

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 808 504 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
19.05.1999 Bulletin 1999/20

(21) Numéro de dépôt: **96904124.3**

(22) Date de dépôt: **12.02.1996**

(51) Int Cl.⁶: **G21F 9/18, C09K 3/32**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR96/00225

(87) Numéro de publication internationale:
WO 96/24937 (15.08.1996 Gazette 1996/37)

(54) **PROCEDE ET DISPOSITIF POUR TRAITER DES HUILES ET SOLVANTS CONTAMINES PAR DES
SUBSTANCES RADIOACTIVES**

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR BEHANDLUNG VON MIT RADIOAKTIVEN SUBSTANZEN
KONTAMINIERTEN ÖLEN UND LÖSEMITTELN

METHOD AND DEVICE FOR PROCESSING OILS AND SOLVENTS CONTAMINATED BY
RADIOACTIVE SUBSTANCES

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES FR GB LI NL SE
Etats d'extension désignés:
LT SI

(30) Priorité: **10.02.1995 FR 9501581**

(43) Date de publication de la demande:
26.11.1997 Bulletin 1997/48

(73) Titulaire: **Richmond Agency Limited**
Dublin 2 (IE)

(72) Inventeurs:
• **Deguitre, Joanes Pierre**
69560 Sainte Colombe les Vienne (FR)

• **Stingre, Maurice**
30760 Saint Julien de Peyrolas (FR)

(74) Mandataire: **Keib, Gérard**
NOVAMARK TECHNOLOGIES,
"Anciennement Brevets Rodhain & Porte",
IMMEUBLE VICTORIA MICHELET,
122, rue Edouard Vaillant
92593 Levallois Perret Cedex (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 310 005 **EP-A- 0 370 409**
WO-A-89/06992 **DE-A- 3 632 337**
FR-A- 2 694 441

EP 0 808 504 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 concerne un procédé et un dispositif pour traiter des huiles et solvants contaminés par des substances radioactives.

5 **[0002]** On sait traiter des huiles et solvants usés, que l'on peut brûler ou que l'on peut soumettre à l'action de micro-organismes présélectionnés, pour les décomposer en produits intermédiaires et/ou en corps simples dont certains se recomposent naturellement en CO₂ et H₂O.

[0003] D'une manière générale, ces micro-organismes agissent en présence d'une très grande quantité d'eau et en présence d'oxygène, le rapport entre les volumes respectifs de l'eau et d'huile étant d'environ 100/5 ou 20/1.

10 **[0004]** On sait ainsi, en cas de "marée noire", répandre à la surface de la mer recouverte de produits pétroliers des micro-organismes qui vont décomposer ces produits : le volume d'eau et la teneur en oxygène de cette eau respectent largement les conditions ci-dessus.

[0005] On sait également traiter, dans une installation de traitement d'eau, des eaux huileuses contenant un volume d'huile nettement inférieur à 5%, au moyen de micro-organismes.

15 **[0006]** Dans ces deux cas et dans de nombreux autres cas connus, la quantité d'eau par rapport au volume des huiles ou solvants à traiter est tellement excédentaire, et les sous-produits éventuels de cette décomposition des huiles et solvants sont tellement dilués et éliminés au fur et à mesure de leur création, que personne ne se soucie de ces sous-produits.

20 **[0007]** Par contre, les huiles et solvants contaminés par des substances radioactives, sont soumis à des règlements de plus en plus sévères qui interdisent la contamination de l'atmosphère ou des réseaux d'évacuation des eaux usées, afin de ne pas disperser dans la nature les substances radioactives que contiennent ces huiles et solvants.

[0008] C'est ainsi que les centrales nucléaires, en France et dans d'autres pays, ont en stock des volumes croissants d'huiles et solvants contaminés qui doivent être stockés en attendant de trouver une solution conforme à la réglementation en vigueur pour les traiter.

25 **[0009]** Le but de la présente invention est de remédier aux inconvénients des procédés et dispositifs connus, et de proposer un procédé et un dispositif pour traiter des huiles et solvants contaminés par des substances radioactives, ce procédé et ce dispositif étant adaptés à permettre le rejet dans l'atmosphère ou les réseaux de collecte, d'air et d'eau dont les caractéristiques sont conformes aux exigences des règlements en vigueur, les substances radioactives étant rassemblées dans un très petit volume de déchets qu'il est facile de traiter et de stocker pour éviter toute contamination de l'environnement.

30 **[0010]** Suivant un premier aspect de l'invention, le procédé visé par l'invention pour traiter des huiles et solvants contaminés par des substances radioactives comporte l'étape qui consiste à soumettre ces huiles et solvants à l'action de micro-organismes présélectionnés en présence d'air et d'un volume d'eau très grand par rapport au volume des huiles et solvants à traiter, ces micro-organismes étant adaptés à détruire les molécules organiques pour les transformer notamment en CO₂ et H₂O.

35 **[0011]** Suivant l'invention, ce procédé est caractérisé en ce qu'il comporte en outre les étapes suivantes :

a) on prépare un volume prédéterminé d'eau ayant des caractéristiques prédéterminées en matière de teneur en oxygène dissous, de pH et de potentiel REDOX;

40 b) on ajoute dans ce volume d'eau une charge prédéterminée d'huiles et de solvants contaminés par des substances radioactives, ladite charge correspondant à un volume d'huiles et de solvants qui est une fraction prédéterminée du volume d'eau prédéterminé;

c) on soumet cette charge à l'action des micro-organismes à une température et pendant une durée prédéterminées;

45 d) on prélève au moins une partie de l'effluent obtenu ;

e) on sépare l'eau des matières contenues dans cet effluent ;

f) on recycle ou on évacue lesdites matières séparées de cette eau ;

g) on régénère cette eau débarrassée des matières contenues dans l'effluent, de façon à lui redonner lesdites caractéristiques prédéterminées;

50 h) on recycle au moins une partie de cette eau ;

i) on recommence le cycle à partir de l'étape a).

55 **[0012]** Alors que les procédés connus permettent de traiter des petites quantités d'huiles et de solvants non radioactifs en présence d'un grand volume d'eau, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de se préoccuper des sous-produits de traitement qui sont de toute manière suffisamment dilués pour que les prescriptions des règlements soient respectées, il est possible de recycler une partie au moins de l'eau produite par la décomposition des huiles et solvants à condition de la régénérer de façon à se replacer en permanence dans les conditions de l'étape a).

