UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES CENDRES PROVENANT DE CENTRALES THERMIQUES AU PÉTROLE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

BENOIT FORGET
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE ÉNERGÉTIQUE)
AOÛT 2000

©Benoit Forget, 2000.

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisitions et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-57403-2

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE
DES CENDRES PROVENANT DE CENTRALES THERMIQUES
AU PÉTROLE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

présenté par : FORGET Benoit

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. TEYSSEDOU Alberto, Ph. D., président

M. ZIKOVSKY Lubomir, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. KOCLAS Jean, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

La recherche effectuée sur le présent sujet a été rendue possible grâce à la collaboration de plusieurs intervenants. J'aimerais tout d'abord remercier les intervenants des centrales qui ont accepté d'envoyer des échantillons : Micheal Bourque et Davies Wayne de la centrale de Coleson Cove au Nouveau-Brunswick, Gordon Teasdale de la centrale de Tracy au Québec, Marie Thomas et Mark Race de la centrale de Turfs Cove en Nouvelle-Écosse et les responsables de la centrale de Lennox en Ontario. J'aimerais tout particulièrement remercier Gordon Teasdale et Jacques Guay de la centrale de Tracy pour la visite effectuée le mercredi 5 juillet 2000.

J'aimerais aussi remercier Donald Becker du NIST (National Institute for Science and Technology) pour l'envoi d'un standard de cendres volantes. Ce standard a permis de valider les résultats obtenus. Christian Dallaire du département de génie géologique pour m'avoir prêté les équipements nécessaires au broyage des échantillons.

Finalement, j'aimerais remercier les personnes qui ont participé activement à ce projet de recherche. En premier lieu, Messieurs Lubomir Zikovsky, mon directeur de recherche, et Jean St-Pierre du laboratoire qui a irradié mes 105 échantillons.

RÉSUMÉ

L'exploitation de centrales thermiques utilisant des combustibles fossiles contamine le sol, l'air et l'eau. De nombreuses études ayant trait aux contaminants émis par les centrales thermiques au charbon ont été publiées. Cependant, il est étonnant de remarquer l'absence de documentation qui aborde l'aspect des contaminants émis par les centrales thermiques au pétrole. Le présent sujet de recherche a pour but d'identifier les principaux éléments contenus dans les cendres volantes et cendres de fond de centrales thermiques au pétrole.

Pour ce faire, quatre points d'échantillonnage ont été sélectionnés à travers le Canada. Par la suite, une comparaison des cendres de centrales thermiques au charbon et au pétrole a été effectuée afin de déterminer le degré de pollution engendré par chacune.

Des cendres de fond et cendres volantes provenant de centrales thermiques au pétrole de l'Ontario, du Québec, du Nouveau-Brunswick et de la Nouvelle-Écosse ont été analysées par activation neutronique instrumentale. Le principe de la méthode consiste à irradier des échantillons de cendres à l'aide d'un flux de neutrons afin de les rendre radioactifs. Les atomes surexcités ont tendance à vouloir atteindre l'état fondamental en émettant des particules alpha, bêta et rayons gamma. L'énergie émise des rayons gamma, spécifique à chaque atome, permet de déterminer, grâce à un détecteur au germanium, la nature et la quantité de chacun des éléments présents dans l'échantillon.

Vingt six éléments ont été dosés pour les fins de cette recherche : Na, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Zn, Ga, As, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb, Hf, Ta, W. Les résultats des échantillons de cendres volantes de centrales thermiques au pétrole comparés à ceux des études existantes de cendres de centrales thermiques au charbon nous ont permis de conclure que les centrales au pétrole sont beaucoup moins polluantes sur le plan de l'émission des éléments traces. Cependant, quelques éléments tels que Na, V, Co, Zn, Ga et Sb sont présents en plus grande concentration dans les cendres de centrales thermiques au pétrole. Le vanadium (V) est présent dans des concentrations variant de 14000 ppm à 48000 ppm. L'analyse des cendres de fond permet de constater que les concentrations d'éléments traces sont plus élevées que dans les cendres volantes. Suite aux résultats obtenus, nous avons tenté d'identifier les éléments toxiques et leurs effets potentiels sur l'organisme humain.

Plus globalement, nous nous sommes intéressé à la problématique de l'accumulation des cendres. On estime que 450 millions de tonnes de cendres (charbon seulement) sont produites annuellement. Ces cendres sont disposées en îlots, mélangées dans des bassins ou enfouies. Elles constituent une pollution visuelle et spatiale. Dans une optique de revalorisation de ce déchet, nous avons tenté d'évaluer le potentiel des cendres pour y extraire un minerai. L'utilisation globale du déchet pour des fins commerciales est présentement à l'essai. Nous nous y attardons quelque peu.

ABSTRACT

Thermal power plants using fossil fuels contaminate the soil, the air and the water. Many studies have already been published on the release of contaminants from coal thermal power plants. However, the lack of documentation concerning contaminants released from petroleum power plants is astonishing. The purpose of the enclosed research is to identify the principal chemical elements present in the fly ash and the bottom ash resulting from petroleum power plants. To complete this study, four samples were randomly selected throughout Canada. Subsequently, the fly and the bottom ash from petroleum power plants were compared to the ash from coal power plants, in order to determine the level of pollution caused by each one.

Fly and bottom ash resulting from petroleum power plants located in Ontario, Québec, New-Brunswick and Nova-Scotia were analysed using neutron activations technique. The principle behind this method is to irradiate the ash samples with thermal neutron flux in order to render them radioactive. The radioactive atoms have a tendency to reach stable state by emitting alpha and beta particles, as well as gamma rays. The energy released from the gamma rays, which is specific to each atom, allows us to determine, using a germanium detector, the nature and the quantity of each element present in the sample.

Twenty six chemical elements were analysed for this study, namely: Na, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Zn, Ga, As, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb, Hf, Ta, W. The results of the study of fly ash samples from petroleum power plants compared to the existing studies on coal power plants let us conclude that petroleum plants are less polluting. However, several elements, namely V, Co, Zn, Ga and Sb are present in a greater concentration in the ashes from petroleum power plants. Vanadium was found in concentrations ranging from 14,000 ppm to 48,000 ppm. The analysis of bottom ash demonstrated that the concentrations of elements are higher than those found in fly ash. Following our findings, we attempted to identify toxic elements and their possible effects on the human organism.

To a larger extent, the focus of our attention was on the problems caused by the accumulation of ashes. An estimated 450 million tons of ash (coal only) are produced annually. These ashes are disposed of in piles, mixed in ash ponds or landfills. They constitute a visual and spacial pollutant. In an effort to recycle this waste product, the potential of extracting mineral from the ash was studied and evaluated. The use of waste product for commercial purposes is curently being tested. This aspect is also discussed.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS....iv

RÉSUMÉ....v

ABSTRACT....vii

TABLE DES MATIÈRES....ix

LISTE DES TABLEAUX....xi

LISTE DES FIGURES....xiii

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS....xiv

INTRODUCTION....1

CHAPITRE I : LA PROBLÉMATIQUE DES CENDRES....4

1.1 Principe de fonctionnement des centrales thermiques au pétrole....4

1.2 Quantité de cendres produites....10

1.3 Disposition des déchets....14

1.4 Risques potentiels....18

CHAPITRE II : PRINCIPE DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION....22

2.1 Rappel de notions fondamentales....22

2.2 Méthode d'activation utilisée et relations mathématiques correspondantes....28

2.3 Interaction des rayons gamma avec la matière....33

2.4 Analyse du spectre....37

2.5 Limite de détection et de décision....38

CHAPITRE III : EXPÉRIMENTATION EN LABORATOIRE.....40

3.1 Préparation des échantillons.....40

3.2 Appareils utilisés.....42

3.2.1 Le réacteur SLOWPOKE.....42

3.2.2 Le système pneumatique.....44

3.2.3 Le détecteur et analyseur multi-canaux.....46

3.3 Les mesures effectuées.....49

3.3.1 Le standard coal fly ash SRM 1633a.....50

3.3.2 Les échantillons.....51

3.3.3 Calcul de la constante d'activation k avec l'étalon de vanadium.....60

3.3.4 Calibration de l'axe des X : l'énergie des rayons gamma.....61

CHAPITRE 4 : RÉSULTATS ET DISCUSSION.....63

4.1 Analyse de capsule vide.....64

4.2 Analyse quantitative du standard SRM 1633a.....65

4.3 Analyse quantitative des échantillons.....69

4.3.1 La centrale de Tracy, Québec.....71

4.3.2 Centrale de Lennox, Ontario.....72

4.3.3 Centrale de Tufts-Cove, Nouvelle-Écosse.....74

4.3.4 Centrale de Coleson Cove, Nouveau-Brunswick.....76

4.4 Validité des résultats et limitation de l'analyse par activation.....78

4.5 Analyse de la granulométrie.....79

4.6 Comparaison des cendres volantes et cendres de fond de centrales thermiques au pétrole 80

4.7 Comparaison des concentrations des cendres volantes de centrales thermiques au charbon et au pétrole 82

4.8 Sources d'erreurs 87

4.8.1 Préparation et irradiation des échantillons 87

4.8.2 Le temps mort 89

4.8.3 L'interférence nucléaire 89

4.8.4 L'interférence spectrale 91

CHAPITRE V : VALORISATION DES CENDRES 94

5.1 Utilisation du vanadium 94

5.2 Utilisation globale 96

CONCLUSION 98

RÉFÉRENCES 102

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Production annuelle à l'aide de combustibles fossiles au Canada 13

Tableau 1.2 Paramètres pour déchets solides, spéciaux et dangereux..... 17

Tableau 3.1 :Standard Coal Fly Ash SRM 1633a 51

Tableau 3.2 Cendres de fond, centrale de Tracy, Québec (Retenue 2,36 mm)..... 53

Tableau 3.3 Cendres de fond, centrale de Tracy, Québec (Retenue 425 μm) 53

Tableau 3.4 Cendres de fond, centrale de Tracy, Québec (Retenue 250 μm) 54

Tableau 3.5 Cendres de fond, centrale de Tracy, Québec (Fond) 54

Tableau 3.6 Cendres volantes, centrale de Lennox, Ontario 54

Tableau 3.7 Cendres de fond, centrale de Lennox, Ontario (Retenue 2,36 mm)..... 55

Tableau 3.8 Cendres de fond, centrale de Lennox, Ontario (Retenue 425 μm) 55

Tableau 3.9 Cendres de fond, centrale de Lennox, Ontario (Retenue 250 μm) 55

Tableau 3.10 Cendres de fond, centrale de Lennox, Ontario (Fond) 56

Tableau 3.11 Cendres volantes, centrale de Tufts Cove, Nouvelle-Écosse..... 56

Tableau 3.12 Cendres de fond, centrale de Tufts Cove, Nouvelle-Écosse (Retenue 2,36 mm) 57

Tableau 3.13 Cendres de fond, centrale de Tufts Cove, Nouvelle-Écosse (Retenue 425 μm)..... 57

Tableau 3.14 Cendres de fond, centrale de Tufts Cove, Nouvelle-Écosse (Retenue 250 μm)..... 57

Tableau 3.15 Cendres de fond, centrale de Tufts Cove, Nouvelle-Écosse (Fond) 58

Tableau 3.16 Cendres volantes, centrale de Coleson Cove, Nouveau-Brunswick..... 58

Tableau 3.17 Cendres de fond, centrale de Coleson Cove, Nouveau-Brunswick (Retenue 2,36 mm) 58

Tableau 3.18 Cendres de fond centrale de Coleson Cove, Nouveau-Brunswick (Retenue 425 μm) 59

Tableau 3.19 Cendres de fond, centrale de Coleson Cove, Nouveau-Brunswick (Retenue 250 μm) 59

Tableau 3.20 Cendres de fond, centrale de Coleson Cove, Nouveau-Brunswick (Fond) 59

Tableau 3.21 Calculs de la constante d'activation « k » 60

Tableau 4.1 Capsule de polyéthylène vide 64

Tableau 4.2 Comparaison des résultats de laboratoire du standard Coal fly Ash 1633a 66

Tableau 4.3 Cendres de fond, centrale de Tracy 71

Tableau 4.4 Cendres volantes, centrale de Lennox 72

Tableau 4.5 Cendres de fond, centrale de Lennox 73

Tableau 4.6 Cendres volantes, centrale de Tufts-Cove 74

Tableau 4.7 Cendres de fond, centrale de Tufts Cove 75

Tableau 4.8 Cendres volantes, centrale de Coleson Cove 76

Tableau 4.9 Cendres de fond, centrale de Coleson Cove 77

Tableau 4.10 Comparaison des cendres 81

Tableau 4.11 Composition chimique des cendres volantes de centrales au charbon 83

Tableau 4.12 Comparaison des cendres volantes de centrales thermiques 84

Tableau 4.13 Facteurs d'interférence pour la réaction (n,p) qui interfère avec (n,γ) 90

Tableau 4.14 Interférence spectrale 92

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Fonctionnement d'une centrale au mazout 6

Figure 1.2 Fonctionnement d'un dépoussiéreur électrostatique 7

Figure 1.3 Fonctionnement de dépoussiéreurs mécaniques 8

Figure 1.4 Principaux pays producteurs d'électricité 11

Figure 1.5 Œillet blanc cultivé sur un site de disposition des cendres 16

Figure 1.6 Dépôt des cendres en bassin 17

Figure 2.1 Schématisation d'une réaction nucléaire 23

Figure 2.2 Désintégration de l'atome de sodium 24

Figure 2.3 Accroissement de l'activité par rapport au temps 29

Figure 2.4 Décroissance de l'activité 30

Figure 2.5 L'absorption photoélectrique 34

Figure 2.6 La diffusion Compton 35

Figure 2.7 Production de paires 36

Figure 2.8 Illustration d'un photopic 37

Figure 3.1 Capsule utilisée pour l'irradiation 42

Figure 3.2 Réacteur nucléaire SLOWPOKE 44

Figure 3.3 Spectre obtenu après comptage 47

Figure 3.4 Détecteur au germanium 48

Figure 3.5 Schéma du montage expérimental 49

Figure 4.1 Concentration d'antimoine (Sb) en fonction de la granulométrie 80

Figure 5.1 Silo à cendres volantes 97

LISTE DE SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Bt = basse tension

C = concentration d'un élément

CA = courant alternatif

CC = courant continu

Cd = canal de droite

Cg = canal de gauche

cm = centimètre

d = deutérium

f = fréquence d'un photon

F = flux neutronique ($n/cm^2/sec$)

F.D. = fichier défectueux

Ge = Détecteur au germanium

h = hélium

Ht = haute tension

k = constante d'activation

K = constante

keV = kiloélectronvolt

KV = kilovolt

kWh = kilowatt * heure

KWt = kilowatt thermique

Lc = limite de décision

Ld = limite de détection

Lf = ligne de fond

m = masse de l'échantillon

MeV = mégaélectronvolt

mg/kg = milligramme par kilogramme (ppm)

mg/l = milligramme par litre (ppm)

M.R. = mauvais résultat

MWh = mégawatt * heure

n = neutron

Na = nombre d'avogadro

Nc = niveau de confiance

NIST = National Institute for Science and Technology

N = nombre d'atomes dans une cible

N^* = nombre d'atomes radioactifs

p = proton

RI = radioisotope

t = temps

$t_{1/2}$ = demi-vie

T = tritium

tc = temps de comptage

td = temps de désactivation

ti= temps d'irradiation

TWh = térawatt * heure

V.R. = variabilité de résultats

Wb = bruit de fond

x = nucléide cible

y = radiation résultante

α = particule alpha

β = particule bêta

γ = rayon gamma

λ = constante radioactive d'un RI

μg/g = microgramme par gramme (ppm)

μm = micromètre

σ = section efficace

ÉLÉMENTS CHIMIQUES

Al	Aluminium
As	Arsenic
B	Bore
Ba	Baryum
Br	Brome
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Ce	Cérium
Co	Cobalt
Cr	Chrome
Cs	Césium
Cu	Cuivre
Eu	Europium
Fe	Fer
Ga	Gallium
Gd	Gadolinium
Hf	Hafnium
Hg	Mercure
K	Potassium
La	Lanthane
Mg	Magnésium
Mn	Manganèse
Mo	Molybdène
Na	Sodium
Nd	Néodyme
Ni	Nickel
P	Phosphore

Pb	Plomb
Rb	Rubidium
S	Soufre
Sb	Antimoine
Sc	Scandium
Se	Sélénium
Si	Silicium
Sm	Samarium
Sr	Strontium
Ta	Tantale
Th	Thorium
Ti	Titane
U	Uranium
V	Vanadium
W	Tungstène
Yb	Ytterbium
Zn	Zinc

INTRODUCTION

Chaque mode de production d'énergie a des effets négatifs sur l'environnement. Si, à cet égard, la situation n'avait rien de catastrophique avant l'ère de la Révolution industrielle, depuis lors, la très grande majorité des scientifiques de la planète ont réagi vigoureusement face à l'augmentation effrénée de la production des matières polluantes, au point d'ailleurs de sonner l'alarme. En effet, qui n'a pas entendu parler, au cours de la dernière décennie, du réchauffement global de la planète et des incidences néfastes qui pourraient en découler ? À simple titre de référence, mentionnons que la quantité mondiale d'électricité produite en 1992 a été estimée à $11,5 \cdot 10^6$ millions de kWh. De ce nombre, $7,5 \cdot 10^6$ millions de kWh, soit 65% de la production totale, provenait de centrales thermiques (charbon, pétrole et gaz naturel), rejetant ainsi dans l'environnement 450 millions de tonnes de cendres, seulement en ce qui concerne les centrales thermiques au charbon.

De nombreuses études ayant trait aux contaminants émis par les centrales thermiques au charbon ont été publiées. Cependant, il est étonnant de remarquer l'absence de documentation en ce qui a trait aux contaminants émis par les centrales thermiques au pétrole.

Étant donné cette lacune sur le plan de la recherche, nous avons décidé d'y remédier en analysant la situation concernant les centrales thermiques au pétrole.

Dans un premier temps, toute la problématique des cendres sera circonscrite. Sous cet angle, non seulement le fonctionnement des centrales thermiques sera-t-il expliqué, mais en plus, les notions de cendres de fond et de cendres volantes seront explicitées. D'un autre côté, nous prendrons connaissance des cendres produites par les différentes centrales, de la façon dont on en dispose et des risques inhérents à leur existence.

Par ailleurs, les deuxième et troisième parties auront trait à l'aspect technique entourant la présente recherche. Il s'agira alors de définir la méthode utilisée pour analyser les cendres, à savoir le principe de l'analyse par activation, et de faire part au lecteur des procédures employées lors de l'expérimentation en laboratoire.

Le quatrième volet, intitulé *Résultats et discussion*, constituera l'essence même du travail. Dans celui-ci, l'attention sera principalement portée sur deux points. D'une part, nous prendrons le soin d'identifier les principaux éléments contenus dans les cendres volantes et les cendres de fond. D'autre part, nous comparerons les concentrations des cendres volantes de centrales thermiques au charbon à celles retrouvées pour les centrales au pétrole.

En dernier lieu, la présente étude cherchera à évaluer le potentiel de revalorisation des cendres de centrales thermiques. En effet, nous nous pencherons sur la possibilité d'extraire un minerai des cendres. Plus globalement, nous soulignerons au passage les recherches effectuées afin d'utiliser les cendres comme produits connexes à plusieurs procédés déjà existants.

CHAPITRE I

LA PROBLÉMATIQUE DES CENDRES

La prochaine section de cette recherche aborde l'aspect de la problématique des cendres. On y présente le principe de fonctionnement des centrales thermiques au pétrole afin de visualiser le cycle du combustible et d'expliquer la transformation du combustible en cendres. On aborde aussi les aspects des quantités produites, de la disposition et des lois régissant ce déchet. Finalement, nous discutons brièvement des risques potentiels des cendres sur l'environnement et l'homme. Beaucoup d'études présentent les dangers des cendres de centrales thermiques au charbon. Nous présentons quelques études effectuées sur ce sujet dans ce chapitre afin de mieux concientiser le lecteur à la problématique des cendres.

1.1 Principe de fonctionnement des centrales thermiques au pétrole

Le principe de fonctionnement des centrales thermiques au pétrole se compare par analogie aux centrales au charbon. La vapeur produite dans la chaudière par la combustion du pétrole est détendue dans une turbine à vapeur. Cette turbine est généralement constituée de plusieurs sections (haute pression, moyenne pression, basse pression). La vapeur est ensuite refroidie dans un condenseur. Le refroidissement s'effectue en circuit ouvert à l'aide d'une source de refroidissement extérieure (un fleuve ou une rivière) ou en circuit fermé dans des tours de refroidissement.

Le combustible généralement utilisé pour ces centrales est le fuel-oil no. 2 ou le mazout no. 6. Le fuel-oil no. 2 est un hydrocarbure contenant 12 à 18 carbones. Il est mieux connu sous le nom d'huile à chauffage. Le mazout no. 6 est un hydrocarbure de moins bonne qualité contenant de 18 à 25 carbones. Il est utilisé à cause de son coût moindre. Les quatre centrales analysées utilisaient du mazout no. 6 mieux connu sous le nom de bunker C.

La combustion du mazout par les brûleurs entraîne la création de cendres. Les particules de plus fort diamètre tombent au fond de la fournaise dans un endroit nommé cendrier. Ces cendres sont appelées cendres de fond (Bottom ash). Selon (Li et Priddy, 1985) les cendres de fond constituent approximativement 15 à 20% du total des cendres. Les particules plus légères, transportées par l'intermédiaire des gaz d'échappement, se nomment cendres volantes (fly ash). Elles constituent approximativement 80 à 85% des cendres. Ces résultats ont été établis à partir de centrales thermiques au charbon. Gardent (1980) confirme que le pourcentage de cendres volantes et de cendres de fond reste identique pour les centrales au pétrole.

La figure 1.1 représente le cycle de combustion de la centrale de Coleson Cove au Nouveau-Brunswick. Les particules incombustibles du mazout se retrouvent au fond de la chaudière sous forme de cendres de fond. Les cendres volantes contenues dans les gaz d'échappement sont amenées au précipitateur. Ces dernières sont réinjectées dans la

chaudière afin de brûler le carbone contenu dans les cendres. Une partie des cendres volantes ne peut pas être récupérée et elle est éjectée dans l'air par la cheminée.

