » a été de 183 heures du 1^{er} novembre au 9 novembre avec une disponibilité supérieure à 98% (disponibilités calculées hors période de mise en chauffe et de refroidissement).

Les performances de disponibilité du pilote ont été remarquables.

- Contrôle du four : le lit fluidisé est stable car les différences de température entre le haut et le bas du lit sont inférieures à 10°C. Les températures sont contrôlées par l'alimentation. Le charbon qui correspond le mieux au besoin est le charbon colombien,
- Sur les solides produits : la majorité des solides produits sont totalement évacués du four car ils sont collectés par le filtre PSF. Seules quelques boulettes sont formées, mais représentent moins de 5% du lit ; elles sont éliminées par la purge du lit effectuée régulièrement,
- Sur les rejets gazeux du four : les émissions de SO₂, NO_x, les métaux, HCl/Cl₂, VOC respectent les réglementations. Seules les émissions en CO sont au-delà des normes de rejet (de 500 à 4500 ppmv pour une réglementation à 40 ppmv),
- Sur le comportement du Rhénium et du Césium : ils semblent totalement retenus dans les produits solides car aucune trace n'a été retrouvée dans les gaz de cheminées.

Des incertitudes demeurent à la suite de ces essais et l'étude APS qui a été menée:

- Le respect des normes de rejet gazeux concernant les NO_x et le CO de manière simultanée Les bonnes conditions du procédé qui permettraient de satisfaire à la fois aux taux de rejet fixé en CO et à ceux fixé pour les NO_x semble difficiles à trouver. Ainsi :
- haute T°C et Haut O₂ ⇔ [NO_x] > 1000 ppm et [CO] < 10 ppm
- basse T°C et bas O₂ ⇔ [NO_x] < 100 ppm et [CO] > 2000 ppm
- L'efficacité de la filtration, car des doutes sont soulevés sur le fait que les fines passent à travers le filtre PSF,

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésis	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 70/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

- La tenue à la corrosion du four.

Etude du comportement du Rhénium dans les solides obtenus

Durant la première série d'essais effectués à 450 g/l, des interrogations ont été portées sur le comportement du Rhénium (Re), simulant du Technétium (Tc), dans les solides obtenus par pyrolyse réductrice.

En effet, après analyse du déchet solide obtenu lors des essais pilotes, il s'avère que seule une fraction du Re mis en œuvre a pu être identifiée.

Ainsi des nouveaux tests ont été effectués sur un lit fluidisé de laboratoire (Bench Scale Steam Reformer) afin de produire à nouveau des solides et d'effectuer des tests de lixiviation sur ces solides obtenus, sans aucun conditionnement.

Essais de cimentation du résidu obtenu à la première campagne

Des essais de cimentation ont été menés par le Hall de Recherche de Beaumont avec les solides obtenus par la première campagne d'essai à 450 g/l.

L'objectif de ces essais était de développer un mode de conditionnement pour ces résidus en testant différents liants et additifs. Les performances ont été comparées sur les propriétés mécaniques et les résistances de chaque éprouvette.

Deux formulations ont été testées :

- Formulation eau + résidu : le taux d'incorporation minimum doit être de 50% pour obtenir une solidification du mortier, et le taux d'incorporation maximum doit être de 55% pour obtenir une fluidité acceptable qui se maintient dans le temps. Le contrôle dimensionnel de cet essai montre un colis qui risque de se fissurer, la formulation n'est donc pas optimale,
- Formulation eau + résidu + adjuvant : la formulation qui se dégage de ces essais est la suivante : Résidu : 57%, Eau : 41%, Adjuvant Pozzolithe : 2% Ces essais permettent d'obtenir une pâte fluide et stable donc qui est transférable. L'étude de l'influence du rapport argile/ nitrate montre que les meilleures performances sont obtenus quand ce rapport a une valeur peu élevée (entre 0,27 et 0,33). Il est toutefois nécessaire de vérifier la stabilité du bloc car le contrôle dimensionnel montre un fort retrait lorsque l'éprouvette est conditionnée sous air ou un gonflement lorsque l'éprouvette est conditionnée sous eau.
- Par ces essais du HRB, la formulation qui utilise l'adjuvant Pozzolithe est recommandée pour la suite de l'étude. Il est primordial que la composition du résidu soit définie plus précisément. Ensuite il sera nécessaire de vérifier les propriétés hydrauliques et la résistance

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 71/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

B. Essais à l'échelle laboratoire sur simulant et effluent réel (2011)



Installation d'essais en laboratoire de 2011

Les tests en laboratoire montrent que les solides capturés sur le filtre sont riches en Re, plusieurs hypothèses sont émises :

- Le Re dans le lit produit un composé gazeux qui se condense et se dépose sur les solides,
- Une réaction se passe entre l'alimentation et l'argile qui forme des fines particules s'enrichissant en Re,
- Le Re lié aux produits minéraux est moins résistant à l'attrition et donc se retrouve avec les fines particules du lit.

Trois principaux facteurs jouent sur la résistance du Re à la lixiviation et/ou sur l'enrichissement en Re des solides récupérés d'après les résultats observés :

- La présence d'oxygène libre dans le lit fluidisé et le freeboard : ce facteur est le plus influent sur la lixivabilité du Re. En effet la présence d'O₂ libre augmente la concentration en Rhénium dans les produits récupérés sur le filtre, et ainsi la lixivabilité augmente également. L'hypothèse émise serait qu'en présence d'O₂, le Re est oxydé et devient un produit plus soluble dans l'eau,
- Une température opératoire plus basse diminue la lixivabilité du Re,
- Les effluents contenant du calcium rendent le Re contenu dans les solides plus lixivable. Ce comportement serait expliqué par l'hypothèse que le Re serait remplacé par le Ca dans la structure du solide NAS (Alkali Aluminosilicate), rendant ainsi le Re plus libre. Cependant il est possible de modifier les paramètres opératoires du four pour inhiber cette tendance.

