(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 330 559**
A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **89400476.1**

(51) Int. Cl.[4]: **G 21 F 9/06**

(22) Date de dépôt: **21.02.89**

(30) Priorité: **23.02.88 FR 8802144**

(43) Date de publication de la demande:
30.08.89 Bulletin 89/35

(84) Etats contractants désignés: **DE GB**

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

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

Chauvet, Pierre
308 Montée des Bassins
F-04100 Manosques (FR)

Quaglia, Jean-Bernard
Rés. les Facultés Bt C No. 553 avenue de l'Europe
F-13090 Aix en Provence (FR)

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

(54) Procédé de traitement d'effluents liquides radioactifs au moyen d'ions borohydrure.

(57) L'invention concerne le traitement d'effluents liquides radioactifs contenant du ruthénium. Ce traitement consiste à ajouter à l'effluent des ions borohydrure BH_4^-, par exemple du borohydrure de sodium, et éventuellement un cation entraîneur tel que Cu^{2+}, pour former dans l'effluent un précipité contenant le ruthénium.

Ce traitement peut être combiné aux traitements connus de précipitation du strontium et du césium par formation simultanée de précipités de sulfate de baryum et de ferrocyanure de nickel. L'influence de la concentration en borohydrure sur les facteurs de décontamination obtenus est illustrée sur la figure.

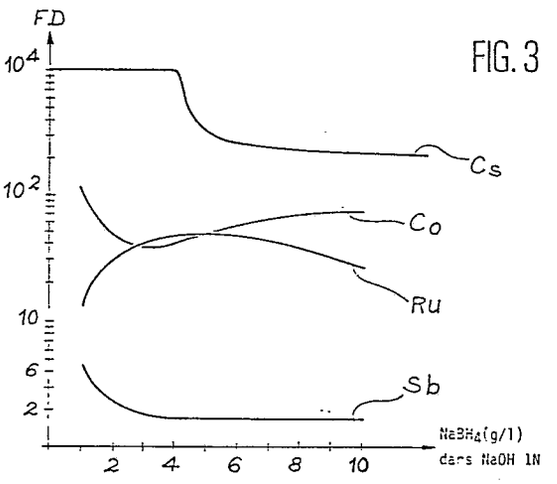

FIG. 3

EP 0 330 559 A1

Description

PROCEDE DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS LIQUIDES RADIOACTIFS AU MOYEN D'IONS BOROHYDRURE

La présente invention a pour objet un procédé de traitement d'effluents liquides radioactifs contenant en particulier du ruthénium.

De façon plus précise, elle concerne un procédé de traitement qui permet de décontaminer ces effluents en éliminant le ruthénium qu'ils contiennent.

Elle s'applique notamment au traitement d'effluents aqueux de faible et de moyenne activité provenant des installations de retraitement de combustibles irradiés, ou aux liquides aqueux ou organiques contenant des produits de corrosion activés provenant des centrales nucléaires.

Les effluents aqueux de moyenne activité provenant des installations de retraitement de combustibles nucléaires irradiés contiennent des traces d'émetteurs alpha, bêta et gamma.

A titre d'exemple d'émetteurs bêta et gamma, on peut citer 60-Co, 90-Sr, 106-Ru, 125-Sb, 134-Cs, 137-Cs, 144-Ce et 154-Eu.

A titre d'exemple d'émetteurs alpha, on peut citer l'uranium, le neptunium, le plutonium, l'américium et le curium.

Les procédés connus de décontamination de ces effluents consistent pour la plupart à effectuer des traitements chimiques permettant d'insolubiliser ces éléments radioactifs contaminants.

Ainsi, on peut séparer les éléments difficiles à précipiter tels que le césium, le strontium et le ruthénium en formant dans l'effluent différents précipités, soit un précipité de ferrocyanure ou de tetraphénylborate pour éliminer le césium, un précipité de carbonate, d'hydroxyde de titane ou de sulfate pour séparer le strontium et un précipité de sulfure de cobalt ou de fer, ou d'hydroxyde de fer ou de cuivre pour insolubiliser le ruthénium.

Des procédés de ce type sont décrits dans les brevets français FR-A-2 379 141 et FR-A-2 346 817 du Commissariat à l'Energie Atomique.

Ces procédés présentent l'inconvénient de nécessiter des matériaux résistant à la corrosion des sulfures.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de traitement d'effluents liquides radioactifs contenant du ruthénium qui permet d'éviter cet inconvénient.

Le procédé, selon l'invention, de traitement d'un effluent liquide radioactif contenant du ruthénium consiste à ajouter audit effluent des ions borohydrure BH_4^- pour former dans l'effluent un précipité contenant le ruthénium et à séparer ensuite de l'effluent liquide le précipité contenant le ruthénium.

Dans ce procédé, on utilise les propriétés réductrices des ions BH_4^- pour précipiter le ruthénium.

Ces ions peuvent être introduits dans l'effluent liquide sous différentes formes. Généralement, on les ajoute sous la forme de borohydrure métallique, par exemple de borohydrure de sodium.