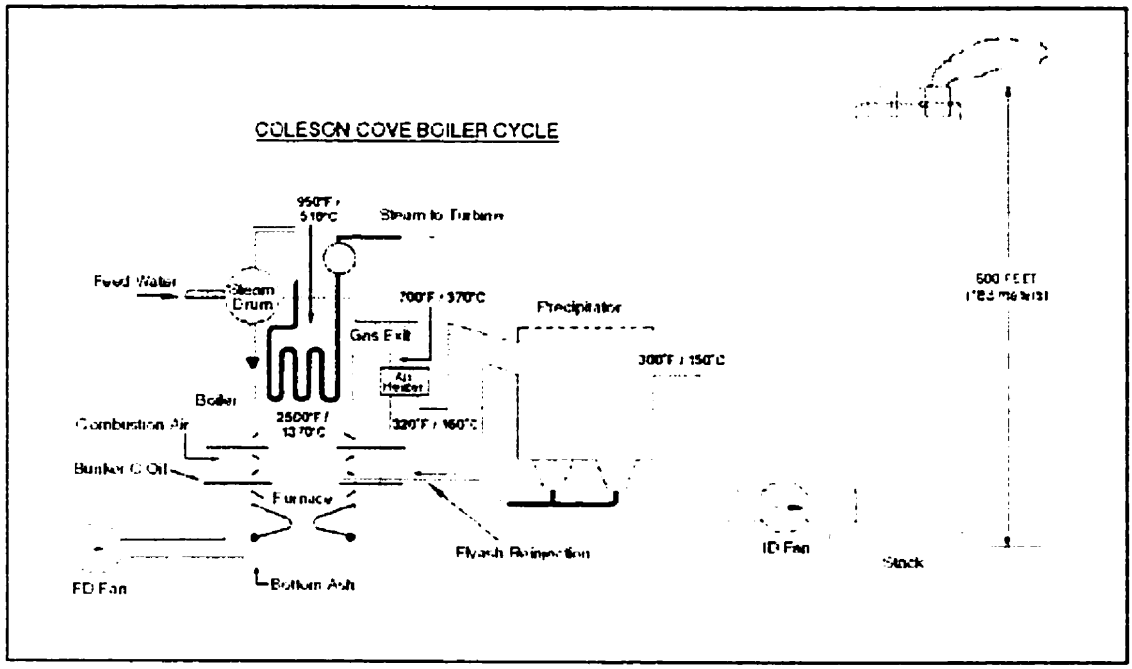

Figure 1.1 Fonctionnement d'une centrale au mazout.
www.gnb.ca/elg-egl/environm/infoair/c_cove_profile.html

Les cendres de fond, de par leur nature, sont faciles à récupérer. Un entretien régulier du cendrier permet de récupérer la totalité des cendres. Les cendres volantes constituent par contre un problème de plus grande envergure. À cause de leur faible masse et faible diamètre, les particules volantes sont transportées par les gaz d'échappement. Les centrales thermiques doivent donc être équipées de systèmes antipollution permettant la limitation des émissions de poussières (cendres volantes). Deux catégories de systèmes permettent la récupération des cendres. Il s'agit des dépoussiéreurs électrostatiques et mécaniques.

Les dépoussiéreurs électrostatiques utilisent comme principe l'action d'un champ électrique. Deux types d'électrodes (émissives et réceptives) sont placés dans un caisson métallique. Les cendres volantes contenues dans les gaz d'échappement circulent dans le caisson et les électrodes émissives électrisent les particules. Les particules électrisées sont alors attirées par les électrodes réceptrices. De tels dispositifs utilisent une tension électrique pouvant atteindre 60 kV. Afin d'obtenir un rendement optimum, il est nécessaire de réduire la vitesse des gaz d'échappement de l'ordre de 1,5 à 2 mètres par seconde. Des rendements de l'ordre de 98,6% ont été atteints à l'aide de ces dépoussiéreurs.

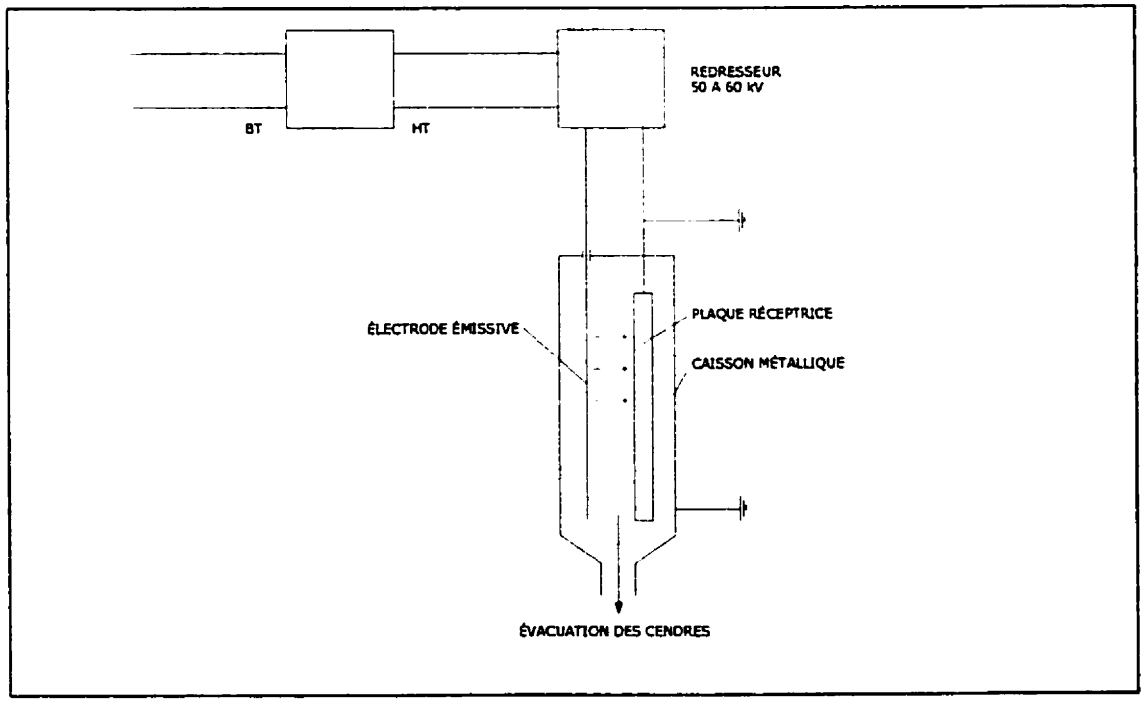

Figure 1.2 Fonctionnement d'un dépoussiéreur électrostatique

Les dépoussiéreurs mécaniques utilisent comme principe l'action de centrifugation des particules. Deux types de dépoussiéreurs peuvent être utilisés : le cyclone et le

multicyclone. Le cyclone se divise en deux sous-catégories : le cyclone à entrée tangentielle et le cyclone à entrée axiale. Gardent (1980) définit les cyclones à entrée tangentielle comme dispositif composé d'un cylindre externe vertical et d'une cheminée intérieure concentrique disposée à la partie supérieure. Les gaz à dépoussiérer entrent tangentiellement dans le haut de l'espace annulaire entre le cylindre externe et la cheminée. Ils descendent en hélice dans cet espace où les poussières sont centrifugées. Les gaz dépoussiérés remontent ensuite par l'intérieur de la cheminée. Les cylindres à entrée axiale sont composés d'un cylindre portant à sa partie supérieure un rouet fixe dont les aubes impriment un mouvement de rotation aux gaz qui les traversent avant leur entrée dans le cyclone. Une cheminée d'évacuation des gaz épurés est disposée à la partie supérieure de l'appareil.

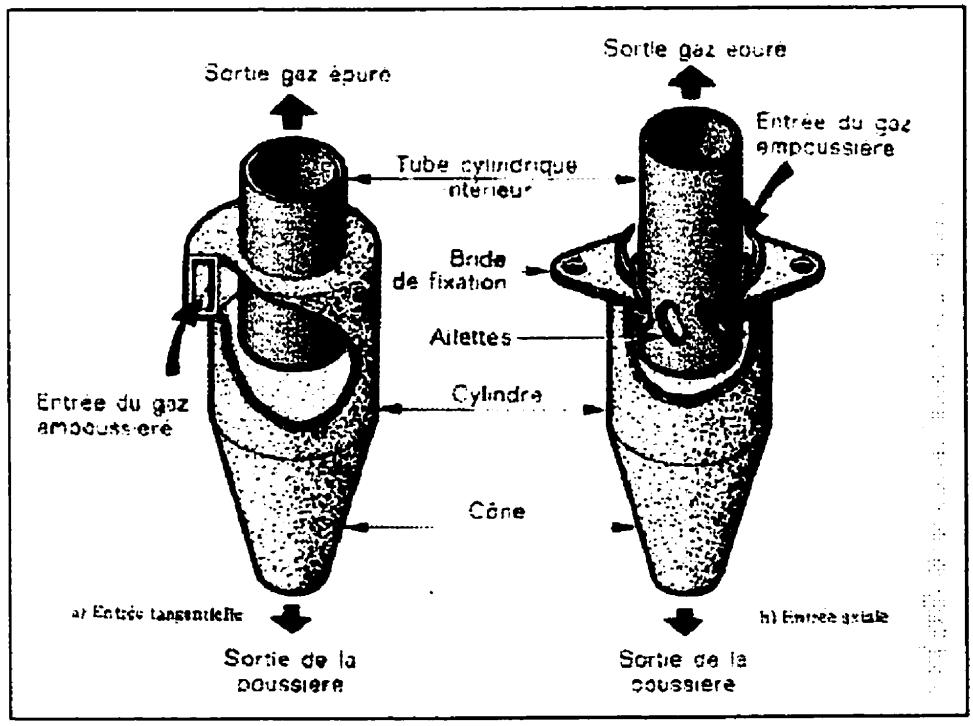

Figure 1.3 Fonctionnement de dépoussiéreurs mécaniques

Gardent (1980) définit les multicyclones comme dispositif constitué par des cyclones fonctionnant en parallèle et groupés dans un même caisson. L'entrée des gaz se fait par une gaine commune, le flux gazeux se répartissant dans les divers tubes. Les gaz épurés sortant des tubes centraux passent dans une gaine collectrice commune. Les poussières captées tombent dans une ou plusieurs trémies. Le rendement des cyclones est de 50%.

Les centrales thermiques au charbon sont, de par leur nature, plus polluantes que les centrales au pétrole. Il est estimé (Gardent, 1980) que les cendres de charbon représentent 15% du poids brut du combustible. Certains types de charbon en Inde peuvent contenir jusqu'à 40% de matières incombustibles. Les dépoussiéreurs électrostatiques ayant des rendements de dépoussiérage beaucoup plus élevés (98,6%) sont essentiels pour ce type de centrale.

Les centrales thermiques au pétrole émettent beaucoup moins de matières particulaires. Cette constatation s'explique par le fait que la teneur en cendres du combustible est beaucoup plus faible soit environ 0,5 g/kg. Le contrôle de la combustion et des brûleurs permet de limiter la formation de cendres. Les dépoussiéreurs mécaniques, bien que moins performants que les dépoussiéreurs électrostatiques, sont utilisés pour la limitation des poussières dans plusieurs centrales existantes. Les nouvelles réglementations plus sévères imposent l'utilisation des dépoussiéreurs électrostatiques.

Les paragraphes précédents avaient pour but d'initier le lecteur au problème de la production des cendres. Nous allons maintenant aborder l'aspect quantitatif du problème, soit l'accumulation et la disposition des cendres.

1.2 Quantité de cendres produites

Aucune étude existante n'a permis de déterminer la quantité de cendres (cendres volantes et cendres de fond) produite chaque année par les centrales thermiques au pétrole. Les seules données disponibles concernent la quantité mondiale annuelle produite par les centrales thermiques au charbon. Différentes études existent et rapportent une production de cendres volantes variant de 400 à 450 millions de tonnes par année. Il est aussi mentionné que les centrales thermiques au pétrole génèrent de moins grandes quantités de cendres sans en spécifier la production annuelle.

Selon The Fly Ash Ressource Center (1999), la production de cendres aux États-Unis en 1998 se chiffrait à 44,9 millions de tonnes de cendres volantes et à 10,2 millions de tonnes de cendres de fond. Par ailleurs, la production d'électricité d'origine thermique a été évaluée à $2{,}18 \cdot 10^{12}$ kWh. On peut évaluer la production de cendres à 29 kg/MWh.

Pour ce qui est des centrales thermiques au pétrole, la collection de la direction des Études et Recherches d'électricité de France (1980) indique que le mazout contient généralement approximativement 0,5 g/kg de matière incombustible. La production d'un MWh d'électricité, selon les responsables de la centrale de Tracy, requière 1,5 baril

de mazout. À l'aide de ces informations, on peut évaluer grossièrement la production de cendre :

$$\frac{1{,}5 \text{ baril}}{1 \text{ MWh}} \cdot \frac{163{,}7 \text{ litres}}{1 \text{ baril}} \cdot \frac{1003{,}6 \text{ kg}}{1000 \text{ litres}} \cdot \frac{0{,}5 \text{g}}{1 \text{ kg}} = 123 \text{ g/MWh}$$

La figure 1.4 présente les principaux pays producteurs d'électricité d'origine thermique (charbon, pétrole, gaz naturel). Les Etats-Unis surclassent tous les autres pays avec une production d'électricité d'origine thermique de 2 187 068 millions de kWh. On retrouve ensuite la Fédération de Russie, la Chine, le Japon, l'Allemagne et l'Inde. Le Canada se retrouve au 12e rang avec une production de 108 000 millions de kWh.

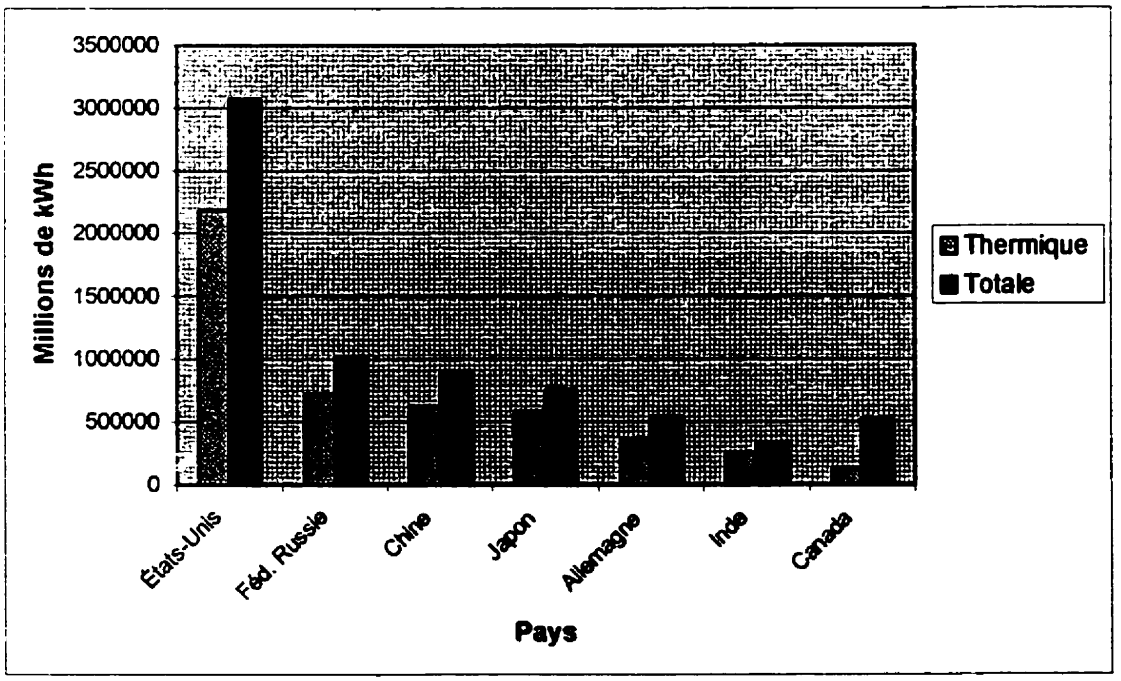

Figure 1.4 Principaux pays producteurs d'électricité

On remarque que la production d'électricité d'origine thermique à l'échelle mondiale correspond à environ 65% de la production totale. L'Inde utilise l'énergie thermique dans des proportions de 77%. Il a été impossible de trouver la documentation pertinente pour savoir qu'elle était la contribution des différents types de centrales (charbon, pétrole, gaz) pour chacun des pays.

Le Canada, de 1990 à 1995, a utilisé le combustible fossile dans des proportions de 20% pour produire de l'électricité; nettement en dessous de la moyenne mondiale qui est de 65%. Cela s'explique par les nombreuses ressources hydrauliques disponibles. Environnement Canada (1997) présente la proportion d'utilisation de centrales thermiques au mazout par rapport à l'électricité totale produite. Les données sont reproduites au tableau 1.1. On démontre deux faits à l'aide de ce tableau. Premièrement, le pétrole est utilisé dans des proportions très faibles au Canada et deuxièmement, malgré une augmentation de la production d'électricité, l'utilisation des centrales thermiques au pétrole tend à diminuer. On remarque aussi que l'utilisation des centrales au gaz naturel est en constante progression. Cela s'explique par le fait que les gouvernements privilégient des sources d'énergie plus propres. Il faut aussi ajouter que le coût du mazout défavorise l'utilisation de ce type de centrale.

Tableau 1.1 Production annuelle à l'aide de combustibles fossiles au Canada

Année	Production totale d'électricité (TWh)	Production à l'aide du charbon (TWh)	Production à l'aide du pétrole (TWh)	Production à l'aide du gaz naturel (TWh)
1990	466	77	15	9
1991	489	82	12	8
1992	502	84	14	11
1993	511	76	11	13
1994	534	81	6	15
1995	535	84	8	17

Ainsi, pour 1995, le Canada a produit 8 TWh d'origine thermique à l'aide de centrales au pétrole. Avec une production de cendres de 123 g/MWh, nous pouvons évaluer la quantité annuelle à 984000 kg.

Selon Priddy et Li (1985) la production d'origine thermique à l'aide de centrales thermiques au pétrole aux États-Unis représentait 10% de la production totale d'électricité en 1985. À titre indicatif, cette production pourrait représenter $218 \cdot 10^6$ MWh. On peut évaluer la production de cendres à partir des centrales thermiques au pétrole à environ 26,8 millions de kg.

Ces quantités représentent les quantités totales (cendres volantes et cendres de fond) produitent par les centrales au pétrole. En évaluant le ratio de cendres volantes à 85% du total, on peut établir cette quantité à 22,8 millions de kg. En prenant pour acquis qu'un dépoussiéreur électrostatique a un rendement de 98%, les émissions aériennes de particules aux États-Unis peuvent se chiffrer à 456000 kg/an. Il est intéressant de

mentionner que certaines installations existantes avant les nouvelles réglementations ne possèdent aucun système anti-pollution.

Les législations concernant les émissions de particules par les cheminées sont inhérentes à chaque province ou pays. Selon le Règlement sur la qualité de l'atmosphère (1996) la limite d'émission de matières particulaires pour la province de Québec est de 43 nanogrammes par joule. D'autres pays ne possèdent pas de réglementation concernant les limites d'émission de matières particulaires.

L'accumulation des cendres constitue un problème de grande envergure. Chaque année, des millions de tonnes à l'échelle mondiale sont produites et leur disposition devient de plus en plus problématique. Dans la prochaine section, nous aborderons la problématique de la disposition des déchets.

1.3 Disposition des déchets

La disposition des déchets de cendres de centrales thermiques est intimement liée aux législations en vigueur dans chaque pays. La littérature sur le sujet permet de constater que plusieurs moyens sont utilisés afin de disposer des cendres. Il s'agit de l'enfouissement, de l'amoncellement et de la mise en bassin.

Plusieurs techniques sont actuellement à l'essai afin de diminuer l'accumulation des déchets. Il est estimé que 10% des cendres produites annuellement ou 45 millions de tonnes sont recyclées pour des applications diverses.

Environnement Canada (1992) indique que les sous-produits de la combustion sont généralement acheminés vers un parc à cendres à l'aide d'un dispositif de manutention des cendres qui peut être humide (hydraulique) ou sec (pneumatique). Les parcs à cendres se définissent comme lagune ou tranché pour l'enfouissement des cendres. Une couche de terre ou un matériau imperméable est utilisé pour le recouvrement. Bien que les cendres ne possèdent pas le statut de matières dangereuses, l'enfouissement de ces dernières préoccupe les autorités responsables. Le premier problème envisagé est la lixiviation, à long terme, des contaminants contenus dans les cendres. On note des métaux lourds comme le cuivre, le nickel et le zinc qui peuvent s'infiltrer dans la nappe phréatique. Les cendres de centrales thermiques au mazout peuvent contenir des concentrations de carbone non brûlées de 50%.

Certains pays utilisent les cendres comme couche de recouvrement dans les sites d'enfouissement de déchets domestiques. Cette méthode soulève cependant beaucoup de controverse. La lixiviation de ce produit pourrait occasionner des problèmes de santé.

L'amoncellement, une autre méthode d'entreposage, consiste simplement en l'accumulation des cendres en ilots disposés de part et autre à proximité de la centrale. Les cendres sont laissées au gré du vent et peuvent entrer en contact avec les individus vivant à proximité de la centrale. Des problèmes de santé sont rapportés en Inde, cependant aucune étude existante n'établit un lien de causalité. La disposition des cendres tue toute végétation existante sur le site. Afin de limiter les poussières et de réhabiliter les terrains, des programmes de recherches ont pour but de trouver des espèces résistantes aux cendres. La figure 1.5 illustre les recherches effectuées en Inde. L'œillet blanc est l'une des espèces qui semblent résister aux cendres.

Figure 1.5 Œillet blanc cultivé sur un site de disposition des cendres

La mise en bassin (ash pond) permet d'éviter le problème du transport des particules par le vent. Cependant, la lixiviation des métaux lourds peut contaminer la nappe phréatique et l'utilisation de cette méthode tend à disparaître avec les nouvelles normes adoptées dans chaque pays. La figure 1.6 illustre la disposition des cendres en bassin.

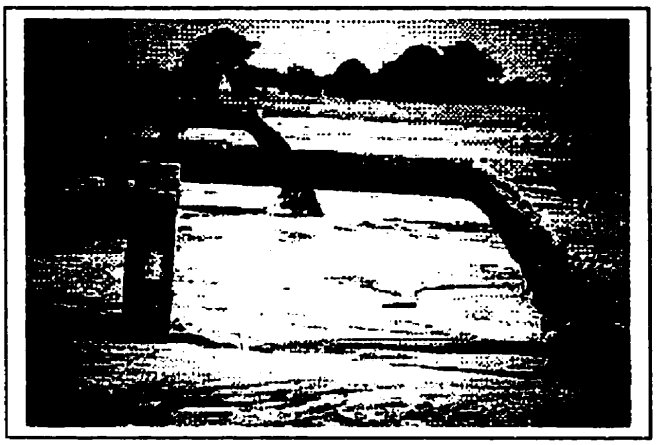

Figure 1.6 Dépôt des cendres en bassin

Abordons maintenant l'aspect des législations québéquoises. Le règlement provincial sur les matières dangereuses définit un déchet comme « dangereux » lorsque le lixiviat du produit enfoui est supérieur aux valeurs du tableau 1.2 :

Tableau 1.2 :Paramètres pour déchets solides, spéciaux et dangereux

Pramètre	Déchet solide Lixiviat (mg/l)	Déchet spécial lixiviat (mg/l)	Déchet Dangereux lixiviat (mg/l)
Arsenic	0,02	0,02 à 5	5
Cadmium	0,1	0,1 à 2	2
Chrome	0,5	0,5 à 5	5
Cuivre	1	1 à 10	10
Mercure	0,001	0,001 à 0,2	0,2
Nickel	1	1 à 10	10
Plomb	0,1	0,1 à 5	5
Sélénium			1
Zinc	1	1 à 10	10

Selon les études effectuées, la lixiviation des cendres ne permettrait pas de classer ce déchet comme dangereux. Une seule étude a été trouvée concernant un essai de lixiviation de cendres de centrales thermiques au charbon. Aucun métaux ne dépasse les

concentrations du tableau 1.2 mis à part les concentrations d'arsenic qui classent le déchet comme spécial.

