

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: **81401445.2**

(51) Int. Cl.³: **G 21 F 9/06**

(22) Date de dépôt: **16.09.81**

(30) Priorité: **19.09.80 FR 8020189**

(43) Date de publication de la demande:
31.03.82 Bulletin 82/13

(84) Etats contractants désignés:
BE DE FR IT

(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: **Arod, Jean**
Quartier Saint Michel
F-04100 Pierrevet(FR)

(72) Inventeur: **Corpel, Jacques**
15, rue Georges Courbet
F-92220 Bagneux(FR)

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

(54) **Procédé de traitement des effluents radioactifs contenant des agents réducteurs.**

(57) L'invention concerne un procédé de traitement des effluents radioactifs renfermant des ions réducteurs.

Ce procédé s'appliquant aux effluents légèrement basiques et contenant des ions oxydants et des ions réducteurs se caractérise en ce que, avant de transformer ces effluents en boues, on acidifie ces effluents de façon à obtenir un ph compris entre 5 et 7, on oxyde les ions réducteurs contenus dans ces effluents puis on neutralise l'acide ajouté de façon à obtenir un ph compris entre 8 et 9, l'oxydation des ions réducteurs permettant d'éviter d'éventuelles interactions entre les ions oxydants et les ions réducteurs contenus dans ces boues lors de l'enrobage de celles-ci dans du bitume.

La présente invention a pour objet un procédé de traitement des effluents radioactifs contenant des agents réducteurs.

5 L'une des méthodes utilisées pour le stockage de déchets radioactifs consiste à enrober dans des matériaux tel que le verre, les résines thermodurcissables et le bitume des boues provenant du traitement des effluents radioactifs ; ces effluents radioactifs sont des solutions salines qui proviennent généralement
10 des centrales nucléaires.

Le traitement de ces effluents consiste à former des boues ou des concentrats soit par un traitement d'évaporation, soit par un traitement de précipitation de sels insolubles.

15 Ces boues contiennent donc de nombreux sels et notamment des agents réducteurs tels que des ions nitrites, ferreux ou sulfites ainsi que des agents oxydants.

Pour éviter toute interaction entre ces ions et le matériau d'enrobage tel que le bitume, les effluents à l'origine de ces boues, doivent présenter un
20 ph légèrement basique et généralement compris entre 8 et 9.

Cependant, la présence, à la fois d'ions réducteurs et d'ions oxydants dans les boues entraîne certains inconvénients. En effet, des interactions telles que des réactions d'oxydo-réduction peuvent se produire entre les différents ions oxydants et ions réducteurs, ces interactions se traduisant soit par
25 des réactions exothermiques, soit par des dégagements gazeux importants pouvant entraîner une mise sous pression de l'enrobé.
30

La présente invention a justement pour objet un procédé de traitement des effluents radioactifs

permettant de supprimer le risque de telles interactions. Elle s'applique en particulier à des effluents radioactifs légèrement basiques et dont les boues doivent être enrobées dans du bitume.

5 De façon plus précise l'invention a pour objet un procédé de traitement des effluents radioactifs présentant un ph légèrement basique et contenant des ions réducteurs et des ions oxydants. Ce procédé se caractérise en ce que, avant de transformer ces effluents en boues, on acidifie ces effluents de façon à
10 obtenir un ph compris entre 5 et 7, on oxyde les ions réducteurs contenus dans ces effluents puis on neutralise l'acide ajouté de façon à obtenir un ph compris entre 8 et 9, l'oxydation des ions réducteurs permettant d'éviter d'éventuelles interactions entre les
15 ions oxydants et les ions réducteurs contenus dans les boues, lors de l'enrobage de celles-ci dans du bitume.

Ce procédé permet donc de remédier aux inconvénients liés à la présence à la fois d'ions réducteurs et d'ions oxydants dans les boues provenant
20 des effluents radioactifs. De plus, le fait de n'acidifier que légèrement les effluents permet, après oxydation des ions réducteurs, de ne rajouter que peu de base à ces effluents afin d'obtenir un ph compris entre 8 et 9. Comme on l'a dit précédemment, le ph de ces
25 effluents et donc des boues doit être légèrement basique afin d'éviter des interactions entre les ions contenues dans les boues et le bitume.

Selon un mode de mise en oeuvre préféré du
30 procédé de l'invention, l'oxydation des ions réducteurs se fait à l'aide d'une solution d'hypochlorite de sodium.

Selon un autre mode de mise en oeuvre préféré de ce procédé, l'oxydation des ions réducteurs se
35 fait à l'aide d'une solution de permanganate de potassium.

Par ailleurs, le procédé selon l'invention est applicable de préférence à des effluents radioactifs contenant comme ions réducteurs des ions nitrites, ferreux et sulfites.

5 L'invention apparaîtra mieux à la lecture de la description qui va suivre donnée à titre purement illustratif et nullement limitatif.

10 Le procédé de traitement des effluents, selon l'invention, s'applique surtout à des effluents radioactifs légèrement basiques, c'est-à-dire de ph voisin de 8, et contenant comme agents réducteurs notamment des ions nitrites, ferreux et sulfites. Ce procédé consiste tout d'abord à acidifier ces effluents de façon à obtenir un ph acide compris entre 5
15 et 7 puis à oxyder les ions réducteurs contenus dans ces effluents. L'acidification du milieu radioactif permet de faciliter la réaction d'oxydation des ions réducteurs.

