



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(19)

(11) Numéro de publication:

0 018 923

A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 80400616.1

(51) Int. Cl.³: **G 21 F 9/12**

(22) Date de dépôt: 06.05.80

(30) Priorité: 07.05.79 FR 7911470

(43) Date de publication de la demande:
12.11.80 Bulletin 80/23

(84) Etats Contractants Désignés:
BE DE GB

(71) Demandeur: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Etablissement de Caractère Scientifique Technique et
Industriel
B.P. 510
F-75752 Paris Cedex 15(FR)

(72) Inventeur: Berton, Yves
"La Taillade"
F-13610 Le Puy Sainte Reparade(FR)

(72) Inventeur: Chauvet, Pierre
308, Montée des Bassins
F-04100 Manosque(FR)

(74) Mandataire: Mongredien, André et al,
c/o Brevatome 25, rue de Ponthieu
F-75008 Paris(FR)

(54) Procédé de décontamination en ruthénium d'effluents radioactifs liquides.

(57) L'invention a pour objet un procédé de décontamination en ruthénium d'effluents radioactifs liquides.

Ce procédé consiste : a) à ajuster le pH dudit effluent à une valeur inférieure à 5 et à lui ajouter des ions cuivriques ; b) à mettre en contact avec du fer l'effluent ainsi traité pour former un précipité de cuivre qui entraîne le ruthénium ; c) à séparer l'effluent liquide des boues formées.

Application au traitement d'effluents radioactifs provenant d'une installation de traitement de combustibles irradiés.

EP 0 018 923 A1

La présente invention a pour objet un procédé de décontamination en ruthénium d'effluents radioactifs utilisable pour des effluents bruts ou pour des effluents soumis préalablement à des traitements de décontamination chimique de type classique.

On sait que des effluents radioactifs tels que des solutions provenant du traitement de combustibles irradiés peuvent être soumis à différents traitements chimiques de décontamination permettant en particulier d'éliminer le ruthénium. Ces traitements consistent pour la plupart à former au sein de l'effluent à traiter des précipités aptes à fixer le ruthénium, par exemple en ajoutant à cet effluent des ions ferreux et des ions cuivriques et en alcalinisant en suite le milieu pour précipiter les composés correspondants de fer et de cuivre.

Cependant, les effluents ainsi traités présentent encore une teneur en ruthénium trop importante, ce qui nécessite un traitement complémentaire pour amener leur activité résiduelle en ruthénium à des valeurs acceptables.

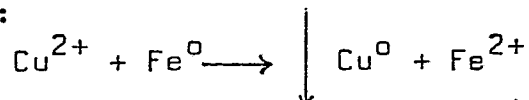
La présente invention a précisément pour objet un procédé de décontamination en ruthénium d'effluents radioactifs liquides qui permet en particulier d'améliorer le taux de décontamination en ruthénium d'effluents traités préalablement par des procédés chimiques de type classique.

Le procédé selon l'invention de décontamination en ruthénium d'un effluent liquide radioactif se caractérise en ce qu'il consiste :

- a) - à ajuster le pH dudit effluent à une valeur inférieure à 5 et à lui ajouter des ions cuivriques ;
- b) - à mettre en contact avec du fer ledit effluent ainsi traité pour former un précipité de cuivre qui entraîne le ruthénium, et
- c) - à séparer l'effluent liquide des boues formées.

Le procédé de l'invention tire avantageusement profit du fait qu'en mettant en contact un effluent contenant

des ions Cu^{2+} avec du fer, on obtient selon le schéma réactionnel suivant :



un dépôt de cuivre qui entraîne la majeure partie du ruthénium, ce dépôt de cuivre étant accompagné d'une mise en solution partielle du fer dans l'effluent à l'état de fer ferreux.

Par ailleurs, selon l'invention on peut encore améliorer le taux de décontamination de l'effluent en ruthénium en ajustant ensuite à une valeur supérieure à 8 le pH de l'effluent pour précipiter le fer passé en solution, ce qui permet de fixer sur le précipité d'hydroxyde de fer une quantité complémentaire de ruthénium.

Selon une caractéristique avantageuse du procédé de l'invention, la quantité d'ions cuivriques ajoutés audit effluent est de 50 à 100 mg d'ions Cu^{2+} par litre d'effluent.

Selon une autre caractéristique du procédé de l'invention, on met en contact ledit effluent contenant les ions cuivriques avec une quantité molaire de fer supérieure à la quantité molaire d'ions cuivriques ajoutée audit effluent.

Avantageusement, la quantité de fer utilisée correspond à environ 500 mg de fer par litre d'effluent.

Selon l'invention, on peut réaliser l'étape de mise en contact avec du fer de l'effluent contenant des ions cuivriques des deux manières suivantes :

- soit en faisant percoler cet effluent sur une colonne contenant du fer, par exemple sous la forme de copeaux, de laine ou de grenaille de fer ;
- soit en agitant l'effluent avec du fer en poudre dans un contacteur de type classique.

