

Eléments sur le procédé «TDN» et ses rejets atmosphériques

Jean-Louis Fanlo

Professeur à l'Ecole des Mines d'Alès

Responsable de l'équipe « Odeurs et COV » au Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel

Préambule

L'objectif du présent document est de d'apporter des compléments d'information et d'analyse sur les points spécifiquement liés aux rejets atmosphériques de l'installation de traitement des nitrates (TDN) dont la création est envisagée par AREVA et qui est présentée dans le document *DDAE_TDN_-_Vol 1*. Ces points ont déjà fait l'objet de développements dans les documents *Impacts environnementaux et incertitudes du traitement TDN des effluents de production de tétrafluorure d'uranium d'AREVA NC Malvési Narbonne* et *Comparaison des rejets atmosphériques du traitement TDN AREVA Malvési avec l'incinérateur de Lunel* de l'Association RUBRESUS.

Le rédacteur de la présente note reprend à son compte les remarques et commentaires déjà formulées dans ces documents au sujet de l'impact des polluants gazeux rejetés par le procédé TDN.

1- Rappel du principe de fonctionnement du procédé

L'installation de traitement des nitrates (TDN). Elle est basée sur le procédé THORsm, lui-même décrit dans le détail dans le document THORsm Steam Reforming Process For Hazardous and Radioactive Wastes ; Technology Report, TR- SR02-1, Rev. 1.

Il s'agit d'un procédé de gazéification dans lequel les nitrates sont réduits en diazote par l'hydrogène produit par l'auto-combustion de charbon bitumineux en présence d'air suroxygéné, tout en maintenant des conditions réductrices. La transformation des nitrates a lieu dans un réacteur à lit fluidisé (billes d'alumine) avec de la vapeur surchauffée (Réacteur DMR : Denitration and Mineralization Reformer). Les déchets liquides à traiter et les réactifs nécessaires y sont introduits et y sont volatilisés (850°C). Le lit fluidisé fournit une surface d'échange élevée qui permet que les déchets réagissent entièrement et rapidement.

Des additifs à base de carbone (charbon bitumineux) et à base de fer (catalyseur) sont utilisés dans le procédé THORSM pour convertir l'acide nitrique, les nitrates et les nitrites en azote gazeux. De l'argile est ajoutée à l'alimentation pour immobiliser les radionucléides, les métaux alcalins (sodium et potassium), métaux lourds non volatils et minéraux.

Les gaz sont ensuite refroidis à 450°C dans une tour de trempe à l'eau osmosée, puis filtrés dans un filtre à bougies afin de récupérer les résidus solides.

Les gaz de process subissent ensuite :

- Un traitement thermique dans un oxydeur alimenté au gaz naturel (T>850°C) pour éliminer l'hydrogène, le monoxyde de carbone, l'ammoniac, le méthane et les autres composés volatils ;
- Une réduction des NOx par DéNOx catalytique (injection dans le flux gazeux d'une solution ammoniacale utilisée comme agent réducteur).

2. Remarques sur le procédé TDN

Remarques générales

Le procédé TDN est basé sur un réformage à la vapeur produisant un gaz de synthèse. Il a le gros inconvénient de générer des gaz à effet de serre : monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, oxydes d'azote. Un autre inconvénient réside dans le danger lié à ces gaz : explosivité (dihydrogène), toxicité (monoxyde de carbone, COV) et aux conditions réactionnelles sévères susceptibles d'entraîner une corrosion rapide des installations.

Le tableau 12 du dossier *DDAE TDN Vol.2*, repris dans le document Rubresus « *Impacts environnementaux et incertitudes du traitement TDN des effluents de production de tétrafluorure d'uranium d'AREVA NC Malvési Narbonne* » présente les concentrations et les flux annuels des polluants rejetés par le procédé. L'examen de ce tableau confirme, comme souligné dans le document « *Comparaison des rejets atmosphériques du traitement TDN AREVA Malvési avec l'incinérateur de Lunel* » de l'Association RUBRESUS, que les niveaux d'émission de polluants sont supérieurs en flux et en concentration à ceux d'un incinérateur d'ordures ménagères de plus de 200 000 habitants comme celui de Lunel.