[0013] Le mérite du présent inventeur est d'avoir su, à l'échelle pilote, faire face à l'augmentation de la teneur en

résidus de traitement, due au recyclage des effluents recueillis, de façon à se retrouver en permanence dans des conditions voisines des conditions de départ dans lesquelles on sait que les micro-organismes sont capables de dégrader et décomposer les huiles et solvants. Il est ainsi possible de transformer sensiblement complètement les molécules organiques en CO₂ et H₂O.

5 **[0014]** Dans ces conditions, les substances radioactives et les autres matières contenues dans l'effluent recueilli sont séparées de l'eau dans l'étape e) et recyclées ou traitées à l'étape f) pour ne plus constituer qu'un faible volume de résidus beaucoup plus facile à traiter et à stocker que le volume initial d'huiles et de solvants contaminés.

[0015] Suivant une version intéressante de l'invention, on évacue un volume prédéterminé d'eau régénérée correspondant sensiblement au volume d'une nouvelle charge d'huiles et de solvants contaminés par des substances radioactives. Ceci permet de contrôler le bon fonctionnement de l'opération.

10 **[0016]** Le volume des rejets liquides provenant de la mise en oeuvre du procédé suivant la présente invention est ainsi sensiblement égal au volume d'huiles et de solvants dégradés, indépendamment du fait que ces rejets liquides respectent complètement les prescriptions des règlements en vigueur.

[0017] Suivant une autre version intéressante de l'invention, on utilise des supports minéraux présélectionnés des micro-organismes pour fixer par échange d'ions une partie au moins des métaux présents dans la charge.

15 **[0018]** Suivant une version avantageuse de l'invention, on procède à une clarification de l'effluent par décantation, et on recycle les boues ainsi obtenues vers l'étape c).

[0019] Suivant une version préférée de l'invention, on procède à une évaporation sous vide de l'eau de l'effluent et on utilise pour l'étape g) l'eau recueillie après évaporation et condensation, tout en récupérant les résidus issus de cette opération d'évaporation sous vide et en les soumettant à un séchage en lit fluidisé.

20 **[0020]** Suivant un autre aspect de l'invention, le dispositif pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention est caractérisé en ce qu'il comporte :

- 25 - des moyens formant réservoir pour recevoir et contenir un volume d'eau prédéterminé et une charge prédéterminée d'huiles et de solvants contaminés par des substances radioactives, et des moyens pour injecter de l'air dans les moyens formant réservoir ;
- des moyens pour prélever et recevoir au moins une partie de l'effluent obtenu ;
- des moyens pour séparer l'eau des matières contenues dans cet effluent ;
- 30 - des moyens pour recycler ou évacuer les matières contenues dans cet effluent ;
- des moyens pour régénérer cette eau débarrassée des matières contenues dans l'effluent, de façon à lui redonner lesdites caractéristiques de l'eau utilisée dans l'étape a), et pour recycler une partie de cette eau.

[0021] D'autres particularités et avantages de la présente invention apparaîtront dans la description détaillée ci-après.

35 **[0022]** Aux dessins annexés, donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs :

- la figure 1 est un schéma fonctionnel d'un mode de réalisation du dispositif selon la présente invention ;
- la figure 2 est une vue en perspective avec arrachement, du dispositif schématisé à la figure 1 ;
- la figure 3 est une vue semblable à la figure 1 d'un autre mode de réalisation du dispositif de l'invention ;
- 40 - la figure 4 est une vue schématique en élévation d'un appareil pour réactiver et développer les micro-organismes ;
- la figure 5 est une vue schématique en coupe d'un hydro-éjecteur ;
- la figure 6 est une vue schématique en coupe d'un sécheur en lit fluidisé.

45 **[0023]** Suivant le mode de réalisation représenté aux figures 1 et 2, le dispositif 1 comporte :

- un prémélangeur 2 adapté à recevoir un volume prédéterminé d'eau et une charge prédéterminée d'huiles et de solvants contaminés, ainsi que des micro-organismes qui seront précisés plus loin ;
- un premier réacteur 3 adapté à recevoir au moins une partie du mélange provenant du prémélangeur 2, des micro-organismes et des supports minéraux schématisés en 4, qui seront précisés plus loin ;
- 50 - un second réacteur 5 adapté à recevoir du mélange sortant du premier réacteur 3, et des micro-organismes ;
- des moyens schématisés en 6 pour injecter de l'air dans le prémélangeur 2 et dans chacun des deux réacteurs 3 et 5 ;
- un clarificateur 7 pour séparer l'eau des matières contenues dans le mélange sortant du second réacteur 5 ;
- 55 - un évaporateur 8 sous vide et un condenseur 9 pour séparer l'eau des matières contenues dans l'effluent sortant du clarificateur 7, et condenser cette eau qui est très pure.

[0024] Le dispositif suivant l'invention comporte également des moyens, par gravité ou par pompage, schématisés en 10, pour transférer dans le premier réacteur 3 le milieu liquide contenu dans le prémélangeur 2, des moyens sem-

blables schématisés en 11, pour transférer dans le second réacteur 5 le mélange sortant du premier réacteur 3, des moyens semblables schématisés en 12, pour transférer dans le clarificateur 7, le mélange sortant du second réacteur 5, des moyens semblables schématisés en 13 pour introduire dans une bêche tampon 16 l'eau surnageant dans le clarificateur 7, des moyens semblables 14 pour recycler dans le prémélangeur 2 les boues qui s'accumulent au fond du clarificateur 7, des moyens semblables schématisés en 15 pour envoyer dans l'évaporateur 8 l'eau stockée dans la bêche tampon 16, ainsi que des moyens semblables schématisés en 17, pour recycler vers le prémélangeur 2 et éventuellement vers un réseau extérieur schématisé en 18, l'eau évaporée et condensée recueillie dans un réservoir 19 dans lequel elle est régénérée.