Pour ce qui est des centrales thermiques au pétrole, aucune étude n'a été trouvée. En résumé, on peut mentionner que peu d'études existent sur le sujet.

1.4 Risques potentiels

Les cendres volantes, tout comme les cendres de fond, contiennent des éléments trace comme : As, B, Ba, Be, Bi, Cr, Cu, F, Ge, Hg, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Te, V, Zn qui peuvent occasionner des risques pour la santé et l'environnement. Plusieurs études ont démontré les risques potentiels engendrés par les émissions de particules des centrales thermiques au charbon. Il est cependant étonnant de remarquer le manque de littérature concernant les émissions de centrales thermiques au pétrole.

Nous nous intéressons dans cette section aux problèmes potentiels causés par les rejets et la disposition des cendres de centrales thermiques au pétrole. Des problèmes de santé chez l'humain sont susceptibles d'être causés par trois principaux facteurs : la respiration des cendres, l'ingestion d'aliments contaminés par les métaux lourds et l'approvisionnement à partir de sources d'eau contaminées par les cendres.

Par analogie, il est démontré dans plusieurs études que certains éléments chimiques contenus dans les cendres de centrales au charbon sont ou peuvent être nocifs pour la santé des individus. Nous présentons dans cette section les principales conclusions d'études existantes sur l'effet des différents éléments chimiques sur l'humain. Au chapitre 4 « Résultats et discussion » nous analyserons le contenu et la concentration des échantillons de cendres de centrales thermiques au pétrole. Il nous sera alors possible de comparer la nature et la concentration des éléments chimiques des deux types de centrales (charbon et pétrole).

La toxicité de l'arsenic (As) dépend en grande partie de sa forme chimique. Il a été démontré que le taux d'accumulation chez les organismes vivants est plus grand que le taux d'élimination.

Le cadmium (Cd) est défini comme un élément toxique s'accumulant dans l'organisme. L'élimination très lente de ce métal engendre des problèmes au foie, aux poumons et à la vessie. Le cadmium entre princalement par voie gastrointestinal par ingestion de poisson ou d'eau contaminée au cadmium.

Le chrome (Cr) peut présenter un danger pour le fetus car cet élément se concentre dans les tissus des poumons. De récentes études tendent aussi à démontrer que l'inhalation du chrome hexavalent pourrait être responsable du cancer du poumon.

Le mercure (Hg) est un composé toxique tout particulièrement dangereux à cause de sa volatilité. Le mercure se loge dans le système nerveux. Le développement du foetus est aussi affecté par la présence de mercure.

La forme chimique du nickel (Ni) affecte grandement sa toxicité. Le $Ni(CO)_4$ est le composé le plus toxique de tous les composés du nickel. Il peut causer la mort après une exposition de 30 μg/g pendant 30 minutes.

Le plomb (Pb) a plusieurs effets dégénératifs sur l'humain. La majeure partie du plomb entre par voie gastrointestinal et par la respiration. Il s'accumule dans les os et dans les organes.

Torrey (1978) expose les effets possibles de l'antimoine (Sb) :

> « Antimony is slowly absorbed from the gastrointestinal tract in man. Trivalent forms of antimony concentrate in the red blood cells and the liver, and are slowly excreted, primarily in the feces. Pentavalent forms of antimony accumulate mainly in the blood plasma, liver and spleenm, and are primarily released through the urine. It appears that antimony will not accumulate in man over long time periods. If heavy exposure does occur, symptoms similars to those of arsenic poisoning may result. Chronic effects of antimony uptake in man are unknown. Some investigators have suggested a relationship between antimony and pulmonary carcinogenesis based on a possible antimony containing abnormal enzyme system. »

Le vanadium (V) est toxique pour les voies respiratoires. À de très hautes concentrations, il peut causer des troubles gastrointestinaux, des dommages au foie et

des palpitations cardiaques ont été observés. La disposition des cendres en amoncellements, une pratique courante dans plusieurs pays, peut engendrer des problèmes d'ordre respiratoire. Torrey (1978) explique les effets possibles du vanadium :

> « Vanadium has a very low order of oral toxicity to mammals. It does not affect growth, life span, nor does it produce tumors in rats or mice when given in concentrations of 5 mg/l in their diatery water. In humans, vanadium is excreted primarily by the kidneys. The toxic action of vanadium is largely confined to the respiratory tract. At very high concentrations (industrial exposure), gastrointestinal disorders, kidney damage, and cardiac palpitations have been observed. Heart disease has also been postulated to be related to the vanadium concentration in the air. »

La présente section avait pour but de sensibiliser le lecteur à la problématique de l'accumulation des cendres et des risques qu'elles engendraient pour l'être humain. Nous allons aborder dans la prochaine section la partie technique des expérimentations effectuées en laboratoire.

CHAPITRE II

PRINCIPE DE L'ANALYSE PAR ACTIVATION

Zikovsky (1995) définit l'analyse par activation comme une méthode analytique qui repose sur les transformations (spécifique, pour chaque élément) des noyaux atomiques et l'émission d'un rayonnement caractéristique. Les noyaux atomiques sont « activés » par les neutrons. Leurs changements, pendant ce processus, nous permettent d'identifier et de quantifier chaque élément. La détermination de la concentration d'un élément se nomme dosage.

La première activation a été realisée en 1936 par G. Hevesy et H. Levi. Cette méthode prit de l'essor avec la construction de réacteurs nucléaires et d'accélérateurs de particules. De nos jours, plus de 100 laboratoires à travers le monde utilisent l'analyse par activation.

La présente section explique le fonctionnement de la méthode de l'analyse par activation. On y explique les notions fondamentales décrivant le processus nucléaire et les formules analytiques correspondantes. Nous abordons aussi le traitement des spectres.

2.1 Rappel de notions fondamentales

Le bombardement d'une cible par des neutrons provoque des réactions nucléaires. Puisque l'énergie de la radioactivité est spécifique à chaque isotope, la radioactivité

induite à la cible peut être mesurée par un détecteur. La figure 2.1 illustre le phénomène d'une réaction nucléaire. Le neutron percute une cible et crée un noyau excité instable (noyau cible plus un neutron). Ce noyau instable peut, selon sa nature, émettre des particules chargées telles que alpha et bêta, des rayons gamma, un ou plusieurs neutrons ou des particules provenant de la fission de l'atome cible.

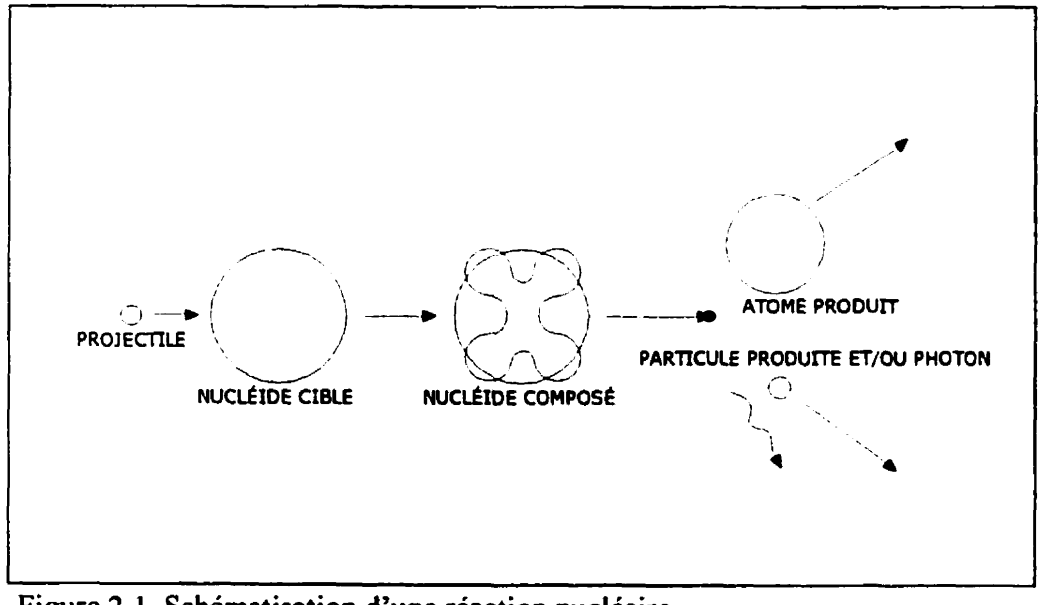

Figure 2.1 Schématisation d'une réaction nucléaire

L'exemple suivant représente la réaction nucléaire produite par un neutron qui percute un atome de sodium :

$$^{23}Na + {}^{1}n = {}^{24}Na + {}^{0}\beta + {}^{0}\gamma \qquad (2.1)$$

L'atome de sodium percuté par un neutron se transforme en l'isotope ^{24}Na qui émet, suivant l'équation 2.1, une particule bêta et des rayons gamma afin de retrouver l'état fondamental. La figure 2.2 illustre la désintégration de l'atome de sodium.

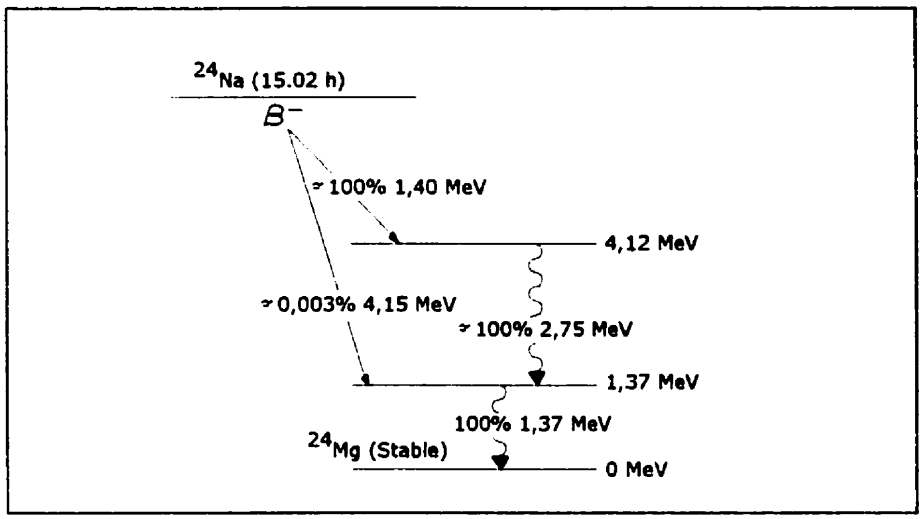

Figure 2.2 Désintégration de l'atome de sodium

Suite à l'émission bêta, deux rayons gamma sont émis quasi simultanément. Le premier gamma de 2754 keV correspond au passage du plateau de 4,12 MeV à 1,37 MeV. Le second gamma est de 1370 keV.

L'analyse par activation offre une gamme de choix permettant de contourner certains problèmes techniques, de diminuer le coût des analyses ou d'obtenir des résulats très rapidement. Les prochains paragraphes expliquent les différentes méthodes qui peuvent être utilisées pour l'analyse par activation. Six paramètres peuvent être utilisés afin de procéder au dosage d'un élément :

- Activation : Directe, Indirecte;
- Projectile : Primaire, Secondaire;
- Irradiation : Continue, Pulsée, Cyclique;
- Sources : Réacteur, Accélérateur;
- Radiation : Induite, Immédiate;
- Comptage : Absolu, Relatif, Semi-absolu;

L'activation directe se définit comme étant le dosage d'un élément par la formation d'un de ses isotopes radioactifs. L'activation indirecte consiste à doser un autre radio-isotope radioactif « A » puis en comparer l'abondance au composé « AB » afin de trouver la concentration de « B » . Comme exemple, on peut mentionner le dosage du magnésium à l'aide du brome. Le magnésium « B » présente des difficultés pour le dosage. Si l'échantillon est un composé du magnésium et du brome « AB », il est possible de doser le brome « A » et par comparison d'établir la concentration de magnésium « B ».

L'analyse par activation utilise deux types de projectiles afin de produire des réactions nucléaires. Ces projectiles sont des particules neutres (neutrons, gamma) ou des particules chargées (p, d, t, h, Alpha). Le projectile idéal doit être disponible dans un flux élevé et bien intéragir avec la matière. Cependant, il arrive que certains éléments soient difficiles à doser avec un type de projectile, il faut alors utiliser un autre type de projectile même si certains désavantages (flux moins élevé, section efficace de l'atome cible petite) sont inhérants au projectile.

L'irradiation peut être continue, pulsée ou cyclique. L'iradiation continue consiste en l'utilisation d'un flux constant. L'irradiation pulsée est générée par des réacteurs TRIGA capables de générer des pouls de neutrons. L'avantage des irradiations pulsées est que les radio-isotopes de courtes demi–vies peuvent être plus facilement dosés. Les irradiations cycliques présentent aussi l'avantage de mieux doser les RI de courte période.

Les irradiations peuvent être produites dans un réacteur nucléaire, un accélérateur ou à partir de radio-isotopes. Les réacteurs sont les plus utilisés puisqu'ils permettent de générer une source de neutron puissante. Les accélérateurs sont utilisés pour les activations avec les particules chargées, les neutrons et les rayons gamma. Leurs coûts d'achat et d'utilisation sont sensiblement moins élevés mais le flux de projectiles est moins grand et des problèmes de flux ou d'épuisement de la cible peuvent survenir.

La radiation émise permet la détection des éléments contenus dans l'échantillon.. L'équation 2.2 représente le processus nucléaire. Le nucléïde stable (X) percuté par un neutron (x) produit le nucléïde composé (C*). Le nucléïde composé produit après un court laps de temps (environ 10^{-14}sec.) un nucléïde instable (Y) et des particules alpha, des particules bêta ou des rayons gamma (y).

$$X + x \Rightarrow (C^*) \Rightarrow Y + y \qquad (2.2)$$

La radiation émise est produite de deux façons. Zikovsky (1995) définit l'activité induite comme provenant des RI formés (y), tandis que l'activité immédiate est causée par la radiation résultante d'une réaction nucléaire (C*).

Finalement, trois méthodes d'analyse peuvent être utilisées avec l'utilisation de l'activité induite. La méthode absolue, la méthode semi-absolue et la méthode relative. La méthode absolue est la méthode dans laquelle on emploie une relation directe entre le taux de comptage et la masse d'éléments dans un échantillon. Elle n'est pas souvent utilisée à cause de la connaissance imparfaite du flux et de sa fluctuation dans l'espace et dans le temps. La mesure absolue de l'activité A est également difficile. La méthode relative consiste en l'irradiation simultanée de l'échantillon et de l'étalon contenant une quantité connue de l'élément à doser. On compare par la suite l'activité de l'échantillon et du standard (étalon). La méthode semi-absolue est basée sur l'emploi des constantes d'activation k. Ces constantes sont mesurées pour chaque détecteur, pour chaque pic caractéristique et pour chaque position de comptage. Physiquement, elles expriment le nombre de coups enregistrés par microgramme pour un flux donné.

La description des différentes méthodes d'activation mentionnée ci-haut se voulait un bref exposé des possibilités de l'analyse par activation. Dans la prochaine section, nous expliquons les paramètres utilisés pour les fins de notre recherche en y exposant en détail les relations mathématiques caractérisant la méthode choisie.

2.2 Méthode d'activation utilisée et relations mathématiques correspondantes

Pour les fins de cette recherche, nous avons utilisé l'activation directe à l'aide des neutrons thermiques produits par le réacteur nucléaire SLOWPOKE. La radiation induite des échantillons a été mesurée et comptée à l'aide de la méthode absolue. Afin de mieux comprendre le principe de la méthode utilisée, analysons les relations mathématiques régissant les paramètres d'activation.

La radiation induite se définit comme l'activité provenant des radio-isotopes formés. Elle est partiellement cumulative et est régie par l'équation différentielle suivante :

$$dN^*/dt = N \cdot F \cdot \sigma - N^* \cdot \lambda \qquad (2.3)$$

dN^*/dt = l'accroisement de RI
N = nombre d'atomes de la cible
N^*=nombre d'atomes radioactifs
F = flux neutronique ($n/cm^2/s$)
σ = section efficace (cm^2)
λ = constante radioactive du RI

L'accroissement du nombre de RI est proportionnel au nombre d'atomes de la cible N, au flux F et à la section efficace de la cible σ. L'intégration de l'équation (2.3) entre t=0 et t=t est exprimée par :

$$N^*(t) = N \cdot F \cdot \sigma \cdot (1 - \exp(-\lambda t_i))/\lambda \qquad (2.4)$$

$N^*(t)$ représente le nombre d'atomes radioactifs à l'instant t et le facteur $N \cdot F \cdot \sigma$ représente l'activité de saturation. L'activité de saturation se définit comme l'activité maximale atteinte à un flux donné. Si on irradie beaucoup plus longtemps que la demi-vie de l'isotope, un état d'équilibre s'établit entre le nombre d'atomes radioactifs créés et le nombre désintégrés. La figure 2.3. représente l'accroissement de l'activité par rapport au temps.

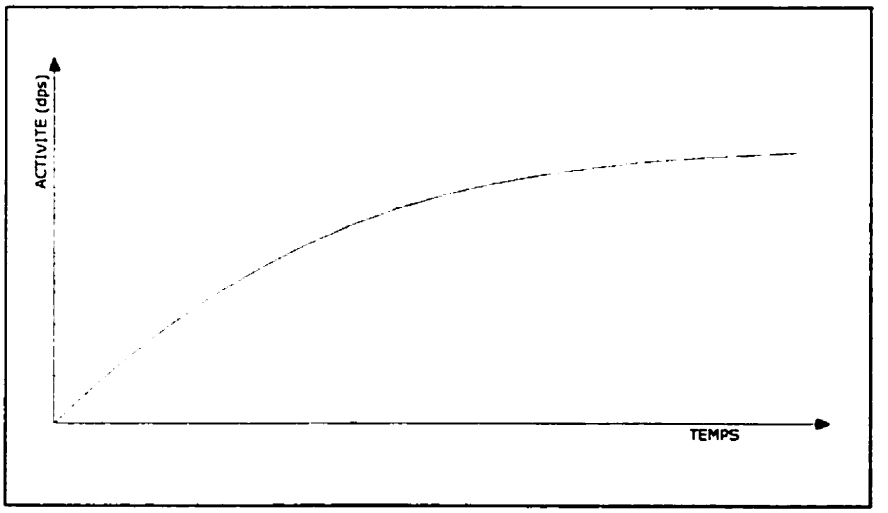

Figure 2.3 Accroissement de l'activité par rapport au temps

Lorsque l'irradiation se termine, l'équation 2.1 devient :

$$dN^*/dt = -N^* \cdot \lambda \qquad (2.5)$$

L'activité de l'échantillon se met alors à décroître. La figure 2.4 illustre la décroissance de l'activité.

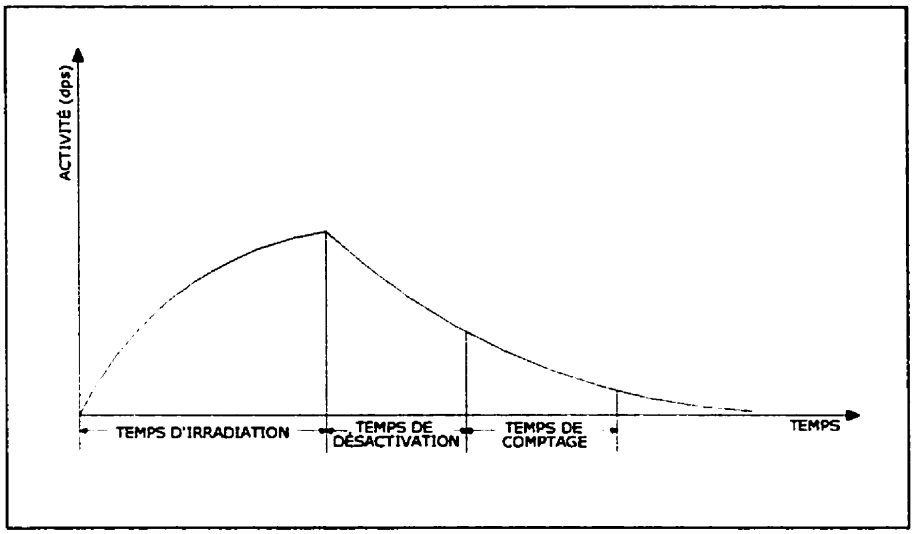

Figure 2.4 Décroissance de l'activité

La méthode de comptage absolu utilisée pour cette recherche emploie une relation directe entre le taux de comptage et la masse de l'échantillon. Cette méthode n'est pas souvent utilisée car la distribution du flux est souvent mal connue. Le réacteur SLOWPOKE possède cependant l'avantage de posséder un flux relativement stable dans l'espace et le temps.

L'utilisation de cette méthode présente l'avantage d'obtenir des résultats très rapidement puisque aucune mesure comparative ne doit être prise. Les résultats sont cependant moins précis que les méthodes semi-absolues ou relatives mais l'objectif de cette étude visait à identifier et à quantifier le plus grand nombre d'éléments possible.

Si on mesure le nombre d'atomes radioactifs après t_d secondes de désactivation, la désintégration radioactive doit être considérée et on obtient :

$$N^*(t) = N \cdot F \cdot \sigma \cdot (1-\exp(-\lambda t_i)) \cdot \exp(-\lambda t_d)/\lambda \qquad (2.6)$$

Finalement, l'échantillon continue à se désactiver pendant la période de comptage (t_c), l'équation devient alors :

$$N^*(t) = N \cdot F \cdot \sigma \cdot (1-\exp(-\lambda t_i)) \cdot \exp(-\lambda t_d) \cdot (1-\exp(-\lambda t_c))/\lambda \qquad (2.7)$$

Le nombre d'atomes N dans la cible peut être remplacé par :

$$N = N_A \cdot m \cdot I/M \qquad (2.8)$$

N_A = nombre d'Avogadro
m = masse de l'échantillon
I = abondance isotopique
M= masse atomique

Et l'équation finale devient :

$$N^* = N_A \cdot m \cdot I \cdot F \cdot \sigma \cdot E \cdot f \cdot (1-\exp(-\lambda t_i)) \cdot \exp(-\lambda t_d) \cdot (1-\exp(-\lambda t_c))/\lambda/M \qquad (2.9)$$

E = efficacité du détecteur
f = fréquence du photon

L'équation ci-haut correspond à la méhode absolue. Elle emploie une relation directe entre le taux de comptage et la masse d'éléments dans un échantillon.

