

**PNGMDR 2016-2018**  
**Matières thorifères**  
**Réponse à l'article 18 de l'arrêté du 23 février 2017**

- **Numéro de référence** :TD/DRE/2017-12-01
- **Date** : Décembre 2017
- **Direction** :Réhabilitation Environnementale
- **Nombre de pages du document** :11



## 1. CONTEXTE

Ce rapport est réalisé en réponse à l'article 18 de l'arrêté du 23 février 2017, pris en application du décret n° 2017-231 du 23 février 2017 pris pour application de l'article L. 542-1-2 du code de l'environnement et établissant les prescriptions du Plan national de gestion des matières et des déchets radioactifs.

Cet article prescrit que Solvay remette « au ministre chargé de l'énergie avant le 31 décembre 2017 un rapport comprenant :

- i. les inventaires des matières thorifères qu'ils détiennent, leur description intégrant notamment un inventaire radiologique et chimique, leur localisation et leurs conditions d'entreposage;
- ii. les traitements ou conditionnements envisageables avant éventuel stockage, si ces matières étaient à l'avenir requalifiées en déchets;
- iii. les filières de gestion envisageables, dans ce même cas ».

## 2. INVENTAIRE, LOCALISATION ET CONDITIONS D'ENTREPOSAGE DES MATIERES THORIFERES

### 2.1. Inventaire global des matières thorifères

Au 31/12/2016, l'inventaire des matières thorifères détenues par Solvay sur le site Rhodia Opérations de La Rochelle est donné dans le tableau ci-dessous. La quantité de thorium élément équivalent détenue est de 6247 tonnes, représentant un volume colisé (hormis une fraction HBTh entreposée en vrac) d'environ 21200 m3.

	Conditionnement	Masse produit par colis	titre ThO2	nombre colis	poids tel	Poids ThO2 eq.	Poids Th	Volume conditionné
		kg	%		(t)	(t)	(t)	(m3)
HBTh	fûts PE noir 220 litres	318	10	60162	19132	1913	1681	14559
	vrac		10	vrac	2600	260	228	1733
Nitrate solution	Cubi PE 1m3	1714,8	28,56	117	201	57	50	117
Nitrate cristallisé	Fût métal dans fût PE noir 120l	183,5	46	928	170	78	69	122
Nitrate coulé	Fût PE 120l	310,3	46	9528	2957	1360	1195	1258
	Fût INOX 1m3, rempli 93%	2407,3	46	3073	7398	3403	2990	3380
Oxyde de Th Métallurgique	fûts métal 25 l	50	100	26	1,434	1,434	1,260	1,30
Oxalate de thorium humide	fûts PE noir 120 l	183,3	46	422	77	36	31	51
Total					32535	7109	6247	21222

Tableau 1 : Inventaire matières thorifères Solvay au 31-12-2016

### 2.2. Nitrate de thorium

#### 2.2.1. Origine

Le nitrate de thorium entreposé sur le site a été fabriqué entre 1978 et 1994. Après attaque de la monazite par de la soude concentrée et lavage des hydroxydes insolubles obtenus (élimination du phosphate de sodium soluble), les hydroxydes lavés, contenant la totalité des terres rares, du thorium



### 2.2.3. Composition radiologique

La composition radiologique des nitrates de thorium est donnée par le Tableau ci-après. Elle a été obtenue en considérant les hypothèses ou les analyses suivantes :

- L'activité en thorium 232 est déduite du titre en ThO<sub>2</sub>
- L'activité en radium 228 est calculée à partir de la décroissance radiologique du thorium 232 (à la date de fabrication, <sup>228</sup>Ra = 0)
- L'activité en thorium 228 est calculée à partir de la décroissance radiologique du radium 228 (à la date de fabrication, <sup>228</sup>Th = <sup>232</sup>Th)
- L'uranium 238 est quasi absent (< 0.2 Bq/g) du fait de la grande sélectivité du processus de séparation par solvant
- L'activité en thorium 230 est déduit de celle du thorium 232 en appliquant le ratio observé dans la monazite (<sup>232</sup>Th/<sup>230</sup>Th = 7)

