

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 774 154 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:

13.10.1999 Bulletin 1999/41

(21) Numéro de dépôt: **95927010.9**

(22) Date de dépôt: **02.08.1995**

(51) Int Cl.⁶: **G21F 9/12, G21F 9/06**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR95/01040

(87) Numéro de publication internationale:
WO 96/04662 (15.02.1996 Gazette 1996/08)

(54) **PROCEDE DE TRAITEMENT DE MILIEUX AQUEUX CONTENANT DES IONS METALLIQUES
RADIOACTIFS**

**BEHANDLUNG VON WÄSSRIGEN FLÜSSIGKEITEN DIE RADIOAKTIVE METALLISCHE IONE
ENTHALTEN**

METHOD FOR TREATING AQUEOUS MEDIA CONTAINING RADIOACTIVE METAL IONS

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE DK GB LI NL SE

(30) Priorité: **03.08.1994 FR 9409644**

(43) Date de publication de la demande:
21.05.1997 Bulletin 1997/21

(73) Titulaire: **ELECTRICITE DE FRANCE
Service National
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **LECLERC, Olivier
F-77250 Moret-sur-Loing (FR)**
• **MARZOUK, Hatem
F-77210 Avon (FR)**
• **SIMONET, Jacques
F-35830 Betton (FR)**

• **GACHE, Yvon
F-35000 Rennes (FR)**

(74) Mandataire: **Koch, Gustave
Cabinet PLASSERAUD
84, rue d'Amsterdam
75440 Paris Cédex 09 (FR)**

(56) Documents cités:
EP-A- 0 449 735 EP-A- 0 454 028
EP-A- 0 527 096 GB-A- 1 111 906

• **DATABASE INSPEC INSTITUTE OF
ELECTRICAL ENGINEERS, STEVENAGE, GB
Inspec No. AN-4104202, RONCALI
'TETRATHIENYLSILANE AS PRECURSOR OF
HIGHLY CONDUCTAING
ELECTROGENERATED POLYTHIPHENE' &
J.ELECTROANAL. CHEM. VOL 312. 1991**

EP 0 774 154 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] L'invention a pour objet un procédé de traitement d'effluents aqueux du genre de ceux qui contiennent des ions métalliques radioactifs.

[0002] Elle vise également un filtre ainsi qu'un élément adsorbant susceptible d'être mis en oeuvre dans ce procédé.

[0003] Les milieux aqueux destinés à être traités par le procédé conforme à l'invention contiennent des ions métalliques radioactifs à une concentration inférieure à 10^{-5} moles par litre dans le cas des cations radioactifs; leur activité radiochimique peut atteindre 2500 MBq/t (méga becquerel par tonne), voire plus. Les ions métalliques radioactifs en question sont notamment l'argent de masse atomique 110, le cobalt 60, le cobalt 58, le césium 137, le césium 134, le potassium 40, l'antimoine 124.

[0004] Les milieux aqueux du genre en question sont ceux qui proviennent des domaines techniques mettant en oeuvre des matières radioactives. A titre d'exemple, on peut citer les effluents radioactifs provenant de centres médicaux, de centres de recherche ou bien encore de réacteurs nucléaires. Dans les centrales du type REP (réacteur à eau pressurisée), l'eau de refroidissement issue du circuit primaire contient différents isotopes métalliques radioactifs en solution.

[0005] Dans le domaine des déchets radioactifs, les effluents liquides tiennent une place importante dans les procédures de traitement en vue d'un stockage éventuel ou en vue d'être mis en contact avec le milieu naturel.

[0006] L'élément caloporteur dans les centrales du type REP est l'eau. Cette eau, après déminéralisation, est conditionnée. Si elle est destinée au circuit secondaire, on la désigne par SER, ce qui signifie "eau déionisée à pH = 9".

[0007] Par contre, si elle est destinée au circuit primaire, on la désigne par SED, ce qui signifie "eau déionisée à pH = 7".

[0008] Après utilisation, l'eau SER, non active, est évacuée dans un réseau d'égout désigné par SEK, ce qui signifie "recueil des effluents du circuit secondaire"; elle est conservée dans un réservoir SEK.

[0009] L'eau SED, provenant du circuit primaire, peut être évacuée par trois réseaux selon ses critères chimiques et radiochimiques qui sont ceux des effluents usés, à savoir:

- dans une première éventualité, l'eau est polluée chimiquement et non active radiochimiquement (activité radiochimique inférieure à 10 MBq/t, s'agissant ici d'une valeur imposée à l'E.D.F. en 1994 pour les rejets aqueux sortant des centrales nucléaires); elle est considérée comme un effluent "plancher" et est évacuée directement vers une enceinte KER, ce qui signifie "réservoir de contrôle avant rejet";
- dans une deuxième éventualité, l'eau est chargée radiochimiquement (activité radiochimique supérieure à 10 MBq/t) et non polluée chimiquement (la concentration en métaux est inférieure à 14 ppm); elle est considérée comme un effluent résiduaire et est traitée sur déminéraliseurs jusqu'à ce que l'activité radiochimique soit inférieure à 10 MBq/t; à ce moment, cet effluent est rejeté vers KER;
- dans une troisième éventualité, l'eau est polluée chimiquement et chargée radiochimiquement; elle est considérée comme un effluent chimique et est traitée sur évaporateurs, ce qui donne des distillats et des concentrats; les distillats qui sont dépourvus de sels métalliques et qui ont une activité radiochimique inférieure à 10 MBq/t sont évacués vers KER; les concentrats, considérés comme effluents solides, sont orientés vers un poste TES (Traitement des Effluents Solides) pour être enfûtés et stockés, par exemple à La Hague.

