

12

⑤¹ Int. Cl.³: **G 21 F 9/00**

(51)

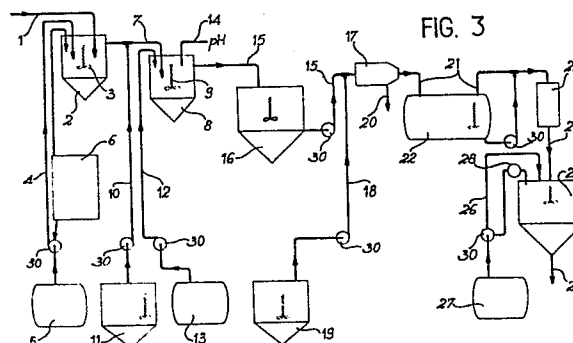
71 Demandeur: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Etablissement de Caractère Scientifique Technique et
Industriel
B.P. 510
F-75752 Paris Cedex 15(FR)

(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)

(57) Ce procédé comprend les étapes successives de réduction des ions permanganate par addition d'eau oxygénée (réipient 2) d'alcalinisation à un pH égal ou supérieur à 12 (réipient 8), de séparation du précipité formé (centrifugeuse 17) et d'acidification finale de la phase liquide restante pour porter son pH à une valeur compatible avec son rejet dans la nature (réipient 25). Application dans un dispositif de traitement des effluents de décontamination des réacteurs nucléaires refroidis au sodium.



La présente invention a pour objet un procédé de traitement des effluents provenant de la décontamination de composants de réacteurs nucléaires, tels que ceux qui résultent de la décontamination de pièces métalliques en acier inoxydable ayant séjourné pendant un certain temps au contact du fluide réfrigérant d'un réacteur nucléaire, ce fluide pouvant être constitué par de l'eau ou par du sodium liquide.

On sait que dans un réacteur nucléaire de ce dernier type, les mouvements de convection qui se produisent au sein de la masse de sodium conduisent au transfert de certains atomes radioactifs qui sont véhiculés ainsi par le réfrigérant métallique liquide et viennent contaminer certains composants du réacteur. Un des radionucléides le plus fréquemment rencontré parmi les responsables de cette contamination, est le manganèse 54 qui prend naissance dans le coeur du réacteur par réaction $^{54}\text{Fe} (n, p) \rightarrow ^{54}\text{Mn}$.

Pour réaliser la décontamination de ces pièces en acier inoxydable, on fait appel de façon connue à des agents chimiques en solution qui permettent de dissoudre les produits actifs ainsi déposés sur les pièces. Les agents chimiques utilisés sont de nature variable, mais contiennent en général des acides et/ou des bases en solution aqueuse et sont souvent complétés par le permanganate de potassium qui agit comme agent oxydant.

De façon classique, la composition d'un tel effluent de décontamination est la suivante:

	acidité :	1,5 à 3 N
	Na^+	: 5 à 10 g/l
	K^+	: 0,2 à 0,5 g/l
30	PO_4^{3-}	: 20 à 80 g/l
	SO_4^{2-}	: 5 à 10 g/l
	MnO_4^-	: 0,5 à 1 g/l

La radioactivité, due principalement aux produits d'activation : ^{54}Mn - ^{60}Co - ^{51}Cr est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} Ci/m³.