[0025] Dans l'exemple représenté, les moyens 6 pour injecter de l'air comprennent un réseau, schématisé en 20, de distribution d'air comprimé et des rampes schématisées en 21, pour injecter de l'air comprimé à la partie basse du prémélangeur 2, du premier réacteur 3 et du second réacteur 5. Cette injection d'air constitue un apport d'oxygène dans le bain de chaque récipient et assure en même temps un brassage dudit bain.

[0026] On voit à la figure 1 que le premier réacteur 3 est équipé d'un dispositif mélangeur qui comprend une pompe 22 qui envoie le milieu réactionnel du réacteur 3 dans un bac mélangeur 22a dont le trop plein, schématisé en 23, retombe dans le réacteur 3.

[0027] Le clarificateur 7 est un clarificateur d'un type connu quelconque qu'il est inutile de décrire en détail ici. La clarification s'effectue par décantation, le mélange provenant du second réacteur 5 pénétrant dans le clarificateur 7 par une colonne tubulaire axiale 24 et entrant en contact, le cas échéant, avec des agents de floculation qui sont introduits d'une manière quelconque non représentée.

[0028] Les résidus recueillis à la partie inférieure de l'évaporateur 8 sont envoyés dans une unité de traitement 25 dans lesquels ils sont, par exemple, séchés et conditionnés en vue de leur stockage, puisque ces résidus comprennent des substances radioactives. Le cas échéant, les boues rassemblées au fond du clarificateur 7 peuvent également être envoyées à l'unité de traitement 25.

[0029] Le réservoir 19 de collecte et de régénération de l'eau condensée est équipée de moyens connus en eux-mêmes pour régénérer cette eau.

[0030] Comme schématisé à la figure 2, le dispositif de traitement suivant l'invention est, dans un mode de réalisation préféré, installé sur une plate-forme 26 susceptible d'être transportée sur la plate-forme d'un camion ou d'une remorque. Cette plate-forme comporte une paroi latérale périphérique 27. L'ensemble formé par la plate-forme 26 et la paroi 27 constitue une cuve de rétention 28 qui empêche le rejet à l'extérieur de tout fluide radioactif en cas d'incident. La cuve de rétention 28 est elle-même recouverte d'une cabine 29 sensiblement étanche maintenue légèrement en dépression par un système 30 de ventilation et de filtrage de l'air, d'un type connu quelconque qu'il est inutile de décrire ici.

[0031] On a également schématisé à la figure 1 une arrivée 31 de la charge d'huiles et solvants contaminés par des substances radioactives, ainsi qu'une arrivée 32 des micro-organismes au sens large, c'est-à-dire du mélange des micro-organismes proprement dits, avec les nutriments, activateurs et autres compléments habituels, oligo-éléments et autres, qui sont connus en eux-mêmes.

[0032] Le procédé mis en oeuvre dans le dispositif 1 suivant l'invention, pour traiter des huiles et solvants contaminés par des substances radioactives, comporte l'étape classique qui consiste à soumettre ces huiles et solvants à l'action de micro-organismes présélectionnés en présence d'air et d'un volume d'eau très grand par rapport au volume des huiles et solvants à traiter, ces micro-organismes étant adaptés à détruire les molécules organiques pour les transformer notamment en CO₂ et H₂O.

[0033] Suivant l'invention, ce procédé est caractérisé en ce qu'il comporte en outre les étapes suivantes :

- a) on prépare un volume prédéterminé d'eau ayant des caractéristiques prédéterminées en matière de teneur en oxygène dissous, pH et potentiel REDOX ;
- b) on ajoute dans ce volume d'eau une charge prédéterminée d'huiles et de solvants contaminés par des substances radioactives, ladite charge correspondant à un volume d'huiles et de solvants qui est une fraction prédéterminée du volume d'eau prédéterminé;
- c) on soumet cette charge à l'action des micro-organismes à une température et pendant une durée prédéterminées;
- d) on prélève au moins une partie de l'effluent obtenu ;
- e) on sépare l'eau des matières contenues dans cet effluent ;
- f) on recycle ou on évacue lesdites matières séparées de cette eau ;
- g) on régénère cette eau débarrassée des matières contenues dans l'effluent, de façon à lui redonner lesdites caractéristiques prédéterminées;
- h) on recycle une partie de cette eau régénérée ;
- i) on recommence le cycle à partir de l'étape a) ;
- j) on évacue un volume d'eau sensiblement égal au volume d'huiles et de solvants dégradés et détruits.

EP 0 808 504 B1

[0034] Ce procédé a été mis au point pour traiter les huiles et les solvants contaminés par des radio-éléments et produits par les activités d'entretien mécanique des matériels situés en zone contrôlée des centrales nucléaires et autres installations et réacteurs nucléaires.

[0035] Ces huiles et solvants, qui sont stockés dans des conteneurs, sont radioactifs et contaminés notamment par les radio-éléments à longue période suivants : cobalt 58, 60 et 62, manganèse 54, argent 110, césium 134 et 137, zinc 65, niobium 95, antimoine 124 et 125.

[0036] Le taux d'activité moyen des produits contaminés est de l'ordre de 700 Becquerels par litre, avec des taux variants selon les conteneurs, de 50 à 9 000 Becquerels par litre.

[0037] Les huiles et solvants sont composés, à plus de 98%, d'une fraction apolaire contenant essentiellement des hydrocarbures saturés C_nH_{2n+2} , avec une prédominance d'alcane $n.C_{20}$ et $n.C_{21}$ qui correspondent à des hydrocarbures aliphatiques ramifiés.

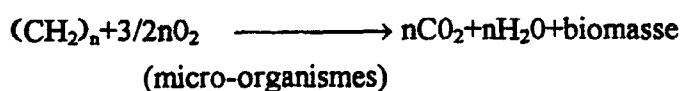
[0038] On trouve également des traces de composés aromatiques tels que :

- Acide benzoïque ;
- n-alcane à chaînes courtes (C_9 à C_{12});
- acide arachidique $CH_3(CH_2)_{18}COOH$;
- composés carbonylés (cétones) ;
- hydrocarbures acycliques à double liaison (alcènes).

[0039] L'oxydation de l'acide arachidique et des n-alcane, catalysée par des micro-organismes présents dans le réacteur, peut se traduire par une gélification du bain.

[0040] Le mérite du présent inventeur a été de résoudre ce problème de gélification dont la formation à partir des métabolites peut-être plus rapide que la dégradation de ces mêmes métabolites, en mettant au point une méthode permettant d'éviter cette gélification.