La méthode absolue s'est avérée imprécise pour déterminer la concentration de vanadium dans nos échantillons. Afin de palier à cette situation, nous avons utilisé la méthode semi-absolue pour déterminer les concentrations de vanadium. Cette méthode

nécessite l'utilisation d'un étalon. L'étalon se définit comme un échantillon qui contient l'élément chimique à analyser et dont on connaît déjà la concentration. L'étalon permet de déterminer une constante physique « k » nommée constante d'activation. Cette constante représente le nombre de coups enregistrés par microgramme pour un flux donné. Elle est mesurée pour chaque détecteur, pour chaque élément et pour chaque position de comptage. L'équation 2.10 représente la méthode semi-absolue :

$$N^{*} = k \cdot C \cdot m \cdot (1-\exp(-\lambda t_i)) \cdot \exp(-\lambda t_d) \cdot (1-\exp(-\lambda t_c)) \qquad (2.10)$$

N^{*}= Nombre de coups
k= Constante d'activation
C= Concentration de l'élément
m= Masse de l'échantillon

En isolant k de l'équation 2.10 on obtient :

$$k = N^{*} / (C \cdot m \cdot (1-\exp(-\lambda t_i)) \cdot \exp(-\lambda t_d) \cdot (1-\exp(-\lambda t_c))) \qquad (2.11)$$

En utilisant l'étalon dont on connaît la masse et la concentration, on peut calculer la constante d'activation k.

En utilisant la constante d'activation obtenue à l'aide de l'étalon, on peut calculer la concentration de l'échantillon. L'équation devient :

$$C = N^{*} / (k \cdot m \cdot (1-\exp(-\lambda t_i)) \cdot \exp(-\lambda t_d) \cdot (1-\exp(-\lambda t_c))) \qquad (2.12)$$

2.3 Interaction des rayons gamma avec la matière

La détection d'un rayon gamma est effectuée par l'interaction de la production d'un photoélectron. Le photoélectron éjecté de l'atome a une énergie maximale égale à l'énergie du gamma incident.

Knoll (1989) indique que parmi les nombreuses façons par laquelle un rayon gamma peu interagir avec la matière, seulement trois interactions ont une importance pour la spectrométrie gamma. Ces interactions sont : l'absorption photoélectrique, la diffusion Compton et la production de paires. Les prochains paragraphes expliquent brièvement le principe de chacune de ces interactions afin de mieux comprendre la formation du spectre nécessaire pour l'analyse des éléments.

L'absorption photoélectrique se définit comme une interaction où le rayon gamma incident (hv) transfert son énergie à un électron fixe du détecteur (germanium). L'électron est éjecté de son orbite avec une énergie (Ee) égale à celle du gamma moins l'énergie de liaison (Eb). L'énergie de liaison (binding energy) se définit comme étant la différence de masse entre l'atome et l'ensemble de ses constituants et ce, multiplié par la vitesse de la lumière au carré. La figure 2.5 illustre la réaction de l'absorption photoélectrique.

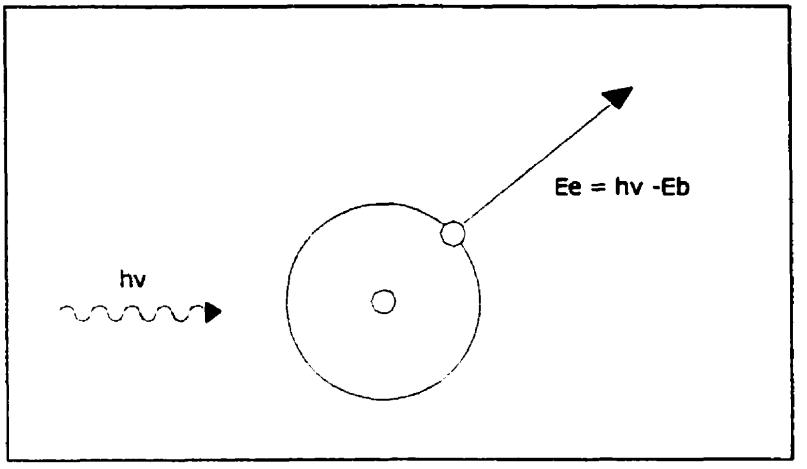

Figure 2.5 L'absorption photoélectrique

Le détecteur enregistre l'énergie cinétique de l'électron, celle-ci est pratiquement égale à l'énergie du rayon gamma incident puisque l'énergie de liaison peut être considérée comme négligeable.

La diffusion Compton est une interaction ou le rayon gamma incident percute un électron libre. L'électron reçoit partiellement l'énergie du gamma incident et l'autre partie de l'énergie est émise sous forme de photon. Le nouveau photon d'une énergie moindre que le gamma incident peut interagir de trois façon. Il peut percuter un autre électron et créer à nouveau la diffusion Compton, il peut céder entièrement son énergie à l'électron (absorption photoélectrique) ou le photon peut sortir du volume sensible du détecteur.

Dans le premier cas, la diffusion Compton est reproduite deux ou plusieurs fois n'entraîne aucune conséquence puisque les énergies partielles des électrons perçues par

le détecteur sont cumulées. Un photopic d'énergie égale au gamma incident est donc enregistré.

Dans le deuxième cas, la diffusion Compton et l'absorption photoélectrique sont aussi cumulatives et l'énergie du gamma incident est égale à l'énergie du photopic.

Dans le troisième cas, un gamma d'une énergie hv' plus petite que hv (l'énergie du gamma incident) sort du volume sensible du détecteur. L'impulsion visible à l'écran sera d'une énergie plus faible que le gamma incident. Ces impulsions créées se nomment fond Compton. Le fond Compton se situe dans la partie gauche du spectre. Plus le fond est important, plus il est difficile d'identifier et de quantifier des éléments qui émettent un ou des rayons gamma de faible énergie. La figure 2.6 représente le phénomène de la diffusion Compton.

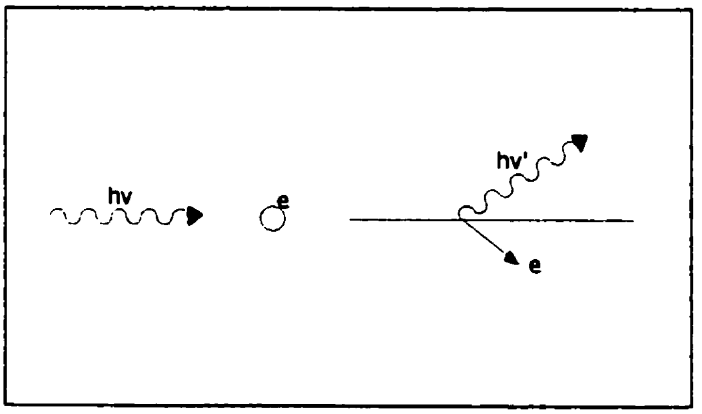

Figure 2.6 La diffusion Compton

Abordons maintenant l'explication de la dernière interaction utile pour la compréhension du fonctionnement de la détection, la production de paires. Cette interaction crée une

paire positron électron avec destruction complète du gamma incident. L'énergie minimum du gamma incident pour produire cette réaction est de $2m_oc^2$ (1020 keV). Le positron (anti-matière) qui rencontre un électron en orbite cause l'anihilation des deux particules en émettant deux rayons gamma de 511 keV dans des directions opposées.

Si les deux gamma de 511 keV restent dans le volume sensible, l'énergie enregistrée est égale à l'énergie du gamma incident. Lorsqu'un gamma s'échappe du volume sensible, l'énergie enregistrée est égale à $hv-m_oc^2$. Finalement, lorsque les deux gamma de 511 keV s'échappent du volume sensible, l'énergie du pic est égale à $hv-2m_oc^2$. Les pics créés par ces deux dernières conditions se nomment pic d'échappement. Sachant que m_oc^2 = 511keV, les pics d'échappement se trouvent à hv-511keV et hv-1022keV.

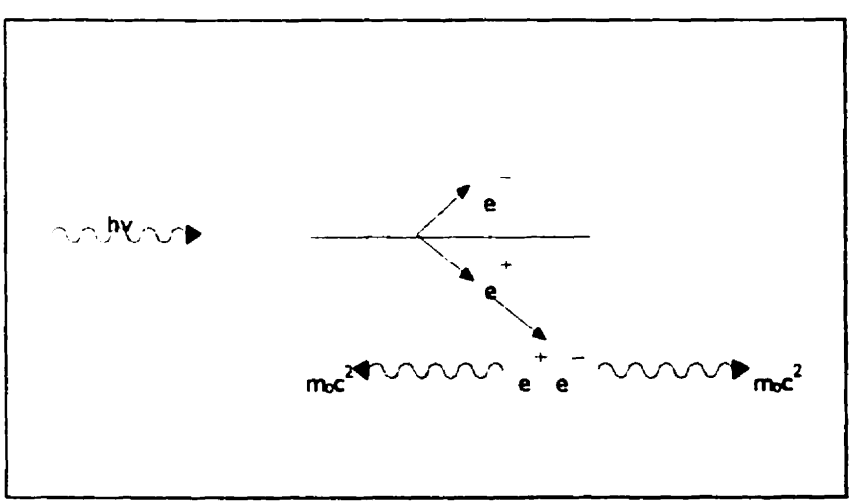

Figure 2.7 Production de paires

2.4 Analyse du spectre

La spectrométrie est une méthode instrumentale utilisée avec des méthodes numériques afin de quantifier la composition chimique d'éléments contenus dans un échantillon. Les désintégrations nucléaires sont fréquemment accompagnées d'émissions gamma. Les rayons gamma liés à la nature de l'élément sont enregistrés dans un spectre. Chaque photopic représente l'émission de gamma d'une énergie spécifique. L'énergie d'un rayon gamma est associée à un canal. Chaque canal, selon la calibration de l'instrument de lecture, représente un kilo électronvolt (keV). L'intégration numérique de l'aire du photopic permet de déterminer le nombre N d'atomes radioactifs spécifiques à un isotope. L'intégration s'effectue, selon la figure 2.8, en délimitant le canal le plus à gauche Cg et le canal le plus à droite Cd et en traçant une ligne de fond (LF). En connaissant « N » pour un élément donné, l'équation (2.9) ne possède plus qu'un inconnu. Il devient alors possible de déterminer la masse «m» de l'isotope contenu dans l'échantillon. Le graphique 2.8 représente un photopic.

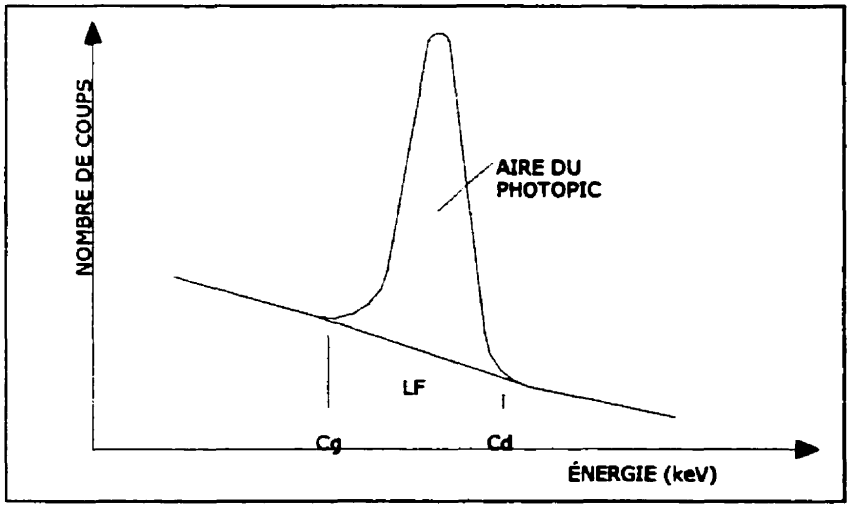

Figure 2.8 Illustration d'un photopic

2.5 Limite de détection et de décision

La limite de détection indique la concentration la plus faible à pouvoir être quantifiée dans un échantillon donné. Cette limite varie considérablement en fonction de la période d'irradiation, du flux neutronique, de la composition chimique de l'échantillon, des interférences nucléaires et spectrales et de nombreux autres facteurs.

La limite de décision se définit comme le niveau net du signal observé au-dessus duquel le signal peut être reconnu comme détecté pour évaluation qualitative seulement. La limite de détection est par définition toujours plus élevée que la limite de décision. Les expressions des deux équations sont définies en fonction d'un niveau de confiance (Nc) qui représente le pourcentage d'exactitude qu'on veut attribuer aux limites de décision et de détection. La constante (K) associée aux équations 2.13 et 2.14 représente l'abscisse d'une distribution normale qui décrit la variabilité du bruit de fond et du signal. Le tableau 2.1 indique le paramètre (K) utilisé pour déterminer les limites de décision et de détection.

Tableau 2.1 : Paramètre utilisé pour limite de décision et de détection

Nc %	90	95	99	99,5	99,8
K	1,28	1,645	2,33	2,58	2,88

$$LC = K \cdot Wb \tag{2.13}$$

$$LD = K^2 + 2 \cdot K \cdot Wb \tag{2.14}$$

Où Wb est le bruit de fond

Les équations 2.13 et 2.14 nous indiquent que les limites de décision et de détection sont directement proportionnelles au bruit de fond. Le bruit de fond, tel que discuté à la section 2.3 du présent chapitre, est proportionnel au pic sortant du volume sensible du détecteur lors de la diffusion Compton.

CHAPITRE III

EXPÉRIMENTATION EN LABORATOIRE

Dans la prochaine section, nous aborderons en premier lieu l'aspect de la préparation des échantillons. En second lieu, nous décrirons sommairement l'appareillage utilisé comprenant le réacteur SLOWPOKE, le système pneumatique et l'analyseur multi-canaux. Finalement, nous présenterons les mesures effectuées sur les différents échantillons.

3.1 Préparation des échantillons

Les responsables des centrales de Tracy au Québec, de Turf-Cove en Nouvelle-Écosse, de Coleson Cove au Nouveau Brunswick et de Lennox en Ontario ont accepté d'envoyer des échantillons de cendres volantes et de cendres de fond. Les cendres volantes provenaient des précipitateurs électrostatiques (système antipollution) et les cendres de fond provenaient du cendrier au fond de la chaudière. Il est à noter que la centrale de Tracy n'a fourni que des échantillons de cendres de fond puisqu'elle ne possède pas de système anti-pollution (précipitateur). Les cendres ont été séchées dans un four à 100 degrés Celcius pendant 24 heures afin d'enlever l'humidité. Suite à cette opération, trois échantillons de cendres volantes de chaque centrale thermique ont été encapsulés. Des échantillons variant de 30 mg à 200 mg ont été utilisés. Les cendres de fond ont été séparées par granulométrie à l'aide de tamis de 2,36 mm, 425 μm, 250 μm et un plateau de fond. Les différentes granulométries obtenues ont été broyées avant de les

encapsuler. La faible quantité de cendre irradiée n'occupait que le dixième de l'espace disponible dans la capsule. Lors des comptages, les cendres se retrouvaient au fond de la capsule. La distance entre le détecteur et l'échantillon est alors faussée de quelques millimètres. Les échantillons des centrales de Turf-Cove et de Coleson-Cove ont été remplis avec du glucose afin de confiner et de distribuer les cendres à l'ensemble du volume de la capsule.

Quinze échantillons par centrale ont été irradiés. Trois échantillons de cendres volantes par centrale étaient encapsulés de façon à pouvoir irradier pour une courte, une moyenne et une longue durée afin d'identifier le maximum d'éléments traces dans les cendres volantes. Les douze échantillons de cendres de fond étaient séparés en quatre granulométries. Chacune des granulométries comprenait trois échantillons afin d'irradier pour une courte, une moyenne et une longue durée.

Suite à l'irradiation du standard et de la vérification des résultats, nous avons constaté que la concentration de vanadium obtenue divergeait considérablement de la valeur supposée. Afin de palier à la situation, nous avons utilisé la méthode semi-absolue pour déterminer les concentrations de vanadium. Cette méthode a demandé la préparation de 5 étalons de vanadium comptés dans des positions de comptage différentes afin de déterminer la constante d'activation k nécessaire pour l'utilisation des équations de la méthode semi-absolue.

Les capsules utilisées pour les expérimentations sont en polyéthylène et ont un diamètre de 1,17 cm et d'une longueur de 2,45 cm (Voir figure 3.1).

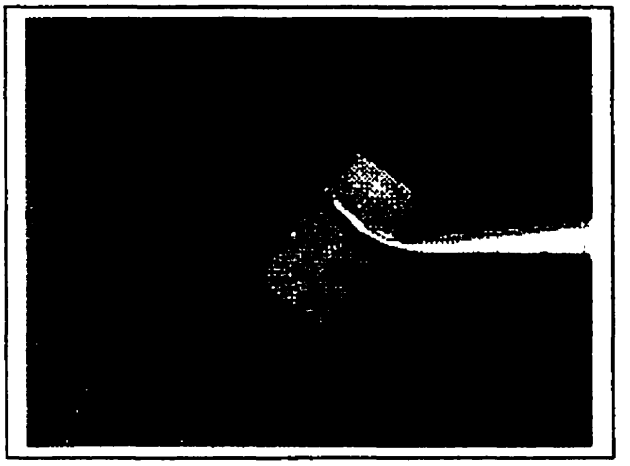

Figure 3.1 Capsule utilisée pour l'irradiation

3.2 Appareils utilisés

3.2.1 Le réacteur SLOWPOKE

Pour les fins de cette recherche, nous avons utilisé le réacteur nucléaire de recherche SLOWPOKE (Safe LOW POwer Critical Experiment) situé dans les laboratoires de l'institut de génie nucléaire de l'École Polytechnique de Montréal.

Ce type de réacteur est utilisé pour la recherche (l'analyse par activation) ou comme moyen pour la production de traceurs radioactifs. Il est constitué de 198 crayons contenenat 5,6 kg de barres d'uranium enrichi à 20 % en uranium 235 et utilise l'eau légère comme modérateur. Il peut produire un flux neutronique de l'ordre de $1 \cdot 10^{12}$ neutrons/cm^2/s. Le neutron est le projectile nucléaire le plus utilisé à cause du flux

élevé, de sa bonne disponibilité et de sa pénétrabilité. Le flux de neutrons provenant de la fission de l'uranium traverse l'échantillon en percutant les atomes provoquant par le fait même des réactions nucléaires.

Le réacteur possède une puissance de 20 kWt. La sécurité de l'installation est assurée par la conception même du réacteur. Une réactivité trop grande serait automatiquement compensée par l'échauffement du modérateur (l'eau légère). L'échauffement du modérateur causerait la perte de sa principale propriété soit ralentir les neutrons et entretenir la réaction nucléaire.

Cinq cavités situées au pourtour du réacteur permettent l'irradiation des échantillons. Un système pneumatique permet d'amener l'échantillon aux cavités du réacteur afin de l'irradier. Une commande permet de régler le temps d'irradiation à l'avance (Voir figure 3.2).

En ce qui a trait à la radioprotection au laboratoire, plusieurs systèmes de protection assurent la sécurité du personnel. Le réacteur est plongé sous 4 mètres d'eau assurant une première barrière pour les neutrons et rayons gamma. De plus, le réacteur est constitué d'un réflecteur de béryllium empêchant les neutrons de sortir du cœur. Des poutres de béton au-dessus de la piscine agissent aussi comme barrière aux radiations. Des dispositifs d'alarme indépendants sont placés de part et d'autre du laboratoire.

Finalement, des dosimètres sont portés par chacun des utilisateurs et sont vérifiés périodiquement de façon à s'assurer que la dose ne dépasse pas les normes admissibles.

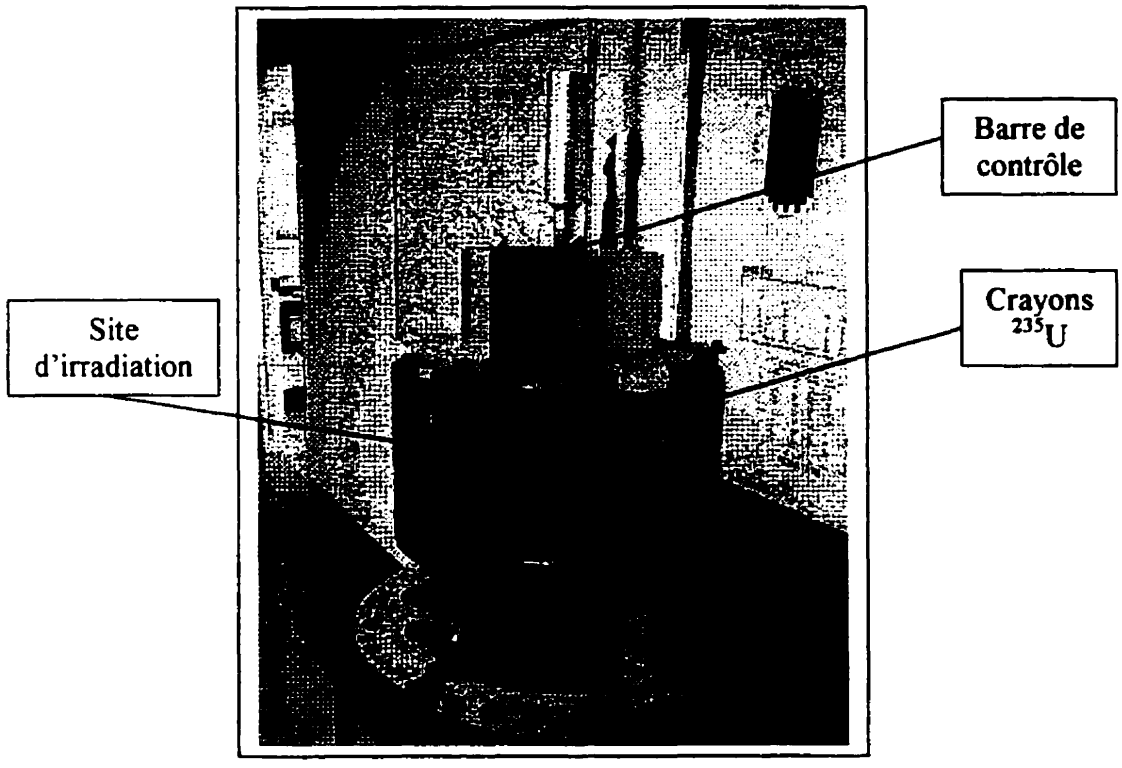

Figure 3.2 Réacteur nucléaire SLOWPOKE

3.2.2 Le système pneumatique

Le système pneumatique est constitué de canalisation de plastique d'un pouce de diamètre intérieur. Un échantillon à être irradié est préalablement mis dans une deuxième capsule de polyéthylène de plus grand diamètre. La capsule est insérée dans un orifice d'entrée puis le temps d'irradiation est sélectionné. Lors de la validation du temps d'irradiation, la capsule est envoyée à l'aide du système pneumatique dans un des

cinq sites d'irradiation situés dans le réflecteur de béryllium du réacteur. Lorsque la période d'irradiation est terminée, l'échantillon remonte automatiquement dans un château de plomb. La figure 3.3 représente le laboratoire SLOWPOKE.