[0010] Les effluents reçus dans les réservoirs SEK ou KER sont analysés du point de vue radiochimique afin de comptabiliser tous les éléments et radioéléments.

[0011] Ils sont ensuite rejetés dans le milieu naturel en respectant les législations sur les "rejets" afin de ne pas polluer l'environnement.

[0012] Il est à noter que, selon les arrêtés de rejets, les centrales nucléaires françaises ne rejettent pas plus de 2 à 3% de l'activité radiochimique autorisée annuellement.

[0013] Dans le cas des effluents traités sur les installations conventionnelles de déminéralisation, il a été constaté que l'éluat comportait un reliquat d'activité radiochimique. En particulier, la présence d'argent a pu être observée. Ce phénomène résulte d'une mauvaise fixation de certains isotopes métalliques sur la résine échangeuse d'ions utilisée dans les procédés de déminéralisation. Toutefois, les concentrations en isotopes radioactifs n'excèdent que rarement 10^{-8} moles par litre dans ce type d'éluat (solution déminéralisée).

[0014] A ce jour, ces éluats sont traités comme suit:

- soit on les stocke dans l'attente de la décroissance naturelle de l'activité due aux différents isotopes (par exemple, la durée de demi-vie de l'argent 110 est de 250 jours);
- soit on les renvoie sur l'unité d'évaporation; ce type de traitement est économiquement très pénalisant en raison de la faible activité de l'effluent traité, ce qui occasionne une perte en rendement de l'évaporateur;
- soit on les soumet à une séparation par floculation au sulfate d'aluminium suivie d'une filtration; toutefois, dans

ce cas, la décroissance de l'activité radiochimique ne dépasse pas 70%.

[0015] Il a également été proposé de purifier les effluents du genre en question par mise en contact, notamment par percolation sur des granules de carbone recouverts de résine.

[0016] A cet égard, la demande de brevet FR 93 08789 déposée par la Demanderesse le 16 juillet 1993 décrit entre autres un procédé d'épuration et/ou de récupération d'ions métalliques contenus dans une solution, ce procédé utilisant un filtre qui met en oeuvre un matériau support conducteur à base de carbone enrobé de polymère conducteur comprenant des cages cryptantes éthérées, la solution percolant à travers ce filtre.

[0017] Cette méthode, quoiqu'efficace, reste perfectible du point de vue du coût et de la rentabilité.

[0018] L'invention a donc pour but de fournir un procédé et un élément adsorbant propres à permettre de diminuer, dans d'excellentes conditions économiques, l'activité radiochimique d'un effluent radioactif du genre en question et notamment de ceux ayant déjà été traités dans les installations conventionnelles de déminéralisation, jusqu'à une valeur inférieure ou égale à celle à partir de laquelle ledit effluent peut légalement être rejeté.

[0019] Et la Demanderesse a le mérite d'avoir trouvé que, de façon surprenante et inattendue, il est possible non seulement de diminuer l'activité radiochimique d'un tel effluent aqueux jusqu'à des activités radiochimiques plus faibles que celles généralement obtenues au moyen des procédés selon l'art antérieur mais, de plus, d'atteindre ce résultat d'une manière plus simple, plus économique et plus efficace que dans l'art antérieur, dès lors que l'on utilise, dans un traitement pour l'élimination de l'activité radiochimique dudit effluent, un élément adsorbant à base de granules de coke de pétrole; dans certains cas, il peut être nécessaire de compléter le susdit traitement par un deuxième traitement au moyen du filtre décrit dans la demande de brevet N° 93 08789.

[0020] Le résultat obtenu à l'aide de l'élément adsorbant à base de granules de coke de pétrole est d'autant plus surprenant et inattendu que les granules de coke de pétrole ne sont connus ni pour leurs propriétés complexantes des ions métalliques en chimie nucléaire, ni pour leurs propriétés adsorbantes à l'égard des ions en question.

[0021] Par conséquent, le procédé conforme à l'invention de traitement de milieux aqueux ou effluents contenant des ions métalliques radioactifs, notamment d'argent, de cobalt, de potassium, de césium, d'antimoine, en particulier de ceux ayant déjà été traités dans les installations conventionnelles de déminéralisation, en vue d'amener la concentration en ces ions à une valeur inférieure à celle à partir de laquelle l'activité radiochimique des milieux aqueux ou effluents en question est inférieure à celle fixée par la réglementation et à partir de laquelle ils peuvent donc être rejetés, est caractérisé par le fait qu'il comporte:

- une première étape consistant à faire percoler le milieu aqueux à travers un premier filtre garni d'un élément adsorbant à base de granules de coke de pétrole et lorsqu'à l'issue de cette première étape l'activité radiochimique de l'effluent n'est pas abaissée en dessous de la valeur limite pour le rejet,
- une deuxième étape consistant à faire percoler le milieu aqueux ayant été soumis à la première étape à travers un deuxième filtre comportant un garnissage de particules conductrices, notamment de graphite enrobées par une couche de polymère conducteur comprenant des cages cryptantes éthérées, ce polymère étant notamment choisi parmi ceux visés par la demande de brevet FR 93 08789 déposée par la Demanderesse le 16 juillet 1993.

[0022] Selon un mode de réalisation avantageux, le procédé conforme à l'invention comporte une troisième étape consistant en une régénération des filtres mis en oeuvre dans les première et deuxième étapes à l'aide d'une solution d'éluion de pH acide, ce qui fournit un éluat concentré en isotopes radioactifs qui est compatible avec les systèmes conventionnels de traitement d'effluents et qui est réintroduit dans ces systèmes conventionnels.

[0023] A l'issue de la première étape du susdit procédé, au moins 90% de l'activité radiochimique de l'effluent peut être éliminée.