Le traitement chimique d'un tel effluent doit avoir pour but d'une part la décontamination, qui consiste à faire passer l'essentiel de la radioactivité dans des précipités de boues que l'on stocke ultérieurement à part de façon à pouvoir rejeter la phase liquide dans la nature, et, d'autre part l'obtention d'une bonne concentration desdites boues formées au cours du traitement de l'effluent, c'est à dire d'un faible volume de ces boues par rapport au volume initial de l'effluent liquide à traiter. C'est ici le lieu de rappeler que l'on mesure de façon classique la qualité de la décontamination à laquelle on parvient en utilisant le facteur de décontamination (en abrégé FD) qui s'exprime, pour chaque radionucléide présent, par le rapport entre les activités de ce radionucléide dans la solution avant et après le traitement de l'effluent. Par ailleurs, pour chacun des radionucléides envisagés, des normes de sécurité définissent en activité, c'est à dire en nombre de désintégrations par unité de volume et par unité de temps, la concentration maximale admissible pour la population (en abrégé C. M. A. P.) dans l'eau de boisson. Enfin, des questions de pH peuvent se présenter, en ce sens que les eaux de rejets ne doivent pas perturber trop gravement par leur acidité ou leur alcalinité les qualités du milieu biologique environnant.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de traitement de tels effluents de décontamination qui permet d'obtenir à la fois des facteurs de décontamination satisfaisants, une bonne concentration des boues à stocker et le rejet dans la nature d'une phase liquide acceptable au regard des normes légales définies.

Ce procédé de traitement qui s'applique aux effluents du type de ceux qui comportent en solution des ions permanganate, phosphate et sulfate, et des ions radioactifs de manganèse, de chrome et de cobalt, se caractérise essentiellement en ce qu'il comprend les étapes successives de réduction des ions permanganate par addition d'eau oxygénée, d'alcalinisation à un pH égal ou supérieur à 12, de sépara-

tion du précipité formé et d'acidification finale de la phase liquide restante pour porter son pH à une valeur compatible avec son rejet dans la nature.

5 Selon une caractéristique importante de la présente invention, on améliore les facteurs de décontamination en ajoutant dans l'effluent un sel de nickel ou un sel ferreux après l'addition d'eau oxygénée et avant alcalinisation. A titre d'exemple préféré, le sel de nickel peut être soit le sulfate SO_4Ni , soit le nitrate $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
10 le sel ferreux utilisé est le plus souvent le sulfate $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Selon une autre caractéristique importante de la présente invention, la réduction des ions permanganate est effectuée par de l'eau oxygénée, en général à 100 volumes,
15 laquelle est ajoutée à la phase liquide jusqu'à l'obtention d'un ajustement du potentiel d'oxydoréduction à une valeur voisine de 550 mV par rapport à une électrode au calomel.

Dans la majorité des cas, il est avantageux d'effectuer la séparation du précipité de boues au sein de la
20 phase liquide par centrifugation.

La présente invention a également pour objet un dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé.

Le dispositif pour la mise en oeuvre du procédé se caractérise en ce qu'il comprend une première cuve communiquant avec une deuxième cuve, les deux cuves étant
25 munies de moyens d'agitation, des moyens pour introduire dans ladite première cuve l'effluent liquide à traiter et l'eau oxygénée, des moyens pour ajuster à la valeur voulue le potentiel d'oxydo-réduction de l'effluent présent dans
30 ladite cuve, des moyens pour introduire dans ladite deuxième cuve un sel de nickel et une solution alcaline, des moyens pour ajuster à la valeur voulue le pH de l'effluent présent dans ladite cuve, des moyens pour séparer de l'effluent le précipité formé et pour l'amener dans une troi-
35 sième cuve munie de moyens d'agitation, des moyens pour introduire dans ladite troisième cuve une solution acide et

des moyens pour ajuster le pH de l'effluent à la valeur désirée.

Ce dispositif est caractérisé en ce que les moyens pour séparer le précipité formé sont constitués par une centrifugeuse et par un filtre.

De toute façon, l'invention sera mieux comprise en se référant à la description qui suit de trois exemples de mise en oeuvre du procédé, exemples qui seront décrits en se référant également aux figures 1 à 3 ci-jointes sur lesquelles :

- la figure 1 représente les variations du facteur de décontamination en fonction du pH de la solution;

- la figure 2 représente le volume apparent des boues en pourcentage par rapport au volume initial d'effluents en fonction du champ appliqué par la centrifugeuse, exprimé en accélérations de la pesanteur g;

- la figure 3 représente un dispositif de mise en oeuvre du procédé de traitement des effluents objet de l'invention.