La manipulation des échantillons dépendent de leur radioactivité. Pour les fins de notre analyse, la détermination de la quantité des éléments de longue demi-vie demandait des irradiations de longue durée (50 min). Ces irradiations induisaient à l'échantillon une grande radioactivité et nécessitaient une période de repos de 24 heures avant d'être manipulées. Des châteaux de plomb mobiles permettaient le transfert des échantillons sans aucune manipulation humaine.

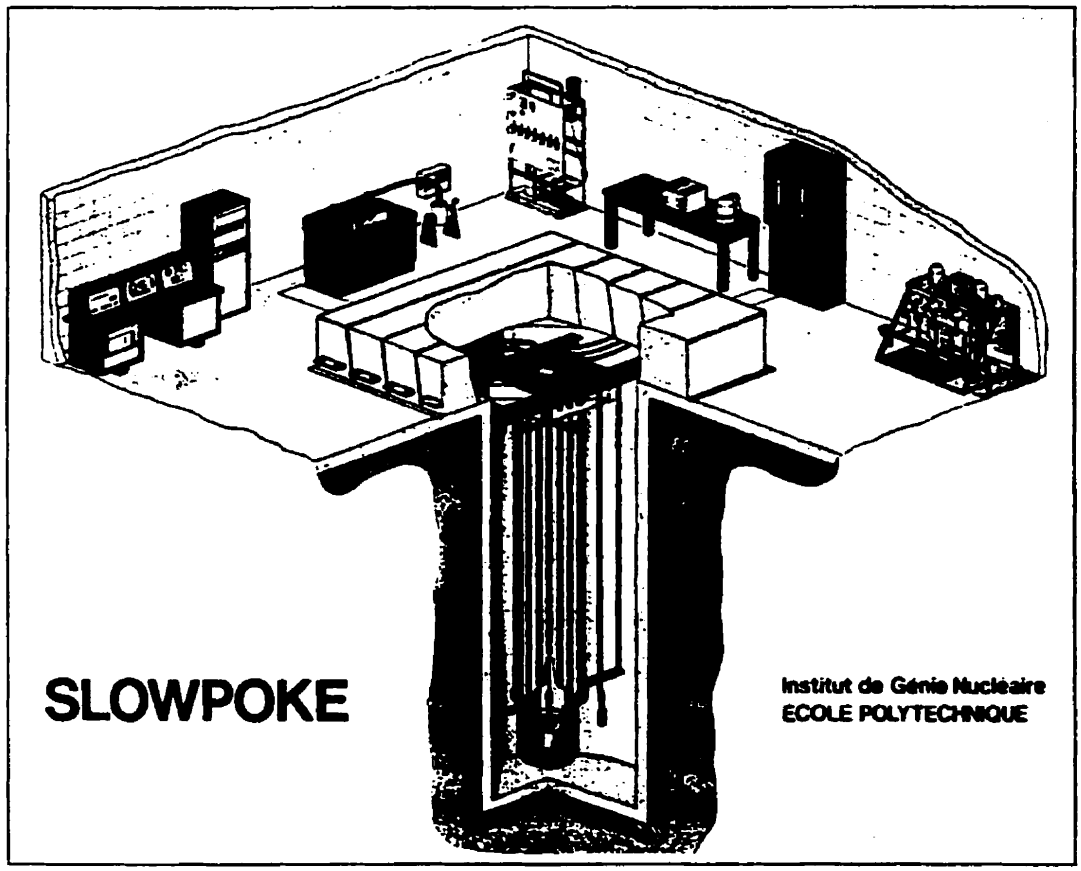

Figure 3.3 Le laboratoire SLOWPOKE

3.2.3 Le détecteur et analyseur multi-canaux

Suite à l'irradiation, les échantillons sont placés sur un détecteur. Le détecteur permet d'identifier le nombre et l'énergie des rayons gamma émis. Les caractéristiques de la radioactivité sont spécifique à chaque radio-isotope, il est donc possible d'identifier la nature des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Pour l'expérimentation, nous avons utilisé un détecteur de rayon gamma au germanium. Bien qu'il soit possible de détecter la nature des éléments traces par des détecteurs alpha ou bêta, l'utilisation des détecteurs gamma se démarque par le fait qu'une grande majorité des radio-isotopes émettent des rayons gamma. Certains éléments, par contre, ne produisent que des particules alpha ou bêta. Ces éléments ne sont pas détectés à moins d'utiliser un autre détecteur. Les impulsions enregistrées par le détecteur sont transmises à un ordinateur qui classe le nombre d'impulsions reçues et l'énergie des gamma : Cette méthode est nommée la spectrométrie gamma. On retrouve à l'écran un spectre. L'axe des X de la figure 3.3 représente l'énergie du rayon gamma et l'axe des Y le nombre de coups. L'échantillon est compté pendant un temps prédéterminé puis le spectre est enregistré pour analyse. L'exemple suivant représente un spectre obtenu par la spectrométrie gamma.

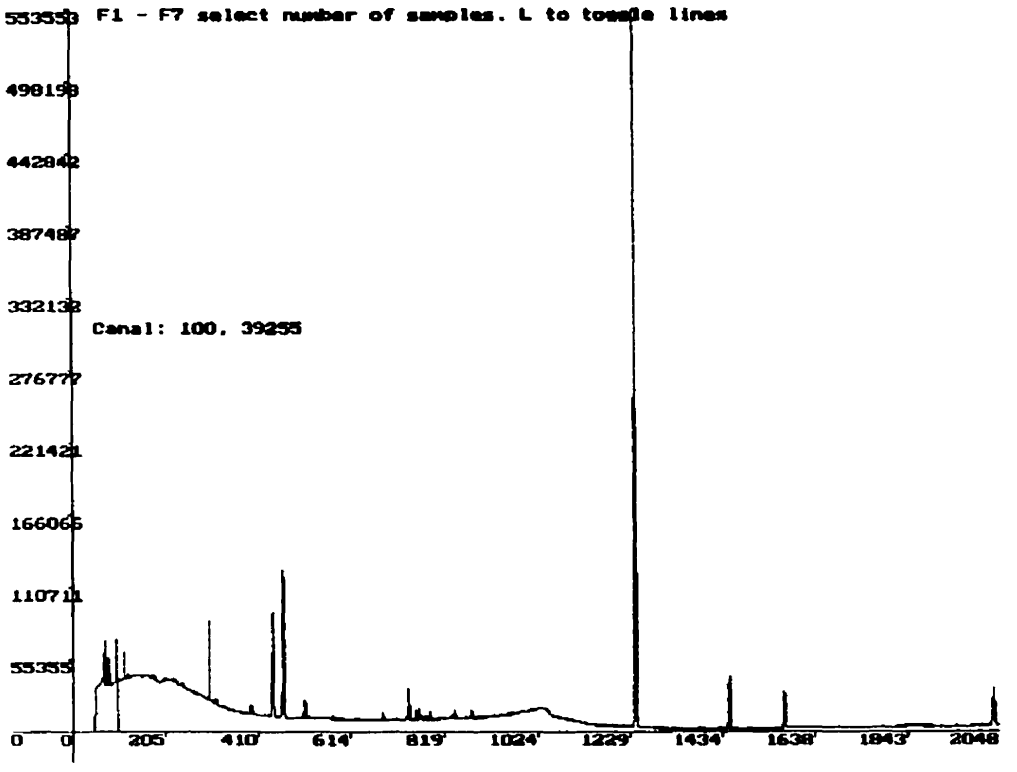

Figure 3.3 Spectre obtenu après comptage

Le détecteur utilisé fonctionne au germanium. Cette substance reçoit les impulsions des rayons gamma et les électrons gravitant autour du noyau sont éjectés de leur orbite. La figure 3.4 illustre les composantes du détecteur. De l'azote liquite est introduite dans la cuve afin de refroidir le détecteur. Le refroidissement s'effectue par l'intermédiaire d'une barre constituée de cuivre. La double paroi de la cuve permet de limiter la conduction thermique. Finalement, le préamplificateur reçoit le signal et il le transmet à l'amplificateur.

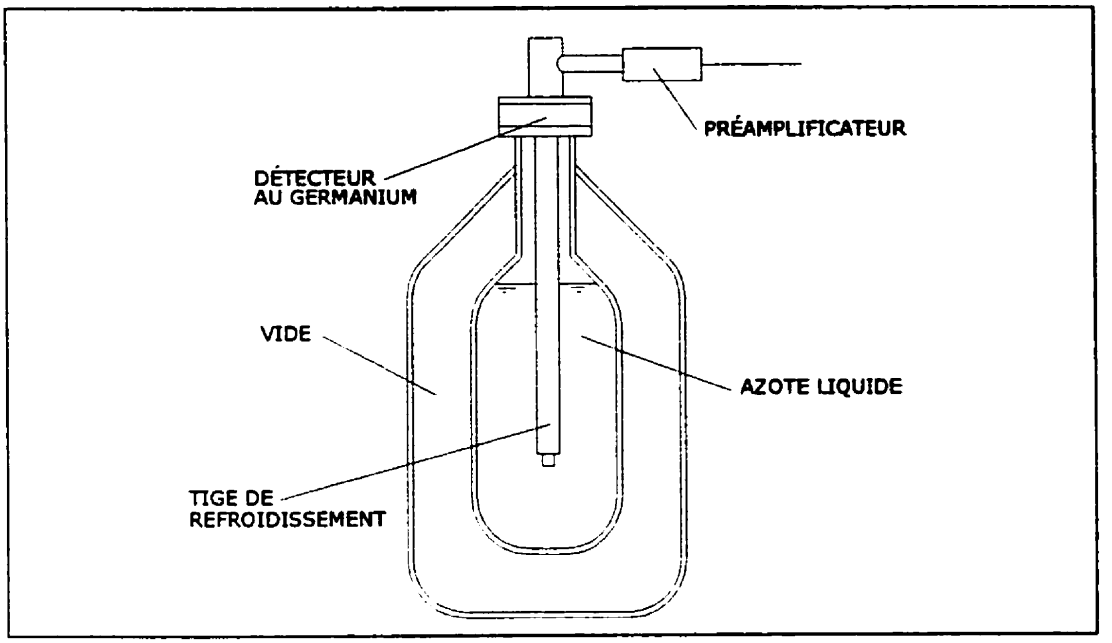

Figure 3.4 Détecteur au germanium

Le détecteur au germanium fonctionne à un voltage de 2000 volts à l'aide d'un survolteur qui transforme le courant alternatif en courant continu. Le préamplificateur situé à la sortie du détecteur amplifie le faible signal émis par les rayons gamma plusieurs miliers de fois.

La figure 3.5 représente le schéma du montage expérimental. L'échantillon, une fois irradié, est placé au-dessus du détecteur au germanium à l'intérieur du château de plomb. Le comptage débute et les impulsions sont reçues dans le détecteur. Le signal est préamplifié une première fois à la sortie du détecteur. Le signal est réamplifié une seconde fois avant d'atteindre la carte de l'ordinateur qui convertit les signaux en un spectre sur l'ordinateur.

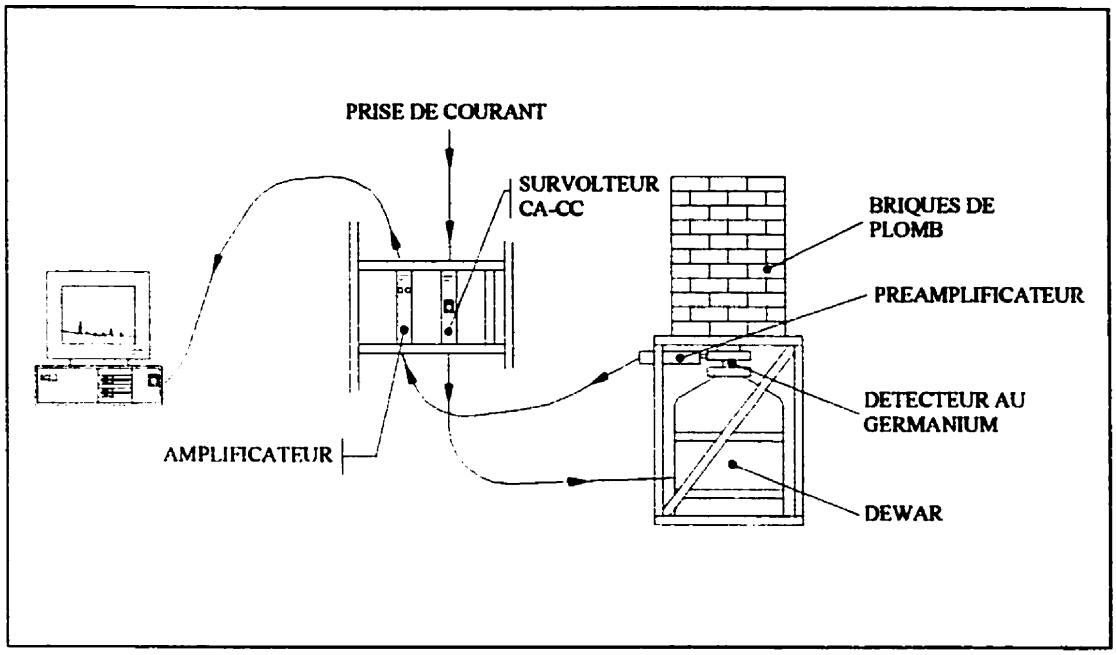

Figure 3.5 Schéma du montage expérimental

3.3 Les mesures effectuées

La présente section aborde l'aspect des mesures effectuées en laboratoire. On y présente les différents paramètres choisis afin d'optimiser les résultats obtenus. On explique l'importance du standard. Finalement, nous expliquons pourquoi le vanadium a été mesuré avec la méthode semi-absolue.

3.3.1 Le standard coal fly ash SRM 1633a

Le standard se définit comme un échantillon dont on connaît la nature et la concentration des éléments chimiques qu'il contient. Il doit se comparer le plus possible aux échantillons à mesurer en laboratoire de façon à valider les résultats obtenus.

Afin de valider la méthode, le standard (*Coal fly ash SRM 1633a)* a été fourni par le NIST (National Institute for Science and Technology). On prépare et compte le standard dans les mêmes conditions que les échantillons. Les spectres enregistrés sont analysés pour déterminer les concentrations. Les concentrations obtenues en laboratoire sont comparées aux résultats publiés par le NIST. En comparant les résultats obtenus à ceux publiés, on peut déterminer la précision des résultats des échantillons analysés.

Le tableau 3.1 représente les différents paramètres utilisés pour l'expérimentation. Le paramètre (Ti) indique le temps d'irradiation, (Td) représente le temps de désactivation et (Tc) le temps de comptage utilisé. Dans la colonne identifiée « spectre », nous remarquons que trois spectres étaient créés pour chaque capsule. Dans certains cas, l'utilité de créer plusieurs spectres peut s'avérer nécessaire pour le dosage de certains éléments. Prenons l'exemple de la capsule STD03 utilisée pour la quantification des éléments de longues demi-vies, le cobalt ($t_{1/2}$=5.23 années) ne peut être dosé qu'après une longue période de désactivation. Le spectre STD03-4 a donc été utilisé pour la quantification de cet élément. Cependant, d'autres éléments de demi-vies plus courtes devaient être dosés à l'aide des spectre STD03-1, STD03-2, STD03-3. Puisque la demi-

vie est spécifique pour chaque isotope, il est nécessaire de créer plusieurs spectres afin de quantifier le plus grand nombre d'éléments possible.

Tableau 3.1 Standard Coal Fly Ash SRM 1633a

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm^2/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position(cm)	Spectre
STD01	0,095	1,11	10	70	100	14	STD01-1
				210	200	14	STD01-2
				450	300	14	STD01-3
STD02	0,114	5,59	30	1200	1000	6	STD02-1
				2400	2000	2	STD02-2
				4500	3000	2	STD02-3
STD03	0,199	5,59	3000	86640	10000	6	STD03-1
				522540	20000	0	STD03-2
				2332560	30000	0	STD03-3
				18671220	140847	0	STD03-4

3.3.2 Les échantillons

Les isotopes radioactifs possèdent comme précisé subséquemment des demi-vies spécifiques. Afin de pouvoir déterminer le plus grand nombre d'éléments contenus dans les cendres, on prépare trois échantillons. Le premier échantillon est irradié 10 secondes et est utilisé pour déterminer les isotopes de courtes demi-vies. Le second échantillon est irradié 30 secondes et utilisé pour déterminer les isotopes de demi-vies moyennes. Le dernier échantillon est irradié 3000 secondes (50 min) afin de déterminer les isotopes de longues demi-vies.

Suite à l'irradiation, l'échantillon est placé automatiquement dans un château de plomb afin de permettre la désactivation de ce dernier. Cette période se nomme temps de

désactivation (t_d). Le temps de décroissance se définit comme période entre la fin de l'irradiation et le début du comptage à l'aide du détecteur. Pour détecter les isotopes de courtes durées, il faut, suite à l'irradiation, placer l'échantillon le plus rapidement possible sur le détecteur afin de débuter le comptage. Pour les radio-isotopes de moyennes demi-vies, le temps de décroissance ou temps d'attente permet de diminuer l'intensité de la radiation et d'éviter de saturer le détecteur. La période d'attente permet aussi d'éliminer les interférences causées par les isotopes de courtes demi-vies.

Afin de mieux comprendre cette affirmation, prenons l'exemple du titane et du chrome. Tous deux émettent un rayon gamma de 320 keV. Le chrome (^{51}Cr) possède une demi-vie de 27.71 jours tandis que le titane (^{51}Ti) possède une demi-vie de 5.75 min. Après 10 demi-vies, on considère l'élément comme complètement désintégré. En attendant suffisamment, on peut doser le chrome en éliminant l'erreur causée par le pic du titane. Les temps d'attente utilisées pour les fins de cette recherche ont varié de 30 secondes à 1 an.

Le comptage des impulsions permet de mesurer l'intensité de la radiation. Les rayons gamma émis par l'échantillon radioactif sont reçus dans un détecteur au germanium et comptés à l'aide du logiciel PCA (Personal Analyser Computer). Pour les fins de cette recherche, des comptages variant de 100 sec. à 10 heures ont été effectués.

Les paramètres d'irradiation, de comptage et de désactivation sont exposés dans les tableaux suivants. Les tableaux 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, indiquent les mesures effectuées pour la centrale de Tracy. Les tableaux 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 indiquent les mesures effectuées pour la centrale de Lennox.. Les tableaux 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15 représentent les mesures effectuées pour la centrale de Turf-Cove et finalement, les tableaux 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20 indiquent les mesures effectuées pour la centrale de Coleson-Cove. Les tableaux ont été présentés dans le but de permettre la reproductibilité des essais.

Tableau 3.2 Cendres de fond, centrale de Tracy, Québec (Retenue 2,36 mm)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm^2/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
TA01	0,027	5,46	10	110	100	16	TA01-1
				255	210	16	TA01-2
				510	300	16	TA01-3
TA02	0,109	5,46	30	1200	1000	12	TA02-1
				2400	2000	4	TA02-2
				4540	3000	4	TA02-3
TA03	0,189	5,58	3000	80100	10000	20	TA03-1
				598259	20000	0	TA03-2
				2583480	30000	0	TA03-3
				33533880	55950	0	TA03-4

Tableau 3.3 Cendres de fond, centrale de Tracy, Québec (Retenue 425 μm)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm^2/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
TA04	0,028	5,46	10	98	100	18	TA04-1
				235	200	18	TA04-2
				470	300	18	TA04-3
TA05	0,105	5,46	30	1200	1000	16	TA05-1
				2400	2000	4	TA05-2
				4800	3000	4	TA05-3
TA06	0,145	5,48	3000	86400	10000	22	TA06-1
				608520	20000	0	TA06-2
				2657580	30000	0	TA06-3
				33508320	250669	0	TA06-4

Tableau 3.4 Cendres de fond, centrale de Tracy, Québec (Retenue 250 μm)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm²/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
TA07	0,023	5,46	10	60	100	18	TA07-1
				200	200	18	TA07-2
				443	300	18	TA07-3
TA08	0,110	5,46	30	1200	1000	16	TA08-1
				2400	2000	4	TA08-2
				4560	3000	4	TA08-3
TA09	0,150	5,48	3000	80100	10000	22	TA09-1
				602640	20000	0	TA09-2
				2844900	30000	0	TA09-3
				33706140	60414	0	TA09-4

Tableau 3.5 Cendres de fond, centrale de Tracy, Québec (Fond)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm²/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
TA10	0,021	5,46	10	30	100	18	TA10-1
				160	200	18	TA10-2
				400	300	18	TA10-3
TA11	0,117	5,46	30	1200	1000	16	TA11-1
				2400	2000	4	TA11-2
				5220	3000	4	TA11-3
TA12	0,157	5,58	3000	92520	10000	20	TA12-1
				438780	20000	6	TA12-2
				2252400	30000	0	TA12-3
				21586260	71984	0	TA12-4

Tableau 3.6 Cendres volantes, centrale de Lennox, Ontario

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm²/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
LV01	0,029	5,59	10	80	100	16	LV01-1
				230	200	16	LV01-1
				480	300	16	LV01-1
LV02	0,111	5,59	30	1200	1000	10	LV02-1
				2400	2000	6	LV02-2
				4510	3000	6	LV02-3
LV03	0,175	5,56	3000	89940	10000	22	LV03-1
				437220	20000	4	LV03-2
				2416440	30000	0	LV03-3
				21053520	12388	0	LV03-4

Tableau 3.7 Cendres de fond, centrale de Lennox, Ontario (Retenue 2,36 mm)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm^2/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
LF01	0,032	5,59	10	150	100	20	LF01-1
				310	200	20	LF01-2
				570	300	20	LF01-3
LF02	0,120	5,59	30	1200	1000	16	LF02-1
				2460	2000	6	LF02-2
				4620	3000	6	LF02-3
LF03	0,177	5,56	3000	90065	10000	22	LF03-1
				436620	20000	6	LF03-2
				2418060	30000	0	LF03-3
				20465040	17603	0	LF03-4

Tableau 3.8 Cendres de fond, centrale de Lennox, Ontario (Retenue 425 µm)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm^2/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
LF04	0,034	5,59	10	125	100	20	LF04-1
				270	200	20	LF04-2
				515	300	20	LF04-3
LF05	0,120	5,59	30	1200	1000	20	LF05-1
				2400	2000	6	LF05-2
				4620	3000	6	LF05-3
LF06	0,186	5,56	3000	90240	10000	24	LF06-1
				433920	20000	6	LF06-2
				2249700	30000	0	LF06-3
				19278120	45015	0	LF06-4

Tableau 3.9 Cendres de fond, centrale de Lennox, Ontario (Retenue 250 µm)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm^2/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
LF07	0,041	5,59	10	125	100	20	LF07-1
				280	200	20	LF07-2
				530	300	20	LF07-3
LF08	0,114	5.59	30	1140	1000	16	LF08-1
				2310	2000	6	LF08-2
				4470	3000	6	LF08-3
LF09	0,180	5,59	3000	89940	10000	24	LF09-1
				521160	20000	6	LF09-2
				2938800	30000	0	LF09-3
				16387200	14230	0	LF09-4

Tableau 3.10 Cendres de fond, centrale de Lennox, Ontario (Fond)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm^2/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
LF10	0,032	5,59	10	100	100	20	LF10-1
				290	200	20	LF10-2
				565	300	20	LF10-3
LF11	0,128	5,59	30	1260	1000	20	LF11-1
				2880	2000	8	LF11-2
				5100	3000	8	LF11-3
LF12	0,179	5,59	3000	89160	10000	24	LF12-1
				522000	20000	6	LF12-2
				2419560	30000	0	LF12-3
				15802860	15179	0	LF12-4

Les éléments contenus dans les échantillons s'activaient facilement. Afin de pouvoir compter un échantillon de série de courte irradiation sans saturer le détecteur, une quantité maximale de 0,040 grammes devait être placée dans l'échantillon. L'erreur de représentativité peut être assez importante en utilisant de si petites quantités. Afin d'améliorer la représentativité, le flux de neutrons a été réduit d'un facteur 5 et la masse de l'échantillon a été augmentée dans les mêmes proportions pour les centrales de Tufts-Cove et Coleson Cove.