Ces hypothèses demandaient à être confirmées afin de lier le comportement des espèces contenues dans les solides à un réglage et un fonctionnement du four plus stable.

Les essais BSSR avaient deux buts : identifier le comportement en conditions réductrices et vérifier que les comportements du Rhénium et du Technétium sont similaires.

Résultats

Les volatilisations du Re ou du Tc n'ont pas été constatées au-delà du filtre mis en place, et ce même à la température de fonctionnement de 450°C.

Le Re et le Tc récupérés dans le produit final restent partiellement lixiviable :

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 72/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

- Le rhénium est en moyenne 3 fois plus lixiviable que le Technétium. Studsvik utilisera ce rapport pour, à partir des résultats du pilote, extrapoler la lixiviation du technétium de l'installation industrielle.
- Plus le milieu est réducteur, moins les produits sont lixiviables.

Malgré toutes les améliorations apportées, l'essai échelle laboratoire ne représente pas exactement l'installation pilote de Hazen. Le temps de contact aussi bien dans le lit que dans le freeboard est faible et le régime thermique est assuré par chauffage extérieur.

C. Deuxième campagne de pilotage (2012)

Le choix du procédé THOR comme méthode de référence pour la destruction des nitrates de Malvés nécessite de lever les incertitudes de la première campagne.

La deuxième campagne d'essais du procédé THOR s'est déroulée en deux parties du 28 février au 20 mars 2012 au centre d'essais de « Hazen Research ».

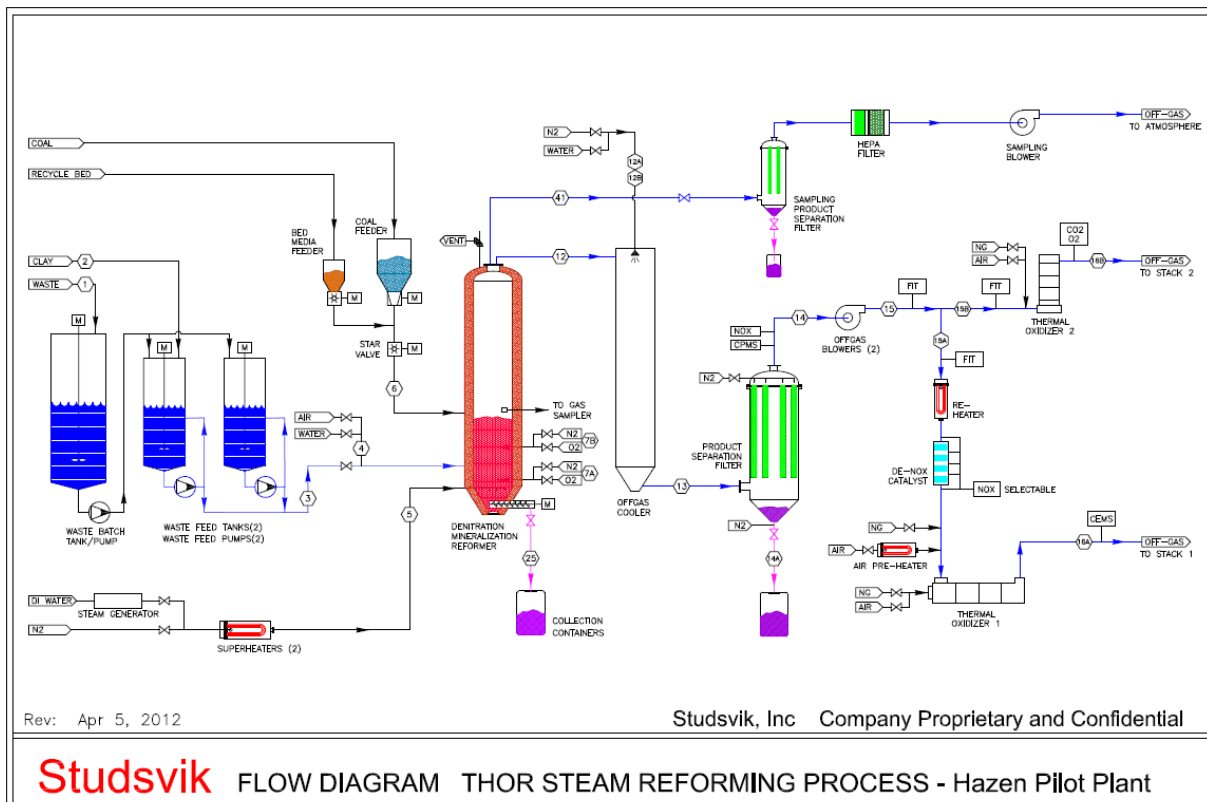
Une première partie a permis de fixer les conditions opératoires pour la deuxième partie, les « production tests ».

Les principales modifications consistaient en la séparation de la partie réduction, restant dans le DMR, de la partie oxydation, déportée au niveau du traitement des gaz.