[0041] L'attaque des huiles et solvants par les micro-organismes se fait suivant une réaction de dégradation de la forme générale simplifiée suivante :



[0042] Le mécanisme le plus important et le plus représentatif est la dégradation des alcane par une oxydation du groupe méthyl terminal. Le carbone du groupe méthyl terminal $-CH_3$ est oxydé en alcool primaire $-CH_2OH$, puis en aldéhyde-CHO puis en acide primaire $-CH_2OH$. Cet acide est ensuite métabolisé par voie de β -oxydation directement ou via la formation de diacide (ω -hydroxylation).

[0043] Cette séquence de réactions est connue en elle-même.

[0044] Dans le cas des hydrocarbures aliphatiques insaturés, l'oxydation du groupe méthyl est considérée comme la principale voie métabolique. Le mécanisme d'oxydation du groupe méthyl n'est pas différent du mécanisme d'oxydation des n-alcane.

[0045] Cette dégradation des chaînes d'hydrocarbures fait apparaître dans le bain réactionnel des sous-produits intermédiaires de plusieurs types, notamment :

- diéthylèneglycol dibutyl-éther $[CH_3(CH_2)_3-OCH_2-CH_2-CH_2]_2O$
- poly-éthylène glycol méthyl-éther $CH_3(OCH_2CH_2)_nOH$
- 2,6 Ditertiobutyl - 4 méthyl - phénol.

[0046] La formation de polyéthylène glycol donne des composés qui, selon le nombre de monomères, peuvent être liquides ou solides et dont le mélange peut donner un produit visqueux proche de la gélification.

[0047] La présence d'un tel gel empêcherait tout développement ultérieur et toute action des micro-organismes, car l'oxygène ne pourrait plus se dissoudre dans le bain réactionnel.

[0048] Dans cette réaction, l'eau libre produite représente environ 80% du poids des huiles et solvants traités si l'on ne tient pas compte de l'évaporation naturelle et de l'addition d'eau nécessaire à l'ensemencement et à la vie des micro-organismes (développement et reproduction).

[0049] La température, 30 à 35°C, et le pH, de 6,5 à 7,5, ont les valeurs recommandées pour le développement et l'action des micro-organismes.

[0050] Les micro-organismes sont choisis parmi les micro-organismes industriels disponibles sur le marché. Ils sont

EP 0 808 504 B1

par exemple choisis dans la gamme "BIO ACTIV 200" de la société TBA (TECHNIQUES ET BIOCHIMIE APPLI-QUEES). Ces micro-organismes peuvent être, de façon classique, fixés sur des supports minéraux et sont utilisés de façon classique avec des nutriments adaptés, ainsi qu'avec des agents de mise en émulsion.

5 [0051] Les micro-organismes utilisés sont donc des mélanges de souches connues et sensiblement spécialisées dans l'attaque de produits déterminés. Ces mélanges sont, de façon classique, préparés de façon à être efficaces pour décomposer les constituants principaux des huiles et solvants à dégrader, mais également les sous-produits intermé-
diaires précités de décomposition de ces constituants.

[0052] Ainsi, dans la série 200 précitée de la société TBA, le mélange de micro-organismes comportera les souches ayant les codes suivants :

- 10
- 201, adaptée au traitement des hydrocarbures aliphatiques légers halogénés et non halogénés ;
 - 202, adaptée au traitement des composés aromatiques simples non halogénés;
 - 203, adaptée au traitement des graisses industrielles animales et végétales,
 - 206, adaptée au traitement des polychlorobiphényles et chlorobenzoates ;
 - 15 - 208, adaptée au traitement des hydrocarbures et dérivés du pétrole non halogénés.

[0053] On ajoutera toute autre souche adaptée à un produit ou sous-produit spécifique, ainsi que les composés nutritifs et oligo-éléments ainsi que, le cas échéant, les supports minéraux, nécessaires au développement et à l'action de ces micro-organismes.

20 [0054] Suivant les recommandations du fournisseur de ces micro-organismes, l'équilibre nutritionnel du bain doit être constamment maintenu dans le rapport CARBONE/AZOTE/PHOSPHORE peu différent de 100/5/1.

[0055] Les teneurs du bain réactionnel en micro-organismes et éléments nutritifs sont ceux habituels pour ces ma-
tériaux.

25 [0056] On va décrire ci-dessous un procédé dans lequel on évacue un volume prédéterminé d'eau régénérée cor-
respondant sensiblement au volume d'une nouvelle charge d'huiles et de solvants contaminés par des substances
radioactives. Ceci correspond à un taux maximal de recyclage de l'eau condensée régénérée.

[0057] Il est évidemment possible de recycler un pourcentage inférieur d'eau régénérée et de faire appel à un apport
complémentaire d'eau venant d'un réseau de distribution d'eau. Ceci est en fait interdit par les règlements en vigueur
en France.

30 [0058] On utilise de préférence des supports numéraux présélectionnés sur lesquels sont fixés les micro-organismes
et qui vont fixer par échange d'ions les métaux lourds radioactifs présents dans la charge.

[0059] Les supports minéraux comprennent de façon classique les composants suivants :

- 35
- du silicate d'alumine, en particulier du silicate d'alumine potassique ;
 - du carbonate de calcium poreux ;
 - du silicate d'alumine anamorphosée ;
 - des zéolithes.

[0060] Ces supports minéraux sont préparés et livrés par tous les fournisseurs de micro-organismes.

40 [0061] Il est également possible d'utiliser des micro-organismes sans supports minéraux et disponibles en solutions.

[0062] Comme indiqué ci-dessus, on procède à une clarification du mélange venant du second réacteur 5 par dé-
cantation, en ajoutant, le cas échéant, un flocculant qui ne gêne pas le bon déroulement du procédé, et on recycle les
boues ainsi obtenues vers l'étape c).

45 [0063] On procède à une évaporation sous vide de l'eau de l'effluent sortant de la clarification et on utilise pour
l'étape g) l'eau recueillie après évaporation et condensation.