EXEMPLE 1

- Cet exemple donne les résultats d'un traitement, par le procédé selon l'invention, d'un effluent ayant la composition suivante:

acidité: 2,1 N

KMnO_4 : 0,6 g/l

PO_4^{3-} : 64,6 g/l

SO_4^{2-} : 3,7 g/l

^{54}Mn : $435 \times 10^{-6} \text{ Ci/m}^3$

^{51}Cr : $15 \times 10^{-6} \text{ Ci/m}^3$

^{60}Co : $21 \times 10^{-6} \text{ Ci/m}^3$

L'eau oxygénée ajoutée est de l'eau oxygénée à 100 volumes et la quantité utilisée a été de 1,1 ml/l de solution. L'alcalinisation à un pH supérieur à 12 a été obtenue à l'aide de soude en quantité égale à 85 g/l de solution.

On a effectué deux traitements, l'un avec nickel

et l'autre sans nickel. Le nickel est introduit sous forme d'une solution de sulfate de nickel SO_4Ni à 0,3 g/l. On donne dans le tableau suivant, pour chacun des trois radio-nucléïdes ^{54}Mn , ^{60}Co et ^{51}Cr , les activités en micro-curies/
5 m^3 avant et après le traitement. On constate que l'on obtient déjà de bons facteurs de décontamination par le traitement eau oxygénée plus soude, mais que ces facteurs sont encore nettement améliorés si l'on ajoute le sel de nickel. On obtient alors un facteur de décontamination supérieur à
10 430 pour le manganèse, supérieur à 15 pour le chrome et égal à 10 pour le cobalt.

	^{54}Mn										^{60}Co				^{51}Cr			
	1.10^{-6} Ci/m^3				F.D	1.10^{-6} Ci/m^3				F.D	1.10^{-6} Ci/m^3							
	av. trait		ap. trait			av. trait		ap. trait			av. trait		ap. trait					
H_2O_2 (100 volumes) 1,1ml/l NaOH q.s. pH=13 (85 g/l)	435		4	108	21	10	2,1	15	10			1,5						
H_2O_2 (100 volumes) 1,1ml/l Ni^{2+} (sulfate) 0,3 g/l NaOH q.s. pH=13 (85 g/l)	435	< 1	> 430	21	de 1 ^{er} ordre de 2	10	15	< 1	> 15									

EXEMPLE 2

Le deuxième exemple de mise en oeuvre du procédé de traitement selon l'invention concerne une solution d'effluents dont l'activité initiale (indiquée plus bas) est nettement plus importante que les activités de l'effluent de l'exemple précédent. On verra dans le tableau qui suit que les résultats obtenus en ce qui concerne le facteur de décontamination sont de ce fait beaucoup plus spectaculaires. Cet effluent présente les caractéristiques chimiques suivantes :

Acidité : 2,23 N
 Na^+ : 4,6 g/l
 PO_4^{3-} : 73,7 g/l
 SO_4^{2-} : 4,9 g/l
 MnO_4 : 0,6 g/l

Dans cet exemple, on a traité la solution d'effluents par une addition d'eau oxygénée à 100 volumes à la dose de 1,5 ml/l de solution pour réduire les ions permanganate; on a ensuite ajouté 0,3 g/l de solution d'ions nickel sous forme de sulfate puis on a alcalinisé le milieu par addition de 80 à 95 g/l de soude pour obtenir un pH égal ou supérieur à 12.

On a obtenu les facteurs de décontamination mentionnés dans le tableau ci-dessous, dans lequel les activités sont exprimées en micro-curies/m³.