Le document *THORsm Steam Reforming Process For Hazardous and Radioactive Wastes ; Technology Report, TR- SR02-1* mentionne (p7/40) que l'expérience a montré que des processus de dénitrification thermique qui n'utilisent pas de réducteurs conduisent à des concentrations de NOx allant de 20 000 à plus de 50 000 ppm dans les gaz de procédé. L'ajout de réducteurs carbonés permet une amélioration substantielle en diminuant ces concentrations entre 5 000 ppm à 10 000 ppm. Un autre ordre de grandeur est gagné en

utilisant, en plus des réducteurs carbonés, des réducteurs à base de métal dans le lit fluidisé (oxydes métalliques : particules d'oxyde de fer). La réduction des NOx complémentaire permet alors d'atteindre des concentrations inférieures à 300 ppm de NOx dans les gaz d'échappement. Il est donc surprenant de constater qu'il n'est fait aucune mention de l'utilisation d'un tel catalyseur dans le procédé TDN. Les gaz issus du réacteur DMR présenteront donc des concentrations en NOx de niveau très élevé (5000 à 1000 ppm).

L'oxydation thermique des gaz de process

L'oxydeur thermique utilisé pour le post-traitement des gaz de process est un oxydeur thermique récupératif alimenté au gaz naturel. Ce type d'installation est bien connu pour présenter des niveaux d'émission de CO et de NOx plus élevés que les installations thermiques régénératives et plus encore que l'oxydation catalytique qui émet moins d'oxydes d'azote que l'oxydation thermique. Un oxydeur thermique régénératif possédant une plus forte inertie thermique, serait donc apparu théoriquement plus adapté pour un fonctionnement en continu. Il semble que le choix de la technique ait été dicté par un niveau de particules trop élevé en sortie du système de dépoussiérage des effluents.

Par ailleurs, la présence de certains composés dans les effluents à traiter peut être problématique. La présence de particules de silice augmente le risque de bouchage des échangeurs. L'oxydation de composés halogénés peut être à l'origine de produits corrosifs (acides) ou toxiques (dioxines) qui nécessitent l'utilisation de matériaux spécifiques ou un traitement des fumées supplémentaire. La synthèse des dioxines est connue pour se dérouler entre 250 et 450 °C, la dégradation totale n'intervenant qu'à partir de 1 300 °C. Même si le fait d'opérer dans le réacteur DMR en atmosphère réductrice défavorise leur formation, la présence de zones de refroidissement, de sources de carbone, de métaux, de chlore la rend envisageable.

Ce point particulier n'est curieusement pas sérieusement pris en compte dans le dossier d'étude d'impact de TDN, alors qu'il mériterait au contraire une attention toute particulière. Il est simplement mentionné que les dioxines n'ont pas été détectées dans les émissions gazeuses d'une unité pilote de Studsvik, alimentée avec une solution de nitrates synthétique.

Le traitement des NOx

La vocation première de la réduction catalytique sélective (SCR) est de traiter les NOx. Le procédé consiste à injecter de l'ammoniac dans les gaz en amont d'un réacteur contenant plusieurs couches de catalyseurs au contact desquels s'opère la réduction des NOx en azote et en eau. Ce réacteur est susceptible d'assurer parallèlement l'oxydation des dioxines et

furanes (PCDD/PCDF) à la condition toutefois que la quantité de catalyseurs soit adaptée à cette fonction, les quantités nécessaires à la réduction des NOx étant très inférieures à celles utilisées pour l'oxydation des PCDD/PCDF. Le traitement simultané des dioxines impliquerait donc un dimensionnement spécifique.

3. Conclusion

Si la volonté de traiter les effluents liquides et par là de sécuriser le site de Malvés face à un épisode pluvieux majeur se comprend très bien, le choix de la solution envisagée pour y arriver pose de nombreuses questions. En effet, sur un plan général, si le procédé TDN ne génère aucun rejet liquide, cela est obtenu au prix de rejets gazeux massifs (16000 m³ de fumées rejetées par mètre cube d'effluent liquide traité) contenant tous les types de polluants : Poussières, NOx, N₂O, SOx, CO, HCl, COV, NH₃, métaux lourds ... dont les impacts tant sur l'homme que sur l'environnement ne sont plus à démontrer.