[0064] En fin de campagne, on récupère les supports minéraux qui sont chargés de métaux radioactifs : ces métaux
se trouvent enfermés dans un cristal sans forme, totalement insoluble. Ces métaux se trouvent ainsi piégés, ce qui
évite une contamination de l'environnement et facilite le stockage de ces métaux.

50 [0065] Dans l'étape g) on régénère l'eau débarrassée des matières contenues dans l'effluent de façon à lui redonner
les caractéristiques initiales, par exemple les caractéristiques suivantes:

- oxygène dissous: 3 mg/l environ
- pH : entre 6,9 et 7,1 environ
- potentiel REDOX : supérieur à -150 mv et de préférence positif (jusqu'à 70 mv).

55 [0066] Cette régénération peut se faire par exemple par addition de peroxyde d'hydrogène et de soude.

[0067] Il est en effet apparu que la qualité de l'eau utilisée pour la dégradation est primordiale. En effet, la dégradation
des huiles et solvants par les micro-organismes utilisés donne naissance à des sous-produits du type diéthylégly-

coldibutyl-éther, et des composés du type polyéthylène-glycol-méthyl-éther.

[0068] Si l'on n'y prend pas garde, la concentration de ces sous-produits dans le milieu réactionnel ne fait qu'augmenter, ce qui conduit à une véritable polymérisation se traduisant par une gélification du bain du réacteur qui empêche tout développement ultérieur des micro-organismes.

[0069] Si l'on respecte les conditions précitées, les sous-produits mentionnés sont décomposés plus rapidement qu'ils ne sont formés, et la dégradation des hydrocarbures et des matières organiques peut se poursuivre sans encombre sensiblement selon la réaction citée plus haut.

[0070] Dans ces conditions, la production de déchets est peu importante. Ces déchets comprennent les deux sous-produits précités ainsi que du polyéthylène glycol. La proportion de ces déchets est de l'ordre de 3 pour mille en poids : ceci veut dire que l'on retrouvera environ 3Kg de déchets ultimes pour environ 1000 Kg d'huiles ou de solvants dégradés.

[0071] Le procédé ci-dessus peut être mis en oeuvre de manière continue ou de manière discontinue. Il permet de traiter en permanence l'effluent qui représente environ 20 fois le volume d'huiles à dégrader, et de renvoyer dans le prémélangeur une eau ayant les mêmes caractéristiques que l'eau de départ fournie par un réseau public de distribution d'eau, c'est-à-dire :

- demande chimique en oxygène (DCO) inférieure à 125 mg/l,
- pH neutre,
- potentiel REDOX légèrement positif autour de 70 à 80 mv,
- indice d'hydrocarbures < 10 mg/l,
- métaux < 15 mg/l.

[0072] On a ainsi présenté un procédé et un dispositif permettant de traiter en toute sécurité pour l'environnement des huiles et solvants qui sont décomposés essentiellement en CO₂ et H₂O, en ne rejetant dans l'air que des gaz parfaitement inertes, CO₂ et H₂O, et dans le réseau de collecte ou de distribution d'eau que de l'eau régénérée respectant les prescriptions des règlements en vigueur.

[0073] En particulier, le dispositif selon l'invention, qui se présente sous la forme d'une installation montée sur au moins une plate-forme transportable par la route, peut être facilement déplacée d'un site à un autre pour traiter dans chaque site les huiles et solvants contaminés et les décomposer essentiellement en CO₂ et H₂O, avec une quantité de rejets contenant les substances radioactives, très faible, de l'ordre de 3 pour mille du poids des huiles et solvants traités. Ce dispositif présente en outre l'intérêt de supprimer tout transport d'huiles et solvants radioactifs jusqu'à un site de traitement de ces huiles et solvants.

[0074] Dans le mode de réalisation de la figure 3, les organes communs avec le dispositif de la figure 1 portent le même numéro de référence.

[0075] Le mélange résultant de la biodégradation dans le réacteur 3 est transféré par la pompe 37 dans un décanteur primaire 41 à un débit largement supérieur au débit nominal de l'installation.

[0076] La biomasse récupérée au fond du décanteur primaire 41 est renvoyée dans le prémélangeur 2 par la pompe 14.

[0077] Les surnageants et une partie du volume excédentaire passent par surverse dans le décanteur secondaire 42, puis retournent par surverse dans le réacteur 3.

[0078] Le mélange ainsi débarrassé de la plus grande partie des matières en suspension et des matières grasses incomplètement dégradées est transféré dans le réacteur 5 au moyen de la pompe 11. La DCO à ce moment là est de l'ordre de 40.000 ppm.

[0079] Le mélange ainsi transféré dans le réacteur 5 est de nouveau soumis à l'action de nouveaux micro-organismes qui détruisent les acides gras. Ceci fait chuter la DCO à un taux proche de 300 ppm.

[0080] Le mélange traité dans le réacteur 5 est envoyé au moyen de la pompe 54 dans le clarificateur 7 à un débit légèrement supérieur au débit nominal pour que par surverse, les derniers éléments gras qui auraient pu échapper à l'action des micro-organismes, se déversent dans un bac de récupération 52 d'où ils sont repris au moyen de la pompe 12 pour être envoyés dans le prémélangeur 2.

[0081] Les quelques boues floculées qui pourraient se déposer au fond du clarificateur 7 sont reprises par la pompe 55 et sont renvoyées dans le réacteur 3.

[0082] L'eau clarifiée qui contient quelques produits miscibles, sous-produits de la biodégradation tels que le Diéthyléneglycol dibutyl-ether, le Polyéthylène glycol Méthyl Ether et Ditertiobutyl-4-méthyl phénol plus des résidus de chaînes carbonées (n-alcanes C₁₁ à C₂₁), est envoyée dans l'évaporateur sous vide 8.

[0083] L'eau déminéralisée produite par le condenseur 9 de l'évaporateur 8 est envoyée dans le conteneur 19 où elle est régénérée au moyen du système 40 en potentiel REDOX avec du peroxyde d'hydrogène, en pH avec de la soude et aérée par recirculation forcée à travers un pulvérisateur microporeux. Cette eau ainsi reconstituée ayant les caractéristiques de l'eau industrielle est renvoyée dans le prémélangeur 2 où elle participe à un nouveau cycle de

dégradation. Un tel traitement est connu en lui-même. Le condenseur 9 est associé à un groupe de réfrigération 9a classique.