	Act. Initiale	F.D	Act. Résiduelle
	10 ⁻⁶ Ci/m ³		10 ⁻⁶ Ci/m ³
⁵⁴ Mn	160 000	1000	160
⁶⁰ Co	1 000	200	5
⁵¹ Cr	18 000	20	900

EXEMPLE 3 :

Cet exemple concerne des expériences comparatives effectuées avec le nickel et d'autres cations métalliques tels que le fer, le cuivre, le calcium ou le cobalt, afin de comparer les facteurs de décontamination obtenus. Le tableau suivant fait apparaître de toute évidence la supériorité très nette du nickel sur les autres cations. Dans toutes ces expériences, on a introduit 1,5 ml d'eau oxygénée à 100 volumes par litre d'effluent et après addition du sel métallique, on a ajouté de la soude jusqu'à obtenir un pH de 12. Dans le tableau qui suit, on a ajouté au facteur de décontamination spécifique de chacun des trois radionucléides précédents une colonne dénommée "gamma total" et correspondant à la décontamination globale de tous les émetteurs gamma considérés dans leur ensemble.

Cation	Ajout mg/l	Facteurs de décontamination			
		γ total	^{54}Mn	^{60}Co	^{51}Cr
—	—	230	240	60	7
Fe ³⁺	300	22	24	7	7
Cu ²⁺	300	21	24	27	9
Ca ²⁺	300	100	120	25	30
Co ²⁺	300	25	30	50	30
Ni ²⁺	100	400	420	150	5
Ni ²⁺	200	710	750	150	11
Ni ²⁺	300	900	920	200	23
Ni ²⁺	400	1400	1500	200	25

En ce qui concerne l'influence du pH auquel on porte la solution après l'étape de réduction des ions permanganate et l'addition d'un sel métallique, on se reportera avantageusement à la figure 1, qui montre, dans les conditions de l'expérience correspondant à l'avant-dernière ligne du tableau ci-dessus (300mg/l d'ions nickel) l'influence du pH de la solution, porté en abscisses sur le

facteur de décontamination obtenu pour chacun des trois radionucléides contenus dans l'effluent de départ, à savoir le ^{51}Cr , le ^{60}Co , et le ^{54}Mn . Il est évident, lorsqu'on consulte cette courbe, que l'effet maximum du pH sur la décontamination se situe pour une valeur de ce dernier égale ou supérieure à 12.

Les boues formées par précipitation au cours du traitement chimique sont en général très divisées et, compte tenu de la salinité élevée de l'effluent traité, elles ne décantent pas. Dans ces conditions, pour obtenir une véritable séparation des phases liquides et solides, on doit avoir recours à une opération de filtration ou de préférence de centrifugation car cette dernière technique est beaucoup plus efficace en raison de la faible cohésion des boues. Une filtration complémentaire permet d'éliminer les fines particules qui seraient éventuellement restées en suspension après la centrifugation.

Le pH de fin de traitement (≥ 12) est abaissé entre pH = 5,5 et pH = 8,5 pour pouvoir rejeter l'effluent dans le milieu récepteur; cette correction du pH entraîne une addition d'acide nitrique voisine de 75 kg/m^3 (HNO_3 - 13N) ou de 35 kg/m^3 d'acide sulfurique (H_2SO_4 - 36 N)

Sur la figure 2, on a représenté la courbe montrant l'évolution du volume apparent des boues en pourcentage par rapport au volume initial d'effluent, en fonction du champ centrifuge appliqué, ledit champ étant exprimé en unités g d'accélération de la pesanteur terrestre. Dans le tableau suivant, on a regroupé les résultats de la figure 2 en donnant le volume apparent des boues tassées et leur humidité résiduelle en fonction du champ centrifuge appliqué et de la durée en minutes de l'application de ce champ. On voit ainsi que dans les meilleures conditions de traitement, les boues déshydratées présentent un volume de 30 ml/l de solution avec une humidité de 86 %.

Conditions de centrifugation		Caractéristiques des boues	
Nb de "g"	Durée mn	% en volume	Humidité % en poids
5 650	2	5,4	88
650	10	3,4	86
1000	2	4,4	87
1000	10	3,0	86

10 En se référant maintenant à la figure 3, on va décrire le schéma d'une installation de traitement des effluents de décontamination, conforme à la présente invention.