[0024] Il est rappelé que la valeur limite d'activité radiochimique en dessous de laquelle un effluent aqueux sortant d'une centrale nucléaire peut être rejeté est actuellement de 10 MBq/t; il est bien entendu que, dans l'éventualité où des valeurs plus basses seraient imposées ultérieurement, il suffira d'adapter en conséquence le procédé selon l'invention; cette possibilité apparaît à la lecture des exemples qui suivent.

[0025] En ce qui concerne l'élément adsorbant à base de granules de coke de pétrole, on obtient de bons résultats avec ceux utilisés dans l'industrie de l'aluminium et notamment par la Société ALUMINIUM PECHINEY; ces granules de coke de pétrole présentent, d'une part, une granulométrie qui est généralement de 0,1 à 10, de préférence de 1 à 7 et, plus préférentiellement encore, de 2 à 5 mm; leur surface spécifique est d'environ 0,2 m² pour 100 g.

[0026] Le filtre conforme à l'invention, utilisé dans la première étape du procédé conforme à l'invention, est caractérisé par le fait qu'il comprend un élément adsorbant à base de granules de coke de pétrole; ces granules de coke de pétrole sont contenus de préférence dans un réservoir équipé d'une entrée et d'une sortie afin de pouvoir assurer un écoulement percolant du liquide.

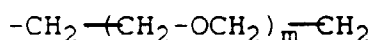
[0027] Ce filtre ainsi constitué est particulièrement approprié aux traitements de rétention des ions métalliques radioactifs contenus dans un milieu aqueux ou effluent du genre en question.

[0028] Il présente de plus l'avantage:

- de pouvoir être fabriqué facilement avec un bon prix de revient,
- d'être adapté à un fonctionnement journalier en continu,
- de présenter après utilisation une composition telle que son stockage peut être pris en charge par un organisme officiel responsable de la gestion des déchets radioactifs.

[0029] Dans le cas du filtre utilisé dans la deuxième étape, les particules sont contenues dans un réservoir constituant une cartouche filtrante équipée, elle aussi, d'une entrée et d'une sortie pour l'écoulement percolant de liquide. Ce filtre peut, par exemple, être constitué par une électrode volumique sur laquelle a été réalisé le dépôt du polymère cryptant. A titre illustratif, on peut citer l'électrode volumique mise en oeuvre dans le cadre du procédé de récupération industrielle appliqué aux métaux (procédé PRIAM), développé par la Demanderesse et décrit dans son brevet FR 90 03952.

[0030] Les polymères utilisés, c'est-à-dire notamment ceux visés par la demande de brevet N° 93 08789, sont caractérisés par des chaînes polymériques contenant une pluralité de cycles pyrrole ou thiophène, le cas échéant les deux à la fois et interconnectés entre eux via des liaisons 2,2', d'une part, et des chaînes de polyéthers répondant en particulier aux formules



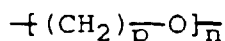
avec m égal à 3, 4 ou 5, ces chaînes étant elles-mêmes liées par leurs propres extrémités 3,3' de ces cycles pyrrole ou thiophène, soit, dans le cas de cycles pyrrole, à leurs atomes d'azote.

[0031] Ils sont exempts de toute trace d'ion métallique et, pour les déposer sur des particules conductrices, notamment de graphite, on procède par électrodéposition, lesdites particules constituant l'anode d'une cellule d'électrolyse ou étant en contact électrique avec une anode, les monomères à partir desquels sont préparés les polymères étant contenus dans un électrolyte en présence d'un sel comportant un anion non oxydable; l'électrodéposition est effectuée à un potentiel autorisant une polymérisation du monomère au contact du matériau de support, les susdits monomères et sels étant à l'état dissous dans un solvant organique polaire ou apolaire, ce solvant et le support étant respectivement choisis parmi ceux qui présentent eux-mêmes une résistance suffisante à l'oxydation au potentiel en question.

[0032] L'électrodéposition est réalisée en l'absence de toute trace de métal sous forme ionique ou pouvant être complexée et, avantageusement, l'électrolyte comprend des sels anioniques de tétraalkylammonium.

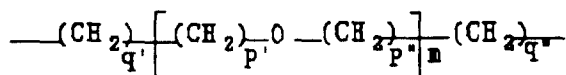
[0033] Les monomères à partir desquels sont préparés les susdits polymères consistent en un polyéther comportant au moins trois motifs éther et des motifs pyrrole ou thiophène liés aux extrémités des chaînes de ce polyéther par l'intermédiaire, pour chacun de ces composés hétérocycliques, soit de leurs atomes de carbone dans les positions 3,3' de leurs hétérocycles, soit, en ce qui concerne plus particulièrement les groupes pyrrole, par l'intermédiaire de leurs atomes d'azote respectifs, les positions 2 et 2' de ces hétérocycles étant cependant libres de toutes substitutions ou tout au plus substituées par des groupes facilement éliminables (groupes de protection par exemple).

[0034] Avantageusement, les chaînes polyéthers entrant dans la constitution du monomère sont linéaires et contiennent des motifs éther de préférence du type



avec p étant un nombre entier de 2 ou 3 et n étant un nombre entier de 3 à 5, ces chaînes étant en α et en ω à des motifs pyrrolo ou thiophène.

[0035] Plus particulièrement, ces chaînes peuvent être du type:

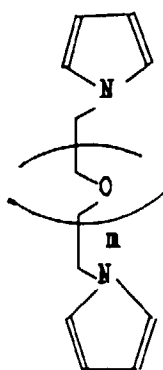


avec

q' et q'' étant, indépendamment l'un de l'autre, égaux à 1 ou 2,
p' et p'' étant, indépendamment l'un de l'autre, égaux à 1 ou 2.