[0084] Le déchet ultime récupéré au pied de l'évaporateur 8 est envoyé dans une bêche tampon 24 dont le volume correspond à trois jours de marche de l'installation. Le produit est homogénéisé par addition d'eau et d'air, puis il est envoyé sous pression à travers un atomiseur dans l'organe de séchage 25 en lit fluidisé.

[0085] Chaque jour, une quantité d'eau régénérée dans le conteneur 19 correspondant à la quantité d'huile dégradée est prélevée pendant son transfert du conteneur 19 au prémélangeur 2. Cette eau est stockée dans le conteneur 39 d'où elle est reprise par la pompe 35 pour être passée dans un filtre à charbon actif 36 pour affinage. C'est cette eau dont les caractéristiques sont conformes à la législation en vigueur, qui est remise en fin d'opération pour être rejetée dans l'environnement en 39a.

[0086] Le filtre à charbon actif supprime pratiquement les dernières matières organiques contenues dans cette eau condensée régénérée.

[0087] Dans la réalisation de la figure 4, un réservoir 60 sert pour réactiver et développer les micro-organismes et les produits nutritifs qui sont alimentés par trois dispositifs de dosage 61a, 61b, 61c. Trois départs 62a, 62b, 62c à débit réglable sont destinés à alimenter en micro-organismes le prémélangeur 2 et les réacteurs 3 et 5. Il est prévu une alimentation 63 en air ou en oxygène.

[0088] L'eau prélevée dans le prémélangeur 2 arrive en 64. Elle est maintenue à la température de 35°C au moyen d'un réchauffeur de fluide en circulation fonctionnant de telle manière que les micro-organismes ne passent jamais dans le réchauffeur de fluide en circulation, dont la température interne serait fatale aux micro-organismes.

[0089] Selon un programme bien défini en temps et en quantité, en rapport avec la capacité de l'installation, le distributeur à trois compartiments 61a, 61b, 61c, envoie dans le réservoir 60 des micro-organismes, des oligo-éléments et des nutriments.

[0090] Les micro-organismes se réveillent, puis se développent pour constituer une biomasse dont la composition sera des milliers de fois supérieure à celle qui se trouve dans l'installation, augmentant de ce fait la vitesse de dégradation des chaînes carbonées, de la DCO en résultant. Cette méthode de préparation permet d'augmenter la capacité de l'unité de traitement de l'ordre de 50 %.

[0091] On peut remplacer l'aération par bullage ou micro-bullage au moyen de bougies micro-poreuses montées sur les rampes 21, par des hydro-éjecteurs 66 qui remplissent les trois fonctions suivantes:

- maintenir une teneur en O₂ dans le milieu convenable (2,5 à 3mg/l d'eau) ;
- supprimer la formation de mousse et le bouchage des orifices ;
- maintenir la stabilité du potentiel REDOX à une tension convenable positive de l'ordre de 70 mv environ.

[0092] L'hydro-éjecteur 66 représenté à la figure 5, de structure classique, comprend une pompe centrifuge non représentée alimentant une buse calibrée 67 située au centre et dans l'axe d'une chambre annulaire 68, un tube de mélange air/eau 69 et un diffuseur 70. L'ensemble est complété par une tuyauterie d'arrivée d'air atmosphérique, un oxymètre et une vanne de régulation de l'alimentation en eau (non représentés).

[0093] Le fonctionnement est le suivant :

- le débit d'eau engendré par la pompe est dirigé vers l'hydro-éjecteur 66. Ce flux pénètre dans le corps de l'éjecteur, par l'intermédiaire de la buse 67 ;
- à ce niveau, la vitesse d'écoulement est augmentée de façon à créer une très forte dépression ;
- à l'aide du tube d'aspiration 67a, l'air est introduit dans la chambre 68 déprimogène à une vitesse suffisante pour être mélangé à l'eau envoyée dans le tube mélangeur 69 ;
- le diffuseur 70 renforce cet effet par un ralentissement de la vitesse d'écoulement de l'ensemble eau/air ;
- la pompe à eau est alimentée par surverse de manière à aspirer légèrement en dessous du niveau du bain de sorte qu'elle aspire les mousses qui auraient pu se former en surface, les matières grasses, et renvoie le tout au fond du réacteur en assurant un brassage permanent du bain ;
- l'oxymètre assure le débit d'aspiration d'air de manière à maintenir stable la teneur en O₂ du bain.

[0094] Le séchage du déchet ultime, dont la radioactivité peut atteindre 10.000 Becquerels se fait par fluidisation dans un sécheur statique 71, ne comportant aucune pièce mécanique qui pourrait s'avérer impossible à décontaminer en fin d'opération.

[0095] L'équipement comprend, de façon classique (voir figure 6) :

- le sécheur proprement dit 71 constitué d'un corps cylindrique fermé à sa base par une sole perforée dans laquelle sont installées des tuyères permettant une distribution homogène de l'air nécessaire au séchage ;

EP 0 808 504 B1

- sous la sole 72, on trouve une boîte à vent 73 de forme conique comportant une arrivée d'air chaud à 250°C. C'est cet air qui passe au travers des tuyères et qui va sécher le produit ;
- 5 - au dessus du corps cylindrique dans lequel s'effectue le séchage du produit, on trouve un tronc de cône renversé raccordé lui-même à une virole cylindrique d'un diamètre double de celui du compartiment de séchage, permettant d'éviter le départ des très petites particules séchées, en réduisant fortement la vitesse des gaz air-vapeur ;
- le compartiment d'expansion est fermé à sa partie supérieure par un fond bombé formant le toit du sécheur dans lequel des orifices équipés de manchettes et de brides permettent l'un d'évacuer les gaz et l'autre de permettre 10 le montage d'une canne d'injection du produit à sécher ;
- l'air nécessaire au fonctionnement provient d'un surpresseur et parvient dans la boîte à vent du sécheur après avoir été réchauffé à 250°C dans un réchauffeur de fluide en circulation ;
- 15 - des prises de pression de même que des prises de température, sont installées dans la boîte à vent dans le compartiment de séchage et dans le free-board.

[0096] Bien entendu la présente invention n'est pas limitée au mode de réalisation que l'on vient de décrire, et on peut apporter à celui-ci de nombreux changements et modifications sans sortir du domaine de l'invention.

