

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: 82402226.3

51 Int. Cl.³: **G 21 F 9/06**

22 Date de dépôt: 06.12.82

30 Priorité: 09.12.81 FR 8123033

71 Demandeur: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**
Etablissement de Caractère Scientifique Technique et Industriel, 31/33, rue de la Fédération, F-75015 Paris (FR)

43 Date de publication de la demande: 22.06.83
 Bulletin 83/25

72 Inventeur: **Bellanger, Gilbert, 10, Avenue de la Paix, F-21260 Selongey (FR)**
 Inventeur: **Giroux, Pierre, 2 Ter, Rue Victor Dumay, F-21000 Dijon (FR)**

84 Etats contractants désignés: **BE DE FR GB IT**

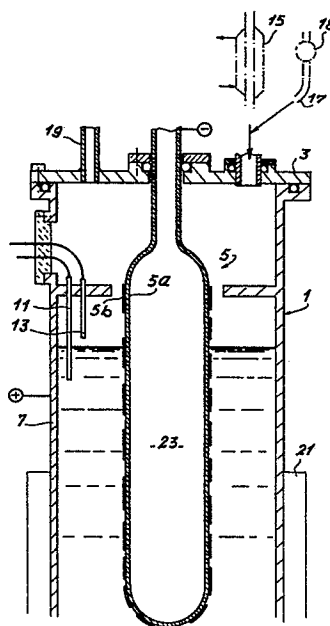
74 Mandataire: **Mongrédién, André et al, c/o BREVATOME 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR)**

54 **Procédé et dispositif de traitement de solutions contenant de l'eau tritiée, électrode utilisable dans un tel dispositif et son procédé de préparation.**

57 L'invention a pour objet un procédé et un dispositif de traitement de solutions contenant de l'eau tritiée.

Selon ce procédé, on ajoute à la solution un électrolyte tel que la soude, puis on soumet la solution obtenue à une électrolyse afin de libérer du tritium à l'état gazeux. On opère dans une cellule d'électrolyse (1) comportant une cathode (5) en métal capable de favoriser la diffusion du tritium, par exemple en alliage Pd-Ag revêtue de noir de palladium poreux, cette cathode constituant une paroi de séparation entre la solution à électrolyser et un compartiment de réception (23) du tritium, puis on récupère dans le compartiment (23) le tritium qui a diffusé au travers de la paroi de la cathode (5).

Utilisation pour la récupération de tritium à partir d'effluents provenant du retraitement des combustibles nucléaires irradiés.



La présente invention a pour objet un procédé et un dispositif de traitement par électrolyse de solutions contenant de l'eau tritiée tels que les effluents provenant des usines de retraitement de combustibles nucléaires irradiés, l'eau de refroidissement des réacteurs à eau légère ou à eau lourde et les effluents provenant de laboratoires où l'on manipule du tritium.

Dans les installations de retraitement de combustibles nucléaires irradiés, on obtient à certains stades du retraitement, des solutions aqueuses contenant une quantité importante d'eau tritiée, par exemple une teneur d'environ 40 Ci/m³. Ces solutions sont généralement obtenues lors de la concentration par évaporation des solutions d'uranium, de plutonium ou de produits de fission, ou encore lors du traitement de régénération de l'acide nitrique en vue de son recyclage au stade de dissolution des éléments combustibles irradiés. Dans ce dernier cas, ces solutions sont obtenues lors de la concentration de l'acide nitrique qui a été formé en régénérant au moyen de vapeur d'eau les oxydes d'azote provenant de l'étape de destruction de l'acide nitrique par le formol. On peut aussi envisager des concentrations supérieures, soit par recyclage des solutions nitriques, soit par concentration isotopique des effluents.

Pour le moment, on ne connaît pas de procédé permettant d'assurer dans des conditions satisfaisantes un traitement de l'eau tritiée en vue de récupérer le tritium qui y est contenu. En effet, les méthodes de réduction chimique de l'eau tritiée au moyen d'uranium à chaud présentent l'inconvénient de consommer de l'uranium et de conduire à des déchets d'oxyde d'ura-

nium contaminé par du tritium. Par ailleurs, la manipulation d'eau tritiée est très difficile et pose de nombreux problèmes de contamination.