20 Après oxydation de ces ions réducteurs on neutralise l'acide ajouté au moyen d'une base de façon à retrouver un ph légèrement basique, c'est-à-dire un ph compris entre 8 et 9. Ces effluents peuvent ensuite subir soit un traitement d'évaporation, soit un traitement de précipitation de sels insolubles afin d'obtenir des boues ou des concentrats de radioéléments.
25 Ces boues peuvent être ensuite enrobées dans un matériau enrobant tel que le bitume. L'oxydation selon l'invention des ions réducteurs tels que les ions nitrites, ferreux ou sulfites permet d'éviter les réactions exothermiques ou les dégagements gazeux importants, résultant de la présence à la fois d'ions réducteurs et d'ions oxydants.
30

Des études ont montré que ces interactions étaient évitées lorsque le pouvoir réducteur global

des effluents et donc des boues était ramené à une valeur au plus égale à $2,5.10^{-2}N$, N représentant la normalité de ces effluents.

5 La transformation des ions réducteurs se fait en ajoutant aux effluents, dans des proportions stoechiométriques, un produit oxydant tel que l'hypochlorite de sodium $NaClO$ ou le permanganate de potassium $KMnO_4$. Ces deux oxydants présentent l'avantage de pouvoir oxyder les ions réducteurs, contenus dans des effluents, dont le ph est compris entre 5 et 7. En effet, l'hypochlorite de sodium peut réagir avec les ions réducteurs à un ph voisin de 6,5 et le permanganate de potassium à un ph voisin de 5,5.

15 Le fait de peu acidifier les effluents, avant l'oxydation permet d'éviter de rajouter, après l'oxydation, une trop grande quantité de base pour neutraliser l'acide ajouté afin d'obtenir un ph compris entre 8 et 9 ; ce ph légèrement basique est nécessaire pour éviter, lors de l'enrobage dans le bitume des boues provenant de ces effluents, une réaction entre les ions contenus dans ces boues et le bitume. Il est à noter que l'adjonction d'une trop grande quantité de base peut provoquer une augmentation importante du temps de traitement des effluents lors de l'étape d'évaporation ou de précipitation.

25 On va maintenant donner deux exemples de mise en oeuvre du procédé de l'invention.

Le premier exemple a trait à un effluent contenant notamment des ions nitrites.

30 La composition de cet effluent est donné dans le tableau ci-après :

	NaNO_3	110,5 g/l
	NaNO_2	6,6 g/l
	Na_3PO_4	41,5 g/l
	Na_2SO_4	9,5 g/l
5	K Cl	1,6 g/l
	Na_2CO_3	2,7 g/l
	$\text{Mg} (\text{NO}_3)_2$	5,3 g/l
	$\text{Ca} (\text{NO}_3)_2$	8,6 g/l

10 Lors de l'enrobage à 160°C de la boue, provenant de cette solution dans le bitume, connu sous la marque de bitume SHELL MEXPHALTE 40/50, dans des proportions 60% de bitume et 40% de boue sèche, on a mis en évidence en bombe calorimétrique un dégagement gazeux de 0,2 Ncm³ par gramme d'enrobé. L'oxydation des nitrites selon le procédé de l'invention permet de réduire ce dégagement gazeux dans les mêmes conditions d'enrobage.

15 20 Le tableau suivant donne la valeur de ce dégagement gazeux en fonction de la concentration résiduelle en nitrites :

	Na NO ₂ g/l	Dégagement gazeux Ncm ³ /g d'enrobé
25	6,6	0,2
	4,4	0,19
	2,2	0,07
	1,1	0
30		

Le second exemple à trait à un effluent contenant notamment des ions ferreux . La composition de cet effluent est donnée dans le tableau ci-après :

	NaNO_3	131,7 g/l
	Na_2HPO_4	7,5 g/l
	NaNO_2	0,07 g/l
	NaOH	20,4 g/l
5	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	8,0 g/l
	CaCl_2	3,7 g/l
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,9 g/l
	NH_4NO_3	0,9 g/l
	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	2,2 g/l
10	FeSO_4	12,3 g/l
	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	2,8 g/l
	NiSO_4	1,3 g/l

15 Lors de l'enrobage de la boue provenant de cette solution, dans les mêmes conditions que celles du premier exemple mais à 180°C, on met en évidence et de la même manière un dégagement gazeux de 0,665 Ncm³ par gramme d'enrobé.

20 Le dégagement gazeux est ramené inférieur à 0,1 Ncm³/g si tous les ions ferreux ont été oxydés, avant enrobage, conformément à l'invention.

25 Il est bien entendu que l'invention ne se limite pas aux exemples qui viennent d'être décrits et qu'on peut imaginer des variantes sans sortir pour autant du cadre de l'invention : par exemple on peut utiliser d'autres oxydants pour transformer les ions réducteurs contenus dans les effluents, à condition bien entendu que ces oxydants puissent réagir dans un milieu de pH compris entre 5 et 7.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement des effluents radioactifs présentant un ph légèrement basique et contenant des ions réducteurs et des ions oxydants, caractérisé en ce que, avant de transformer ces effluents en boues, on acidifie ces effluents de façon à obtenir un ph compris entre 5 et 7, on oxyde les ions réducteurs contenus dans ces effluents puis on neutralise l'acide ajouté de façon à obtenir un ph compris entre 8 et 9, l'oxydation des ions réducteurs permettant d'éviter d'éventuelles interactions entre les ions oxydants et les ions réducteurs contenus dans les boues, lors de l'enrobage de celles-ci dans du bitume.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on oxyde les ions réducteurs à l'aide d'une solution d'hypochlorite de sodium.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on oxyde les ions réducteurs à l'aide d'une solution de permanganate de potassium.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les ions réducteurs sont des ions nitrites, ferreux et sulfites.