Le traitement des gaz s'est vu adjoindre un système de traitement complémentaire des NOx afin de s'assurer du respect de ce paramètre en sortie de cheminée.

Les essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques représentant les lagunes existantes. Des compositions limites en rapport calcium sur alcalins, déterminant les propriétés de liant hydraulique du produit final formé, ont été utilisées pour vérifier la possibilité d'obtenir un solide dans tous les cas.

Un dopage en rhénium permet également de vérifier la lixivibilité, suite aux essais en laboratoire.



Installation pilote modifiée - 2012

Solutions alternatives au procédé THOR® pour le traitement des nitrates de Malvés	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 73/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

Résultats

Le fonctionnement stable du four (DMR) avec un bon contrôle des émissions de NOx a été démontré. Les courbes obtenues en fonctionnement sur plusieurs jours apparaissent très stables dans un four réducteur (échelles et données comparables sur 6 jours de fonctionnement) :

2008: DMR réducteur et oxydant

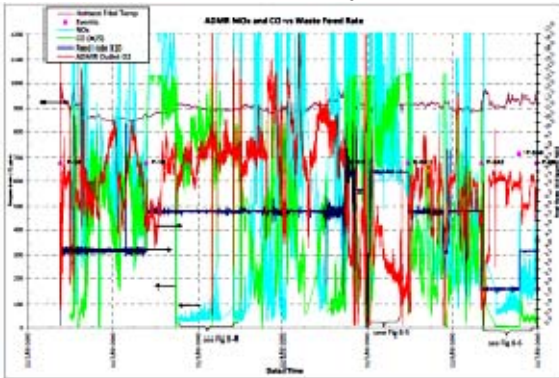


Figure 8-3. NOx and CO levels vs Waste Feedrate for Production Tests.

2012: DMR réducteur

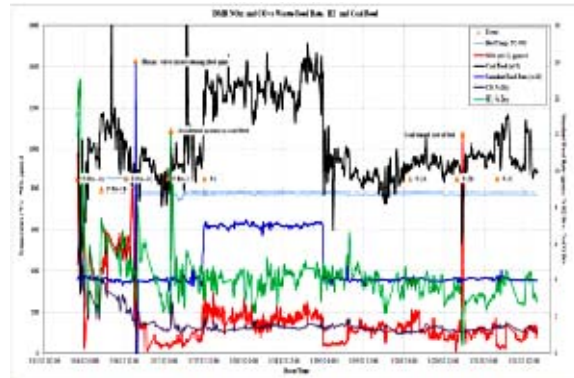


Figure 8-3 NOx and CO in DMR outlet gas (CPMS) versus DMR operating conditions: WF Rate, Coal Feed Rate, and H₂ at CPMS

La stabilité du fonctionnement est remarquable.

Traitement des gaz

Le bon fonctionnement du « thermal oxidizer » a permis un contrôle des émissions de CO et d'hydrocarbures volatiles.

- NH₃ : < 15ppm (max réglementaire 30mg/M3 soit 39.5ppm)
- CO : max à 35ppm, moyenne à 3,5ppm en P run (max réglementaire : 50 mg/m³/j soit 40ppm)
- SO₂ moyenne: 14,2 ppm en P run (max réglementaire : 50 mg/m³/j soit 17,5 ppm), Maximum à 52,5 ppm obtenu dans les phases d'alimentation charbon sans effluent (basculement de la cuve d'alimentation), inférieur à la valeur semi horaire réglementaire de 200 mg/Nm³ soit 69,9ppm): le soufre, dans cette phase courte, n'est pas capté par le calcium et argile de l'effluent à traiter
- NOx : inférieur aux limites (max 87,6ppm sec moyenne jour),
- COV: 0-5ppm sec (limites: max 14 ppm sec jour; 28ppm moyenne 30mn)

Le traitement des gaz avec DeNOx puis oxydation a donné satisfaction.

Malgré de bons résultats des évolutions sont apparues nécessaires à l'échelle industrielle.

En oxydant les gaz au plus tôt avec une DéNOx par SCR placée en aval d'une dilution à l'air pour diminuer l'humidité des gaz <40%, le schéma final devient plus classique.

Il permet notamment d'augmenter la durée de vie du catalyseur, non garantie à 70% d'humidité.

Résidu et solide obtenu

Les différentes compositions limites en ratio Ca/alcalins ont toutes donné une poudre qui, avec un simple ajout d'eau, donne un solide.

Les propriétés peuvent être corrélées aux paramètres de production.

La réduction de volume est de 2,8 entre l'effluent entrant et le solide sortant.

La production de solide est de 0,75kg / kg de nitrate traité.

Le taux d'incorporation est de 59% de résidu pour 41% d'eau, avec une influence négligeable de la température lors de la solidification.

Différents équipements de malaxage testés: tous conviennent pour le malaxage.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésis	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 74/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		



Coupe d'un solide massif obtenu suite aux essais de 2012

Lixiviation du Tc99

Le Re testé comme simulant du Tc99 a été utilisé en forte concentration pour des besoins analytiques (seuil de détection élevé)

La lixiviation du Re atteint 70% dans les conditions de production. Le Tc99 étant considéré moins lixiviable, cette valeur est considérée maximale, avec des valeurs attendues entre 15 et 40%.