5 Toutefois, on a envisagé d'utiliser un procédé électrolytique pour traiter des effluents contenant de l'eau tritiée provenant d'un réacteur nucléaire refroidi au gaz carbonique, comme cela est décrit dans le DE-A 1.965.627 déposé par Atomic Power Constructors Limited. Cependant, selon ce procédé, on ne peut récupérer le tritium dégagé à la cathode avec une grande pureté puisque celui-ci reste en présence d'impuretés gazeuses telles que la vapeur d'eau et l'oxygène. Par ailleurs, ce procédé ne permet pas d'obtenir de bons rendements en tritium.

10 La présente invention a précisément pour objet un procédé de traitement de solutions contenant de l'eau tritiée qui permet de résoudre ce problème de la récupération du tritium dans des conditions satisfaisantes.

15 Selon l'invention, le procédé de traitement d'une solution contenant de l'eau tritiée se caractérise en ce qu'il consiste :

- 20 a) - à ajouter à la solution un électrolyte choisi de façon telle que la solution obtenue puisse libérer par électrolyse du tritium à l'état gazeux ;
- 25 b) - à soumettre la solution ainsi obtenue à une électrolyse de façon à obtenir un dégagement de tritium en opérant dans une cellule d'électrolyse comportant une cathode en métal capable de favoriser la diffusion du tritium, ladite cathode formant une paroi de séparation étanche entre la solution à électrolyser et un compartiment de réception du tritium, et ladite cathode étant revêtue d'un dépôt de noir de palladium poreux sur sa surface en contact avec la solution à électrolyser ; et
- 30
- 35

c) - à récupérer dans ledit compartiment le tritium désorbé de ladite cathode.

Selon l'invention, grâce à la structure et à la nature de la cathode revêtue de noir de palladium poreux, on peut récupérer directement à l'état gazeux, avec de bons rendements, le tritium libéré lors de l'électrolyse, après sa diffusion à travers la paroi de l'électrode et sa désorption sur l'autre face de l'électrode.

En effet, le choix d'une cathode en matériau non poreux, perméable à l'hydrogène et imperméable aux autres gaz, permet d'obtenir, après dégagement du tritium à la cathode, une adsorption du tritium par la cathode, puis une diffusion de celui-ci dans la cathode et sa désorption sur l'autre face de la cathode dans le compartiment de réception. De plus, étant donné que la pression interne du tritium sur la face de la cathode en contact avec l'électrolyte est très élevée puisqu'elle varie de façon exponentielle en fonction du potentiel de la cathode, on obtient une différence très importante entre la pression interne de tritium sur la face de l'électrode en contact avec l'électrolyte et la pression interne de tritium sur l'autre face de l'électrode, c'est-à-dire dans le compartiment de réception. De ce fait, on obtient facilement la diffusion du tritium dans la paroi de la cathode, même à la température ambiante, et l'on peut ainsi récupérer le tritium dans le compartiment de réception même si la pression dans celui-ci est supérieure à 1 bar.

Toutefois dans certains cas, on établit une légère dépression dans le compartiment de réception, par exemple lorsqu'on récupère le tritium par pompage.

Dans un procédé de ce type, qui comporte une première étape d'adsorption du tritium sur la paroi de la cathode, une seconde étape de diffusion du tritium à

l'intérieur de la cathode et une troisième étape de désorption du tritium dans le compartiment de réception, la première étape constitue l'étape la plus importante car elle détermine la quantité de tritium qui pourra être adsorbée puis diffusée par la paroi de la cathode en contact avec l'électrolyte.

Selon l'invention, pour obtenir une bonne adsorption du tritium libéré par l'électrolyse, on utilise une cathode revêtue sur sa surface en contact avec la solution à électrolyser d'un dépôt de noir de palladium poreux. En effet, ce dépôt permet d'augmenter la surface spécifique de la cathode et de lui conférer une capacité d'adsorption supérieure vis-à-vis du tritium. Un deuxième dépôt sur le côté désorption est également favorable mais dans des proportions moindres.