	Date fabrication	Conditionnement	Th232	Ra 228	Th 228	U238	Th 230	Ra226	Pb 210	Pa 231	Ac 227
			(Bq/g)	(Bq/g)	(Bq/g)	(Bq/g)	(Bq/g)	(Bq/g)	(Bq/g)	(Bq/g)	(Bq/g)
Nitrate solution	1994	Cubi PE 1m3	1014	870	800	<0,1	145	1	<1	<7	<4
Nitrate cristallisé	1980-1988	Fût PE 120l	1634	1520 à 1590	1460 à 1570	<0,1	233	2 à 3	<1,5	<11	<6
Nitrate coulé	1980-1988	Fût PE 120l	1634	1520 à 1590	1460 à 1570	<0,1	233	2 à 3	<1,5	<11	<6
	1988-1994	Fût INOX 1m3	1634	1390 à 1520	1290 à 1490	<0,1	233	1,6 à 2	<1	<11	<6

**Tableau 2 : Inventaire radiologique des nitrates de thorium**

### 2.2.4. Impuretés chimiques

Des analyses du nitrate de thorium solution ont été réalisées en 2014 dans le cadre du programme R&D Valorisation thorium nucléaire et ont confirmé la très bonne pureté du nitrate solution, à l'origine du nitrate cristallisé ou coulé.

ID	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> / µg g <sup>-1</sup>	
	SCK-CEN	Solvay
B	4.1 ± 0.8	<4
Ti	0.084 ± 0.017	
V	0.020 ± 0.006	
Cr	0.82 ± 0.28	<8
Mn	0.127 ± 0.032	
Fe	16 ± 9	8
Co	<0.01	<4
Ni	0.59 ± 0.24	<4
Cu	0.169 ± 0.039	
Zn	8.3 ± 0.8	
Zr	8.3 ± 0.8	
Mo	0.136 ± 0.039	
Ag	0.011 ± 0.007	
Cd	0.035 ± 0.017	<1
In	<0.006	
Sn	1.14 ± 0.23	
Sm	0.022 ± 0.004	<1
Eu	0.0018 ± 0.0008	<1
Ba	0.041 ± 0.008	
La	0.126 ± 0.015	
Ce	0.28 ± 0.06	

ID	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> / µg g <sup>-1</sup>	
	SCK-CEN	Solvay
Pr	0.056 ± 0.011	
Nd	0.164 ± 0.033	
Gd	0.028 ± 0.006	<1
Tb	0.0031 ± 0.0008	
Dy	0.0107 ± 0.0022	<1
Ho	0.0020 ± 0.0006	
Er	0.0037 ± 0.0009	
Tm	0.0023 ± 0.0007	
Yb	0.065 ± 0.013	
Lu	0.0010 ± 0.0007	
Ta	<0.03	
W	<0.03	
Hg	<0.02	<1
Pb	0.056 ± 0.026	<10
Bi	<0.02	
Na	14.1 ± 3.8	<8
Mg	0.49 ± 0.13	
Al	0.98 ± 0.27	
P	<30	<50
Cn	13 ± 6	2.5
U	10.6 ± 1.1	









### **3. TRAITEMENTS OU CONDITIONNEMENTS ENVISAGEABLES AVANT EVENTUEL STOCKAGE ET FILIERES ENVISAGEES, SI CES MATIERES ETAIENT A L'AVENIR REQUALIFIEES EN DECHETS**

#### **3.1. Filières envisagées**

La filière envisagée pour le stockage des matières thorifères, si celles-ci venaient à être requalifiées en déchets, est la filière FA/VL.

Cette filière de gestion avait été retenue par l'Andra dans son étude de 2011<sup>1</sup> qui faisait référence à des filières de stockage de type FA, faible activité, via des concepts de type SCR, sous couverture remaniée, ou SCI sous couverture intacte. Avec les hypothèses considérées, elles concluaient qu'un stockage en sub-surface pourrait constituer un mode de gestion possible dans le cas où ces matières viendraient à être considérées comme des déchets.

A noter que dans le cadre de ce même article 18 de l'arrêté PNGMDR, il a été demandé à l'Andra de remettre une nouvelle étude au 31 décembre 2019 sur la faisabilité du stockage de l'hydroxyde de thorium et du nitrate de thorium si ceux-ci étaient à l'avenir requalifiés en déchets, en précisant les coûts associés à ce stockage et l'impact potentiel de ces quantités de substances radioactives sur les filières de stockage en projet.

#### **3.2. Traitement ou conditionnement envisageables avant stockage**

A ce stade, il s'agit de propositions de scénario de traitement/conditionnement. Ces scénarios seront à éventuellement à compléter en fonction des résultats de l'étude Andra qui doit être remise à fin décembre 2019.