Le borohydrure de sodium $NaBH_4$ se présente sous la forme d'une poudre blanche stable, d'un poids moléculaire de 37,83. Il est soluble dans l'eau et son hydrolyse à froid est très lente, selon la réaction :

$$BH_4^- + 4H_2O \rightarrow B(OH)_3 + 4H_2 + OH^-$$

car elle s'arrête pratiquement par suite du relèvement du pH.

Industriellement, on peut trouver le borohydrure de sodium sous la forme d'une poudre à 97-98% ou sous la forme d'une solution stabilisée par de la soude qui contient 12% de borohydrure de sodium, 40 à 42% de soude et 46 à 48% d'eau, sa densité étant de 1,074. L'introduction du borohydrure de sodium sous cette forme est particulièrement avantageuse car cette solution est disponible commercialement à un prix non excessif.

Dans l'invention, le borohydrure agit comme réducteur puissant. La réaction d'oxydoréduction peut s'écrire :

$$BH_4^- + 8OH^- \rightarrow H_2BO_3^- + 5H_2O + 8e^-$$

Le potentiel de cette réduction en milieu alcalin étant élevé (1,24 V), les ions borohydrure peuvent réduire de nombreux cations. En outre, on peut précipiter des borures métalliques selon la réaction :

$$M^{n+} + nB^- \rightarrow MB_n$$

A titre d'exemple de métaux susceptibles d'être précipités par ce mécanisme, on peut citer le cobalt, le cuivre, le fer et le manganèse.

Généralement, dans l'invention, pour obtenir la précipitation du ruthénium par le borohydrure, on réalise simultanément une neutralisation de l'effluent liquide en ajustant le pH de l'effluent à une valeur de 8 à 10 lors de l'introduction des ions borohydrure. Lorsqu'on utilise le borohydrure de sodium, ceci peut être effectué en introduisant le borohydrure de sodium sous la forme d'une solution de borohydrure de sodium dans de la soude. En effet, en milieu acide, le borohydrure de sodium s'hydrolyse avec dégagement d'hydrogène et en milieu alcalin, le borohydrure de sodium est stable. Aussi, pour obtenir l'insolubilisation du ruthénium dans de bonnes conditions, il est préférable d'introduire ce borohydrure lors de la neutralisation de l'effluent liquide, cette neutralisation étant effectuée pour obtenir un pH de 8 à 10.

De préférence, dans ce cas, on ajuste tout d'abord le pH de l'effluent liquide à une valeur de 0,8 à 1,2 avant d'ajouter la solution de soude contenant le borohydrure de sodium.

Selon une variante du procédé de l'invention, on favorise la précipitation du ruthénium en ajoutant de plus à l'effluent un cation métallique entraîneur susceptible d'être réduit par les ions BH_4^-.

A titre d'exemple de cations entraîneurs utilisables, on peut citer le cuivre, l'antimoine, le cobalt, le nickel, l'argent, le zinc et le fer qui peuvent être ajoutés à l'effluent sous la forme de sels, par exemple de nitrates.

De préférencce, on utilise comme cation entraîneur le Cu^{2+}, le Fe^{2+} ou le Sb^{3+}.

La quantité de cation entraîneur ajoutée doit correspondre à la quantité maximale qui, dans l'effluent à traiter et pour la dose de borohydrure ajoutée, peut être réduite car si l'on utilise une quantité insuffisante de cation entraîneur, on obtient une moins bonne décontamination en ruthénium.

La quantité d'ions borohydrure ajoutée à l'effluent dépend de la nature de l'effluent à traiter. Généralement, on utilise une quantité d'ions borohydrure suffisante pour réduire tout le ruthénium à précipiter. Lorsque l'effluent liquide contient d'autres ions radioactifs tels que le césium, il est préférable de ne pas utiliser un excès d'ions borohydrure car ceci risquerait d'entraver l'insolubilisation du césium et des autres ions radioactifs dans un processus de traitement plus complexe de l'effluent.

En effet, le procédé de l'invention s'applique au traitement d'effluents contenant différents radioéléments et il peut être mis en oeuvre de façon à réaliser l'élimination des autres éléments radioactifs au moyen des réactifs généralement utilisés, par exemple des réactifs de précipitation du césium et du strontium.

Ainsi, dans le cas d'un effluent liquide constitué par une solution aqueuse contenant du strontium, du césium et du ruthénium, on effectue simultanément la décontamination en strontium et en césium en formant de plus dans l'effluent un précipité de sulfate de baryum et un précipité de ferrocyanure de nickel qui entraînent respectivement le strontium et le césium.

A titre d'exemple, pour obtenir cette décontamination simultanée, on peut ajouter successivement à l'effluent des ions SO_4^{2-}, un cation entraîneur tel que Cu^{2+}, de la soude pour ajuster le pH de la solution à une valeur de 0,8 à 1,2, puis une solution de soude contenant du borohydrure de sodium en quantité suffisante pour ajuster le pH à 9, un précipité préformé de ferrocyanure de nickel et des ions Ba^{2+}.

Dans ce cas, on met en oeuvre le procédé de décontamination décrit dans le brevet français FR-A-2 379 141 du 27 janvier 1977 en remplaçant le précipité de sulfure de cobalt par le borohydrure de sodium, et on peut utiliser les différents modes de traitement décrits dans ce brevet.