Selon l'invention, on peut aussi récupérer le tritium sous la forme de tritiure métallique solide en le faisant réagir directement dans le compartiment de réception avec un composé capable de former un tritiure métallique. A titre de composés susceptibles d'être utilisés, on peut citer les composés La-Ni₅, les composés Fe-Ti et le palladium allié ou non.

Ceci permet de stocker directement le tritium sous la forme d'un composé solide et de réaliser cette réaction dans le compartiment de réception ou dans son voisinage, ce qui évite les problèmes de contamination posés par le transfert et le stockage du tritium à l'état gazeux.

Pour améliorer le rendement de récupération en tritium, il est important d'agir sur les paramètres suivants :

- l'état de surface de la cathode, c'est-à-dire le nombre de centres actifs sur les faces d'adsorption et de désorption ainsi que les accélérateurs d'hydrogénation,

- la structure du réseau métallique du palladium,
- la température, et
- la densité de courant qui règle la cinétique des processus électrochimiques d'adsorption, d'insertion, de diffusion et de désorption.

Aussi, selon l'invention, pour améliorer l'état de surface de la cathode, on utilise une cathode recouverte de noir de palladium poreux sur sa face d'adsorption et, de préférence, également sur sa face de désorption. Par ailleurs, la présence de traces d'oxyde ferrique sur la face d'adsorption de la cathode est favorable et l'utilisation d'un recuit de restauration de la cathode permet également d'améliorer les résultats obtenus.

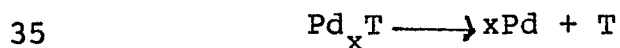
Selon l'invention, la cathode est avantageusement réalisée en palladium ou en alliage de palladium tel qu'un alliage de palladium-argent car ces métaux ont la propriété d'adsorber des quantités très importantes de tritium. On utilise, de préférence, un alliage de palladium et d'argent à 25% d'argent car il possède une perméabilité sensiblement égale à celle du palladium pur et la propriété de ne pas se détériorer après des cycles répétés de chauffage et d'hydrogénation. Par ailleurs, on peut utiliser une cathode d'épaisseur relativement élevée, par exemple de 250 μm car l'épaisseur intervient peu sur la perméabilité.

Toutefois, on peut utiliser d'autres métaux capables d'adsorber le tritium, par exemple, le fer pur, le nickel, le platine et leurs alliages.

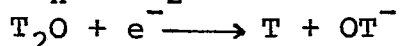
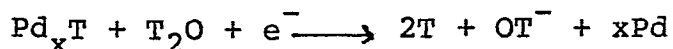
Le phénomène d'adsorption du tritium (T) à la cathode s'effectue suivant le mécanisme suivant :



qui est suivi de la désorption du tritium dans le réseau métallique de l'électrode selon le mécanisme :



De ce fait, les réactions secondaires à éviter sont :



5 car dans ce cas, le tritium serait rejeté directement dans la cellule d'électrolyse, au lieu de diffuser à travers la paroi de l'électrode.

Comme on l'a vu précédemment, on améliore l'adsorption du tritium par le palladium en soumettant l'électrode en palladium ou en alliage de palladium à un traitement d'activation comprenant une étape de revêtement de la surface de l'électrode qui sera en contact avec la solution à électrolyser, d'une couche de noir de palladium finement divisé et poreux.

15 Ce traitement d'activation peut être réalisé de la façon suivante :

- on soumet tout d'abord l'électrode à un traitement thermique de recuit, puis on réalise sur la surface de l'électrode destinée à être en contact avec la solution à électrolyser un traitement d'abrasion mécanique au moyen d'oxyde ferrique humide dont les traces restant sur la cathode agissent comme accélérateur d'hydrogénation du palladium, et on revêt ensuite la surface ainsi traitée par du noir de palladium finement divisé et poreux.

25 De préférence, on forme le revêtement de noir de palladium poreux par électrolyse d'une solution de chlorure de palladium dans de l'acide chlorhydrique dilué. Cette électrolyse peut être réalisée sous une densité de courant de 150 mA/cm² pendant 4 min. Ainsi, on obtient un dépôt de noir de palladium d'une épaisseur de 6 µm.