CONCLUSION :

Avantages du procédé THOR :

- Destruction des nitrates et production d'un ciment en une seule étape,
- Procédé robuste qui peut traiter diverses compositions d'effluents,
- Procédé en lit fluidisé réducteur, permettant de conserver les radioéléments dans le produit final en limitant leur volatilisation,
- Destruction des nitrates d'ammonium de manière sécurisée par atomisation en lit fluidisé et utilisation de vapeur inertant le milieu,
- Pas de coproduit à valoriser, ni d'effluent aqueux,
- Production de gaz à effet de serre (CO₂, N₂O) acceptable
- Passage d'un volume d'effluents traités à un volume de solides au moins 2,5 fois moindre.
- Procédé utilisé aux USA et commercialisé.

Inconvénients :

- Forte consommation en énergie,
- Besoin d'extrapolation des installations existantes,
- Procédé breveté par un bailleur de procédé

En conclusion, le procédé THOR, a été choisi comme technologie de référence pour le traitement des nitrates de Malvésí.

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 75/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

3 Dépenses de R&D consacrées au sujet

Depuis les années 1990, AREVA a mené de nombreuses études et examiné différents procédés permettant de traiter les effluents présents dans les bassins d'évaporation.

Les dépenses consacrées à la recherche et développement sur ce sujet, entre les années 2004 et 2014 dépassent les 10 millions d'euros (détaillées ci-dessous).

Le coût de ces études est indiqué dans le tableau ci-dessous :

2004 à 2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
1 980 k€	1 200 k€	2 036 k€	182 k€	579 k€	1 651 k€	1 287 k€	908 k€

Le choix du procédé THOR comme meilleure solution technique envisageable a été effectué en 2008.

A partir de 2008, un partenariat a été mis en place avec la société STUDSVIK, bailleur du procédé THOR®.

Les efforts de Recherche et Développement se sont alors focalisés sur l'optimisation du procédé THOR, à travers différentes campagnes d'essais à l'échelle laboratoire puis pilote.

En parallèle de l'optimisation du procédé, AREVA NC a réalisé plusieurs avant-projet sommaire afin d'étudier l'intégration des équipements du procédé THOR au sein d'une installation industrielle sur le site de Malvésí.

En 2014, AREVA NC, à l'issue d'une période d'optimisation technico-économique du projet, a pris la décision de lancer la réalisation du projet.

Le budget du projet actuel est de l'ordre de 80 M€.

Solutions alternatives au procédé THOR® pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 76/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

4 Conclusions et raisons du choix du procédé THOR

De nombreuses études ont ainsi été réalisées avec pour but de :

- Valoriser les nitrates en tant qu'engrais complexes
- Valoriser les nitrates sous la forme d'acide nitrique
- Stabiliser les effluents nitrates sous la forme de déchets solides

Les principales difficultés proviennent de la présence de:

- Technétium, radionucléide artificiel
- Nitrate d'ammonium : risque de déflagration
- Sodium : forme des sels fondus à basse température

De nombreuses voies de traitement ont été examinées, soit sous forme de recherche bibliographique, soit sur la base d'essais. Parmi les diverses voies examinées on peut citer :

- la destruction thermique par atomisation du type isoflash (dénitration thermique) mais ce procédé s'est révélé difficilement applicable compte tenu de la présence de nitrates d'ammonium et de sodium,
- un procédé d'électrolyse à membrane conduisant à une récupération d'acide nitrique. Ce procédé a été abandonné à cause de la présence de calcium et de l'impossibilité de recycler l'acide (présence de ⁹⁹Tc),
- un procédé de traitement biologique dont les performances étaient limitées par la présence de calcium et des concentrations élevées en nitrates,
- un procédé de cimentation (mélange des effluents avec un liant) mais qui conduisait à des volumes très importants de résidus solidifiés et à un coût d'exploitation et de stockage à terme très élevé,
- l'extraction liquide-liquide d'acide nitrique qui conduisait à l'obtention d'un résidu solide en grande quantité et d'un rejet liquide salin et posait le problème de l'acceptabilité de ce rejet à l'environnement,
- la valorisation des solutions en tant qu'engrais mais nécessitant d'extraire les radioéléments et abandonnée compte tenu de la réglementation sur la valorisation,
- la destruction des nitrates par un procédé thermique en lit fluidisé qui est le procédé qui a ensuite été retenu.

En conséquence, les recherches ont continué pour trouver un procédé répondant aux critères définis ci-dessous :

- Le procédé doit être mûr ou nécessiter peu de développements
- Il doit être sûr et en particulier ne pas générer de risque d'effet domino sur l'ensemble de l'usine,
- Il ne doit pas nous rendre dépendant de la valorisation de sous-produits,
- Il doit produire un déchet entreposable sur place et stockable à terme en stockage de type TFA,
- Conditionnement en permettant la reprise (éventuellement mais pas nécessairement après cimentation),
- Respect des normes de lixiviation applicables,
- Il doit produire une quantité acceptable de déchet (de préférence inférieure à 0,5 tonne par tonne de nitrate, et en tout cas inférieure à 1 tonne),
- Il doit, bien sûr, respecter les normes de rejets gazeux ou liquides (arrêté du 2 février 1998 renforcé par des arrêtés locaux),

Solutions alternatives au procédé THOR [®] pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 77/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

- Le procédé doit être raisonnablement économique.

Sur la base des critères de choix définis, AREVA s'est orienté vers un procédé thermique dans lequel les nitrates et l'ammonium sont détruits sous forme d'azote.