[0036] Les monomères peuvent être représentés par la formule:

5

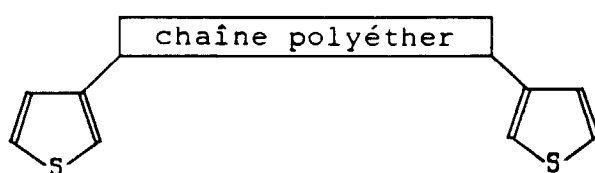


10

15 avec $m = 3, 4, 5$.

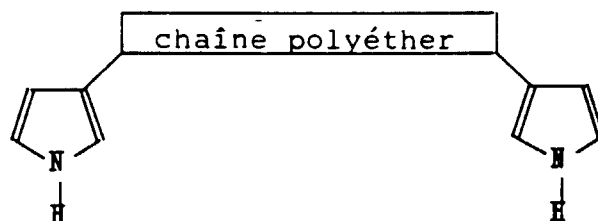
[0037] Ils peuvent présenter l'une ou l'autre des structures suivantes:

20



25

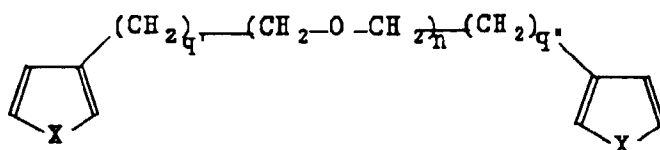
30



35

ou répondre à la formule suivante:

40



45

avec X étant un groupe NH ou un atome de soufre, m étant égal à un nombre entier de 3 à 5, q' et q" étant, indépendamment l'un de l'autre, égaux à 1 ou 2.

50

[0038] Ces monomères peuvent porter un groupe acide, notamment carboxylique ou sulfonique, dans les positions 3' de leurs groupes hétérocycliques.

[0039] Ils peuvent se trouver sous forme de sel pyrrolylealcalin ou thiophényl-alcalin, notamment de sel de pyrrolyle ou thiophényle de potassium.

[0040] La troisième étape éventuelle du susdit procédé, c'est-à-dire la régénération des filtres utilisés dans les première et deuxième étapes, doit être réalisée notamment:

55

- si l'activité radiochimique concentrée au sein de ces filtres atteint la capacité maximale de stockage de ces filtres, ou
- si l'on souhaite déplacer cette activité.

[0041] Dans le cas du filtre utilisé dans la première étape, la régénération est effectuée en faisant percoler une solution d'acide fort dilué (pH voisin de 1).

[0042] Dans le cas du filtre utilisé dans la deuxième étape, la régénération est effectuée comme décrit dans la demande de brevet FR 93 08789.

[0043] Les éluats acides de régénération contenant une solution concentrée en ions radioactifs peuvent ensuite être traités soit dans un évaporateur, soit dans une unité conventionnelle de déminéralisation puisque la concentration de l'éluat en ses divers isotopes est compatible avec la plage de fonctionnement de ces installations conventionnelles; dans ce dernier cas, il est nécessaire de fixer le pH de l'éluat à une valeur compatible avec celles pouvant exister dans les unités de déminéralisation.

[0044] Le procédé de traitement d'effluents radioactifs conforme à la présente invention vient par conséquent en complément des systèmes classiques par évaporation et/ou par déminéralisation.

[0045] Il permet de réduire à une valeur proche des seuils de détection du matériel analytique, c'est-à-dire à des valeurs inférieures à 10 MBq/t, l'activité radiochimique d'effluents actifs radiochimiquement.

[0046] Par ailleurs, il permet de déplacer l'activité radiochimique accumulée dans les filtres en régénérant ceux-ci.

[0047] Par conséquent, à la différence de la plupart des procédés utilisés actuellement, le procédé conforme à l'invention ne crée pas de déchets radioactifs à court ou moyen terme; il est donc beaucoup plus économique.

[0048] L'invention pourra être encore mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et dans lesquels sont indiqués des modes de réalisation avantageux de l'invention.

EXEMPLE 1

Traitement d'un effluent fortement radioactif par mise en oeuvre de la première étape du procédé conforme à l'invention

[0049] On se propose de traiter un effluent radioactif provenant du circuit primaire d'un réacteur à eau sous pression et contenant notamment les espèces radioactives suivantes: Ag 110, Co 58 et Co 60, à des activités respectives de 345 MBq/t, 20 MBq/t et 74 MBq/t. L'activité totale de l'effluent est de 1520 MBq/t.

[0050] Pour ce faire, on met en oeuvre, comme montré sur la figure 1, un filtre 1 conforme à l'invention constitué par un réservoir 2 en polypropylène, qui contient 100 g de granules 3 de coke de pétrole; ces granules ont une granulométrie comprise entre 2 et 5 mm; il s'agit de ceux utilisés par la Société ALUMINIUM PECHINEY.

[0051] On place le filtre ainsi constitué dans un circuit hydraulique fermé comprenant un réservoir 4 qui contient l'effluent 5 à traiter et une pompe hydraulique 6 destinée à prélever l'effluent radioactif par une canalisation 7 et à l'acheminer par une canalisation 8 vers le filtre 1; après avoir traversé le filtre 1, l'effluent traité est ramené au réservoir 4 par une canalisation 9.

[0052] On introduit 2,5 litres d'effluent radioactif dans le réservoir 4; le débit de la pompe 6 est de 400 litres/h.

[0053] On mesure par spectrométrie γ , sur des échantillons prélevés dans le réservoir 4, d'une part l'activité totale de l'effluent et d'autre part l'activité de l'effluent en chacun des éléments métalliques précités.

[0054] On fait démarrer la circulation de l'effluent dans le circuit au temps $t = 0$.