30 Le traitement thermique de recuit permet d'augmenter la taille des mailles du réseau métallique de la cathode et d'améliorer ainsi la diffusion du tritium dans la cathode.

En effet, les électrodes en palladium sont obtenues généralement par laminage et sont de ce fait fortement écrouies. Les grains apparaissent peu et sont orientés dans le sens du laminage. Cependant un recuit de recristallisation est possible puisque les germes nécessaires à la croissance des cristaux ont été produits par écrouissage, les régions les plus perturbées où se concentre l'énergie de dislocation jouant le rôle de germes. Lorsqu'on chauffe le métal à une température convenable, les germes commencent à croître et le grain grossit ; après un certain temps de chauffage qui correspond à la période d'incubation, la recristallisation commence réellement. Ainsi, le temps et la température jouent un rôle important et la température intervient de façon assez complexe. Si la température n'est pas assez élevée au cours de la période d'incubation, le nombre de germes diminue et la recristallisation peut être supprimée, ce qui correspond au phénomène de restauration. Dans le cas des électrodes en palladium, on obtient de bons résultats en réalisant le recuit à une température d'environ 650°C pendant une heure sous vide. Ainsi, la dureté diminue, les tensions mécaniques sont réduites et les dislocations ou autres imperfections du réseau métallique peuvent se déplacer vers la surface de l'électrode, d'où une meilleure diffusion du tritium dans le réseau métallique du palladium.

Le traitement d'abrasion mécanique au moyen d'oxyde ferrique comme accélérateur d'hydrogénation, permet de modifier l'énergie nécessaire pour faire passer l'hydrogène chimisorbé en hydrogène absorbé dans les sites interstitiels directement sous la surface cathodique. Le fer occupe un certain nombre de sites par prêt d'électrons à la bande 4d du palladium. Ce modèle d'adsorption du fer qui recouvre la surface cathodique augmente la perméabilité de l'hydrogène dans le palladium avec diminution du potentiel et augmentation du courant.

Ce traitement permet d'agir sur la quantité de tritium diffusée en fonction du temps.

Enfin le dépôt d'une couche mince de noir de palladium finement divisé et poreux sur la surface de la cathode en contact avec la solution à électrolyser permet d'améliorer l'adsorption et la diffusion du tritium. En effet, l'existence en surface d'un dépôt très finement divisé de noir de palladium favorise et multiplie les réactions qui se produisent à l'interface solide-solution à électrolyser. Bien que l'effet soit moins important un dépôt de noir de palladium sur la face de désorption améliore la diffusion.

Selon l'invention, l'électrolyte ajouté à la solution contenant l'eau tritiée est constitué de préférence par un hydroxyde de métal alcalin tel que l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium, ce qui permet d'éviter au maximum la formation d'ions complexes résultant des phénomènes de radiolyse et de la présence d'électrons solvatés dûs au tritium.

Lorsqu'on utilise l'hydroxyde de sodium, la concentration en électrolyte de cette solution est avantageusement de 1 mol.l^{-1} à 20 mol.l^{-1} .

De préférence, pour améliorer encore la diffusion du tritium dans la cathode, on réalise l'électrolyse à une température supérieure à la température ambiante, par exemple à une température de 50 à 160°C car, on peut ainsi augmenter la densité de courant et le rendement de la cellule sans qu'il y ait formation de bulles sur la cathode. De préférence, on opère à une température de 80°C car on évite ainsi les contraintes technologiques dues à l'emploi de températures élevées ainsi que l'apparition de phénomènes défavorables tels que la corrosion ou des réactions secondaires de radiolyse.

Avantageusement, lorsque la cathode est

constituée par une paroi de palladium ou d'alliage de palladium ayant une épaisseur de 50 à 250 μm , on réalise l'électrolyse avec une densité de courant comprise entre 60 et 150 milliampères/cm², à une température de 80°C.