Parmi tous ces procédés, le procédé retenu pour une faisabilité technico économique est le procédé Steam Reforming :

- Il consiste en la réduction de nitrates et ammonium en azote,
- La réaction est réalisée en lit fluide en présence de carbone et de vapeur surchauffée
- L'ensemble des impuretés minérales, notamment le Na, est bloqué par l'argile présent dans les procédés
- la céramisation du produit calciné (par les réactions avec l'argile) le rend stable et, par conséquent, aucune étape postérieure de traitement de déchet n'est nécessaire.

Ce procédé de traitement a été mis au point par la société STUDSVIK. Dénommé procédé THOR (Thermal Organic Reduction), il consiste en une décomposition thermique en milieu réducteur des sels nitrates de façon à transformer les nitrates en azote moléculaire, d'une part et d'autre part, à piéger les substances indésirables au sein d'une matrice minérale (matrice à base d'argile). Le procédé conduit à l'obtention d'un résidu solide évacué vers une filière adaptée.

Le procédé THOR® de reformage à la vapeur présentait par rapport aux autres procédés examinés certains avantages :

- pas d'effluent liquide,
- quantité de déchet limitée et plus faible que les autres procédés examinés,
- déchet solide, peu lixiviable,
- peu de production d'oxydes d'azote,
- une seule opération unitaire à conduire,
- procédé déjà utilisé sur d'autres installations et essais réalisés prometteurs.

Ce procédé a donc été retenu car il avait déjà fait ses preuves sur des traitements d'effluents similaires aux Etats-Unis. Des essais à l'échelle pilote ont été conduits en 2008 et 2012. Ils ont permis de vérifier la faisabilité pour le traitement des effluents des lagunes de Malvésí et de définir les paramètres de fonctionnement.

Solutions alternatives au procédé THOR® pour le traitement des nitrates de Malvésí	CXM-16-003060 Version 2 du 7 décembre 2016	Page : 78/78
Rédacteurs : G. REVES, G. VIDEAU, A. LEFEVRE		

**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.

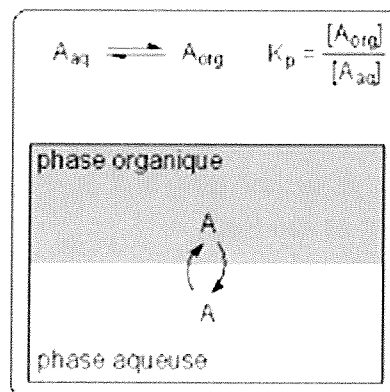
IV – L'EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE

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

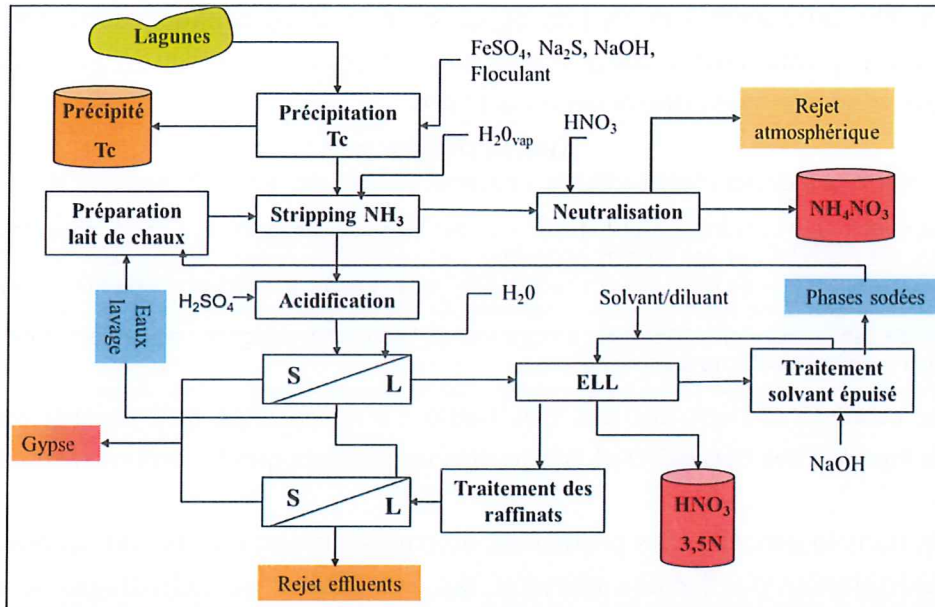
Le principe

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.

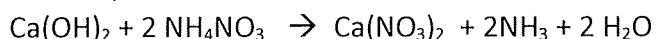
L'application aux effluents

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.

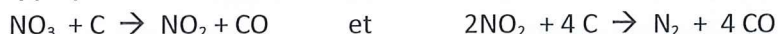
Le Principe

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

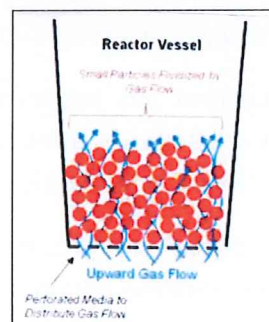


Par réduction à haute température, les nitrates sont ainsi transformés en azote, le carbone produisant du gaz carbonique