20 [0097] On peut ainsi utiliser des micro-organismes de diverses origines, remplacer le clarificateur ou l'évaporateur sous vide par des systèmes équivalents.

[0098] On peut également, de façon connue, ajouter dans le réacteur un puissant agent d'oxygénation tel que le peroxyde d'hydrogène.

25

Revendications

1. Procédé pour traiter des huiles et solvants contaminés par des substances radioactives, ce procédé comportant l'étape qui consiste à soumettre ces huiles et solvants à l'action de micro-organismes présélectionnés en présence 30 d'air et d'un volume d'eau très grand par rapport au volume des huiles et solvants à traiter, ces micro-organismes étant adaptés à détruire les molécules organiques pour les transformer notamment en CO₂ et H₂O, caractérisé en ce qu'il comporte en outre les étapes suivantes :
 - a) on prépare un volume prédéterminé d'eau ayant des caractéristiques prédéterminées en matière de teneur 35 en oxygène dissous, pH et potentiel REDOX ;
 - b) on ajoute dans ce volume d'eau une charge prédéterminée d'huiles et de solvants contaminés par des substances radioactives, ladite charge correspondant à un volume d'huiles et de solvants qui est une fraction prédéterminée du volume d'eau prédéterminé ;
 - c) on soumet cette charge à l'action des micro-organismes à une température et pendant une durée 40 prédéterminées ;
 - d) on prélève au moins une partie de l'effluent obtenu ;
 - e) on sépare l'eau des matières contenues dans cet effluent ;
 - f) on recycle ou on évacue lesdites matières séparées de cette eau ;
 - g) on régénère cette eau débarrassée des matières contenues dans l'effluent, de façon à lui redonner lesdites 45 caractéristiques prédéterminées ;
 - h) on recycle au moins une partie de cette eau régénérée ;
 - i) on recommence le cycle à partir de l'étape a).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on évacue un volume prédéterminé d'eau régénérée cor- 50 respondant sensiblement au volume d'une nouvelle charge d'huiles et de solvants contaminés par des substances radioactives.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise des supports minéraux (4) présélectionnés des micro-organismes pour fixer par échange d'ions une partie au moins des métaux présents dans la charge. 55
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les supports minéraux comprennent comme constituants du silicate d'alumine, des zéolithes, du carbonate de calcium.

EP 0 808 504 B1

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans l'étape e), on procède à une clarification de l'effluent par décantation, et on recycle les boues ainsi obtenues vers l'étape c).
- 5 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on procède à une évaporation de l'eau de l'effluent, et on utilise, pour l'étape g), l'eau recueillie après évaporation et condensation.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on récupère les résidus issus de l'opération d'évaporation, et en ce qu'on les soumet à un séchage en lit fluidisé.
- 10 8. Procédé selon la revendication 3 ou l'une des revendications qui en dépendent, caractérisé en ce qu'on récupère en fin de campagne les supports minéraux (4) chargés de métaux radioactifs.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on introduit les micro-organismes et les éléments nutritifs qui leur sont nécessaires dans une eau ayant une température et des caractéristiques prédéterminées pour permettre la réactivation et le développement desdits micro-organismes dans ladite eau, et en ce qu'on introduit cette eau dans laquelle les micro-organismes se sont développés dans l'étape c).
- 15 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, dans l'étape g), on régénère l'eau débarrassée des matières contenues dans l'effluent, de façon à lui redonner les caractéristiques suivantes :
- 20 oxygène dissous = 3 mg/l environ
pH = entre 6,9 et 7,1 environ
potentiel REDOX = supérieur à -150 mv et de préférence positif (jusqu'à 70 mv).
- 25 11. Dispositif (1) pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comporte :
- 30 - des moyens formant réservoir (3) pour recevoir et contenir un volume d'eau prédéterminé et une charge prédéterminée d'huiles et de solvants contaminés par des substances radioactives, et des moyens pour injecter de l'air dans les moyens formant réservoir (3) ;
- des moyens (11, 5) pour prélever et recevoir au moins une partie de l'effluent obtenu ;
- des moyens (7) pour séparer l'eau des matières contenues dans cet effluent ;
- des moyens (14, 25) pour recycler ou évacuer les matières contenues dans cet effluent ;
- 35 - des moyens (19) pour régénérer cette eau débarrassée des matières contenues dans ledit effluent, de façon à lui redonner lesdites caractéristiques prédéterminées ;
- des moyens pour recycler au moins une partie de cette eau régénérée.
12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que les moyens pour séparer l'eau des matières contenues dans l'effluent comprennent des moyens (7) pour clarifier l'effluent par floculation.
- 40 13. Dispositif selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens (8) pour évaporer sous vide l'eau de l'effluent.
14. Dispositif selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce qu'il comporte :
- 45 - un prémélangeur (2) adapté à recevoir un volume prédéterminé d'eau et une charge prédéterminée d'huiles et de solvants contaminés, ainsi que des micro-organismes ;
- un premier réacteur (3) adapté à recevoir au moins une partie du mélange provenant du prémélangeur (2), ainsi que des micro-organismes ;
- 50 - un second réacteur (5) adapté à recevoir le mélange sortant du premier réacteur (3) ;
- des moyens (6 ; 20, 21) pour injecter de l'air dans le prémélangeur (2) et chacun des réacteurs (3, 5) ;
- un clarificateur (7) pour séparer les matières contenues dans le mélange sortant du second réacteur (5) ;
- un évaporateur (8) et un condenseur (9) pour récupérer l'eau de l'effluent sortant du clarificateur.
- 55 15. Dispositif selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens pour sécher en lit fluidisé les matières séparées de l'eau.
16. Dispositif selon l'une des revendications 11 à 15, caractérisé en ce que tous les constituants sont installés dans

une cuve de rétention (28).