On peut aussi combiner le mode de précipitation du ruthénium par les ions borohydrure conforme à l'invention avec d'autres procédés de traitement d'effluents par précipitation, par exemple avec le procédé décrit dans le brevet français FR-A-2 346 817.

Comme on l'a vu précédemment, le procédé de l'invention peut être utilisé pour traiter différents effluents, et il s'applique en particulier au traitement d'effluents aqueux nitriques provenant des installations de retraitement de combustibles irradiés. Il présente également un intérêt pour réaliser la précipitation des produits de corrosion activés rencontrés dans les déchets liquides aqueux ou organiques provenant des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP).

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit d'exemples de réalisation donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence au dessin annexé sur lequel:

- la figure 1 est un graphique illustrant la variation du facteur de décontamination en ruthénium d'une solution en fonction du pH d'introduction des ions borohydrure,
- la figure 2 est un graphique illustrant la variation du facteur de décontamination en ruthénium en fonction de la quantité de cuivre ajouté comme entraîneur, et
- les figures 3 et 4 sont des graphiques illustrant les variations des facteurs de décontamination en césium, en ruthénium, en antimoine et en cobalt en fonction de la quantité de borohydrure de sodium ajoutée (g/l) pour deux effluents traités.

EXEMPLE 1

Dans cet exemple, on traite un effluent dénommé ci-après effluent I qui a la composition donnée dans le tableau 1, en lui ajoutant directement de la poudre de borohydrure de sodium.

Dans ces conditions, on n'obtient aucune précipitation du ruthénium.

En revanche, si l'on effectue une préneutralisation de l'effluent à un pH de 1,2 et que l'on lui ajoute une solution de soude 1N contenant 5 g/l de borohydrure de sodium jusqu'à l'obtention d'un pH de 9, on observe une précipitation du ruthénium que l'on sépare ensuite de l'effluent par filtration.

On obtient ainsi un facteur de décontamination en ruthénium de 15. On précise que le facteur de décontamination en un élément tel que Ru, correspond au rapport des concentrations en cet élément dans l'effluent avant et après traitement.

Sur la figure 1, on a représenté les modifications du facteur de décontamination en ruthénium FD_{Ru} obtenues lorsqu'on réalise le même traitement mais en ajustant le pH de l'effluent avant traitement à des valeurs différentes. Sur cette figure, la courbe I se réfère à l'effluent I traité et l'on remarque que le facteur de décontamination en ruthénium diminue lorsque le pH initial de la solution augmente.

Ceci montre qu'il est important de ne pas ajuster le pH de la solution à des valeurs de 8 à 10 avant d'introduire les ions borohydrure.

Il est toutefois préférable d'effectuer une préneutralisation des effluents acides jusqu'à un pH de 0,8 à 1,2.

EXEMPLE 2

On traite comme dans l'exemple 1 un effluent, dénommé ci-après effluent II, qui a les caractéristiques données dans le tableau 1, en introduisant le borohydrure de sodium sous la forme d'une solution de borohydrure de sodium dans la soude 1N comme dans l'exemple 1. On obtient également dans ces conditions

une précipitation du ruthénium et le facteur de décontamination en Ru est de 40. La courbe II de la figure 1 illustre les variations du facteur de décontamination FD_{Ru} en fonction du pH d'introduction de la solution de borohydrure de sodium. On remarque que cette courbe a la même allure que la courbe I obtenue avec l'effluent I.

EXEMPLE 3

Dans cet exemple, on utilise le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour précipiter le ruthénium à partir de l'effluent I mais en ajoutant 20 mg/l d'ions Cu^{2+} comme entraîneur, sous la forme de nitrate cuivrique, et en ajustant le pH à 1,2, avant d'introduire le borohydrure de sodium. On obtient ainsi en fin d'opération un facteur de décontamination en ruthénium.

On réalise ensuite le même traitement sur l'effluent I mais en utilisant des quantités différentes d'ions Cu^{2+}. On étudie ainsi l'effet de la quantité d'ions Cu^{2+}, ajoutée sur le facteur de décontamination en ruthénium.

Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 2 qui représente les variations du facteur de décontamination en ruthénium en fonction de la quantité de Cu^{2+} ajoutée (en mg/l).

Sur cette figure, on remarque que le facteur de décontamination croît au départ mais qu'il atteint ensuite un palier. La quantité d'ions Cu^{2+} (50 mg/l) qui correspond au début du palier représente ainsi la quantité maximale d'ions Cu^{2+} qui peut être réduite dans le cas de l'effluent I pour la dose de borohydrure de sodium ajoutée.

Ainsi, avec l'effluent I pour une addition de l'ordre de 500 mg/l (13 mmol) de borohydrure de sodium (SBH), 50 mg/l (0,78 mmol) de cuivre sont suffisants. Ceci correspond à un rapport molaire (SBH)/(Cu) de l'ordre de 16,5, alors que théoriquement pour réduire une mole de cuivre II en cuivre I (CuB) ou en cuivre 0, ce rapport est égal à 8 dans le premier cas et à 4 dans le second cas.

Ainsi, une part importante du borohydrure de sodium ajoutée est hydrolysée ou oxydée par le milieu.