Sur ce schéma, les effluents sont amenés par
 15 une conduite 1 dans une première cuve 2 munie d'un agitateur 3. Par la canalisation 4, on injecte dans le récipient 2, l'eau oxygénée contenue dans un réservoir de stockage 5 en contrôlant à l'aide d'un dispositif en soi connu 6 le potentiel d'oxydoréduction de cette solution de façon à
 20 l'amener à la valeur voulue, généralement voisine de 550mV par rapport à une électrode à calomel. Les effluents séjournent généralement pendant une durée de l'ordre de 30 minutes dans la cuve 2.

Une canalisation 7 conduit alors les effluents
 25 dans un deuxième récipient 8 également muni d'un agitateur 9 et dans lequel on introduit par la conduite 10 le sulfate de nickel stocké dans le récipient 11, et, par la conduite 12 la soude stockée dans le récipient 13 pour amener le pH à une valeur égale ou supérieure à 12 que l'on contrôle à
 30 l'aide de la sonde 14. L'effluent transite ensuite au travers de la canalisation 15 dans une capacité tampon 16 avant de parvenir dans la centrifugeuse 17 où a lieu la séparation des boues par essorage. Pour faciliter cette séparation, il peut être avantageux d'ajouter à la solution
 35 un agent flocculant que l'on introduit par la conduite 18 en provenance d'un réservoir de stockage 19. Les boues sortent

en 20 de la centrifugeuse 17 et la phase liquide, séparée des boues, transite ensuite par la conduite 21 au travers d'une deuxième capacité tampon 22. A ce stade, l'effluent liquide doit être encore filtré au travers du filtre 23
5 pour éliminer les fines particules qui n'auraient pas été totalement séparées par centrifugation; la conduite 24 mène ensuite la phase liquide ainsi traitée dans une nouvelle cuve 25 munie d'un agitateur et dans laquelle on introduit par une canalisation 26 la quantité d'acide (ni-
10 trique ou sulfurique) nécessaire en provenance du récipient de stockage 27 pour ajuster le pH avant rejet à une valeur compatible avec les réglementations en vigueur et généralement aux alentours de 7. Le contrôle de la valeur du pH est effectué par une sonde 28 en dérivation sur la cuve 25. Le
15 rejet final peut alors avoir lieu par gravité à la base 29 du récipient 25.

Bien entendu, un certain nombre de pompes sont nécessaires pour mettre en mouvement les liquides véhiculés aux différents stades de l'installation et celles-ci sont
20 représentées schématiquement par les références 30.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement des effluents de décontamination, notamment de composants de réacteurs nucléaires, du genre de ceux qui comportent en solution des ions permanganate, phosphate et sulfate et des ions actifs de manganèse, de chrome et de cobalt, caractérisé en ce qu'il comprend
5 les étapes successives de réduction des ions permanganate par addition d'eau oxygénée, d'alcalinisation à un pH égal ou supérieur à 12, de séparation du précipité formé et d'acidification finale de la phase liquide restante pour
10 porter son pH à une valeur compatible avec son rejet dans la nature.

2. Procédé de traitement des effluents selon la revendication 1, caractérisé en ce que, après ladite étape de réduction par l'eau oxygénée, on ajoute dans l'effluent
15 un sel de nickel, choisi de préférence parmi le groupe comprenant le sulfate SO_4Ni et le nitrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

3. Procédé de traitement des effluents selon la revendication 1, caractérisé en ce que, après ladite étape de réduction par l'eau oxygénée, on ajoute dans l'effluent
20 un sel ferreux, de préférence le sulfate $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

4. Procédé de traitement des effluents selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'eau oxygénée est ajoutée jusqu'à ajustement du potentiel d'oxydoréduction à une valeur voisine de 550 mV par rapport à une
25 électrode à calomel.