[0055] On fait circuler l'effluent pendant 35 heures dans le susdit circuit; on effectue trois prélèvements avec une fréquence d'environ 5 minutes pendant les quinze premières minutes, puis trois autres prélèvements avec une fréquence de 15 minutes jusqu'à la fin de la première heure; des prélèvements sont effectués ensuite toutes les 30 minutes jusqu'à la quinzième heure, puis toutes les heures jusqu'à la fin de l'expérience.

[0056] Sur chaque prélèvement, on mesure l'activité totale de l'effluent ainsi que l'activité de l'effluent en Ag 110, Co 58 et Co 60.

[0057] Cette activité est exprimée en MBq/t. Les valeurs mesurées sont portées sur le graphique de la figure 2 (effluent: courbe I, Ag 110: courbe II, Co 60: courbe III et Co 58: courbe IV; les courbes I à IV représentent l'évolution des diverses activités précitées en fonction du temps exprimé en heures); on souligne que l'axe des ordonnées est gradué en échelle logarithmique.

[0058] L'examen de la figure 2 montre que chacune des activités précédemment citées, représentées par les courbes I à IV, évolue de la même manière. L'activité diminue très rapidement pendant les cinq premières heures, puis plus lentement entre la cinquième et la 25ème heure; elle atteint une valeur quasi stationnaire à partir de la vingt-cinquième heure.

[0059] On a réuni dans le tableau A ci-après les valeurs de l'activité totale de l'effluent ainsi que celles des activités en Ag 110, Co 58 et Co 60 aux temps 0 et 33 heures, ainsi que le rendement du procédé après 33 heures de passage de l'effluent à travers le circuit.

TABLEAU A

	Activité à t = 0 (MBq/t)	Activité à t = 33 heures (MBq/t)	Rendement (%)
Effluent	1520	100	93
Ag 110	345	30	91
Co 58	20	0,7	97
Co 60	74	2	97

[0060] On constate que la mise en oeuvre de la première étape du procédé conforme à l'invention permet de réduire de 95% l'activité d'un effluent fortement radioactif; mais le seuil de 10 MBq/t à partir duquel l'effluent peut être rejeté, n'est pas atteint.

[0061] Par conséquent, dans le cas des effluents fortement chargés, la mise en oeuvre de la seule première étape du procédé conforme à l'invention ne permet pas d'atteindre le résultat recherché.

EXEMPLE 2

Traitement d'un effluent faiblement radioactif par mise en oeuvre de la première étape du procédé conforme à l'invention

[0062] L'exemple 1 est répété, à la différence près que l'effluent utilisé est moins chargé en activité que celui de l'exemple 1, c'est-à-dire présente les activités respectives de l'effluent total et des trois ions Ag 110, Co 58 et Co 60 mentionnées dans le tableau B au temps t = 0.

[0063] On utilise l'installation montrée à la figure 1 et on introduit 2,5 litres de cet effluent dans le réservoir 4.

[0064] On fait circuler l'effluent comme décrit à l'exemple 1 et on procède à des prélèvements toutes les heures pendant les cinq premières heures, puis environ toutes les 20 heures jusqu'à la fin de l'expérience, c'est-à-dire la 280ème heure.

[0065] Ces valeurs mesurées jusqu'à la 280ème heure sont portées sur le graphique de la figure 3 qui représente l'évolution des diverses activités précitées (en MBq/t sur un axe à échelle logarithmique) en fonction du temps exprimé en heures; le graphique de la figure 3 montre donc quatre courbes représentant respectivement l'évolution de l'activité de l'effluent total (courbe V), de l'Ag 110 (courbe VI), du Co 60 (courbe VII) et du Co 58 (courbe VIII).

[0066] L'examen de la figure 3 montre que l'activité totale de l'effluent ainsi que celle de l'effluent en Ag 110, Co 58 et Co 60 diminuent rapidement pendant les quinze premières heures puis plus lentement entre la 15ème et la 100ème heure pour atteindre une valeur quasi stationnaire à partir de la 100ème heure.

[0067] Les valeurs mesurées à la 240ème heure sont également portées dans le tableau B ci-après ainsi que le rendement.

TABLEAU B

	Activité à t = 0 (MBq/t)	Activité à t = 240 heures (MBq/t)	Rendement (%)
Effluent	634	9	98
Ag 110	189	2,6	98
Co 58	12	0,8	93
Co 60	53	0,4	99

[0068] Il en résulte que la mise en oeuvre de la première étape du procédé conforme à l'invention permet d'amener l'activité d'un effluent radioactif faiblement chargé à une valeur inférieure à celle pour laquelle le rejet est autorisé.

[0069] On constate également que cette première étape du procédé se montre particulièrement efficace dans ce cas pour la rétention de l'argent puisqu'elle permet de réduire de 99% l'activité en argent de l'effluent.

EXEMPLE 3**Traitement d'un effluent fortement radioactif par mise en oeuvre de la première et de la deuxième étape du procédé conforme à l'invention**

[0070] On traite un effluent fortement radioactif provenant du circuit primaire d'un réacteur à eau sous pression selon le procédé décrit à l'exemple 1.

[0071] Les valeurs de l'activité de l'effluent de départ sont comme suit:

- Effluent 1520 MBq/t
- Ag 110 345 MBq/t
- Co 58 20 MBq/t
- Co 60 74 MBq/t.

[0072] L'effluent ainsi traité, c'est-à-dire issu de la première étape du procédé conforme à l'invention, présente les activités suivantes:

- Effluent proprement dit 23 MBq/t
- Ag 110 7,7 MBq/t
- Co 58 1,2 MBq/t
- Co 60 1,4 MBq/t.