EXEMPLES 4 à 10

Dans ces exemples, on utilise différents cations entraîneurs et on traite l'effluent I ou l'effluent II comme dans l'exemple 3 en ajoutant tout d'abord à l'effluent 20 mg/l de cation entraîneur, puis de la soude pour amener le pH de l'effluent à 1,2, et enfin de la soude contenant 5 g/l de borohydrure de sodium jusqu'à l'obtention d'un pH de 9. On sépare ensuite le précipité contenant le ruthénium et on détermine la teneur en ruthénium de l'effluent séparé et le facteur de décontamination en ruthénium.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2 pour différents cations entraîneurs. Dans ce tableau, on a reporté également les résultats obtenus dans les exemples 1 et 2 sans cation entraîneur.

Au vu de ces résultats, on constate que les meilleurs facteurs de décontamination sont obtenus pour l'effluent I avec le cuivre II (ex. 4) et le fer II (ex. 10). Dans le cas du traitement de l'effluent II, on obtient dans tous les cas de bons résultats car cet effluent contient déjà 48 mg/l de cuivre au départ.

EXEMPLE 11

Dans cet exemple, on traite l'effluent I pour éliminer non seulement le ruthénium, mais également le strontium par formation d'un précipité de sulfate de baryum et le césium par addition d'un précipité préformé de ferrocyanure de nickel, en suivant le procédé décrit dans le brevet français FR-A-2 379 141.

Dans ce but, on ajoute successivement à l'effluent I les constituants suivants :

- SO_4^{2-} : 6000 mg/l sous la forme de H_2SO_4,
- Cu^{2+} : 50 mg/l sous forme de $CuSO_4$,
- NaOH 10N : la quantité suffisante pour amener le pH à 1,2
- NaOH 1N contenant 5 g/l de borohydrure de sodium : quantité suffisante pour amener le pH à 9,
- précipité préformé de ferrocyanure de nickel : 300 mg/l en $Fe(CN)_6^{4-}$ et 100 mg/l en Ni^{2+}
- Ba^{2+} : 1500 mg/l, et
- un floculant (anionique) : 5 mg/l.

On sépare ensuite les précipités de l'effluent liquide et on détermine les facteurs de décontamination obtenus après ce traitement.

Les résultats sont donnés dans le tableau 3.

EXEMPLE COMPARATIF 1

Dans cet exemple, on traite l'effluent I en utilisant le procédé de l'art antérieur décrit dans le brevet français 2 379 141, c'est-à-dire en ajoutant à l'effluent les réactifs suivants :

- acide sulfurique : 12000 mg/l en ions sulfate,
- précipité de ferrocyanure de nickel 300 mg/l en ions ferrocyanure et 100 mg/l en ions nickel,
- sulfure d'ammonium : 200 mg/l en ions sulfure,
- sulfate de cobalt : 250 mg/l en ions cobalt, et
- nitrate de baryum : 2000 mg/l en ions baryum.

On ajoute ensuite une quantité de soude telle que le pH final soit de l'ordre de 8,5. On sépare alors les précipités de l'effluent traité et on détermine les facteurs de décontamination obtenus pour différents éléments contaminants. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.

EXEMPLE 12

On traite l'effluent II en utilisant les mêmes réactifs et en suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 11.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.

EXEMPLE COMPARATIF 2

Dans cet exemple, on utilise le même mode opératoire que celui de l'exemple comparatif 1 pour traiter l'effluent II. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.

Au vu de ce tableau, on constate que le procédé de l'invention permet d'obtenir une efficacité équivalente à celle du procédé de l'art antérieur pour la plupart des éléments contaminants, et des performances supérieures dans le cas du ruthénium.

Ainsi, l'utilisation de borohydrure de sodium permet d'améliorer le facteur de décontamination en ruthénium.

EXEMPLE 13

On répète le mode opératoire de l'exemple 11 sur l'effluent II en utilisant différentes concentrations de borohydrure de sodium dans la soude 1N et en ajoutant toujours la quantité voulue de solution de BHS dans NaOH 1N pour obtenir un pH de 9.

On détermine dans chaque cas les facteurs de décontamination en césium, en ruthénium, en antimoine et en cobalt. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 3 qui représente l'évolution de ces facteurs de décontamination FD en fonction de la concentration en borohydrure de sodium (en g/l) de la soude 1N.

Sur cette figure, on voit que l'augmentation de la concentration en borohydrure de sodium, soit l'augmentation de la quantité de borohydrure de sodium ajoutée à l'effluent n'améliore pas les résultats obtenus, et que dans le cas du ruthénium, le facteur de décontamination décroît au contraire lorsque la concentration en borohydrure de sodium de la soude excède 5 g/l. Dans le cas du césium, le facteur de décontamination diminue de façon importante lorsque la concentration en borohydrure augmente ; on suppose que le borohydrure de sodium en excès réduit le ferrocyanure de nickel et empêche ainsi la fixation du césium.

Ainsi, avec le procédé de l'invention, il est préférable d'opérer sans excès de borohydrure de sodium.

EXEMPLE 14

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 13 mais en utilisant l'effluent I. On détermine comme dans l'exemple 13 les facteurs de décontamination en ruthénium, en césium, en antimoine et en cobalt en fonction de la concentration en borohydrure de sodium (en g/l) de la solution de soude 1N.

Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 4.

Sur cette figure, on voit que l'on obtient le même effet que dans le cas de la figure 3, c'est-à-dire une décroissance du facteur de décontamination en césium et en ruthénium lorsque la concentration en borohydrure de sodium de la soude est supérieure à 2 g/l.

EXEMPLE 15

Dans cet exemple, on utilise le même mode opératoire et les mêmes réactifs que dans l'exemple 11 pour traiter un effluent provenant d'une usine de retraitement des combustibles irradiés dénommé ci-après effluent III qui a les caractéristiques chimiques et radiochimiques données dans le tableau 4. Après traitement et séparation des précipités, on détermine les concentrations en radioéléments de l'effluent ainsi que les facteurs de décontamination obtenus. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.

EXEMPLE 16

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 15 pour traiter le même effluent mais en utilisant 100 mg/l d'ions Cu^{2+} au lieu de 50 mg/l. Les résultats obtenus sont donnés également dans le tableau 5.

EXEMPLE COMPARATIF 3

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 12 pour traiter l'effluent III de l'exemple 15 selon le procédé de l'art antérieur et l'on détermine les facteurs de décontamination obtenus pour les principaux radioéléments. Les résultats sont donnés également dans le tableau 5.

Au vu de ces résultats, on constate que le traitement de l'invention permet d'accroître le facteur de décontamination en ruthénium lorsqu'on utilise 100 mg/l d'ions Cu^{2+}. Par ailleurs, les résultats sont également meilleurs en ce qui concerne le facteur de décontamination en césium et en zirconium et les résultats sont sensiblement équivalents en ce qui concerne le facteur de décontamination en cobalt.

Le procédé de l'invention permet donc d'obtenir de très bons résultats.

EXEMPLE 17

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 15 pour traiter l'effluent IV ayant la composition donnée dans le tableau 4. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 5.

EXEMPLE 18

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 16 pour traiter l'effluent IV.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 5.

Au vu de ces résultats, on constate que les facteurs de décontamination obtenus sont satisfaisants dans tous les cas et sensiblement équivalents à ceux que l'on obtient dans les exemples 15 et 16.

TABLEAU 1

Caractéristiques de l'effluent	Effluent I		Effluent II	
Chimiques (mg/l^{-1})				
H^+ (N)	0,6		0,4	
U	50		-	
Fe^{3+}	10		15	
PO_4^{3-}	130		176	
Ca^{2+}	48		41	
NO_3^-	44.10^3		35.10^3	
Cu^{2+}	<1		48	
Consommat. $KMnO_4$	<10		30	
Radiochimiques				
Emetteurs $\beta\gamma$	$MCi.m^{-3}$	$kBq.l^{-1}$	$MCi.m^{-3}$	$kBq.l^{-1}$
60 Co	17	630	50	1850
90 Sr	945	37200	432	16000
106 Ru	2750	102000	7060	261250
125 Sb	55	2000	386	14300
134 Cs	205	7500	163	6050
137 Cs	920	34000	710	26300
144 Ce	510	18000	-	-
154 Eu	86	3100	19	685
Emetteurs α				
234 U + 237 Np	14	510	6	220
239 + 240 Pu	67	2480	29	1090
238 Pu 241 Am	135	5000	76	2815
243 + 244 Cm	16	590	14	523

TABLEAU 2

Entraîneurs ajoutés	pas d'entraîneur	EX.4	EX.5	EX.6	EX.7	EX.8	EX.9	EX.10
Nature	0	Cu^{2+}	Sb^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Ag^+	Zn^{2+}	Fe^{2+}
mg/l	0	20	20	20	20	20	20	20
mmol	0	0,3	0,16	0,34	0,34	0,19	0,31	0,36
meq	0	0,6	0,48	0,68	0,68	0,19	0,62	0,72
Effluent I								
$F.D_{Ru}$	15 (ex.1)	50	35	17	16	15	22	43
Effluent II								
$F.D_{Ru}$	40 (ex.2)	52	50	52	26	40	32	43

TABLEAU 3

	EFFLUENT I		EFFLUENT II	
F.D	Ex. Comp. 1	Ex. 11	Ex. Comp. 2	Ex. 12
Emetteurs βγ				
58 Co	10	50	25	50
60 Co	10	50	25	50
90 Sr		145	175	
106 Ru	40	50	13	35
125 Sb	10	2,4	3,5	1,5
134 Cs	>1000	540	1300	570
137 Cs	>1000	340	1300	170
154 Eu			>4	>4
155 Eu			>4	>4
Emetteurs α				
234 U 237 Np	500	330	530	>1000
239 + 240 Pu	>1000	560	>1000	>1000
238 Pu 241 Am	>1000	430	>1000	>1000
243 + 244 Cm	>1000	300	>1000	>1000
242 Cm			>1000	>1000