Tableau 3.11 Cendres volantes, centrale de Tufts Cove, Nouvelle-Écosse

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm^2/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
CV01	0,099	1,11	10	85	100	14	CV01-1
				230	200	14	CV01-2
				480	300	14	CV01-3
CV02	0,118	5,46	30	1200	1000	12	CV02-1
				2400	2000	2	CV02-2
				4500	3000	2	CV02-3
CV03	0,193	5,42	3000	92820	10000	4	CV03-1
				506760	20000	0	CV03-2
				2166000	64466	0	CV03-3
				13320300	30194	0	CV03-4

Tableau 3.12 Cendres de fond, centrale de Tufts Cove, Nouvelle-Écosse (Retenue 2,36 mm)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm²/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
CF01	0,098	1,11	10	90	100	24	CF01-1
				240	200	24	CF01-2
				490	300	24	CF01-3
CF02	0,127	5,46	30	1200	1000	24	CF02-1
				2400	2000	6	CF02-2
				4680	3000	6	CF02-3
CF03	0,208	5,59	3000	94500	10000	12	CF03-1
				352800	20000	0	CF03-2
				4947000	30000	0	CF03-3
				13310340	10935	0	CF03-4

Tableau 3.13 Cendres de fond, centrale de Tufts Cove, Nouvelle-Écosse (Retenue 425 μm)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm²/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
CF04	0,095	1,11	10	60	100	24	CF04-1
				210	200	24	CF04-2
				460	300	24	CF04-3
CF05	0,125	5,59	30	1200	1000	22	CF05-1
				2400	2000	4	CF05-2
				4500	3000	4	CF05-3
CF06	0,203	5,56	3000	86460	10000	12	CF06-1
				515160	20000	0	CF06-2
				2075520	219728	0	CF06-3
				13224540	54811	0	CF06-4

Tableau 3.14 Cendres de fond, centrale de Tufts Cove, Nouvelle-Écosse (Retenue 250 μm)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm²/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
CF07	0,1	1,11	10	60	100	24	CF07-1
				210	200	24	CF07-2
				460	300	24	CF07-3
CF08	0,127	5,59	30	1200	1000	24	CF08-1
				2400	2000	6	CF08-2
				4500	3000	6	CF08-3
CF09	0,206	5,56	3000	90720	10000	12	CF09-1
				502380	20000	0	CF09-2
				2250540	65019	0	CF09-3
				13200960	73669	0	CF09-4

Tableau 3.15: Cendres de fond, centrale de Tufts Cove, Nouvelle-Écosse (Fond)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm²/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
CF10	0,099	1,11	10	50	100	24	CF10-1
				200	200	24	CF10-2
				450	300	24	CF10-3
CF11	0,117	5,59	30	1200	1000	24	CF11-1
				2400	2000	6	CF11-2
				4500	3000	6	CF11-3
CF12	0,210	5,42	3000	94080	10000	12	CF12-1
				348060	20000	0	CF12-2
							F.D.
				12848340	16964	0	CF12-4

F.D. = Fichier défectueux

Tableau 3.16 Cendres volantes, centrale de Coleson Cove, Nouveau-Brunswick

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm²/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
BV01	0,096	1,11	10	65	100	14	BV01-1
				215	200	14	BV01-2
				465	300	14	BV01-3
BV02	0,123	5,46	30	1200	1000	14	BV02-1
				2400	2000	2	BV02-2
				4500	3000	2	BV02-3
BV03	0,193	5,59	3000	83760	10000	6	BV03-1
				427740	20000	0	BV03-2
				2240040	66754	0	BV03-3
				12684779	12608	0	BV03-4

Tableau 3.17 Cendres de fond, centrale de Coleson Cove, Nouveau-Brunswick (Retenue 2,36 mm)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm²/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
BF01	0,100	1,11	10	70	100	24	BF01-1
				210	200	24	BF01-2
				460	300	24	BF01-3
BF02	0,121	5,46	30	1200	1000	24	BF02-1
				2400	2000	6	BF02-2
				4500	3000	6	BF02-3
BF03	0,217	5,46	3000	90780	10000	24	BF03-1
				428700	20000	4	BF03-2
				2767680	56703	0	BF03-3
				9590400	138381	0	BF03-4

Tableau 3.18 Cendres de fond, centrale de Coleson Cove, Nouveau-Brunswick (Retenue 425 μm)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm²/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
BF04	0,104	1,11	10	60	100	10	BF04-1
				210	200	8	BF04-2
				470	300	4	BF04-3
BF05	0,124	5,59	30	1200	1000	6	BF05-1
				2400	2000	4	BF05-2
							F.D
BF06	0,225	5,59	3000	84540	10000	12	BF06-1
				339180	20000	4	BF06-2
							F.D.
				12410520	16609	0	BF06-4

Tableau 3.19 Cendres de fond, centrale de Coleson Cove, Nouveau-Brunswick (Retenue 250 μm)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm²/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
BF07	0,095	1,11	10	60	100	24	BF07-1
				210	200	24	BF07-2
				460	300	24	BF07-3
BF08	0,118	5,59	30	1200	1000	24	BF08-1
				2520	2000	6	BF08-2
				4500	3000	6	BF08-3
BF09	0,207	5,42	3000	87540	10000	10	BF09-1
				407700	16348	0	BF09-2
				2332320	73759	0	BF09-3
				12256800	16380	0	BF09-4

Tableau 3.20 Cendres de fond, centrale de Coleson Cove, Nouveau-Brunswick (Fond)

Code Capsule	Poids(g)	Flux (10^{11}) n/cm²/s	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Spectre
BF10	0,106	1.11	10	50	100	24	BF10-1
				190	200	24	BF10-2
				450	300	24	BF10-3
BF11	0,125	5.59	30	1200	1000	24	BF11-1
				2400	2000	6	BF11-2
				4500	3000	6	BF11-3
BF12	0,201	5.56	3000	86220	53939	24	BF12-1
				410220	13611	0	BF12-2
				2242020	79160	0	BF12-3
				11898180	23986	0	BF12-4

3.3.3 Calcul de la constante d'activation k avec l'étalon de vanadium

En comparant les résultats obtenus en laboratoire avec le standard Coal Fly Ash SRM 1633a, nous avons remarqué un écart de 66% entre la concentration de vanadium certifiée par le NIST et la concentration obtenue. La méthode absolue utilisée pour notre expérimentation présente quelques fois des faiblesses pour la quantification de la valeur de certains éléments. Nous avonc donc choisi de doser le vanadium (V) par la méthode semi-absolue.

La méthode semi-absolue, tel que spécifiée au chapitre 2, nécessite l'emploi d'une constante d'activation k. Cette constante doit être déterminée pour chaque position de comptage en utilisant un échantillon contenant une concentration connue de vanadium. Pour les fins de l'expérimentation, la constante k à été déterminée à partir du standard Coal Fly Ash SRM1633a . Le tableau 3.21 indique les différents paramètres utilisés pour l'obtention de la constante d'activation k.

Tableau 3.21 Calculs de la constante d'activation « k »

Code capsule	Poids de l'échantillon (g)	Concentration de vanadium (ppm)	Ti (sec)	Td (sec)	Tc (sec)	Détecteur Position (cm)	Valeur constante activation k
k24	0,0325	300	10	220	300	24	3011
k20	0,0318	300	10	220	300	20	4890
k18	0,0310	300	10	100	300	18	3908
k16	0,0323	300	10	130	300	16	4768
k14	0,095	300	10	450	300	14	2790

3.3.4 Calibration de l'axe des X : l'énergie des rayons gamma

Le spectre visible à l'ordinateur représente en son abscisse l'énergie des rayons gamma émis. Les 4096 canaux sont calibrés de façon à ce que chaque canal représente grossièrement un kiloélectronvolt (keV). Une calibration de l'axe des X du spectre (l'énergie des rayons gamma émis par l'isotope de l'élément) est nécessaire afin d'éliminer l'erreur causée par le décalage de l'axe des X.

La calibration de l'axe des X s'effectue à l'aide d'un minimum de deux pics d'énergies connues. Ces pics sont obtenus par l'analyse des spectres. Deux pics par spectre ont été utilisés pour cette expérimentation. Un pic de basse énergie et un pic de haute énergie. Le pic de basse énergie utilisé est celui de 511 keV produit par l'anihilation de la matière. Puisqu'un certain nombre d'isotopes émettent des particules positronique, l'anti-électron éjecté rencontre l'électron en orbite autour de l'atome. La réaction produit une destruction des deux composants en émettant deux rayons gamma de 511 keV dans des directions opposées.

Le pic de haute énergie varie selon le temps d'irradiation. Pour la série de spectres de courtes irradiations, le pic de l'isotope de l'aluminium a été utilisé. Ce spectre est utilisé car l'aluminium est présent en grande quantité dans les échantillons, sa section efficace, son abondance isotopique sont grandes. De plus, l'énergie du pic (1778,8 keV) permet de s'assurer que le décalage de l'énergie ne puisse conclure que le

pic ne provienne d'une autre substance. L'isotope de l'aluminium a cependant une demi-vie courte (2,24 min). Après environ 10 demi-vies, il n'est plus présent.

Pour la série de moyennes irradiations, le pic de l'isotope du sodium (2754 keV) a été utilisé, son énergie élevée et sa demi-vie de 15,02 heures permettent de bien calibrer les spectres.

Pour la série de longue irradiation, le pic du cobalt, $t_{1/2}$=5,27 années, a été utilisé.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La prochaine section présente les résultats de la composition chimique des cendres des centrales de Tracy au Québec, de Lennox en Ontario, de Turf-Cove en Nouvelle-Écosse et de Coleson-Cove au Nouveau-Brunswick. On discute en premier lieu de la validité des résultats obtenus en comparant les résultats du standard Coal Fly Ash SRM 1633a à nos mesures effectuées en laboratoire.

Les résultats présentent en premier lieu les concentrations de cendres volantes. Les cendres de fond ont été séparées par granulométrie afin de déterminer s'il y avait une corrélation entre la concentration de certains éléments et le diamètre des particules.

Par la suite, nous comparons les résultats de cendres volantes aux cendres de fond dans le but d'identifier les différences de composition. Nous comparons aussi les résultats de cendres volantes de centrales thermiques au charbon avec les cendres volantes de centrales thermiques au pétrole obtenus en laboratoire. Finalement, nous terminons l'analyse en discutant des sources d'erreurs survenues lors des expérimentations.

4.1 Analyse de capsule vide

Afin de s'assurer que les capsules ne constituaient pas une source de radio-isotope susceptible de fausser nos résultats, nous présentons les résultats d'activation de capsules de polyéthylène vides (tableau 4.1) effectués au laboratoire afin de déterminer les éléments traces contenus et leur concentration respective.

Tableau 4.1 Capsule de polyéthylène vide

Élément	Concentration mg/kg
Na	0,62 – 2,3
Al	0,21 – 0,77
S	8 – 13
Cl	1,5 – 3,6
K	0,59 – 1,2
Ca	0,29 - 0,7
Ti	0,07 – 0,33
V	0,0003 – 0,0014
Mn	0,005 – 0,013
Cu	0,09 – 0,19
Br	0,009 – 0,012
In	0,00005
W	0,0019
Au	0,00027 – 0,0029

L'analyse de ces résultats permet de constater que les éléments traces contenus dans les capsules de polyéthylène sont présents en trop faibles quantités pour fausser les résultats obtenus en laboratoire puisque l'ordre de grandeur est négligeable comparativement aux quantités d'éléments traces contenues dans les cendres.

Le sucrose utilisé pour leremplissage des capsules est constitué de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Ces tris éléments chimiques présente l'avantage de ne pas s'activer par activation neutronique.

4.2 Analyse quantitative du standard SRM 1633a

Afin de valider la méthode utilisée, un standard doit être utilisé. Le standard se définit comme un élément dont on connaît déjà les concentrations. Ces concentrations sont établies à l'aide de plusieurs méthodes d'analyse par un groupe de chercheurs du National Institute for Science and Technology (NIST) anciennement connu sous le nom de National Bureau of Standards (NBS).

L'analyse du standard en laboratoire permet de valider la méthode utilisée en comparant les valeurs obtenues en laboratoire au standard certifié par le NIST. Le standard utilisé doit représenter le plus fidèlement possible la composition des échantillons à analyser. Comme aucun standard de cendres de pétrole n'existe, nous avons utilisé le standard de cendres volantes de charbon Coal Fly Ash SRM 1633a. Les résultats sont comparés au tableau 4.2.

La mention « Note » présentée dans le tableau indique que l'élément n'a pu être dosé. La concentration d'aluminium entre parenthèse du tableau 4.2 à été corrigée en éliminant l'interférence nucléaire.

Tableau 4.2 Comparaison des résultats de laboratoire du standard Coal fly Ash 1633a

Éléments	*Concentrations obtenues en laboratoire (ppm)*	Concentration standard *Coal fly ash SRM 1633a (ppm)*
Al	219000 (218670)	140000
As	195	145±15
B	Note 1	
Ba	1790	1500
Br	5	
Ca	17000	11100±100
Cd	Note 2	1±0,15
Ce	188	180
Co	55	46
Cr	211	196±6
Cs	12,5	11
Cu	Note 3	118±3
Eu	3	4
Fe	136000	94000±1000
Ga	61	58
Gd	19,7	
Hf	7,8	7,6
Hg	Note 4	0,16±0,01
K	35400	18800±600
Mg	Note 5	4550±100
Mn	Note 6	190
Mo	Note 6	29
Na	1880	1700±100
Nd	144	
Ni	Note 7	127±4
P	Note 8	
Pb	Note 9	72,4±4
Rb	248	131
S	Note 10	
Sb	7,78	7
Sc	42,5	40
Se	Note 11	10,3±0,6
Si	Note 3	228000±8000
Sm	27	
Sr	1380	830±30
Th	Note 4	24,7±0,3
Ti	Note 11	8000
U	12,8	10,2±0,1
V	500	300
Zn	434	220±10

Certains éléments du standard n'ont pu être dosés. Plusieurs raisons peuvent expliquer l'impossibilité de doser ces éléments par activation neutronique. Les raisons expliquant l'impossibilité du dosage sont exposées ci-dessous :

Note 1 : Demi-vie trop courte.

Note 2 : Demi-vie trop longue, photopic de faible énergie, séparation radio-chimique nécessaire.

Note 3 : Pas de comptage.

Note 4 : Photopic de faible énergie.

Note 5 : Interférence nucléaire (n,p) avec l'aluminium et (n,alpha) avec le silicium.

Note 6 : Variabilité de résultats.

Note 7 : Abondance isotopique trop faible.

Note 8 : Pas de γ .

Note 9 : Abondance isotopique trop faible, demi-vie trop courte.

Note 10 : Demi-vie trop longue.

Note 11 : Interférence avec le chrome (Cr).

La comparaison des résultats de laboratoire avec la publication du NIST permet de constater que les concentrations obtenues au laboratoire sont presque toutes supérieures aux résultats du NIST. Afin de déterminer la raison de cette surévaluation, différentes hypothèses ont été émises. Les prochains paragraphes abordent les différentes hypothèses.

Un deuxième standard a été analysé afin de vérifier l'hypothèse de l'hétérogénéité de l'échantillon. Après analyse de ce deuxième échantillon, l'hypothèse a été rejetée puisque les résultats étaient sensiblement identiques au premier standard.

La deuxième hypothèse consistait en une courbe de calibration désaxée vers le haut. Cette hypothèse a été validée par des expérimentations indépendantes et par les résultats obtenus par d'autres utilisateurs du détecteur. La courbe de calibration entraîne une hausse des résultats de l'ordre de 30%. Cette imprécision s'explique par l'utilisation de sources isotopiques non standard afin de créer la courbe de calibration. La recalibration de cette courbe nécessiterait l'achat de nouvelles sources isotopiques et le nombre de mesures nécessaires pour la recalibration pourrait représenter en soi un travail de maîtrise.

D'autres facteurs peuvent expliquer partiellement la surévaluation des concentrations. Les cendres contiennent beaucoup d'éléments traces, elle s'activent facilement. Afin de ne pas saturer le détecteur, il est nécessaire d'utiliser de très petites quantités (de 20 mg à 100 mg) et de compter loin du détecteur (maximum 24 cm). Doser à l'aide de petites quantités peut engendrer des erreurs substantielles. La grande variabilité d'éléments contenus dans les cendres engendre un grand nombre de photopics créant parfois des interférences de type spectral. Doser plusieurs éléments implique des temps d'irradiation et de comptage non optimaux pour certains éléments. Finalement, l'utilisation de la méthode absolue permet de doser un grand nombre d'éléments

rapidement. Cependant, cette méthode n'offre pas la précision des autres méthodes utilisant un étalon.

En résumé, plusieurs facteurs affectent le dosage des cendres. Les concentrations obtenues sont de l'ordre de 30% plus élévées que la réalité. La comparaison des résultats du standard et du laboratoire permet d'affirmer que la méthode est acceptable pour le dosage des cendres avec une erreur de l'ordre de +30%. Nous aborderons davantage l'aspect des sources d'erreurs à la section 4.4 du présent chapitre

4.3 Analyse quantitative des échantillons

Pour les fins de l'expérimentation, nous avons analysé les cendres de quatre centrales thermiques au pétrole. Les cendres de fond ont été séparées par granulométrie afin de déterminer si une corrélation existait entre le diamètre des grains et la concentration d'un élément.

Les centrales de Lennox, Turf-Cove et Coleson Cove ont envoyé des échantillons de cendres provenant du cendrier (cendres de fond) et des précipitateurs (cendres volantes). La centrale de Tracy nous a fourni des cendres de fond puisqu'elle ne possède pas de système de récupération des cendres volantes.

Au total, 26 éléments ont été dosés : Na, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Zn, Ga, As, Se, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb, Hf, Ta, W. Ces éléments ont été dosés avec la méthode absolue mis à part le vanadium V qui a été dosé avec la méthode semi-absolue. Les résultats sont présentés avec une tolérance qui indique l'erreur statistique associée au pic.

Le tableau 4.3 indique les résultats des concentrations d'éléments contenues dans les cendres volantes de la centrale de Tracy au Québec. Les tableau 4.4 et 4.5 indiquent respectivement les concentrations d'éléments contenues dans les cendres volantes et dans les cendres de fond de la centrale de Lennox en Ontario. Les tablaux 4.6 et 4.7 indiquent les résultats des centrales de Tufts Cove. Finalement, les tableaux 4.8 et 4.9 exposent les résultats de la centrale de Coleson Cove au Nouveau-Brunswick.

4.3.1 La centrale de Tracy, Québec

Tableau 4.3 Cendres de fond, centrale de Tracy

	Granulométrie (mm)				Isotope	Énergie
	2,36 mm	0,425 mm	0,250 mm	Fond		(keV)
11-Na	50700±740	88300±1250	89200±248	89000±249	Na-24	2754
13-Al	151000±3350	96300±2360	98600±2790	106000±2760	Al-28	1779
20-Ca	-	-	36500±5100	46700±11000	Ca-49	3084
21-Sc	7,2±0,1	6,7±0,2	6,7±0,2	6,3±0,1	Sc-46	889
22-Ti	-	-	-	-		
23-V	86799	138465	148939	150918	V-52	1434
24-Cr	1050±16	1140±13	1200±18	947±10	Cr-24	320
26-Fe	129000±1340	110000±1420	102000±1830	96500±967	Fe-59	1291
27-Co	2180±4	2000±4	1840±5	1620±3	Co-60	1332
30-Zn	3400±77	5030±80	4940±150	4220±81	Zn-65	1115
31-Ga	754±110	569±56	928±197	296±41	Ga-72	834
33-As	-	148±40	166±35.7	170±37	As-76	657
38-Sr	1380±196	1040±151	1070±217	1380±172	Sr-87M	388
51-Sb	382±3	1760±30	2050±194	2030±101	Sb-124	1691
55-Cs	M.R.	3,09±0,6	M.R.	2,2±0,5	Cs-134	605
56-Ba	2800±142	3180±173	3090±127	3190±120	Ba-139	166
57-La	3380±3	2800±3	3040±3	5230±6	La-140	1596
58-Ce	782±5	765±7	794±8	761±6	Ce-141	145
62-Sm	450±56	968±125	39,7±0,08	83,7±14,4	Sm-153	103
63-Eu	2,2±0,3	1,9±0,3	2,5±0,5	1,9±0,2	Eu-152	1408
64-Gd	M.R.	M.R.	M.R.	M.R.		
66-Dy	9,4±1,7	13,4±2,8	13,7±2,4	13,2±2,8	Dy-165	362
70-Yb	1±0,3	1±0,3	M.R.	M.R.	Yb-169	131
72-Hf	3,5±0,9	2,6±0,7	-	2,3±0,6	Hf-181	482
73-Ta	36,2±1,2	22,1±1,2	32,7±1,5	48,5±8,9	Ta-182	1121
74-W	M.R.	M.R.	M.R.	M.R.		