[0073] Cet effluent est soumis à la deuxième étape du procédé selon l'invention à l'aide de l'installation de la figure 1 dans laquelle le filtre est constitué comme le filtre 1, à la différence près que, cette fois-ci, l'élément adsorbant est constitué par 100 g de granules de graphite recouverts par 5 grammes du polymère dont la formule est indiquée en haut de la page 17 de la demande de brevet FR 93 08789; la granulométrie de ces granules est comprise entre 2 et 5 mm.

[0074] On maintient la circulation de l'effluent dans l'installation pendant 43 heures et on mesure à ce moment les différentes activités.

[0075] Dans le tableau C, on a réuni les activités mesurées, d'une part, à l'issue de la première étape ($t = 0$) et, d'autre part, à l'issue de la deuxième étape ($t = 43$ heures); on a également mesuré le rendement et indiqué les valeurs correspondantes.

TABLEAU C

	Activité à $t = 0$ (MBq/t)	Activité à $t = 43$ heures (MBq/t)	Rendement (%)
Effluent	23	3.4	85
Ag 110	7.7	0.4	95
Co 58	1.2	0.9	25
Co 60	1.4	0.9	36

[0076] Il résulte de ce tableau C que la mise en oeuvre successive des deux étapes du procédé selon l'invention permet de réduire à des valeurs très faibles et notamment inférieures aux valeurs seuil permettant le rejet, les activités d'un effluent initialement fortement chargé en radioactivité.

Revendications

1. Procédé de traitement de milieux aqueux ou effluents contenant des ions métalliques radioactifs, notamment d'argent, de cobalt, de potassium, de césium, d'antimoine, en vue d'amener la concentration en ces ions à une valeur inférieure à celle à partir de laquelle l'activité radiochimique des milieux aqueux ou effluents en question est inférieure à celle fixée par la réglementation et à partir de laquelle ils peuvent donc être rejetés, caractérisé par le fait qu'il comporte une première étape consistant à faire percoler le milieu aqueux à travers un premier filtre garni d'un élément adsorbant à base de granules de coke de pétrole.

2. Procédé selon la revendication 1 de traitement de milieux aqueux ou effluents contenant des ions métalliques

radioactifs, notamment d'argent, de cobalt, de potassium, de césium, d'antimoine, et ayant déjà été traités dans les installations conventionnelles de déminéralisation.

- 5 3. Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que les granules de coke de pétrole présentent une granulométrie de 0,1 à 10 mm.
4. Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que les granules de coke de pétrole présentent une granulométrie de 1 à 7 mm.
- 10 5. Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que les granules de coke de pétrole présentent une granulométrie de 2 à 5 mm.
6. Procédé de traitement selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé par le fait que les granules de coke de pétrole ont une surface spécifique de 0,2 m² pour 100 g.
- 15 7. Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que les granules de coke de pétrole proviennent de l'industrie de l'aluminium.
- 20 8. Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'il comporte une deuxième étape consistant à faire percoler le milieu aqueux ayant été soumis à la première étape à travers un deuxième filtre comportant un garnissage de particules conductrices de graphite enrobées par une couche de polymère conducteur comprenant des cages cryptantes éthérées.
- 25 9. Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le polymère conducteur comportant des cages cryptantes éthérées est choisi parmi ceux comportant des chaînes polymères contenant une pluralité de cycles pyrrole ou thiophène, le cas échéant les deux à la fois et interconnectés entre eux via des liaisons 2,2', d'une part, et des chaînes de polyéthers répondant en particulier aux formules $-\text{CH}_2(\text{CH}_2-\text{OCH}_2)_m\text{CH}_2$ avec m égal à 3, 4 ou 5, ces chaînes étant elles-mêmes liées par leurs propres extrémités 3,3' de ces cycles pyrrole ou thiophène, soit, dans le cas de cycles pyrrole, à leurs atomes d'azote.
- 30 10. Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il comporte une troisième étape consistant en une régénération des filtres mis en oeuvre dans les première et deuxième étapes à l'aide d'une solution d'élution de pH acide, ce qui fournit un éluat concentré en isotopes radioactifs qui est compatible avec les systèmes conventionnels de traitement d'effluents et qui est réintroduit dans ces systèmes conventionnels.
- 35 11. Utilisation de granules de coke de pétrole pour le traitement de milieux aqueux ou effluents contenant des ions métalliques radioactifs, notamment d'argent, de cobalt, de potassium, de césium, d'antimoine, en vue d'amener, par adsorption ou complexation sur lesdits granules de coke de pétrole, la concentration en ces ions à une valeur inférieure à celle à partir de laquelle l'activité radiochimique des milieux aqueux ou effluents en question est inférieure à celle fixée par la réglementation et à partir de laquelle ils peuvent donc être rejetés.
- 40 12. Utilisation selon la revendication 11 de granules de coke de pétrole pour le traitement de milieux aqueux ou effluents contenant des ions métalliques radioactifs, notamment d'argent, de cobalt, de potassium, de césium, d'antimoine, et ayant déjà été traités dans les installations conventionnelles de déminéralisation.
- 45 13. Utilisation selon l'une des revendications 11 et 12, de granules de coke de pétrole présentant une granulométrie de 0,1 à 10 mm.
- 50 14. Utilisation selon l'une des revendications 11 et 12, de granules de coke de pétrole présentant une granulométrie de 1 à 7 mm.
- 55 15. Utilisation selon l'une des revendications 11 et 12, de granules de coke de pétrole présentant une granulométrie de 2 à 5 mm.
16. Utilisation selon l'une des revendications 13 à 15, de granules de coke de pétrole ayant une surface spécifique de 0,2 m² pour 100 g.

17. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 16, de granules de coke de pétrole provenant de l'industrie de l'aluminium.

18. Élément adsorbant à base de granules de coke de pétrole.

19. Élément adsorbant selon la revendication 18, à base de granules de coke de pétrole présentant une granulométrie de 0,1 à 10 mm.