TABLEAU 4

EFFLUENTS	Effluent III	Effluent IV
Caractéristiques chimiques		
- pH ou N	0,8	0,45 N
- Potentiel mV Ag/AgCl	+740	+750
- consommation en $KMnO_4$	non	oui
- NO_2^- mg.l^{-1}	-	50
Caractéristiques radiochimiques		
Activité béta-gamma en Ci/m^3		
60 Co	$1,8.10^{-2}$	$1,1.10^{-2}$
90 Sr	0,95	0,8
95 Zr	$1,4.10^{-2}$	$3,3.10^{-3}$
95 Nb	$5,7.10^{-2}$	$2,4.10^{-2}$
103 Ru	$<7.10^{-3}$	2.10^{-3}
106 Ru	7,9	2,8
125 Sb	0,3	0,2
134 Cs	0,7	0,2
137 Cs	2,2	0,7
144 Ce	1,2	0,2
Béta total	21,4	7,2
Activité alpha		
alpha totaux en Ci/m^3	$1,6.10^{-1}$	$5,5.10^{-2}$
Pu en mg.l^{-1}	0,32	0,18
% Pu	19	21
% Am	43	46
% Cm	38	23

TABLEAU 5

Facteurs de décontamination	Ex. 15 (Eff.III) SBH + 50mg/l Cu^{2+}	Ex. 16 (Eff.III) SBH et 100mg/l Cu^{2+}	EX.comp. 3 (Eff. III) sulfure de Co	Ex. 17 (Eff. IV) SBH + 50mg/l Cu^{2+}	Ex. 18 (Eff. IV) SBH + 100mg/l Cu^{2+}
106 Ru	44	88	80	52	34
60 Co	13	13	20	>13	17
90 Sr	8		35	138	
95 Zr	>14	>70	>28	>3	>30
95 Nb	>100	>100	160	>25	>140
125 Sb	3		11	1,8	2,4
137 Cs	720	>1000	720	>700	>1000
144 Ce	145	>195	450	>2	>180
Eléments	42	120	93	40	32
Eléments	76	72	30	135	66

Revendications

1. Procédé de traitement d'un effluent liquide radioactif contenant du ruthénium, caractérisé en ce que l'on ajoute audit effluent des ions borohydrure BH_4^- pour former dans l'effluent un précipité contenant le ruthénium et en ce que l'on sépare ensuite de l'effluent liquide le précipité contenant le ruthénium.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajuste le pH de l'effluent à une valeur de 8 à 10 lors de l'introduction des ions borohydrure pour former le précipité de ruthénium.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on ajoute également à l'effluent un cation entraîneur susceptible d'être réduit par les ions BH_4^-.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le cation entraîneur est choisi parmi Cu^{2+}, Fe^{2+} et Sb^{3+}.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les ions BH_4^- sont ajoutés sous la forme de borohydrure de sodium.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on ajuste le pH de l'effluent à une valeur de 8 à 10 en ajoutant le borohydrure de sodium sous la forme d'une solution de borohydrure de sodium dans de la soude.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'effluent liquide est une solution nitrique.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, l'effluent liquide étant une solution aqueuse contenant du strontium, du césium et du ruthénium, on effectue simultanément une décontamination de l'effluent en strontium et en césium en formant dans la solution un précipité de sulfate de baryum et un précipité de ferrocyanure de nickel qui entraînent respectivement le strontium et le césium.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on ajoute successivement à la solution des ions SO_4^{2-}, un cation entraîneur, de la soude pour ajuster le pH de la solution à une valeur de 0,8 à 1,2, puis une solution de soude contenant du borohydrure de sodium en quantité suffisante pour ajuster le pH à 9, un précipité préformé de ferrocyanure de nickel, et des ions Ba^{2+}.

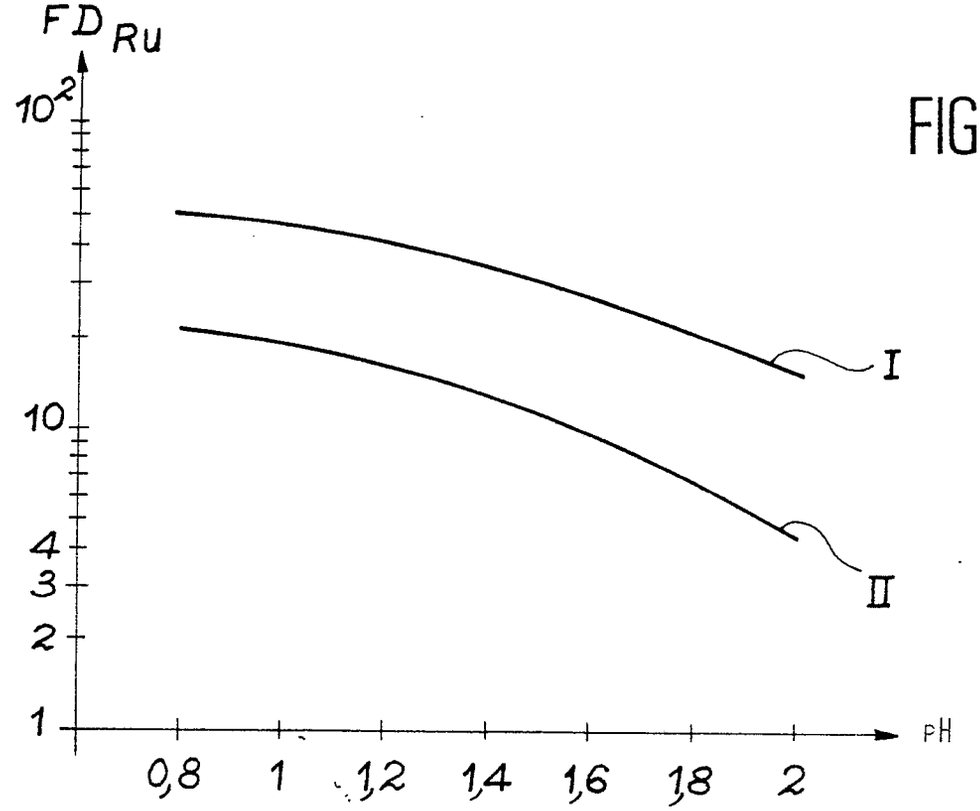
FD Ru
10²
10
4
3
2
1
I
II
pH
0,8
1
1,2
1,4
1,6
1,8
2