On peut légitimement s'étonner d'un tel choix technologique à l'heure où L'Organisation Mondiale de la Santé est arrivée à la conclusion "qu'il existe des preuves suffisantes pour dire que l'exposition à la pollution de l'air extérieur provoque le cancer du poumon".

Sur le plan du dossier lui-même, différentes zones d'ombre existent qui mériteraient des éclaircissements.

Quelles sont les bases réelles des essais qui ont prévalu aux choix présentés ? Pourquoi l'emploi du catalyseur à base de fer utilisé dans le procédé THORSM pour limiter la concentration des NOx à environ 500ppm en sortie de réacteur DMR n'est-il pas prévu ? Cela réduirait sensiblement les concentrations de ce polluant en sortie de procédé et permettrait de dégager de la capacité de traitement pour d'autres polluants (COV, CO, Dioxines..) au niveau de la SCR. Sur quelles bases précises écarte-t-on l'éventualité de la formation de dioxines, et donc la nécessité de leur traitement ?

Le procédé TDN est un procédé complexe, enchaînement d'opérations unitaires dont l'efficacité de chacune conditionne celle de la suivante. Tout dysfonctionnement se traduira inévitablement par une pollution particulaire et/ou gazeuse dont la maîtrise et le confinement seront beaucoup plus difficiles que ceux d'une pollution liquide ou solide.

A ce titre, toute alternative de traitement par l'utilisation de technologies plus douces mérite d'être privilégiée.

Documents consultés

AREVA – Installation classée pour la protection de l'environnement TDN -Dossier de Demande d'Autorisation d'Exploiter - Volume 1 : présentation de la demande

AREVA – Installation classée pour la protection de l'environnement TDN -Dossier de Demande d'Autorisation d'Exploiter - Volume 2 : étude d'impact

AREVA – Installation classée pour la protection de l'environnement TDN -Dossier de Demande d'Autorisation d'Exploiter - Volume 3 : étude de dangers

AREVA – Installation classée pour la protection de l'environnement TDN -Dossier de Demande d'Autorisation d'Exploiter - Volume 4 : notice hygiène et sécurité

THORsm Steam Reforming Process For Hazardous and Radioactive Wastes, Technology Report TR- SR02-1, Rev. 1

Impacts environnementaux et incertitudes du traitement TDN des effluents de production de tétrafluorure d'uranium d'AREVA NC Malvési Narbonne, Association RUBRESUS, Octobre 2016

Comparaison des rejets atmosphériques du traitement TDN AREVA Malvési avec l'incinérateur de Lunel, Association RUBRESUS, Décembre 2016

Alternatives au procédé THOR de traitement des effluents d'Areva Malvési Narbonne - Étude de la note technique Areva - Examen de solutions alternatives, André Bories, Association RUBRESUS, 10 Mars 2017

ETUDE ADEME / PROCEDIS - Pyrolyse – gazéification de déchets solides - Partie 1 : Etat de l'art des procédés existants. Faisabilité de traitement d'un déchet par Pyrolyse ou Gazéification, Version V.0. Juin 2004

PYROLYSE ET GAZEIFICATION, UNE FILIERE COMPLEMENTAIRE POUR LA TRANSITION ENERGETIQUE ET LE DEVELOPPEMENT DE L'ECONOMIE CIRCULAIRE Note stratégique sur le développement de la filière pyrogazéification élaborée par le Groupe de Travail PyroGaz du CSF Eco-Industries VID Juin 2015

Stéphane Marsteau, IRSN, Département Ingénierie des Procédés - Oxydation thermique et catalytique ED 4261 ; 1ère édition (2005) ; réimp. Nov. 2006

Bruno MORTGAT - Dioxines et furanes : les détruire ; Pollution Atmosphérique, Avril-Juin 1998, pp 55-59

Conditions et mécanismes de formation à basses températures (200 à 400°C) des dibenzodioxines, dibenzofurannes polychlorés - Etude bibliographique- RECORD 96-0208/1, juillet 1997

Réduction des NOx - traitement des fumées : réduction sélective non catalytique ou catalytique - Dossier Pollution atmosphérique- ENERGIE PLUS n°275 du 15 novembre 2001