M.R. Mauvais résultat
- Non détecté
V.R. Variabilité de résultats

4.3.2 Centrale de Lennox, Ontario

Tableau 4.4 Cendres volantes, centrale de Lennox

	Concentration (ppm)	Isotope	Énergie (keV)	Spectre
11-Na	71200±282	Na-24	2754	LV02—3
13-Al	43300±1590	Al-28	1779	LV01-3
20-Ca	41600±8110	Ca-49	3084	LV02-2
21-Sc	3,3±0,1	Cs-46	889	LV03-3
22-Ti	-			
23-V	21437	V-52	1434	LV01-3
24-Cr	635±16	Cr-51	320	LV03-3
26-Fe	98700±1500	Fe-59	1291	LV03-3
27-Co	5970±9	Co-60	1332	LV03-4
30-Zn	6620±455	Zn-65	1115	LV03-3
31-Ga	281±33	Ga-72	834	LV03-2
33-As	467±16	As-76	657	LV03-2
38-Sr	1380±203	Sr-87M	388	LV02-3
51-Sb	801±14	Sb-124	723	LV03-3
55-Cs	M.R.			
56-Ba	2840±162	Ba-139	166	LV02-3
57-La	2230±3	La-140	1596	LV03-2
58-Ce	363±8	Ce-141	145	LV03-3
62-Sm	M.R.			
63-Eu	2,8±0,6	Eu-152M	963	LV03-1
64-Gd	M.R.			
66-Dy	6±0,7	Dy-165	95	LV02-3
70-Yb	0,5±0,08	Yb-169	198	LV03-3
72-Hf	9,7±0,5	Hf-181	133	LV03-3
73-Ta	24,3±5,4	Ta-182	1121	LV03-2
74-W	29±3,6	W-187	686	LV03-2

M.R. Mauvais résultat
\- Non détecté
V.R. Variabilité de résultats

Tableau 4.5 Cendres de fond, centrale de Lennox

	Granulométrie (mesh)				Isotope	Énergie
	2,36 mm	0,425 mm	0,250 mm	Fond		(keV)
11-Na	94700±316	92900±337	118000±358	146000±474	Na-24	2754
13-Al	65700±2910	72400±2600	55700±2250	60600±2750	Al-28	1779
20-Ca	80900±11300	44900±9330	59900±13500	-	Ca-49	3084
21-Sc	5,4±0,2	6,4±0,1	2,4±0,1	2±0,1	Sc-46	889
22-Ti	-	-	-	-		
23-V	109393	78096	85555	89250	V-52	1434
24-Cr	5130±22.9	7540±16	7250±15.1	10100±15.1	Cr-51	320
26-Fe	199000±1180	195000±1080	175000±1220	169000±1100	Fe-59	1291
27-Co	4690±5	4820±5	3640±5	2980±4	Co-60	1332
30-Zn	2290±91	2090±76	2730±76	3490±57	Zn-65	1115
31-Ga	381±32	286±22	761±96	539±117	Ga-72	834
33-As	46,4±6,2	44,1±2	46±5,6	79,2±5,3	As-76	657
38-Sr	1220±200	-	1790±292	2050±454	Sr-87M	388
51-Sb	140±35	66±13	80.60±18	102±12	Sb-124	723
55-Cs	15,4±0,9	25±0,8	24,5±4,9	M.R.	Cs-134	605
56-Ba	2070±387	2040±449	1760±279	2260±477	Ba-139	166
57-La	1710±3	2030±4	2240±4	2150±5	La-140	1596
58-Ce	849±6	1120±5	1240±5	1200±6	Ce-141	145
62-Sm	V.R.	V.R.	23,5±0,2	1,37±0,2	Sm-153	103
63-Eu	1,8±0,4	1,3±0,3	1,4±0,2	1±0,2	Eu-152M	963
64-Gd	M.R.	M.R.	M.R.	M.R.	Gd-153	97
66-Dy	5,6±1	7,3±0,8	7,3±0,8	4,8±0,8	Dy-165	95
70-Yb	0,5±0,1	2,2±0,2	1,3±0,1	1,4±0,1	Yb-169	198
72-Hf	5,5±1,2	4,2±0,7	4,8±1	4,4±0,5	Hf-181	133
73-Ta	45,1±7,8	50±5,4	45±6,6	49±6	Ta-182	1121
74-W	M.R.	M.R.	M.R.	M.R.	W-187	686

M.R. Mauvais résultat
- Non détecté
V.R. Variabilité de résultats

4.3.3 Centrale de Tufts-Cove, Nouvelle-Écosse

Tableau 4.6 Cendres volantes, centrale de Tufts-Cove

	Concentration (ppm)	Isotope	Énergie (keV)	Spectre
11-Na	3570±34	Na-24	2754	CV02-3
13-Al	8910±798	Al-28	1779	CV01-3
20-Ca	5410±1320	Ca-49	3089	CV02-2
21-Sc	0,5±0,01	Sc-46	889	CV03-3
22-Ti	-			
23-V	14487	V-52	1434	CV01-3
24-Cr	13,7±0,9	Cr-51	320	CV03-3
26-Fe	3450±91	Fe-59	1291	CV03-3
27-Co	112±0,5	Co-60	1332	CV03-3
30-Zn	882±13	Zn-65	1115	CV03-3
31-Ga	6,9±0,2	Ga-72	1691	CV03-3
33-As	8,5±1,3	As-76	657	CV03-2
38-Sr	185±39,5	Sr-87M	388	CV02-3
51-Sb	8,2±1,5	Sb-124	723	CV03-3
55-Cs	11.7±0.6	Cs-134	605	CV03-2
56-Ba	43,4±8,9	Ba-131	216	CV03-3
57-La	98±0,3	La-140	1596	CV03-2
58-Ce	13,7±0,3	Ce-141	145	CV03-3
62-Sm	7,5±1,7	Sm-155	104	CV02-2
63-Eu	0,5±0,05	Eu-152	1408	CV03-3
64-Gd	M.R.			
66-Dy	3,1±0,6	Dy-165	362	CV02-3
70-Yb	0,04±0,01	Yb-169	198	CV03-3
72-Hf	0,1±0,03	Hf-181	133	CV03-3
73-Ta	1,7±0,2	Ta-182	1121	CV03-2
74-W	0,08±0,02	W-185	134	CV03-3

M.R. Mauvais résultat
- Non détecté
V.R. Variabilité de résultats

Tableau 4.7 Cendres de fond, centrale de Tufts Cove

	Granulométrie (mesh)				Isotope	Énergie
	2,36 mm	0,833 mm	0,250 mm	Fond		(keV)
11-Na	16600±128	15700±97	18600±133	20700±149	Na-24	2754
13-Al	50300±3300	50700±3000	47300±1790	49900±2950	Al-28	1779
20-Ca	21900±4440	27100±4440	24200±4800	36700±5570	Ca-49	3084
21-Sc	2,6±0,2	3,7±0,02	4,2±0,04	2,2±0,1	Sc-46	889
22-Ti	-	-	-	-		
23-V	44198	44152	45211	44544	V-52	1434
24-Cr	184±13	546±2	556±4	598±16	Cr-24	320
26-Fe	28400±5660	32600±183	35100±339	40600±4340	Fe-59	1099
27-Co	27±4,6	394±0,5	450±1	434±1,9	Co-60	1332
30-Zn	2200±67	3110±31	4340±31	5040±65	Zn-65	1115
31-Ga	49,3±1,5	91,1±12,1	96,5±9	58,6±2,1	Ga-72	834
33-As	70,7±9,9	29,3±6,2	30,2±1,2	31,6±1	As-76	657
38-Sr	M.R.	245±66	572±145	454±134	Sr-87M	388
51-Sb	53±13,8	85,6±10,9	94,9±12,5	132±20,6	Sb-124	723
55-Cs	71,3±1,3	20,3±0,4	128±1,5	46,6±10,2	Cs-134	605
56-Ba	1240±122	1340±95	1440±95	1620±97	Ba-139	166
57-La	400±0,4	507±0,7	578±0,8	515±0,5	La-140	1596
58-Ce	95,4±15	141±1	169±1,9	-	Ce-141	145
62-Sm	7,2±0,01	7,8±0,02	8,7±0,02	9,2±0,02	Sm-153	103
63-Eu	V.R.	1,2±0,05	1,3±0,6	2,5±0,5	Eu-152	1408
64-Gd	M.R.	M.R.	M.R.	M.R.		
66-Dy	10,2±0,4	8,9±0,3	8,3±0,3	8,3±0,4	Dy-165	95
70-Yb	V.R.	V.R.	V.R.	V.R.		
72-Hf	10,8±3	0,9±0,1	0,6±0,2	-	Hf-181	482
73-Ta	7,3±0,9	0,3±0,05	8,7±0,7	15,1±,04	Ta-182	1121
74-W	M.R.	5,±1,4	4,3±0,9	5,4±0,6	W-187	686

M.R. Mauvais résultat
- Non détecté
V.R. Variabilité de résultats

4.3.4 Centrale de Coleson Cove, Nouveau-Brunswick

Tableau 4.8 Cendres volantes, centrale de Coleson Cove

	Concentration (ppm)	Isotope	Energie (keV)	Spectre
11-Na	13600±66	Na-24	2754	BV02-3
13-Al	23500±1370	Al-28	1779	BV01-3
20-Ca	14600±4330	Ca-49	3084	BV02-2
21-Sc	2,1±0,02	Sc-46	889	BV03-3
22-Ti	-			
23-V	48911	V-52	1434	BV01-3
24-Cr	231±2	Cr-51	320	BV03-3
26-Fe	24600±279	Fe-59	1292	BV03-3
27-Co	186±0,6	Co-60	1332	BV03-3
30-Zn	1640±49	Zn-65	1115	BV03-4
31-Ga	38±6	Ga-72	834	BV03-2
33-As	63±4	As-76	657	BV03-2
38-Sr	M.R.			
51-Sb	39,5±1,9	Sb-124	723	BV03-3
55-Cs	11,3±0,3	Cs-134M	127	BV03-4
56-Ba	446±29	Ba-139	166	BV02-3
57-La	1311±1	La-140	1596	BV03-2
58-Ce	83,1±0,9	Ce-141	145	BV03-3
62-Sm	17,7±4,6	Sm-155	104	BV02-2
63-Eu	0,9±0,04	Eu-152M	963	BV03-1
64-Gd	M.R.			
66-Dy	1,7±0,1	Dy-165	95	BV02-3
70-Yb	6,2±1,1	Yb-175	282	BV03-3
72-Hf	2±0,1	Hf-181	321	BV03-3
73-Ta	4,7±1,4	Ta-182	222	BV03-2
74-W	3,5±0,9	W-187	686	BV03-3

M.R. Mauvais résultat
- Non détecté
V.R. Variabilité de résultats

Tableau 4.9 Cendres de fond, centrale de Coleson Cove

	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		(keV)
11-Na	30700±179	25000±188	24100±158	21800±146	Na-24	2754
13-Al	70400±3610	94100±4050	90100±3940	66900±3340	Al-28	1779
20-Ca	32100±4970	28400±4820	43200±6980	62900±6400	Ca-49	3084
21-Sc	5,8±0,05	4,3±0,2	4,9±0,04	4,7±0,03	Sc-46	889
22-Ti	-	-	-	-		
23-V	58702	53462	50940	50005	V-52	1434
24-Cr	1220±4	2440±90	2700±5	1490±5	Cr-24	320
26-Fe	68200±558	61000±2770	61000±420	49500±347	Fe-59	1099
27-Co	800±1	526±2	538±1	463±0.8	Co-60	1332
30-Zn	7330±41	5920±77	6460±37	6550±28	Zn-65	1115
31-Ga	194±22	-	104±6,9	107±8,6	Ga-72	834
33-As	98±14	241±47,5	121±0,7	172±16	As-76	657
38-Sr	544±153	-	970±239	682±132	Sr-87M	388
51-Sb	108±1	143±3	175±1	169±1	Sb-124	723
55-Cs	13.1±1,6	9.7±2,8	M.R.	M.R.	Cs-134	605
56-Ba	1860±118	1830±133	2270±156	2250±177	Ba-139	166
57-La	4720±4	4030±78	2610±2	2410±2	La-140	1596
58-Ce	325±2	264±20	296±2	265±2	Ce-141	145
62-Sm	647±40	27,2±4,7	78,8±9,2	69,6±4,1	Sm-153	103
63-Eu	1,3±0,2	0,7±0,06	1,5±0,7	1,9±1,4	Eu-152	1408
64-Gd	M.R.	M.R.	M.R.	M.R.		
66-Dy	4,7±0,4	3,5±0,7	3,7±0,2	4,1±0,3	Dy-165	95
70-Yb	0,8±0,1	2,6±0,5	-	0,4±0,05	Yb-169	131
72-Hf	2,2±0,4	-	1,4±0,2	1,1±0,2	Hf-181	482
73-Ta	33,2±4,3	-	11,9±1,3	0,5±0,1	Ta-182	1121
74-W	M.R.	M.R.	4,4±1	M.R.	W-187	686

M.R. Mauvais résultat

\- Non détecté

V.R. Variabilité de résultats

4.4 Validité des résultats et limitation de l'analyse par activation

L'étude du standard a permis d'identifier la sensibilité du système de mesure. Les éléments tels que: As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Ga, Gd, Hf, Na, Sb, Sc, Sr, ont offert une bonne sensibilité. Les éléments suivants : Al, Ca, Sm, V ont offert une sensibilité moyenne et les éléments de faible sensibilité ont été : K, Nd, Rb et Zn. La précision des résultats obtenus pour les échantillons devrait normalement se comparer aux résultats du standard. Les tolérances associées aux résultats indiquent l'erreur statistique associée au pic. Les tolérances réelles peuvent difficilement être établies car des interférences spectrales ou nucléaires ont pu être oubliées lors de l'analyse des résultats.

Lors de l'analyse des échantillons, les résultats de gallium (Gd) et d'uranium (U) semblaient douteux bien qu'offrant une bonne sensibilité lors de l'analyse du standard. Nous avons préféré ne pas présenter ces résultats puisque des interférences spectrales sont présentes. Le vanadium (V) offrait une sensibilité moyenne. Afin de palier à ce problème, nous avons utilisé la méthode semi-absolue pour la détermination des résultats. Par ailleurs, les concentrations de potassium (K) et de néodyme (Nd) offraient une mauvaise sensibilité lors de l'analyse du standard. Ces éléments n'ont pas été dosés pour les échantillons. Finalement, le zinc (Zn) a été dosé mais les résultats doivent être pris comme ordre de grandeur puisque de nombreuses interférences spectrales peuvent affecter la quantification de cet élément.

D'autres éléments caractérisant les cendres n'ont pu être dosés pour diverses raisons. Ces éléments sont le plomb (Pb), le silicium (Si), le soufre (S) et le mercure (Hg). Le plomb et le silicium présentent des sensibilités très faibles et nécessitent de grandes concentrations dans un échantillon afin d'être détectés. Le soufre, quant à lui, possède deux isotopes pouvant être activés par un neutron. Le premier isotope radioactif (^{35}S) n'émet cependant aucun gamma. L'autre isotope radioactif (^{37}S) possède une abondance isotopique trop faible, soit 0,017% . Le Mercure (Hg) possède plusieurs isotopes stables mais leurs sections efficaces petites ne permettent pas d'activer suffisamment pour la quantification.

4.5 Analyse de la granulométrie

Un des objectifs de cette recherche était de déterminer si une corrélation existait entre la concentration d'un élément et le diamètre des particules. Le diamètre des particules influ sur la vitesse de migration du lixiviat. Dans l'air, le diamètre des particules indique la tendance d'un élément à pénétrer dans les voies respiratoires. La séparation des cendres de fond en quatre granulométries n'a pas indiqué de tendances particulières. Les résultats obtenus par la méthode absolue n'offrent par la précision des autres méthodes et l'analyse des résultats ne permet pas d'indiquer de tendance.

L'antimoine (Sb) semble par contre augmenter avec la diminution du diamètre. En comparant les résultats des quatre centrales, on constate la corrélation sauf pour la

centrale de Lennox où le premier tamis de 2,36 mm indique une concentration plus élevée. La figure 4.1 expose la concentration d'antimoine (Sb) en fonction de la granulométrie.

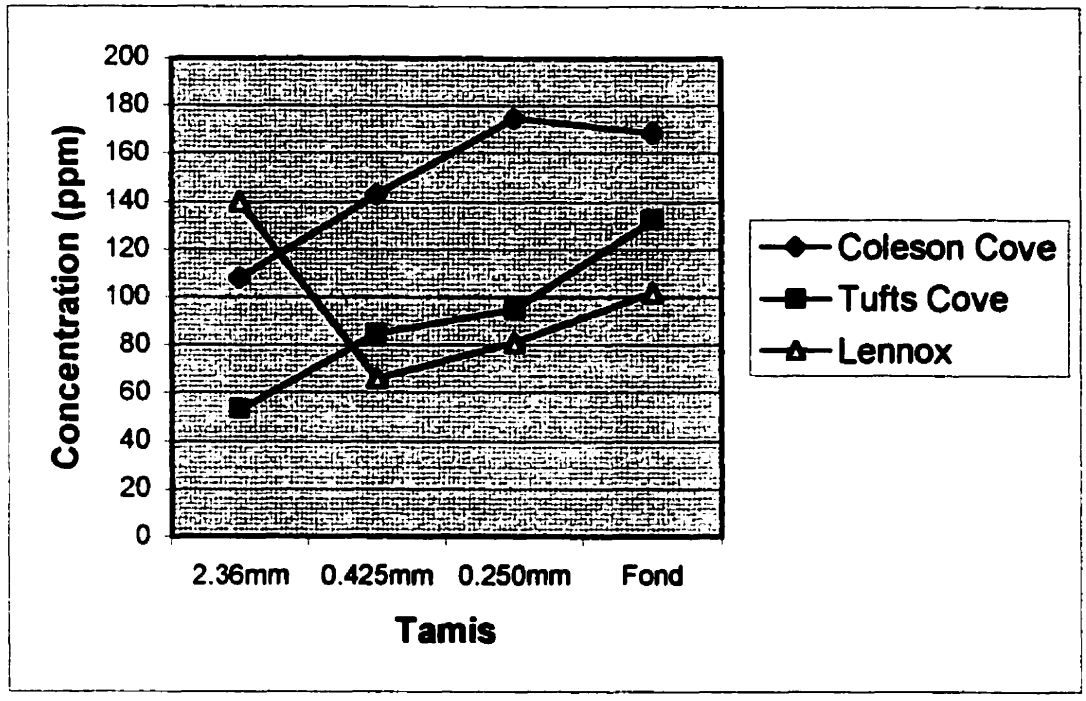

Figure 4.1 Concentration d'antimoine (Sb) en fonction de la granulométrie

4.6 Comparaison des cendres volantes et cendres de fond de centrales thermiques au pétrole

Afin de comparer la composition chimique des cendres volantes et cendres de fond de centrales thermiques au pétrole, nous avons utilisé les valeurs les plus basses et plus hautes rencontrées lors de l'analyse des échantillons des quatre centrales. Les résultats sont exposés au tableau 4.10.

Tableau 4.10 Comparaison des cendres

	Cendres volantes (ppm)	Cendres de fond (ppm)
11-Na	3570 – 71200	15700 – 146000
13-Al	8910 – 43300	47300 – 151000
20-Ca	5410 - 41600	21900 – 80900
21-Sc	0,5 – 3,3	2 – 7,2
22-Ti	-	-
23-V	14489 – 48911	78096 – 150918
24-Cr	13,7 – 635	184 – 10100
26-Fe	3450 – 98700	28400 – 199000
27-Co	112 – 5970	27 – 4820
30-Zn	882 – 6620	2090 – 7330
31-Ga	6,9 – 281	49,3 – 928
33-As	8,5 – 467	29,3 – 241
38-Sr	185 – 1380	245 – 2050
51-Sb	8,22 – 801	53 – 2050
55-Cs	11,3 – 11,7	2,2 – 128
56-Ba	43,4 – 2840	1240 – 3190
57-La	98 – 2230	35,8 – 5038
58-Ce	13,7 – 363	95,4 – 1240
62-Sm	7,5– 17,7	1,4 – 968
63-Eu	0,5 – 2,8	0,7 – 2,5
64-Gd	M.R.	M.R.
66-Dy	1,72 – 6	3,5 – 13,7
70-Yb	0,04 – 6,2	0,5 – 2,6
72-Hf	0,1 – 9,7	0,64 – 10,8
73-Ta	1,7 – 24,3	0,28 – 50
74-W	0,08 – 29	4,3 – 5,4

La première constatation observable est la différence marquée des concentrations de cendres volantes et cendres de fond. On peut remarquer que les cendres de fond contiennent la majorité du temps des concentrations d'éléments beaucoup plus élevées. (jusqu'à 13 fois plus élevées). Cependant, les concentrations de cobalt (Co), d'arsenic (As) et de Ytterbium (Yb) sont plus élevées pour les cendres volantes que les cendres de fond. Les résultats de cobalt (Co) semblent peu fiables car une interférence spectrale avec l'antimoine existe. (Voir section 4.4 pour définition de l'interférence spectrale)

Les résultats de zinc (Zn) peuvent être faussés. Le zinc ne possède qu'un seul photopic de 1115 keV. Le terbium (Tb) possède aussi un photopic à 1115 keV et l'europium (Eu) possède du photopic à 1112 keV. Ces deux derniers éléments semblent causer une interférence spectrale pour doser le zinc.

4.7 Comparaison des concentrations des cendres volantes de centrales thermiques au charbon et au pétrole

Un des buts premiers de cette recherche visait à comparer la composition chimique des cendres de centrales thermiques au charbon avec celles des centrales thermiques au pétrole. Pour ce faire, plusieurs études relatant les concentrations de cendres volantes de centrales thermiques au charbon ont été consultées. Quatre études trouvées ont été choisies et présentées dans le tableau 4.11. Par la suite, nous avons comparé nos résultats de composition chimique de cendres volantes au pétrole avec les études existantes.

Le tableau 4.11 illustre les résultats des études effectuées sur la composition de cendres volantes de centrales thermiques au charbon. Les publications 1 et 2 représentent la composition minimum et maximum de plusieurs échantillons analysés.

La première colonne identifiée « publication 1 » expose les résultats d'Orvini et Pirico (1995). La publication 2 expose les résultats de Torrey (1978). La publication 3 expose les résultats de Obrusnik, et. al., (1989) et la dernière colonne expose les concentrations du standard Coal Fly Ash SRM 1633a certifiées par le NIST.

Tableau 4.11 Composition chimique des cendres volantes de centrales au charbon

	Publication 1 (ppm)	Publication 2 (ppm)	Publication 3 (ppm)	Standard (ppm)
Ag	0,2 – 1,3	0,4 – 3		
Al	80000-140000		121440	140000
As	5 – 70	2,8 – 200	468	145
B				39,2
Ba	1000 – 5000	110 – 700	450	1500
Be		1 – 7		
Br	4 – 12		14,3	2,31
Ca	10000 – 60000		13490	11100
Cd	1 – 5	2 – 100		1
Ce	120 – 460		135	180
Cl	20 – 100		75	
Co	35 – 55	25 – 70	53,1	46
Cr	110 – 2900	80 – 500	181	196
Cu	70 – 200	33 – 300	1842	118
Cs	5 – 20		33,1	11
Dy			6	
Eu	2,5 – 4		2,26	4,36
F		10 – 100		
Fe	60000 – 100000		53420	94000
Ga	40 – 100		73,4	58
Hg	0,1 – 0,2	0,1 – 18	6,6	0,16
Hf	6 – 10			7,6
I	3 – 10		<2,5	
IL		5 – 76		
In	0,15 – 0,4	0,2	0,57	
K	4000 – 20000		16000	18800
La	60 – 500		69,3	
Mg	12000 – 24000			4550
Mn	170 – 600		361	190
Mo		34		29
Na	200 – 3800		2670	1700
Ni	50 – 200	45 – 300		127
Rb	50 – 130	180	138	131
S	3000 – 20000			2700
Sb	2 – 10	5.6 – 100	15,2	7
Pb		95 – 440		
Sc	25 – 50	29,5	31,4	40
Se	6 – 12	0,77 – 40	81,6	103
Sn		1,9 – 100		
Sr	1000 – 4000	69 – 100	324	830
Ta	2,5 – 3,5			1,93
Th	15 – 80	17,1	15,2	24,7

Tableau 4.11 Composition chimique des cendres volantes de centrales au charbon (suite)

	Publication 1 (ppm)	Publication 2 (ppm)	Publication 3 (ppm)	Standard (ppm)
Ti	6100 – 8400		12240	
U	11 – 25		7	10,3
V	60 – 180	180 – 2000	287	300
W	3 – 10	2,7		360
Yb	2 – 8			
Zn	200 – 600	70 – 1000		
Zr	100 – 300			

Les quatre études exposées ci-haut ont été jumelées afin de déterminer les concentrations minimum et maximum pour chacun des éléments. Le tableau 4.12 présente la comparaison des résultats obtenus de cendres volantes de centrales thermiques au pétrole et centrales thermiques au charbon.