FIG. 1

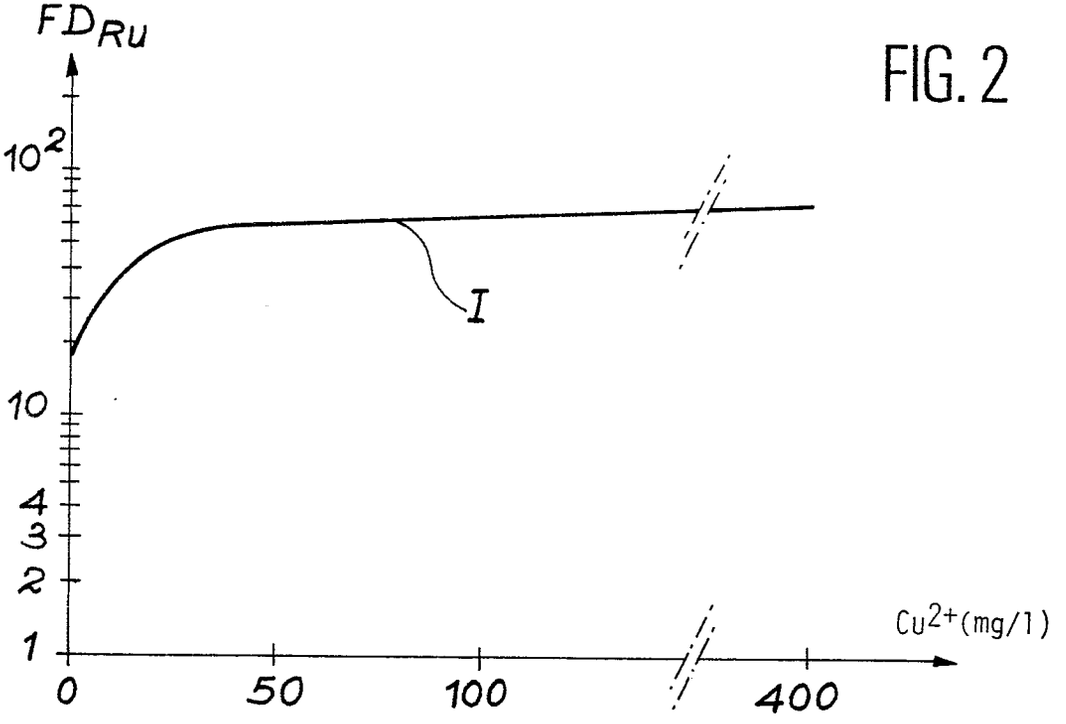
FD Ru
10²
10
4
3
2
1
I
Cu²⁺(mg/l)
0
50
100
400

FIG. 2

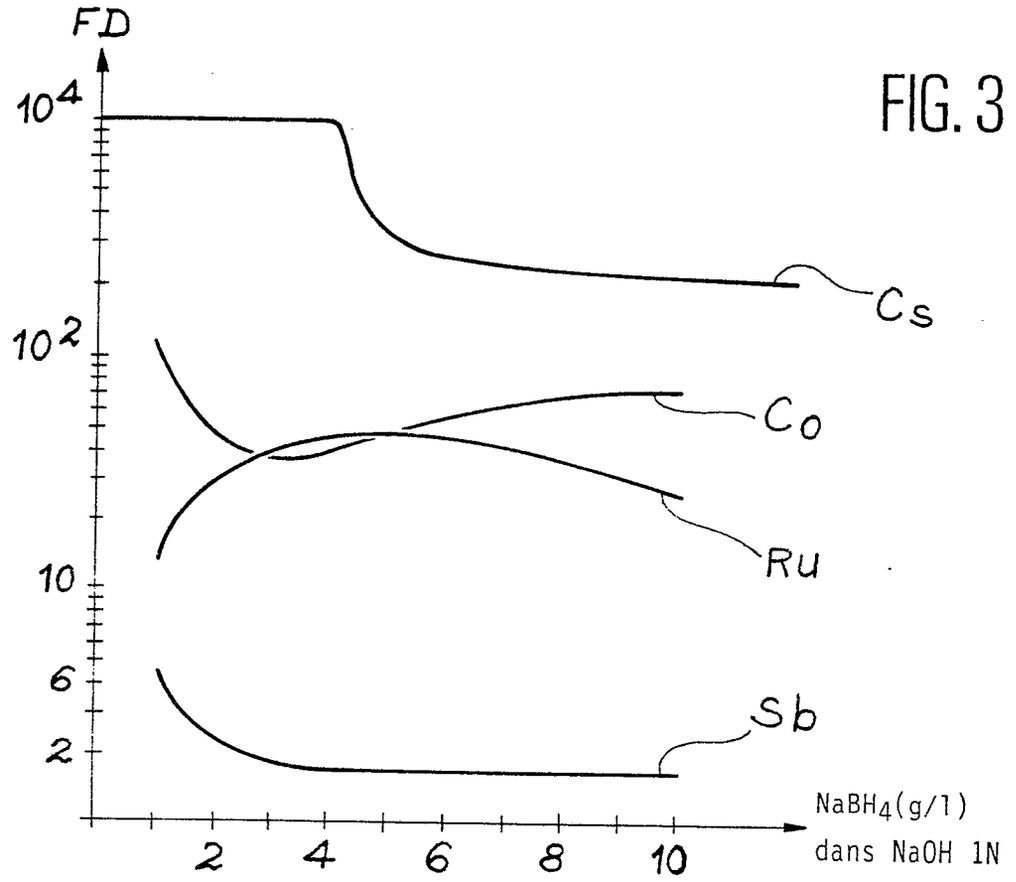
FD
10⁴
10²
10
6
2
Cs
Co
Ru
Sb
2
4
6
8
10
NaBH4(g/l)
dans NaOH 1N