L'invention a également pour objet un dispositif de traitement de solutions contenant de l'eau tritiée. Ce dispositif se caractérise en ce qu'il comprend :

- 10 - une cellule d'électrolyse pour contenir une solution électrolytique capable de libérer par électrolyse du tritium à l'état gazeux, ladite cellule comportant une anode et une cathode réalisée en métal capable d'adsorber le tritium et ladite cathode étant telle
15 qu'elle constitue une paroi de séparation entre la solution à électrolyser et un compartiment de réception du tritium, et ladite cathode étant revêtue de noir de palladium poreux sur sa surface en contact avec la solution à électrolyser,
- 20 - des moyens pour établir une différence de potentiel entre ladite anode et ladite cathode,
 - des moyens pour mettre en circulation dans la cellule la solution contenant l'eau tritiée et un électrolyte,
 - des moyens pour récupérer l'oxygène qui se dégage
25 dans ladite cellule, et
 - des moyens pour condenser la vapeur d'eau formée dans ladite cellule et pour recycler la vapeur d'eau condensée dans la solution à électrolyser.

Selon un mode préférentiel de réalisation du
30 dispositif de l'invention, la cathode est constituée par un tube creux fermé à l'une des ses extrémités et disposé dans la cellule de façon à être immergé partiellement dans la solution électrolytique, l'espace délimité à l'intérieur du tube constituant le comparti-
35 ment de réception du tritium.

Avantageusement, le dispositif comprend des moyens pour extraire l'hydrogène et/ou les isotopes de l'hydrogène à l'état gazeux, qui ont diffusé dans ledit compartiment de réception, ces moyens étant constitués soit par une pompe adaptée, soit par un piège à base de métaux et d'alliages tels que LaNi_5 , Fe-Ti, palladium allié ou non formant des hydrures.

De même, le dispositif comprend de préférence des moyens pour chauffer la solution électrolytique présente dans ladite cellule.

Comme on l'a vu précédemment, la cathode est de préférence réalisée en palladium ou en alliage de palladium, par exemple en alliage de palladium et d'argent. Lorsqu'elle est sous la forme de tube creux fermé à l'une de ses extrémités, ce tube est recouvert extérieurement et éventuellement intérieurement de noir de palladium poreux. L'anode est avantageusement constituée par la paroi de la cellule d'électrolyse et elle est réalisée en acier inoxydable.

De préférence, le tube en alliage de palladium-argent qui constitue la cathode est soumis à un traitement thermique de recuit, puis sa surface externe est traitée par abrasion mécanique au moyen d'oxyde ferrique avant d'être revêtue de noir de palladium par électrolyse.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit donnée bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence au dessin annexé qui représente en coupe verticale un dispositif de traitement d'effluents aqueux contenant de l'eau tritiée.

Sur cette figure, on voit que le dispositif comprend une cellule d'électrolyse réalisée par exemple en céramique non soluble en milieu alcalin, en métal ou en alliage métallique non corrodable tel que

l'acier 316L 22 CND 17-13. De préférence, elle est réalisée en acier inoxydable passivé. La cellule 1 est fermée de façon étanche à sa partie supérieure par un couvercle 3. A l'intérieur de la cellule est disposée
5 une cathode 5 constituée par un tube fermé à son extrémité inférieure, et la paroi de la cellule constitue l'anode 7.

Des passages de courant isolés électriquement traversent la paroi de la cellule pour alimenter respectivement la cathode 5, et deux sondes 11 et
10 13 qui permettent d'assurer le contrôle du niveau de solution à l'intérieur de la cellule. A sa partie supérieure, le dispositif comprend un condensateur 15 et une conduite d'alimentation en solution électrolytique 17
15 munie d'une vanne 18 commandée par un relais électrique associé aux sondes 11 et 13, ainsi qu'une conduite 19 d'introduction d'un gaz inerte. Par ailleurs, le dispositif comprend des moyens de chauffage 21 de la cellule d'électrolyse constitués par des résistances électri-
20 ques commandées à partir d'un thermostat qui assure la régulation thermique.