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

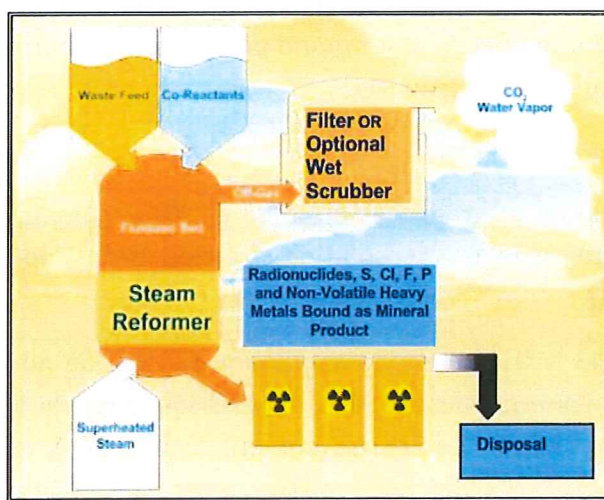
Les équipements en lit fluidisé sont couramment utilisés dans l'industrie chimique quand on doit faire réagir plusieurs fluides gazeux ou vapeurs et des solides pulvérulents. On utilise alors un matériau granulaire, typiquement des billes d'alumine. Lorsque le flux gazeux arrivant en dessous de ces billes 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,**

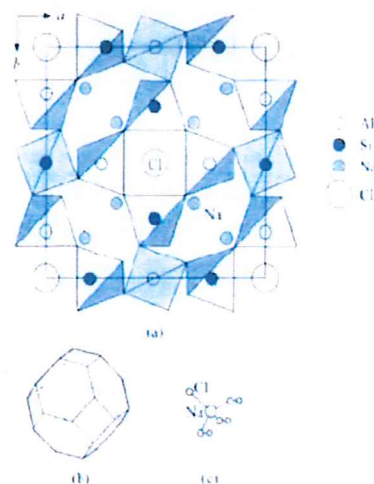
NB: Comme éléments de comparaison on peut rappeler quelques valeurs de radioactivité naturelle due aux éléments présents dans les roches, la terre et les corps. Le granit de Bretagne peut atteindre 1 000 Bq/Kg, notre propre corps 100 Bq/Kg (due au potassium ⁴⁰K). Nous sommes tous exposés à divers rayonnements 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.**

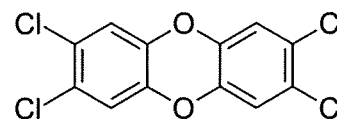
(référence Annexe – RP6)

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 COBERS
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 nitrés 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

votre 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)

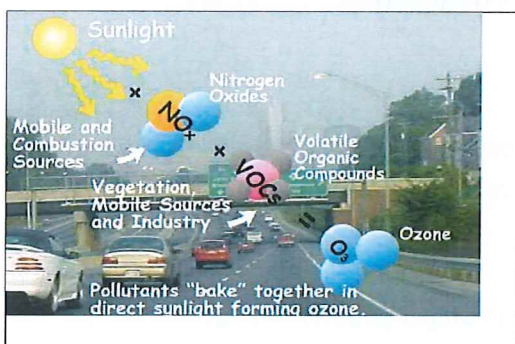
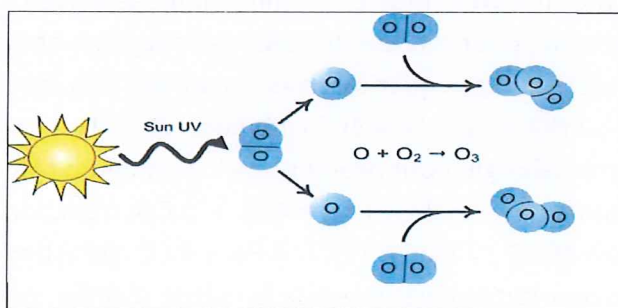
Il y a donc toujours dégagement de gaz carbonique dans ces types de réaction d'oxydo-réduction et du point de vue thermodynamique on ne peut y échapper. Les recherches en cours visent son incarcération dans des cavités géologiques ou gazières vides, sa séparation chimique dans les fumées et liquéfaction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



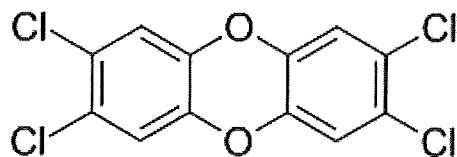
En milieu urbain pollué par les échappements automobiles des réactions photochimiques sous l'influence du soleil s'établissent entre les oxydes d'azote NO_x et les composés organiques volatils COV. D'où création d'ozone qui peut alors devenir irritant en concentration trop élevée. Des réactions complexes 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

**MEMOIRE EN REPONSE A L'AVIS DE LA MRAE
RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)**

**Tableau 1 : Quotients de danger pour la voie d'exposition par inhalation – scénario résidentiel
(mise à jour du Tableau 19 de l'Annexe 2 de l'étude d'impact de 2015)**

Paramètre	VTR - CAA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Quotient de Danger				
		Romilhac le Haut	Romilhac le Bas	Montlaurès	Les Geyssières	Livière Haute
NH ₃	5,0E+02	3,0E-05	1,8E-05	2,1E-05	4,5E-05	1,3E-04
HF/Fluorures	1,4E+01	1,9E-05	1,2E-05	1,6E-05	4,3E-05	1,4E-04
Cadmium	3,0E-01	2,2E-07	1,4E-07	1,9E-07	5,0E-07	1,4E-06
Arsenic	1,5E-02	4,4E-05	2,7E-05	3,7E-05	9,8E-05	2,8E-04
Chrome VI	3,0E-02	1,7E-05	1,1E-05	1,5E-05	3,9E-05	1,1E-04
Nickel	9,0E-02	7,7E-05	4,7E-05	6,5E-05	1,7E-04	4,9E-04
Uranium	4,0E-02	9,4E-06	6,0E-06	7,7E-06	2,1E-05	5,8E-05
HCl	2,0E+01	4,6E-04	3,0E-04	3,2E-04	9,0E-04	3,0E-03
Acétaldéhyde	1,6E+02	5,4E-07	3,5E-07	3,7E-07	1,1E-06	3,6E-06
Benzène	9,6E+00	7,4E-05	4,2E-05	6,8E-05	8,4E-05	1,8E-04
Formaldéhyde	1,2E+02	2,3E-07	1,5E-07	1,6E-07	4,6E-07	1,5E-06
Ethylbenzène	1,5E+03	1,9E-08	1,2E-08	1,3E-08	3,8E-08	1,3E-07
TOTAL		0,0007	0,0005	0,0005	0,001	0,004
<i>Valeur de référence</i>		1				