FIG. 3

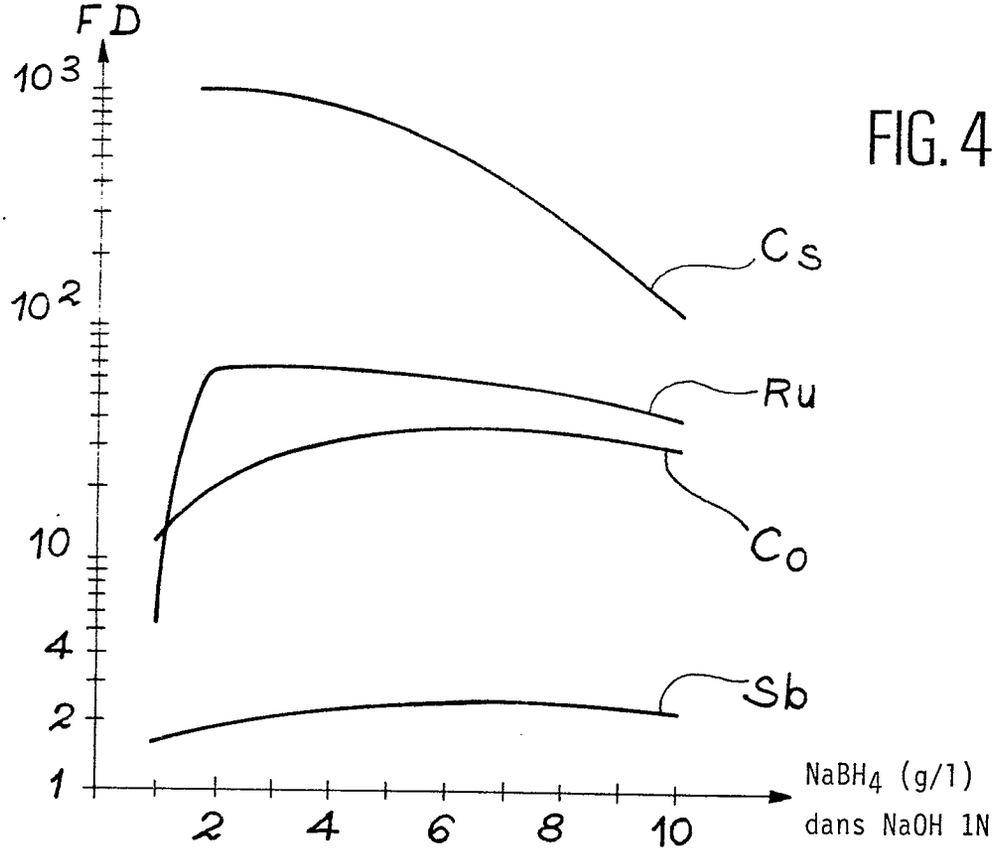
FD
10³
10²
10
4
2
1
Cs
Ru
Co
Sb
2
4
6
8
10
NaBH4 (g/l)
dans NaOH 1N

FIG. 4

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 40 0476

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A,D	FR-A-2 379 141 (C.E.A.) * Révendications * ---	1-9	G 21 F 9/06
A,D	FR-A-2 346 817 (C.E.A.) * Révendications * ---	1-9	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 8, 1982, pages 650, no. 65405h, Columbus, Ohio, US; T.J. MAZANEC et al.: "Synthesis and characterization of an unsymmetrically bonded tetrahydroborato ruthenium hydride complex" & J. CHEM. SOC., CHEM. COMMUN. 1982, (6), 356-8 * Résumé * -----	1-9	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)

G 21 F

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	11-11-1988	EPAILLARD P.J.H.M.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)