Comme représenté sur le dessin, la cathode 5 est constituée par un tube creux 5a de section circulaire ayant une épaisseur de 50 à 250 μm fermé à son
25 extrémité inférieure qui délimite le compartiment 23 de réception du tritium raccordé à sa partie supérieure à un dispositif de récupération du tritium. Ce dispositif de récupération du tritium doit être étanche pour conserver la grande pureté du tritium diffusé et il peut
30 être maintenu sous vide au moyen d'une pompe primaire à palettes. Généralement, ce dispositif comprend une jauge à vide et un manomètre pour contrôler le vide, une enceinte intermédiaire de stockage du tritium, une éprouvette de prise d'échantillons gazeux et un piège
35 servant à stocker le tritium sous forme de tritiure. Le

vide peut être obtenu grâce à un groupe de pompage.

Le tube constituant la cathode 5 est réalisé en alliage de palladium-argent non poreux, perméable à l'hydrogène et imperméable aux autres gaz, et il a subi un recuit à une température de 650°C pendant une heure sous un vide de l'ordre de 1,35 Pa pour faire disparaître l'orientation des grains due au laminage. Après ce traitement de recuit, la surface externe du tube destinée à être en contact avec la solution à électrolyser a subi un traitement d'abrasion mécanique au moyen d'une poudre d'oxyde ferrique Fe_2O_3 humectée avec de l'eau, pendant quelques minutes, comme accélérateur d'hydrogénation du palladium, puis on a déposé sur cette surface ainsi traitée une couche de noir de palladium finement divisé et poreux d'une épaisseur de 7 μm , afin d'augmenter la surface active de palladium au contact du tritium déchargé électriquement. Ce dépôt de noir de palladium finement divisé et poreux a été réalisé par électrolyse d'une solution de chlorure de palladium contenant 4 g de PdCl_2 dissous dans 20 cm^3 d' HCl à 12 mol/l., dilué ensuite à 500 cm^3 avec de l'eau distillée, en opérant sous une densité de courant cathodique de 150 mA/cm^2 à une température de 20°C, pendant 4 min.

Comme on l'a vu précédemment l'anode 7 est constituée par la paroi de la cellule 1 et elle est reliée au pôle positif du générateur de courant électrique. Une telle disposition de l'anode et de la cathode permet d'obtenir une bonne répartition du courant sur la surface de la cathode et la formation d'équipotentiellles régulières. Le courant d'électrolyse est programmé à l'aide d'un potentiostat fonctionnant en mode intensiostatique.

Dans ce dispositif, on peut traiter des solutions contenant de l'eau tritiée de la façon suivante

te : on met en circulation dans la cellule 1, par la conduite 17 la solution à électrolyser qui est constituée par de l'eau tritiée contenant de 1 à 20 mol.l⁻¹ d'hydroxyde de sodium. Cette eau tritiée a été obtenue
5 par oxydation catalytique d'effluents gazeux contenant du tritium. Dès que le niveau de solution dans la cellule détecté par les sondes 11 et 13 atteint la valeur voulue, l'introduction de solution s'arrête automatiquement. On met alors en marche le dispositif de chauffage
10 pour amener la température de la solution à environ 80°C, on introduit de l'argon par la conduite 19 et on relie les électrodes 5 et 7 au générateur de courant électrique pour électrolyser la solution avec une densité de courant cathodique de 60 mA.cm⁻² et obtenir un
15 dégagement de tritium gazeux sur la cathode 5. Le tritium est adsorbé par la cathode 5, puis il diffuse à l'intérieur du tube 5 normalement en dépression par pompage, mais le procédé peut fonctionner lorsque la pression des gaz à l'intérieur du tube est très supérieure à la pression de la cellule d'électrolyse. Dans
20 ces conditions, on peut obtenir un débit de tritium de l'ordre de 1 cm.min⁻¹. Les gaz libérés lors de l'électrolyse, c'est-à-dire l'oxygène, ainsi que le tritium qui n'a pas diffusé dans le tube 5 et la vapeur d'eau, sont évacués de la cellule par le courant d'argon vers
25 le condenseur 15 dans lequel la vapeur d'eau est condensée puis recyclée à l'intérieur de la cellule 1. Les gaz sortant du condenseur seront envoyés dans un ensemble de recombinaison catalytique pour reformer de l'eau tritiée qui pourra ensuite être recyclée à l'intérieur
30 de la cellule.