Tableau 4.12 Comparaison des cendres volantes de centrales thermiques.

	Centrales au pétrole	Centrales au charbon
11-Na	3570 – 71200	200 – 3800
13-Al	8910 – 43300	80000 – 140000
20-Ca	5410 - 41600	10000 – 60000
21-Sc	0,5 – 3,3	25 – 50
22-Ti		6100 – 12240
23-V	14487 – 48911	60 – 2000
24-Cr	13,7 – 635	80 – 2900
26-Fe	3450 – 98700	60000-100000
27-Co	112 – 5970	25 – 70
30-Zn	882 – 6620	70-1000
31-Ga	6,9 – 281	40 – 100
33-As	8,5 – 467	2,8 – 468
38-Sr	185 – 1380	69 – 4000
51-Sb	8,2 – 801	2 – 100
55-Cs	11,3 – 11,7	5 – 33
56-Ba	43,4 – 2840	110 – 5000

Tableau 4.12 Comparaison des cendres volantes de centrales thermiques (suite)

	Centrales au pétrole	Centrales au charbon
57-La	98 – 2230	60 – 500
58-Ce	13,7 – 363	120 – 460
62-Sm	7,5 – 17,7	16
63-Eu	0,5 – 2,8	2,26 – 4
64-Gd	M.R.	15,3
66-Dy	1,7 – 6	6
70-Yb	0,04 – 6,2	2 – 8
72-Hf	0,1 – 9,7	6 – 10
73-Ta	1,7 – 24,3	2,5 – 3,5
74-W	0,08 – 29	2,7 – 360

L'observation des résultats permet d'affirmer que la majorité des éléments sont présents en moins grande quantité dans les cendres de centrales thermiques au pétrole. Cependant, sept éléments présentent des concentrations plus élevées. Ces éléments sont : le Sodium (Na), le vanadium (V), le cobalt (Co), le zinc (Zn), le gallium (Ga), l'antimoine (Sb) et tantale (Ta).

Le sodium (Na) présente des concentrations substantiellement plus élevées dans les cendres volantes de centrales thermiques au pétrole. Cependant, le sodium ne représente aucun danger pour l'environnement ou la santé.

Le Vanadium (V) constitue sans doute le résultat le plus intéressant de l'analyse des cendres. Des concentrations de l'ordre de 14000 ppm à 48000 ppm ont été retrouvées dans les échantillons de cendres volantes. Les premiers résultats obtenus par la méthode absolue ont été remis en question. Différentes publications mentionnaient que les

cendres de pétrole contenaient de grandes quantités de vanadium. Cependant, des concentrations de 150000 ppm (15%) pour les cendres de fond semblaient douteuses puisque, par analogie, les cendres de centrales thermiques au charbon en contiennent que de faibles quantités (0,03%). Nous avons analysé de nouveau les concentrations de vanadium en utilisant cette fois la méthode semi-absolue. Cette méthode, expliquée au chapitre 2, offre l'avantage d'une plus grande précision. L'analyse et la comparaison des résultats a permis de conclure que les résultats obtenus par la méthode absolue était valide.

Les concentrations importantes de vanadium dans les cendres de centrales thermique au pétrole pourraient constituer un gisement pour l'industrie des acieries. Dans une optique de valorisation des cendres, nous traiterons de l'utilisation du vanadium à la section 1 du chapitre 5.

Le cobalt (Co) se retrouve aussi en grande quantité. Deux photopics de 1173 et 1332 keV sont émis par l'isotope radioactif du cobalt. Même si les concentrations sont élevées, aucune interférence spectrale n'est possible à ces énergies car le comptage s'est effectué de 6 mois à 1 an après l'irradiation afin d'éliminer les interférences possibles. De plus, les deux photopics existants nous indiquent après calcul la même concentration. Selon Torrey (1978) le cobalt ne constitue pas un problème car l'accumulation de cobalt dans l'organisme est quasi inexistant.

Le Gallium (Ga) présente des concentrations très légèrement supérieures aux centrales au charbon. Cet élément ne représente cependant aucun danger pour la santé.

L'antimoine (Sb) est un élément dont les effets sont encore aujourd'hui mal connu. Torrey (1978) indique que l'absorption d'antimoine pourrait se comparer a celui de l'empoisonnement par l'arsenic. Il est aussi possible que cet élément chimique soit relié au cancer du poumon.

Le tantale (Ta) constitue le dernier élément contenant des concentrations supérieures. Cependant, aucune étude trouvée ne mentionne les effets potentiels de cette substance.

4.8 Sources d'erreurs

L'analyse par activation est une méthode expérimentale limitée par plusieurs types d'erreurs. Certaines de ces erreurs sont intrinsèques à la méthode, d'autres sont induites par la préparation et les conditions d'irradiation et de comptage. La présente section vise à identifier les problèmes survenus au cours de l'expérimentation.

4.8.1 Préparation et irradiation des échantillons

La préparation des échantillons est un problème important pour l'analyse de cendres. Ces résidus possèdent de grandes quantités d'aluminium et de vanadium et s'activent très facilement. Afin de ne pas saturer le détecteur, une quantité ne dépassant pas 30 mg

doit être utilisée avec un flux neutronique de $5 \cdot 10^{11}$ n/cm^2/sec. De plus, l'échantillon doit être placé loin du détecteur (à 24 cm du détecteur). Doser avec de petites quantités peut affecter la représentativité de l'échantillon si le mélange utilisé est hétérogène. Afin de palier à cette situation, nous avons diminué le flux à $1 \cdot 10^{11}$ pour les échantillons de courtes demi-vies des centrales de Turf-Cove et Coleson Cove. L'abaissement du flux d'un facteur de 5 a permis d'augmenter dans les mêmes proportions la masse de l'échantillon à irradier.

L'utilisation d'une petite quantité engendre aussi l'inconvénient de n'occuper qu'une partie de la capsule. Lors d'un comptage près du détecteur, le facteur de géométrie est faussé car le contenu de l'échantillon se retrouve au fond de la capsule et non à l'ensemble de la capsule. Afin de régler ce problème, nous avons utilisé du sucose pour remplir les échantillons des centrales de Tufts-Cove et de Coleson Cove. Le sucrose présente l'avantage de ne pas s'activer puisqu'il est constitué de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, trois éléments qui ne s'activent pas par activation neutronique.

Puisque les cendres s'activent facilement, une période d'irradiation très courte doit être utilisée pour activer les isotopes de courtes demi-vies. Pour les fins de l'expérimentation, nous avons irradié la première série d'échantillons pendant 10 secondes. Le temps de remontée et de descente de l'échantillon dans le réacteur peut

constituer une imprécision de quelques dixièmes de seconde. L'erreur associée à cette courte irradiation peut être de l'ordre de 3%.

La distribution spatiale et temporelle du flux neutronique constitue aussi une source d'erreur intrinsèque à la méthode. Il est estimé que le changement de distribution peut engendrer une erreur de l'ordre de 5%.

4.8.2 Le temps mort

Le temps mort se définit comme période où le détecteur ne peut compter l'impulsion reçue d'un autre rayon gamma. Il constitue une source d'erreur importante pour le dosage des éléments de demi-vies courtes. Un temps mort se situant à 8 ou 9% peut générer un erreur de 4%.

4.8.3 L'interférence nucléaire

L'interférence nucléaire constitue un problème pour le dosage de certains éléments. L'interférence nucléaire se définit comme la création d'un radioisotope par une réaction nucléaire autre que la réaction utilisée pour le dosage.

Le réacteur SLOWPOKE produit en majorité des neutrons thermiques (neutrons en équilibre thermique avec l'eau). Cependant, certains neutrons appelés neutrons rapides sont susceptibles de créer l'isotope à doser dans l'échantillon. Afin de clarifier cette

affirmation, analysons l'exemple suivant qui représente l'interférence du silicium sur l'aluminium :

$$^{27}Al + ^{1}n \rightarrow ^{28}Al + \gamma \quad (4.1)$$

$$^{28}Si + ^{1}n \rightarrow ^{28}Al + ^{1}p \quad (4.2)$$

Les neutrons thermiques utilisés pour le dosage produisent la réaction nucléaire (n,γ). L'aluminium absorbe le neutron et le surplus d'énergie de l'atome surexcité est évacué par l'émission de rayons gamma utiles pour l'identification de l'aluminium. Cependant, la présence de silicium et de neutrons rapides provoque la réaction nucléaire (n,p). Cette réaction engendre aussi la création de l'isotope radioactif de l'aluminium. Le détecteur reçoit les impulsions provenant des deux types de réactions nucléaires alors que la concentration réelle d'aluminium ne provient que du premier type de réaction (n,γ). Les interférences nucléaires (n,α) ou autres peuvent aussi se produire mais leurs interférences restent négligeables. Galinier et Zikovsky (1981) présentent, dans le tableau 4.13, les nucléides interférant avec la réaction (n,p). Un facteur d'interférence a été calculé avec le réacteur SLOWPOKE pour chacun des nucléides.

Tableau 4.13 Facteurs d'interférence pour la réaction (n,p) qui interfère avec (n,γ)

Nucléides cibles	Éléments à doser	Facteurs d'interférence
^{24}Mg	^{24}Na	980
^{27}Al	^{27}Mg	5,4
^{28}Si	^{28}Al	690

Cette étude a été effectuée à l'aide du premier réacteur SLOWPOKE en service de 1976 à 1998. Cependant, le nouveau réacteur présente des différences de conception et la validité des facteurs d'interférence présentés ci-haut sont sujet à des modifications.

L'interférence se calcule simplement par l'utilisation du facteur d'interférence. Prenons comme exemple ^{27}Al qu'on veut doser par la réaction (n,γ). ^{28}Si interfère par réaction (n,p) en créant ^{28}Al. Afin de déterminer la quantité d'aluminium créée par le silicium, il suffit de connaître la quantité de silicium et d'utiliser le facteur d'interférence. Le standard Coal Fly Ash SRM 1633a nous indiquait la présence de 228000 ppm de silicium.

228000 ppm / 690 = 330 ppm d'aluminium

Le silicium a donc engendré par la réaction (n,p) 330 ppm d'aluminium qu'il faut soustraire au résultat obtenu en laboratoire. Les interférences nucléaires peuvent constituer une source d'erreur mais dans la majorité des cas, elles sont faciles à détecter.

4.8.4 L'interférence spectrale

Les interférences spectrales se définissent comme une situation où deux pics provenant de radio-isotopes différents ont une énergie semblable susceptible de se superposer. Ce

type d'interférence constitue sans doute la principale source d'erreur pour le dosage des cendres. Les cendres contiennent une multitude d'éléments traces pouvant générer plusieurs photopics. De nombreux photopics d'énergie semblables ont compliqué sensiblement l'analyse des résultats. Le tableau 4.14 présente quelques interférences spectrales présentes dans les spectres de cendres.

Tableau 4.14 Interférence spectrale

Élément	Énergie	Élément	Énergie
^{27}Mg	844	^{56}Mn	847
^{124}Sb	603	^{134}Cs	605
^{152}Eu	1112	^{30}Zn	1115
^{60}Co	1332	^{52}V	1334
^{51}Ti	320	^{51}Cr	320

La présence de manganèse et de magnésium a rendu impossible le dosage de ces deux éléments. Le dosage de l'antimoine (Sb) et du césium (Cs) est aussi difficile car ces deux isotopes émettent des rayons gamma de plusieurs énergies semblables. Le cobalt (Co) et le vanadium (V) présentent aussi une interférence spectrale mais ces deux éléments peuvent être dosés à d'autre énergie.

Les interférences spectrales peuvent être éliminées par séparation radio-chimique des éléments. Cependant, aucune séparation radio-chimique n'a été effectuée afin de limiter la portée de ces expérimentations.

Les exemple mentionnés ci-haut ne représentaient qu'une infime partie des interférences présentes dans les spectres. Certaines interférences spectrales ont potentiellement été oubliées lors de l'analyse des résultats et constituent une source d'erreur importante.

CHAPITRE V

VALORISATION DES CENDRES

La prochaine section aborde l'aspect de la valoriation des cendres de centrales thermiques au pétrole. Nous abordons en premier lieu la récupération et l'utilisation possible du vanadium contenu dans les cendres. En deuxième lieu, nous traitons de l'utilisation globale des cendres.

5.1 Utilisation du vanadium

La concentration de vanadium dans les cendres de centrales thermiques au pétrole reste sans contredit l'aspect le plus intéressant concernant la valorisation des cendres. Selon l'expérimentation effectuée, les cendres volantes contiennent de 1,4% (14000 ppm) à 4,8% (48000 ppm) de vanadium. Les cendres de fond contiennent quant à elles de 4,4% à 15% de vanadium.

Les cendres de centrales thermiques au charbon ne contiennent par analogie que de faibles quantités de vanadium 0,03% (300 ppm). La différence de concentration entre les deux combustibles s'expliquerait par leur formation respective. Le charbon est essentiellement créé par l'accumulation et la décomposition de plantes en grande quantité. Le pétrole est quant à lui créé par la décomposition d'organismes marins. Cette théorie, bien que non prouvée totalement, expliquerait la différence marquée des deux produits.

Le minerai de vanadium est utilisé principalement dans les acieries afin de préparer différents alliages. La production mondiale en évolution croissante se chiffrait pour 1998 à 60000 tonnes. Le prix du minerai pentoxide de vanadium V_2O_5 se chiffrait le 14 juillet 2000 à 1,85 $ U.S./livre. Avec la demande en constante évolution pour ce produit, l'extraction du vanadium des cendres de centrales thermiques au pétrole pourrait être envisagée. Quelques programmes de recherche ont été entrepris par différentes compagnies spécialisées en recyclage afin de déterminer si l'utilisation du vanadium pouvait être économiquement rentable. L'extraction du vanadium représente en partie la solution face à l'accumulation des déchets de cendres pour les centrales thermiques au pétrole. À titre d'exemple, calculons le potentiel économique du vanadium à extraire des cendres pour une centrale de 600 MW fonctionnant pendant un an.

Centrale : 600 MW

Production de cendres : 123 g/MWh (Cendres volantes et cendres de fond)

Pourcentage du minerai V_2O_5 : 10% massique

$$600 \text{ Mw} \cdot 8760 \text{ h} \cdot 123 \text{ g/MWh} \cdot 10\% \ (V_2O_5) = 64648 \text{ kg de vanadium/année}$$

$$64648 \text{ kg} \cdot \frac{2{,}2 \text{ livres}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{1{,}85 \text{ \$ U.S.}}{1 \text{ livre}} = 263000 \text{ \$ U.S.}$$

La technologie permettant l'extraction du vanadium des cendres de centrales thermiques au pétrole existe mais la documentation expliquant la technologie est introuvable. Les coûts d'extraction sont aussi inconnus.

5.2 Utilisation globale

Les problèmes reliés à l'accumulation des cendres ont amené plusieurs pays à réévaluer la question de l'entreposage. La mise en bassin et l'amoncellement sont des méthodes dénoncées par plusieurs activistes. L'enfouissement des cendres reste aussi une pratique douteuse puisque la lixiviation des métaux lourds contenus dans les cendres peut entraîner la contamination de la nappe phréatique.

Des politiques de récupération et des programmes de recherche sont développés afin de revaloriser les cendres. Selon les dernières estimations, 10% des cendres de centrales thermiques au charbon, soit 45 millions de tonnes, seraient recyclées. Les données relatives aux centrales thermiques au pétrole sont inexistantes.

Les cendres sont utilisées pour plusieurs applications. Elles sont utilisées dans l'industrie du ciment comme additif au béton (puzzolane), pour le pavage des routes et pour fabriquer des produits dérivés du béton tels que tuiles de toit, tuyaux et blocs de béton. Elles sont aussi utilisées dans le domaine de l'agriculture pour la nutrition des

plantes et dans l'industrie des agrégats. La figure 5.1 démontre l'entreposage de cendres dans des silos à proximité d'une centrale des Pays-Bas.

Figure 5.1 Silo à cendres volantes

CONCLUSION

Ce mémoire a permis en premier lieu de sensibiliser le lecteur à la problématique de l'accumulation des cendres. Face à la demande en énergie toujours grandissante, la production de résidus de combustion (cendres) ne cesse d'augmenter. L'entreposage inadéquat des cendres peut constituer des problèmes de santé par la lixiviation des métaux lourds et par la respiration des poussières. Plus spécifiquement, nous nous sommes intéressés aux cendres de centrales thermiques au pétrole. Bien que les centrales thermiques au pétrole ne constituent qu'une partie faible de l'accumulation des cendres, la quantification et la composition chimique des cendres volantes et cendres de fond n'avaient pas été étudiées en profondeur.

Au total, 26 éléments de cendres de centrales thermiques au pétrole ont été dosés : Na, Al, Ca, Sc,Ti, V, Cr, Fe, Co, Zn, Ga, As, Sr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb, Hf, Ta, W. L'analyse par activation neutronique nous a permis de doser avec rapidité les cendres des centrales de Tracy au Québec, de Lennox en Ontario, de Tufts Cove en Nouvelle-Écosse et de Coleson Cove au Nouveau-Brunswick. Les cendres de fond ont été séparées par granulométrie afin de déterminer s'il y avait une corrélation entre le diamètre des grains et la concentration des éléments. Les résultats obtenus, d'une précision moyenne, n'ont pas permis de déterminer de corrélation entre le diamètre des particules et la concentration d'éléments mis à part pour l'antimoine (Sb). Les résultats

tendent à démontrer que la concentration d'antimoine augmente lorsque la granulométrie est plus faible.

Nous avons par ailleurs analysé la différence de composition chimique entre les cendres volantes et les cendres de fond de centrales thermiques au pétrole. L'observation des résultats permet de conclure que les cendres de fond contiennent les éléments observés en plus grande concentration.

Nous avons par la suite comparé les cendres volantes de centrales thermiques au pétrole aux cendres volantes de centrales thermiques au charbon. Ces observations ont permis de conclure que les cendres de centrales thermiques au pétrole contiennent les éléments chimiques en moins grande concentration, mis à part ceux-ci: Na, V, Co, Zn, Sb, Ga, Ta. La quantité de vanadium retrouvée dans les échantillons de cendres de centrales thermiques au pétrole est 20 fois plus élevée que celle contenue dans les cendres de charbon. Cette différence marquée fait des cendres de centrales thermiques au pétrole un gisement potentiel de vanadium utile pour l'industrie de l'acier.

Des calculs quantitatifs ont été effectués dans le but de comparer la production de cendres par les deux types de centrales. Différentes études démontraient que la production de cendres de centrales thermiques au charbon se situait aux alentours de 34.2 kg/MWh. Avec l'aide du personnel de la centrale de Tracy, il a été établi qu'un

MWh produisait 123 g. Les centrales thermiques au pétrole produisent 275 fois moins de cendres pour la même production électrique.

L'analyse de la composition chimique et la quantification de cendres produites par MWh permettent d'affirmer que les centrales sont beaucoup moins polluantes sur le plan de l'émission des éléments traces.

L'analyse par activation et la méthode absolue utilisée pour la quantification des éléments se sont avérées très rapides. Cependant, l'activation des cendres générait une grande activité et l'analyse a dû être effectuée à l'aide de très petites quantités. De nombreuses interférences spectrales ont causé des problèmes pour l'analyse des résultats. Finalement, la méthode absolue, d'une précision moyenne, influe sur la qualité des résultats obtenus.

La valorisation du vanadium contenu dans les cendres de centrales thermiques au pétrole a aussi été abordée. Nous avons déterminé que les concentrations de vanadium variaient de 1,4% à 15%. Cependant, le manque d'études concernant ce sujet limite les conclusions à apporter, car des études de rentabilité doivent être effectuées afin de déterminer si la récupération de vanadium est utile. Des études pourraient être effectuées dans cette voie de recherche. Très peu de documentation a été trouvée sur le sujet.

Une étude sur la lixiviation des cendres de centrales thermiques au pétrole serait utile pour quantifier la pollution induite aux nappes phréatiques. Des études existent concernant la lixiviation des cendres de centrales thermiques au charbon mais la variabilité des conclusions existantes amène à penser que d'autres études devraient être établies.

RÉFÉRENCES

BERTIN, B. (1980) Analyse par activation neutronique (Slowpoke) d'éléments traces dans les huiles lubrifiantes usagées. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.

BABILLO, M.E. (1985) Application de l'analyse par activation au dosage des polluants atmosphériques. Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada.

COLLECTION DE NOTES INTERNES DE LA DIRECTION DES ÉTUDES ET RECHERCHES (1996) Caractérisation physico-chimique de cendres volantes de charbon avec désulfuration primaire – essais de lixivation. Électricité de France, France.

DIRECTION DES ÉTUDES ET RECHERCHES D'ÉLECTRICITÉ DE FRANCE. (1980) Énergie électrique et environnement. Éditions Eyrolles, Paris, France.

ENVIRONNEMENT CANADA (1992) Code de recommandations techniques pour la protection de l'environnement applicable aux centrales thermiques, Phases de l'exploitation. Publication de la Protection de l'environnement, Ottawa, Canada.

GALNIER, J.L., ZIKOVSKY, L. (1981) Calculation of primary. Journal of Radioanalytical Chemistry.

KNOLL, G.L. (1989) Radiation Detection and Measurement. John Wiley & sons, Inc, États-Unis.

LE CONSEIL CANADIEN DES MINISTRES DE L'ENVIRONNEMENT (1991) Lignes directrices nationales sur l'enfouissement des déchets dangereux. Ministère des Approvisionnements et Services Canada, Canada.

LI, K. et PRIDDY, P. (1985) Power Plant System Design. John Wiley & Sons, Etats-Unis.

OBRUSNIK, STARKOVA, B. et BLAZEK, J. (1989) Composition and morphology of stack emissions from coal and oil fuelled boilers. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 133, No. 2, 377 – 390.

ORVINI, E., PIRICO, R. (1995) Mass Balance Evaluation in Power Plant Using Neutron Activation Analysis (NAA). Microchemical Journal, Vol 51, 159 – 165.

OUSMOI, M. (1998) Analyse par activation neutronique de l'argile québécoise utilisée pour la fabrication de la céramique amérindienne. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Canada.

TORREY, S. (1978) Trace Contaminant from Coal. Pollution technology review 50, Noyes Data Corporation, New Jersey. États-Units.

ZIKOVSKY, L. (1995). Analyse par activation. Notes de cours. École Polytechnique de Montréal. Canada.