5. Procédé de traitement des effluents selon la revendication 1, caractérisé en ce que la séparation du précipité de la phase liquide se fait par centrifugation.

6. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé
30 selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend une première cuve communiquant avec une deuxième cuve, les deux cuves étant munies de moyens d'agitation, des moyens pour introduire dans ladite première cuve l'effluent liquide à traiter et l'eau oxygénée, des
35 moyens pour ajuster à la valeur voulue le potentiel d'oxydo-réduction de l'effluent présent dans ladite cuve, des moyens pour introduire dans ladite

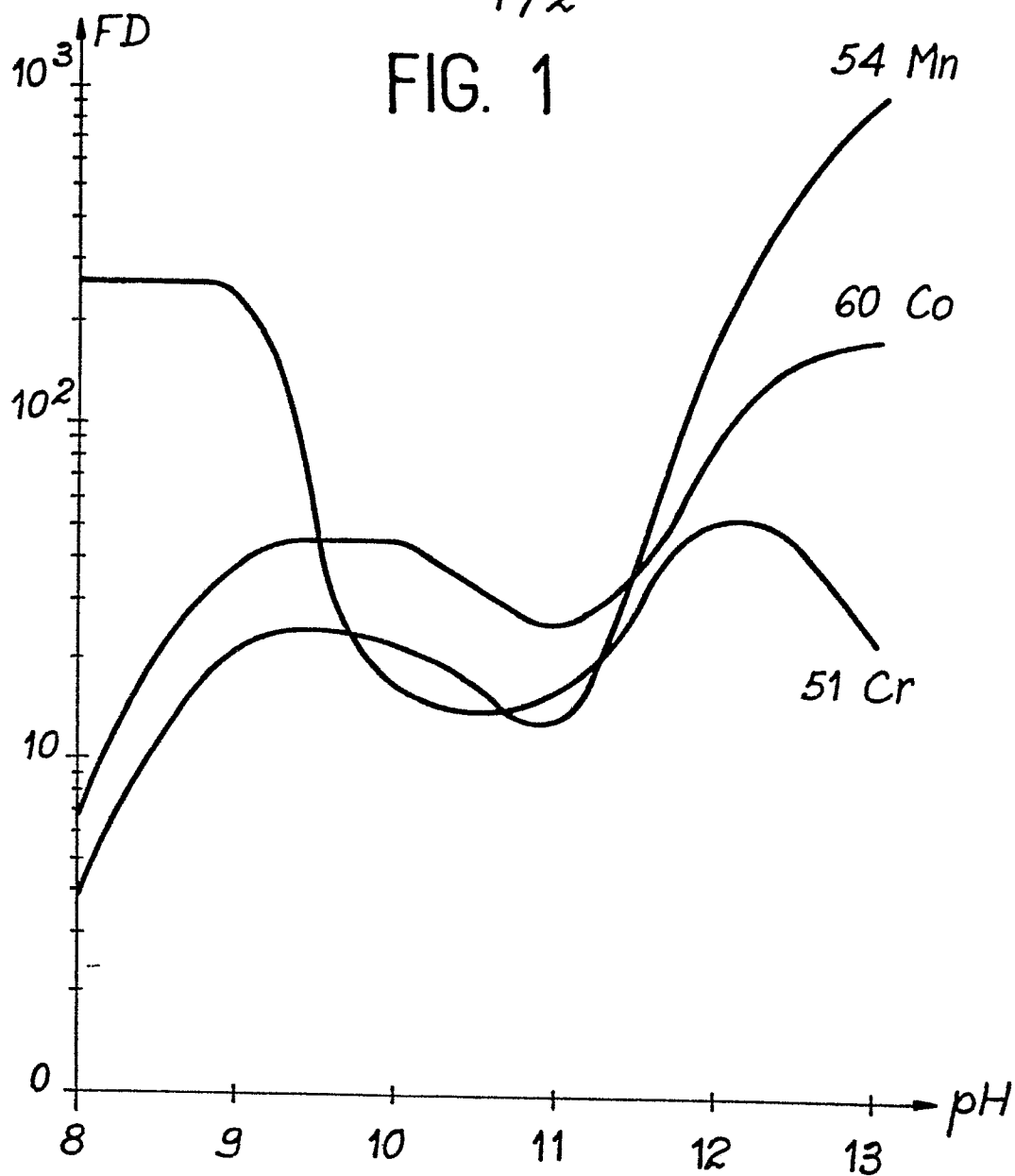
deuxième cuve un sel de nickel et une solution alcaline, des moyens pour ajuster à la valeur voulue le pH de l'effluent présent dans ladite cuve, des moyens pour séparer de l'effluent le précipité formé et pour l'amener dans une