Dans ce but, la canalisation d'évacuation des gaz sortant du condenseur 15 peut déboucher dans un élément d'oxydation catalytique du tritium résiduel,
35 cet élément étant constitué de noir de palladium fixé

sur de l'alumine. Le tritium recombéné à l'oxygène sous la forme d'eau lourde est ensuite condensé dans un échangeur thermique et éventuellement recyclé dans la cellule 1. On peut brancher une ampoule de prélèvement
5 sur la canalisation de sortie des gaz de façon à analyser les gaz extraits, soit à la sortie de la cellule d'électrolyse, soit après l'élément d'oxydation catalytique.

Ainsi, on peut obtenir par le procédé de
10 l'invention du tritium dans un état de grande pureté, exempt en particulier de vapeur d'eau.

Un dispositif de ce type a permis d'obtenir des résultats satisfaisants après des durées de fonctionnement d'environ six semaines sans aucun démontage
15 de la cathode. Au bout de ce temps, celle-ci ne présentait pas de défaillance et la diffusion du tritium à travers sa paroi se faisait dans de bonnes conditions.

Ainsi on a observé un rendement de diffusion de 85% sur une période de 330 heures, sans défaillance
20 de la perméabilité de la cathode et sans intervention de l'opérateur.

Par ailleurs, si l'on compare les résultats obtenus avec la cathode de l'invention à ceux que l'on obtient en utilisant une cathode en palladium non
25 soumise aux traitements de recuit, d'abrasion mécanique au moyen d'oxyde ferrique et de dépôt de noir de palladium poreux, mais comportant un revêtement de noir de palladium sur sa surface interne limitant le compartiment de réception du tritium, on vérifie la supériorité
30 de la cathode soumise au traitement de l'invention.

En effet, pour obtenir un rendement de diffusion de 83% avec une cathode cylindrique de 11 cm de hauteur, de 2,6 cm de diamètre et de 250 μ m d'épaisseur, réalisée en alliage de palladium-argent traité
35 conformément à l'invention, on peut réaliser l'électro-

lyse à 160°C, sous une densité de courant de 670 mA/cm², et le débit de diffusion de l'hydrogène et du tritium est dans ces conditions de 3,9 cm³.cm⁻².min⁻¹.

5 En revanche, si l'on utilise une cathode cylindrique de palladium-argent ayant une hauteur de 9 cm, un diamètre de 3 mm et une épaisseur de 100 µm, recouverte intérieurement de noir de palladium et n'ayant pas subi les traitements de l'invention, on
10 peut obtenir un rendement de 83% en opérant sous une densité de courant de 454 mA/cm⁻², et dans ces conditions le débit de diffusion de l'hydrogène et du tritium est de 2,6 cm³.cm⁻².min⁻¹. Ainsi, on constate que le débit d'hydrogène et de tritium est plus important
15 lorsqu'on utilise la cathode traitée selon l'invention.

De plus, grâce à la structure particulière de la cathode de l'invention, qui favorise la diffusion du tritium, on peut traiter à une température de 160°C des solutions d'eau tritiée dans la soude 20N ayant une
20 activité de 10 à 100 Ci/l.

Enfin, le procédé et le dispositif de l'invention permettent de résoudre les problèmes de sécurité posés par la manipulation d'eau tritiée, le rejet des effluents contaminés, notamment en ce qui concerne
25 la fraction hydrogène-tritium dégagée dans la cuve d'électrolyse, ainsi que les problèmes de tenue des matériaux à l'eau tritiée, de radiolyse de l'eau tritiée et d'interaction avec l'azote de l'air qui conduit à des composés corrosifs.