20. Élément adsorbant selon la revendication 18, à base de granules de coke de pétrole présentant une granulométrie de 1 à 7 mm.

21. Élément adsorbant selon la revendication 18, à base de granules de coke de pétrole présentant une granulométrie de 2 à 5 mm.

22. Élément adsorbant selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé par le fait que les granules de coke de pétrole ont une surface spécifique de 0,2 m² pour 100 g.

23. Élément adsorbant selon l'une des revendications 18 à 22, caractérisé par le fait que les granules de coke de pétrole proviennent de l'industrie de l'aluminium.

24. Filtre caractérisé par le fait qu'il comprend un élément adsorbant selon l'une des revendications 18 à 23.

25. Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait qu'il comporte la mise en oeuvre, au niveau de la première étape, du filtre selon la revendication 24.

Patentansprüche

1. Verfahren für die Behandlung von wäßrigen Medien bzw. flüssigen Abfällen, die radioaktive metallische Ionen insbesondere von Silber, Kobalt, Kalium, Cäsium, Antimon enthalten, um die Konzentration dieser Ionen auf einen Wert hinzuführen, der unter demjenigen liegt, von dem an die radiochemische Aktivität der betreffenden wäßrigen Medien bzw. flüssigen Abfälle geringer als die in den Vorschriften festgelegte ist, und von dem an sie daraufhin entsorgt werden können, dadurch gekennzeichnet, daß das verfahren einen ersten verfahrensschritt aufweist, der im Perkolieren des wäßrigen Mediums durch ein erstes Filter besteht, das mit einem adsorbierenden Element auf der Grundlage eines Petrolkoksgranulats ausgestattet ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1 für die Behandlung von wäßrigen Medien bzw. flüssigen Abfällen, die radioaktive metallische Ionen insbesondere von Silber, Kobalt, Kalium, Cäsium, Antimon enthalten und bereits in herkömmlichen Entmineralisierungsanlagen behandelt wurden.

3. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Petrolkoksgranulat eine Korngröße von 0,1 bis 10 mm aufweist.

4. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Petrolkoksgranulat eine Korngröße von 1 bis 7 mm aufweist.

5. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Petrolkoksgranulat eine Korngröße von 2 bis 5 mm aufweist.

6. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Petrolkoksgranulat eine spezifische Oberfläche von 0,2 m² pro 100 g aufweist.

7. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Petrolkoksgranulat aus der Aluminiumindustrie stammt.

8. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es einen zweiten Verfahrensschritt aufweist, der im Perkolieren des wäßrigen Mediums, das dem ersten Schritt unterzogen wurde, durch ein zweites Filter besteht, das eine Einlage bzw. Filtermasse aus leitfähigen Graphitteilchen aufweist, die

mit einer Schicht aus leitfähigem Polymer mit Kryptatbildenden Etherkäfigen umhüllt sind.

9. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das leitfähige Polymer mit Kryptat-bildenden Etherkäfigen aus denjenigen Polymeren ausgewählt ist, die Polymerketten aufweisen, welche enthalten: zum einen eine Mehrzahl von Pyrrol- oder Thiophenringen, gegebenenfalls beide zugleich und durch 2-2'-Verknüpfungen miteinander verbunden, sowie Polyetherketten, die insbesondere den Formeln $-\text{CH}_2(\text{CH}_2-\text{OCH}_2)_m\text{CH}_2$ mit m gleich 3, 4 oder 5 entsprechen, wobei diese Ketten wiederum über ihre eigenen Enden mit den 3-3'-Positionen dieser Pyrrol- oder Thiophenringe oder auch im Fall von Pyrrolringen mit deren Stickstoffatomen verbunden sind.
10. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es einen dritten Schritt aufweist, der aus einer Regenerierung der im ersten und zweiten Schritt verwendeten Filter mit Hilfe einer Elutionslösung mit saurem pH-Wert besteht, wodurch ein konzentriertes Eluat von radioaktiven Isotopen entsteht, das mit herkömmlichen Systemen für die Behandlung von flüssigen Abfällen kompatibel ist und in diese herkömmlichen Systeme eingeleitet wird.
11. Verwendung von Petrolkoksgrenulat für die Behandlung von wäßrigen Medien bzw. flüssigen Abfällen, die radioaktive metallische Ionen insbesondere von Silber, Kobalt, Kalium, Cäsium, Antimon enthalten, um die Konzentration dieser Ionen mittels Adsorption bzw. Komplexierung auf dem Petrolkoksgrenulat auf einen Wert hinzuführen, der unter demjenigen liegt, von dem an die radiochemische Aktivität der betreffenden wäßrigen Medien bzw. flüssigen Abfälle geringer als die in den Vorschriften festgelegte ist, und von dem an sie daraufhin entsorgt werden können.
12. Verwendung gemäß Anspruch 11 von Petrolkoksgrenulat für die Behandlung von wäßrigen Medien bzw. flüssigen Abfällen, die radioaktive metallische Ionen insbesondere von Silber, Kobalt, Kalium, Cäsium, Antimon enthalten und bereits in herkömmlichen Entmineralisierungsanlagen behandelt wurden.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 und 12 von Petrolkoksgrenulat mit einer Korngröße von 0,1 bis 10 mm.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 und 12 von Petrolkoksgrenulat mit einer Korngröße von 1 bis 7 mm.
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 und 12 von Petrolkoksgrenulat mit einer Korngröße von 2 bis 5 mm.
16. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 15 von Petrolkoksgrenulat mit einer spezifischen Oberfläche von 0,2 m² pro 100 g.
17. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 bis 16 von Petrolkoksgrenulat, das aus der Aluminiumindustrie stammt.
18. Adsorbierendes Element auf der Grundlage von Petrolkoksgrenulat.
19. Adsorbierendes Element nach Anspruch 18 auf der Grundlage von Petrolkoksgrenulat mit einer Korngröße von 0,1 bis 10 mm.
20. Adsorbierendes Element nach Anspruch 18 auf der Grundlage von Petrolkoksgrenulat mit einer Korngröße von 1 bis 7 mm.
21. Adsorbierendes Element nach Anspruch 13 auf der Grundlage von Petrolkoksgrenulat mit einer Korngröße von 2 bis 5 mm.
22. Adsorbierendes Element nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Petrolkoksgrenulat eine spezifische Oberfläche von 0,2 m² pro 100 g aufweist.
23. Adsorbierendes Element nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Petrolkoksgrenulat aus der Aluminiumindustrie stammt.
24. Filter, dadurch gekennzeichnet, daß es ein adsorbierendes Element nach einem der Ansprüche 18 bis 23 aufweist.
25. Behandlungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es im ersten Verfah-