Le procédé de l'invention présente notamment l'avantage de conduire à un taux de décontamination satisfaisant et d'éviter par ailleurs la formation de volumes importants de précipités et de boues qui doivent être ensuite stockés.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de l'exemple suivant donné bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

5 Dans cet exemple, on traite selon le procédé de l'invention un effluent radioactif provenant d'une usine de retraitement de combustibles nucléaires irradiés, cet effluent ayant été traité au préalable par voie chimique.

10 Lors de ce traitement chimique préalable, on a ajouté à l'effluent qui présentait initialement une activité radiochimique en ruthénium 106 de 45 000 microcuries par m³, des ions cuivriques et des ions ferreux sous la forme d'une solution aqueuse des sulfates correspondants, puis de la soude pour amener le pH de l'effluent à une valeur d'environ 8,5, ce qui a permis de
15 former dans cet effluent des précipités entraînant le ruthénium. Après coagulation et filtration des précipités, l'effluent présentait une activité en ruthénium 106 de 3 180 microcuries par m³ et avait les caractéristiques suivantes :

20 Chimiques :

pH	7,7
Potentiel Redox/ECS mV	+294
Extrait sec g/l	22
PO ₄ ³⁻ mg/l	70

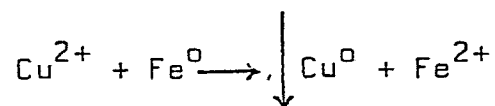
25 Radiochimiques en 1.10⁻⁶ Ci/m³:

90 _{SR}	770
103 _{Ru}	50
106 _{Ru}	3 180
125 _{Sb}	900
30 134 _{Cs}	3 450
137 _{Cs}	15 750

Après ce traitement préalable, on ajoute à l'effluent une solution de sulfate cuivrique de façon à introduire environ 100 mg d'ions cuivriques par litre d'effluent.

Au préalable, on a ajusté le pH de l'effluent à une valeur de 3 par addition d'acide nitrique afin d'éviter la précipitation des ions cuivriques sous la forme d'hydroxyde cuivrique.

5 Après stabilisation du pH, on met en contact l'effluent avec du fer en poudre, la quantité de fer utilisée étant de 500 mg par litre d'effluent, en soumettant l'ensemble à une agitation pendant quelques minutes dans un contacteur de type classique, ce qui permet d'obtenir
10 selon le schéma réactionnel suivant :



un dépôt de cuivre et le passage partiel en solution du fer à l'état ferreux.

15 On ajoute ensuite à l'effluent une quantité de soude suffisante pour amener le pH à une valeur sensiblement égale à 8,5, ce qui conduit à la précipitation du fer passé en solution, et assure une décontamination complémentaire en ruthénium car le ruthénium se fixe sur le précipité de fer ainsi formé. On sépare enfin, par exemple
20 par décantation, l'effluent liquide des boues formées.

A la fin de ce traitement, le volume des boues formées représente 1,5 % du volume de l'effluent traité. Le taux de décontamination FD de l'effluent en ruthénium, qui correspond au rapport entre les activités en ruthénium
25 de l'effluent avant et après traitement de décontamination est de l'ordre de 8.

Des expériences similaires conduites sur des effluents analogues en faisant varier le pH initial de l'effluent entre 2 et 3 et la quantité d'ions cuivriques
30 ajoutée entre 50 et 100 mg par litre d'effluent ont montré que l'on obtenait un FD en ruthénium compris entre 3 et 10. Le volume des boues formées représentait entre 1 et 2 % du volume de l'effluent traité.

On constate ainsi que la mise en oeuvre de l'invention permet d'améliorer de façon importante le taux de décontamination en ruthénium d'un effluent prétraité par voie chimique.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de décontamination en ruthénium d'un effluent liquide radioactif, caractérisé en ce qu'il consiste :

- 5 a) - à ajuster le pH dudit effluent à une valeur inférieure à 5 et à lui ajouter des ions cuivriques,
b) - à mettre en contact avec du fer l'effluent ainsi traité pour former un précipité de cuivre qui entraîne le ruthénium, et
c) - à séparer l'effluent liquide des boues formées.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, après la mise en contact de l'effluent liquide avec le fer, on ajuste le pH à une valeur supérieure à 8.

15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité d'ions cuivriques ajoutée audit effluent est de 50 à 100 mg d'ions Cu^{2+} par litre d'effluent

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on met en contact ledit effluent contenant des ions cuivriques avec une quantité molaire de fer supérieure à la quantité molaire
20 d'ions cuivriques ajoutée audit effluent.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on met en contact ledit effluent avec une quantité de fer correspondant à environ 500 mg de fer par litre d'effluent.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 80 40 0616

0018923

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ¹)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	FR - A - 2 124 126 (C.E.A.) * Revendication 1 *	1	G 21 F 9/12
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 12, 22 mars 1976 ref. 79402y, page 369 Columbus Ohio, US & JP - A - 75 140799 (EBARA MFG CO LTD)(12-11-1975) * Résumé *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
			G 21 F 9/00 9/10 9/12
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
☒ Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 11-07-1980	Examineur NICOLAS