30 En effet, le dispositif de l'invention comprend les moyens nécessaires

- pour isoler la cellule de l'atmosphère environnante,
- pour récupérer le tritium à l'état très pur après diffusion dans la cathode, et
- 35 - pour éliminer et recycler la vapeur d'eau, l'oxygène-

ne, l'hydrogène et le tritium résiduels présents dans les gaz sortant de la cellule, ce qui permet d'éviter la production de nouveaux effluents radioactifs.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'une solution contenant de l'eau tritiée, caractérisé en ce qu'il consiste :

- 5 a) à ajouter à la solution un électrolyte choisi de façon telle que la solution obtenue puisse libérer par électrolyse du tritium à l'état gazeux ;
- 10 b) à soumettre la solution ainsi obtenue à une électrolyse de façon à obtenir un dégagement de tritium, en opérant dans une cellule d'électrolyse comportant une cathode en métal capable de favoriser la diffusion du tritium, ladite cathode formant une paroi de séparation étanche entre la solution à électrolyser et un compartiment de réception du tritium, et ladite cathode étant revêtue d'un dépôt de noir de palladium
- 15 poreux sur sa surface en contact avec la solution à électrolyser ; et
- c) à récupérer dans ledit compartiment, le tritium désorbé de ladite cathode.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite cathode est revêtue d'un dépôt de noir de palladium poreux sur sa face de désorption.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on récupère le tritium sous la forme de tritiure métallique à l'état

25 solide en faisant réagir le tritium avec un composé capable de former un tritiure métallique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la cathode est en palladium ou en alliage de palladium.

30 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit électrolyte étant de l'hydroxyde de sodium, la concentration en électrolyte de la solution à électrolyser est de 1 mol.l^{-1} à 20 mol.l^{-1} .

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on réalise l'électrolyse en maintenant la solution à électrolyser à une température de 50 à 160°C.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la cathode étant constituée en palladium ou en alliage de palladium et ayant une épaisseur de 50 à 250 microns, on réalise l'électrolyse avec une densité de courant comprise
10 entre 60 et 150 milliampères par cm^2 , à 80°C.

8. Dispositif de traitement d'une solution contenant de l'eau tritiée, caractérisé en ce qu'il comprend :

- une cellule d'électrolyse (1) pour contenir une solution électrolytique capable de libérer par électrolyse du tritium à l'état gazeux, ladite cellule comprenant une anode (7) et une cathode (5) réalisée en un métal capable d'adsorber le tritium, ladite cathode étant telle qu'elle constitue une paroi de séparation
15 entre la solution à électrolyser et un compartiment (23) de réception du tritium, et ladite cathode étant revêtue de noir de palladium poreux sur sa surface en contact avec la solution à électrolyser,
- des moyens pour établir une différence de potentiel
20 entre ladite anode et ladite cathode,
- des moyens pour mettre en circulation dans ladite cellule la solution contenant de l'eau tritiée à laquelle on a ajouté un électrolyte,
- des moyens pour récupérer l'oxygène dégagé dans ladite
30 cellule, et
- des moyens pour condenser la vapeur d'eau formée dans ladite cellule et pour recycler la vapeur d'eau condensée dans la solution à électrolyser.

9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite cathode (5) est constituée par un tube creux fermé à l'une de ses extrémités et disposé dans ladite cellule de façon à être immergé partiellement dans la solution à électrolyser, l'espace délimité à l'intérieur dudit tube constituant le compartiment (23) de réception du tritium.

10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que le tube creux est réalisé en palladium ou en alliage de palladium, recouvert extérieurement de noir de palladium poreux.

11. Dispositif selon la revendication 10, caractérisé en ce que le tube creux est recouvert intérieurement de noir de palladium poreux.

12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que l'anode est constituée par la paroi de la cellule d'électrolyse, ladite paroi étant réalisée en acier inoxydable.

13. Electrode en palladium ou en alliage de palladium pour dispositif d'électrolyse d'une solution aqueuse, caractérisée en ce qu'elle comprend sur au moins sa surface qui est en contact avec l'électrolyte, un revêtement de noir de palladium poreux.

14. Procédé de préparation d'une électrode selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il consiste à soumettre une électrode en palladium ou en alliage de palladium à un traitement thermique de recuit, puis à réaliser sur la surface de l'électrode destinée à être en contact avec la solution à électrolyser un traitement d'abrasion mécanique au moyen d'oxyde ferrique humide comme accélérateur d'hydrogénation du palladium, et à revêtir la surface ainsi traitée par du noir de palladium finement divisé et poreux.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on forme le revêtement de noir de palladium par électrolyse d'une solution de chlorure de palladium dans de l'acide chlorhydrique dilué.

1,1