rensschritt die Anwendung des Filters nach Anspruch 24 beinhaltet.

Claims

1. Process for the treatment of aqueous media or effluents containing radioactive metal ions, especially those of silver, cobalt, potassium, caesium and antimony, with a view to reducing the concentration of these ions to a value which is lower than that starting from which the radiochemical activity of the aqueous media or effluents in question is lower than that set by regulations and starting from which they can therefore be discharged, characterized by the fact that it comprises a first stage consisting in percolating the aqueous medium through a first filter packed with an adsorbent element based on petroleum coke granules.
2. Process according to claim 1, for the treatment of aqueous media or effluents containing radioactive metal ions, especially those of silver, cobalt, potassium, caesium and antimony, and having already been treated in conventional demineralization plants.
3. Process of treatment according to one of claims 1 or 2, characterized by the fact that the petroleum coke granules have a particle size from 0.1 to 10mm.
4. Process of treatment according to one of claims 1 or 2, characterized by the fact that the petroleum coke granules have a particle size from 1 to 7 mm.
5. Process of treatment according to one of claims 1 or 2, characterized by the fact that the petroleum coke granules have a particle size from 2 to 5 mm.
6. Process of treatment according to one of claims 3 to 5, characterized by the fact that the petroleum coke granules have a specific surface of 0.2 m² per 100 g.
7. Process of treatment according to one of claims 1 to 6, characterized by the fact that the petroleum coke granules originate from the aluminum industry.
8. Process of treatment according to one of claims 1 to 7, characterized by the fact that it comprises a second stage consisting in percolating the aqueous medium which has been subjected to the first stage through a second filter comprising a packing of conductive graphite particles coated with a layer of conductive polymer comprising ether cryptant cages.
9. Process of treatment according to one of claims 1 to 8, characterized by the fact that the conductive polymer comprising ether cryptant cages is selected from those comprising polymeric chains containing a plurality of pyrrole or thiophene rings, if appropriate both at the same time and mutually interconnected via 2,2' bonds, on the one hand, and polyether chains corresponding in particular to the formulae $-\text{CH}_2(\text{CH}_2-\text{OCH}_2)_m\text{CH}_2$ with m equal to 3, 4 or 5, these chains themselves being connected via their own 3,3' ends of these pyrrole or thiophene rings, that is, in the case of pyrrole rings, to their nitrogen atoms.
10. Process of treatment according to one of claims 1 to 9, characterized by the fact that it comprises a third stage consisting of a regeneration of the filters used in the first and second stages with the aid of an elution solution of acidic pH, which provides an eluate concentrated in radioactive isotopes which is compatible with the conventional systems for effluent treatment and which is reintroduced into these conventional systems.
11. Use of petroleum coke granules for the treatment of aqueous media or effluents containing radioactive metal ions, especially silver, cobalt, potassium, caesium and antimony, with a view to reducing the concentration of these ions to a value lower than that starting from which the radiochemical activity of the aqueous media or effluents in question is lower than that set by regulations and starting from which they may therefore be discharged.
12. Use according to claim 11 of petroleum coke granules for the treatment of aqueous media or effluents containing radioactive metal ions, especially silver, cobalt, potassium, caesium and antimony, and having already been treated in conventional demineralization plants.
13. Use according to one of claims 11 and 12 of petroleum coke granules having a particle size which is from 0.1 to

10 mm.

14. Use according to one of claims 11 and 12 of petroleum coke granules having a particle size which is from 1 to 7 mm.

15. Use according to one of claims 11 and 12 of petroleum coke granules having a particle size which is from 2 to 5 mm.

16. Use according to one of claims 13 to 15 of petroleum coke granules having a specific surface of 0.2 m² per 100 g.

17. Use according to one of claims 11 to 16 of petroleum coke granules originating from the aluminum industry.

18. Adsorbent element based on petroleum coke granules.

19. Adsorbent element according to claim 18, based on petroleum coke granules having a particle size which is from 0.1 to 10 mm.

20. Adsorbent element according to claim 18, based on petroleum coke granules having a particle size which is from 1 to 7 mm.

21. Adsorbent element according to claim 18, based on petroleum coke granules having a particle size which is from 2 to 5 mm.

22. Adsorbent element according to one of claims 19 to 21, characterized by the fact that the petroleum coke granules have a specific surface of 0.2 m² per 100 g.

23. Adsorbent element according to one of claims 18 to 22, characterized by the fact that the petroleum coke granules originate from the aluminum industry.

24. Filter characterized by the fact that it includes an adsorbent element according to one of claims 18 to 23.

25. Process of treatment according to one of claims 1 to 10, characterized by the fact that, in the first stage, it comprises the use of the filter according to claim 24.

FIG.1.