##### **3.2.1. Cas des nitrates de thorium**

Pour un envoi en stockage, il est envisagé à ce jour les scénarios suivants :

- Cas des nitrates coulés solides conditionnés en fûts Inox 1m3 : aucun traitement ni reconditionnement
- Cas des nitrates coulés ou cristallisés solides conditionnés en fûts polyéthylène noir 120l : reconditionnement par surfûtage en fûts agréés ADR
- Cas des nitrates en solution, reconcentration/solidification à 140° et coulage dans des fûts Inox 1m3.

Type produit	Scenario générique	Volume matière thorifère conditionnée estimé
		(m3)
Nitrate coulé en conteneur INOX 1m3	Ni retraitement/ni reconditionnement	3073
Nitrate cristallisé en fûts PE 120litres	Surfûtage en fût 145l	1382
Nitrate coulé en fûts PE 120litres	Surfûtage en fût 145l	135
Nitrate solution en cubi 1m3	Reconcentration puis coulage en conteneur Inox 1m3	72

<sup>1</sup> Rapport ZRPADES110003 du 8/02/2012, « Etude des filières possibles de gestion des matières thorifères si à l'avenir elles sont considérées comme déchets »

**Tableau 8 : Scenarior de conditionnement/traitement des nitrates de thorium avant stockage**

### 3.2.2. Cas des hydroxydes bruts de thorium (HBTh)

Plusieurs scénarios sont envisageables pour un envoi en stockage, des plus simples au plus complexe, et rassemblés dans le tableau ci-dessous. Selon les scénarios, les volumes estimés de matières thorifères conditionnées obtenus sont très variables.

Scenarior générique HBTh	Description	Volume matière thorifère conditionnée estimé		Titre Th ( t Th/m3 conditionné)
		(m3)		
Reconditionnement Sans retraitement (scen 1)	HBTh en Fûts PE noir 220L: placement direct du fût en caisson (5,8m3 utile, 7,5m3 hors tout, 12 fûts par caisson)	37601	40291	0,045
	HBTh vrac: conditionnement direct en caisson (5,8m3 utile, 7,5m3 hors tout, densité produit 1.5, tx foisonnement 10%)	2690		0,085
Reconditionnement Sans retraitement (scen 2)	HBTh en Fûts PE noir 220L: vidange du fût en caisson (5,8m3 utile, 7,5m3 hors tout, tx foisonnement 10%)	18827	21516	0,089
	HBTh vrac: conditionnement direct en caisson (5,7m3 utile, 7,5m3 hors tout, densité produit 1.5, tx foisonnement 1,2)	2690		0,085
Traitement thermique (calcination) + reconditionnement	Calcination en four à 900° HBTh calciné: 11840t conditionné en caisson (5,8m3 utile; 7,5 m3 hors tout, densité produit 1,47 après tassement)	10415	10415	0,183
Retraitement selon procédé Valor +	Retraitement hydrométallurgique conduisant à: * Valorisation de 3000t terres rares + 95t Uranium * Production de 4623t de nitrate de thorium coulé, titrant 46% ThO2 en poids, conditionnés en conteneur INOX 1m3, 2407 kg matière brute/conteneur * Production de Déchets FA/VL de traitement (résidus d'attaque contenant 2% de pertes Th, résidus type RRA) conditionnés en caisson 5,8/7,5 m3 (11000 m3 conditionnés)	1921	1921	0,973

**Tableau 9 : Scenarior de conditionnement/traitement des HBTh avant stockage**

L'intérêt du procédé Valor+, déjà évoqué dans les procédés de valorisation de l'HBTh, sur la densification des matières thorifères apparaît significatif. Cet intérêt peut être contrebalancé par l'économie globale du projet (coût de la solution de retraitement,, impact de la concentration en thorium du sur le coût de stockage du déchet thorifère, coût du déchet FA/VL).

### 3.2.3. Cas des oxydes et oxalates de thorium

Les oxydes de thorium sont conditionnés à ce jour en fûts métalliques 50 litres agréés ADR. A ce stade, on n'envisage aucun traitement/reconditionnement spécifique pour leur stockage.

Les oxalates de thorium sont conditionnés en 422 fûts polyéthylène noir 120 litres, Il est envisagé de les vider et reconditionner en conteneur 5.8/7.5 m3, générant ainsi un volume conditionné de 72 m3.

Si le choix du traitement thermique des HBTh était retenu, les oxalates seraient également calcinés générant alors un volume conditionné moindre, de l'ordre de 24 m3.