5 troisième cuve munie de moyens d'agitation, des moyens pour introduire dans ladite troisième cuve une solution acide et des moyens pour ajuster le pH de l'effluent à la valeur désirée.

10 7. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que les moyens pour séparer le précipité formé sont constitués par une centrifugeuse et par un filtre.

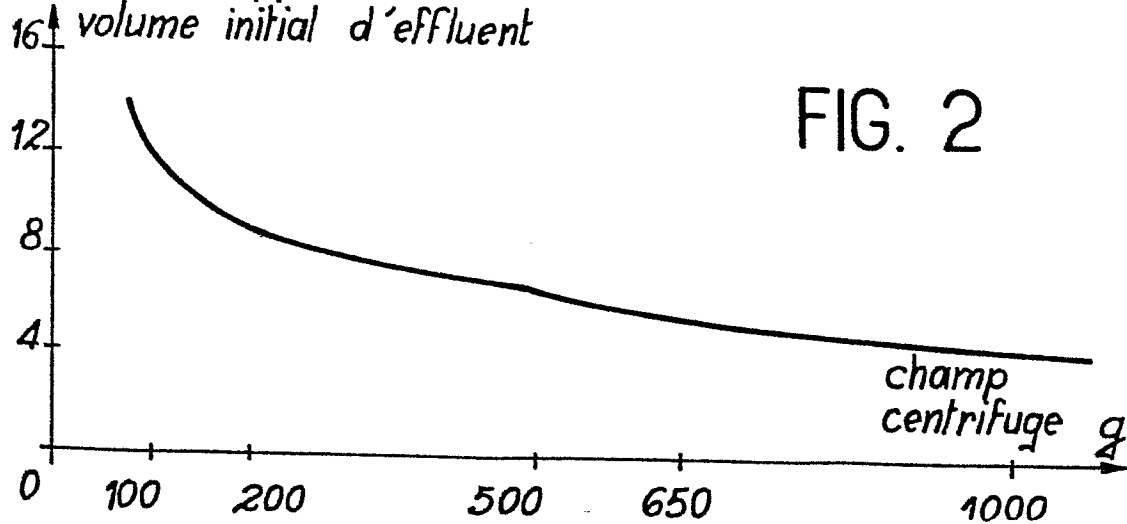
1/2

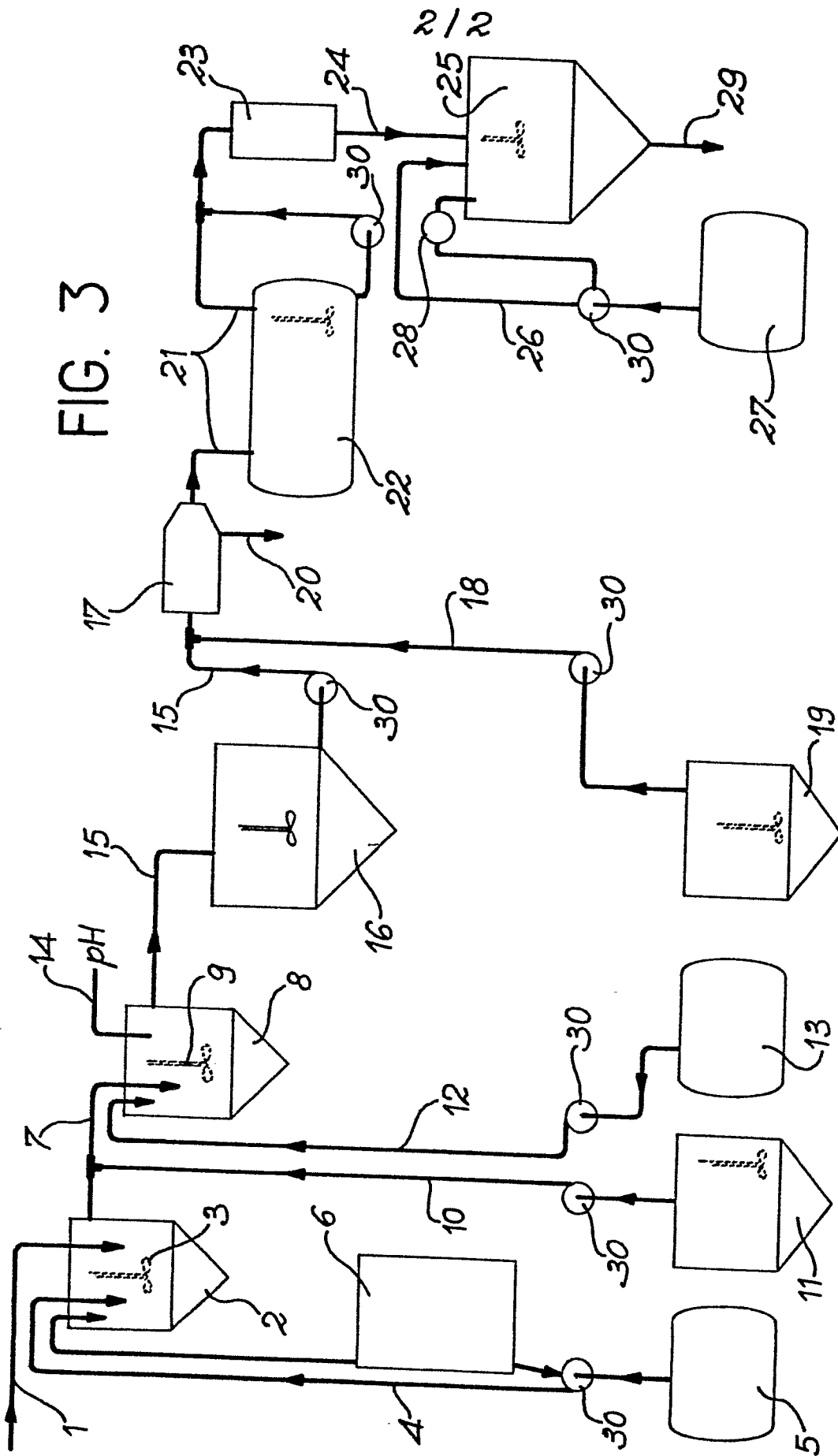
FIG. 1



% par rapport au
volume initial d'effluent

FIG. 2



$$\frac{G}{F}M$$




Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0021911

Numéro de la demande

EP 80 40 0790

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	<u>FR - A - 2 031 844 (C.E.A.)</u> * Revendications 1,4 * --	1	G 21 F 9/00
	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 58, no. 1, 1963, colonnes 351h et 352a-b, Columbus, Ohio, USA N.M. NIKITIN: "Experimental study of methods for decontamination of drinking water in pipelines". & Tr. Konf. po Radiats. Gigiene, 1959, Leningrad, 55-8. * Résumé * ----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			G 21 F 9/00 9/06 9/10
			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
			&: membre de la même famille, document correspondant
☒	Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications		
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
La Haye	29-07-1980	NICOLAS	