VTR : Valeur Toxicologique de Référence

CAA : Concentration Admissible dans l'Air

**MEMOIRE EN REPONSE A L'AVIS DE LA MRAE
RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)**

Tableau 2 : Quotients de danger pour la voie d'exposition par inhalation – scénario professionnel (mise à jour du Tableau 20 de l'Annexe 2 de l'étude d'impact de 2015)

Paramètre	VTR - CAA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Quotient de Danger		
		SLMC	ACPG	ARTERRIS
NH ₃	5,0E+02	1,6E-05	3,6E-06	4,0E-06
HF/Fluorures	1,4E+01	1,0E-05	3,1E-06	3,1E-06
Cadmium	3,0E-01	1,2E-07	3,3E-08	3,4E-08
Arsenic	1,5E-02	2,3E-05	6,6E-06	6,6E-06
Chrome VI	3,0E-02	9,2E-06	2,6E-06	2,6E-06
Nickel	9,0E-02	4,1E-05	1,1E-05	1,2E-05
Uranium	4,0E-02	5,0E-06	1,5E-06	1,4E-06
HCl	2,0E+01	2,3E-04	7,5E-05	7,1E-05
Acétaldéhyde	1,6E+02	2,7E-07	8,9E-08	8,4E-08
Benzène	9,6E+00	4,3E-05	5,8E-06	8,4E-06
Formaldéhyde	1,2E+02	1,2E-07	3,8E-08	3,6E-08
Ethylbenzène	1,5E+03	9,5E-09	3,1E-09	3,0E-09
TOTAL		0,0004	0,0001	0,0001
<i>Valeur de référence</i>		1		

VTR : Valeur Toxicologique de Référence

CAA : Concentration Admissible dans l'Air

**MEMOIRE EN REPONSE A L'AVIS DE LA MRAE
RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)**

Tableau 3 : Excès de risque individuel pour la voie d'exposition par inhalation – scenario résidentiel (mise à jour du Tableau 21 de l'Annexe 2 de l'étude d'impact de 2015)

Paramètre	VTR - ERU _i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹	Excès de Risque Individuel				
		Romilhac le Haut	Romilhac le Bas	Montlaurès	Les Geysnières	Livière Haute
Cadmium	-	-	-	-	-	-
Arsenic	4,3E-03	1,2E-09	7,5E-10	1,0E-09	2,7E-09	7,8E-09
Plomb	1,2E-05	5,5E-12	3,4E-12	4,6E-12	1,2E-11	3,5E-11
Chrome VI	4,0E-02	8,9E-09	5,5E-09	7,5E-09	2,0E-08	5,7E-08
Nickel	2,6E-04	7,7E-10	4,7E-10	6,5E-10	1,7E-09	4,9E-09
Acétaldéhyde	2,2E-06	8,1E-11	5,3E-11	5,6E-11	1,6E-10	5,4E-10
Benzène	2,6E-05	7,9E-09	4,4E-09	7,2E-09	9,0E-09	1,9E-08
Formaldéhyde	-	-	-	-	-	-
DEHP	2,4E-06	1,8E-10	1,1E-10	1,2E-10	3,5E-10	1,2E-09
Ethylbenzène	2,5E-06	3,1E-11	2,0E-11	2,1E-11	6,1E-11	2,0E-10
Benzo[k]fluoranthène	6,0E-05	2,3E-13	1,2E-13	2,3E-13	1,9E-13	1,8E-13
TOTAL		1,9E-08	1,1E-08	1,7E-08	3,4E-08	9,1E-08
<i>Valeur de référence</i>		<i>1,00E-05</i>				

VTR : Valeur Toxicologique de Référence
ERU_i : Excès de Risque Unitaire par Inhalation

**MEMOIRE EN REPONSE A L'AVIS DE LA MRAE
RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)**

Tableau 4 : Excès de risque individuel pour la voie d'exposition par inhalation – scénario professionnel (mise à jour du Tableau 22 de l'Annexe 2 de l'étude d'impact de 2015)

Paramètre	VTR - ERU _i ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹	Excès de Risque Individuel		
		SLMC	ACPG	ARTERRIS
Cadmium	-	-	-	-
Arsenic	4,3E-03	6,4E-10	1,8E-10	1,8E-10
Plomb	1,2E-05	2,9E-12	8,2E-13	8,3E-13
Chrome VI	4,0E-02	4,7E-09	1,3E-09	1,3E-09
Nickel	2,6E-04	4,1E-10	1,1E-10	1,2E-10
Acétaldéhyde	2,2E-06	4,1E-11	1,3E-11	1,3E-11
Benzène	2,6E-05	4,6E-09	6,2E-10	9,0E-10
Formaldéhyde	-	-	-	-
DEHP	2,4E-06	8,8E-11	2,9E-11	2,8E-11
Ethylbenzène	2,5E-06	1,5E-11	5,0E-12	4,8E-12
Benzo[k]fluoranthène	6,0E-05	1,5E-13	1,0E-14	2,3E-14
TOTAL		1,1E-08	2,3E-09	2,6E-09
<i>Valeur de référence</i>		<i>1,00E-05</i>		

VTR : Valeur Toxicologique de Référence
ERU_i : Excès de Risque Unitaire par Inhalation

**MEMOIRE EN REPONSE A L'AVIS DE LA MRAE
RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)**

Tableau 5 : Quotients de danger pour la voie d'exposition par ingestion – Livière Haute (mise à jour du Tableau 23 de l'Annexe 2 de l'étude d'impact de 2015)

Paramètre	VTR - DJA mg/kg/j	Quotient de Danger		
		Livière Haute		
		Enfant (2-7 ans)	Enfant (7-12 ans)	Adulte
HF/Fluorures	4,0E-02	1,1E-03	8,1E-04	6,0E-04
Cadmium	3,5E-04	3,4E-04	2,5E-04	1,9E-04
Arsenic	3,0E-04	1,3E-03	1,0E-03	7,4E-04
Plomb	6,3E-04	1,2E-02	9,7E-03	6,3E-03
Chrome VI	9,0E-04	5,2E-04	4,1E-04	2,9E-04
Nickel	1,3E-02	4,5E-04	3,2E-04	2,4E-04
Uranium	2,0E-04	2,8E-03	2,1E-03	1,4E-03
DEHP	5,0E-02	2,5E-03	1,6E-03	1,6E-03
Ethylbenzène	9,7E-02	2,8E-06	1,9E-06	1,6E-06
Benzène	5,0E-04	2,3E-07	1,3E-07	8,9E-08
Formaldéhyde	1,5E-01	2,4E-11	1,4E-11	9,2E-12
TOTAL		0,020	0,016	0,011
<i>Valeur de référence</i>		1		

VTR : Valeur Toxicologique de Référence
CAA : Concentration Admissible dans l'Air

**MEMOIRE EN REPONSE A L'AVIS DE LA MRAE
RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES (TDN)**

**Tableau 6 : Excès de risque individuel pour la voie d'exposition par ingestion –
Livière Haute (mise à jour du Tableau 24 de l'Annexe 2 de l'étude d'impact
de 2015)**

Paramètre	VTR - ERU _o (mg/kg/j) ⁻¹	Excès de Risque Individuel			
		Livière Haute			
		Enfant (2-7 ans)	Enfant (7-12 ans)	Adulte	Vie entière
Cadmium	-	-	-	-	-
Arsenic	1,5E+00	4,3E-08	3,2E-08	9,6E-08	1,7E-07
Acétaldéhyde	-	-	-	-	-
Benzène	5,5E-02	4,6E-13	2,6E-13	7,0E-13	1,4E-12
DEHP	1,4E-02	1,2E-07	8,1E-08	3,3E-07	5,3E-07
Ethylbenzène	1,1E-02	2,1E-10	1,5E-10	5,0E-10	8,6E-10
Benzo[k]fluoranthène	1,0E-01	5,2E-11	3,9E-11	9,8E-11	1,9E-10
TOTAL		1,7E-07	1,1E-07	4,3E-07	7,1E-07
<i>Valeur de référence</i>		1			

VTR : Valeur Toxicologique de Référence

ERU_i : Excès de Risque Unitaire par Inhalation

**MEMOIRE EN REPONSE A L'AVIS DE LA MRAE
RELATIF A LA CREATION D'UNE INSTALLATION DE TRAITEMENT DES NITRATES
(TDN)**

Tableau 7 : Calculs de risque pour le scénario d'exposition aiguë (mise à jour du Tableau 25 de l'Annexe 2 de l'étude d'impact de 2015)

Paramètre	VTR - CAA $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Quotient de Danger	
		SLMC	Montlaurès
NH ₃	5,9E+03	6,0E-04	2,7E-04
HCl	2,1E+03	1,5E-03	7,5E-04
HF	1,6E+01	1,6E-02	9,1E-03
Cadmium	3,0E-02	3,7E-02	2,3E-02
Mercure	6,0E-01	1,0E-03	6,6E-04
Arsenic	2,0E-01	1,3E-01	8,3E-02
Cuivre	1,0E+02	3,7E-04	2,3E-04
Nickel	2,0E-01	4,7E-01	3,0E-01
Vanadium	8,0E-01	2,2E-02	1,4E-02
Acétaldéhyde	3,0E+03	4,4E-05	2,2E-05
Benzène	2,9E+01	2,3E-01	1,4E-01
Formaldéhyde	1,2E+02	3,6E-04	1,8E-04
Toluène	2,1E+04	6,3E-06	3,1E-06
Xylènes	8,7E+03	5,0E-06	2,5E-06
Ethylbenzène	2,2E+04	2,0E-06	9,8E-07
Styrène	2,1E+04	2,1E-06	1,0E-06
Chlorométhane	1,0E+03	8,5E-05	4,2E-05
Chloroéthane	4,0E+04	2,2E-06	1,1E-06
TOTAL		0,91	0,56
<i>Valeur de référence</i>		<i>1</i>	

VTR : Valeur Toxicologique de Référence

CAA : Concentration Admissible dans l'Air