17. Dispositif selon la revendication 16, caractérisé en ce que la cuve de rétention (28) est recouverte d'une cabine (29) sensiblement étanche maintenue légèrement en dépression par un système (30) de ventilation et de filtrage de l'air extrait.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln von Ölen und Lösemitteln, die durch radioaktive Substanzen kontaminiert sind, wobei dieses Verfahren den Verfahrensschritt umfaßt, der darin besteht, diese Öle und Lösemittel der Behandlung durch vorgewählte Mikroorganismen in Anwesenheit von Luft und von einer gegenüber der Menge an zu behandelnden Ölen und Lösemitteln sehr großen Wassermenge zu unterwerfen, wobei diese Mikroorganismen dafür geeignet sind, die organischen Moleküle zu zerstören, um sie insbesondere in CO₂ und H₂O überzuführen, **dadurch gekennzeichnet, daß** es außerdem die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

- a) es wird eine vorbestimmte Wassermenge vorbereitet, die Eigenschaften aufweist, die bezüglich des Inhalts an gelöstem Sauerstoff, pH-Wert und REDOX-Potential vorbestimmt sind;
- b) es wird in diese Wassermenge eine vorbestimmte Ladung von Ölen und Lösemitteln hinzugegeben, die von den radioaktiven Substanzen kontaminiert sind, wobei die Ladung einer Öl- und Lösemittelmenge entspricht, die ein vorbestimmter Bruchteil der vorbestimmten Wassermenge ist;
- c) es wird diese Ladung der Behandlung durch Mikroorganismen bei einer vorbestimmten Temperatur und einen vorbestimmten Zeitdauer lang unterworfen;
- d) es wird wenigstens ein Teil des erhaltenen Abwassers entnommen;
- e) es wird das Wasser von den Stoffen getrennt, die in diesem Abwasser enthalten sind;
- f) es werden die von diesem Wasser getrennten Stoffe wiederverwertet oder abgesaugt;
- g) es wird dieses Wasser, das von den im Abwasser enthaltenen Stoffen befreit ist, so regeneriert, daß ihm die vorbestimmten Eigenschaften zurückgegeben werden;
- h) es wird wenigstens ein Teil dieses regenerierten Wassers wiederverwertet;
- i) es wird der Zyklus von Verfahrensschritt a) ab wiederbegonnen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine vorbestimmte Menge an regenerierten Wasser abgesaugt wird, die im wesentlichen der Menge einer neuen Ladung von Ölen und Lösemitteln entspricht, die von den radioaktiven Substanzen kontaminiert sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** mineralische Träger (4), die aus Mikroorganismen vorgewählt sind, verwendet werden, um durch einen Ionenaustausch einen Teil wenigstens der in der Ladung vorliegenden Metalle zu fixieren.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die mineralischen Träger als Bestandteile Tonerdesilikat, Zeolithe, Calciumcarbonat umfassen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** im Verfahrensschritt e) eine Reinigung des Abwassers durch Abgießen durchgeführt wird und daß die so gemäß dem Verfahrensschritt c) erhaltenen Ablagerungen wiederverwertet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** eine Verdunstung des Wasserbestandteils des Abwassers durchgeführt wird und das nach der Verdampfung und Kondensation aufgefangene Wasser für den Verfahrensschritt g) verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die vom Vorgang des Verdampfens abgeleiteten Reste wiedergewonnen und einer Wirbelschichttrocknung unterzogen werden.

8. Verfahren nach Anspruch 3 oder einem der Ansprüche, die von ihm abhängen, **dadurch gekennzeichnet, daß** am Ende des Vorgangs die mineralischen Träger (4) wiedergewonnen werden, die mit den radioaktiven Metallen belastet sind.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Mikroorganismen und Nähr-

EP 0 808 504 B1

grundstoffe hinzugegeben werden, die für diese in einem Wasser mit einer Temperatur und vorbestimmten Eigenschaften notwendig sind, um die Reaktivierung und die Entwicklung der Mikroorganismen in dem Wasser zu ermöglichen, und daß dasjenige Wasser hinzugegeben wird, in welchem sich die Mikroorganismen während des Verfahrensschrittes c) entwickelt haben.

5

10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** im Verfahrensschritt g) das von den im Abwasser enthaltenen Stoffen befreite Wasser derart regeneriert wird, daß ihm folgende Eigenschaften zurückgegeben werden:

10

gelöster Sauerstoff = ca. 3 mg/l
pH = zwischen ca. 6,9 und 7,1
REDOX-Potential = oberhalb von -150 mV und vorzugsweise positiv (bis 70 mV).

15

11. Vorrichtung (1) zur Durchführung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie umfaßt:

20

- Einrichtungen, die ein Reservoir (3) zum Aufnehmen und Fassen einer vorbestimmten Wassermenge und einer vorbestimmten Ladung von Ölen und Lösemitteln bilden, die durch radioaktive Substanzen kontaminiert sind, und Einrichtungen zum Injizieren von Luft in die Einrichtungen, die ein Reservoir (3) bilden;
- Einrichtungen (11, 5) zum Entnehmen und Aufnehmen wenigstens eines Teils des erhaltenen Abwassers;
- Einrichtungen (7) zum Trennen des Wassers von den Stoffen, die in diesem Abwasser enthalten sind;
- Einrichtungen (14, 25) zum Wiederverwerten oder Absaugen der Stoffe, die in diesem Abwasser enthalten sind;
- Einrichtungen (19) zum Regenerieren dieses von den im Abwasser enthaltenen Stoffen befreiten Wassers, um ihm die vorbestimmten Eigenschaften zurückzugeben;
- Einrichtungen zum Wiederverwerten wenigstens eines Teiles dieses regenerierten Wassers.

25

30

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einrichtungen zum Trennen des Wassers von den im Abwasser enthaltenen Stoffen Einrichtungen (7) zum Klären des Abganges durch Ausflockung umfassen.

35

13. Vorrichtung nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie Einrichtungen (8) zum Verdampfen des Wasseranteils des Abwassers unter Vakuum umfaßt.

40

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie umfaßt:

- einen Vormischer (2), der so ausgelegt ist, daß er eine vorbestimmte Wassermenge und eine vorbestimmte Ladung von kontaminierten Ölen und Lösemitteln sowie Mikroorganismen aufnimmt;
- einen ersten Reaktor (3), der so ausgelegt ist, daß er wenigstens einen Teil des vom Vormischer (2) stammenden Gemisches sowie Mikroorganismen aufnimmt;
- einen zweiten Reaktor (5), der so ausgelegt ist, daß er das Gemisch, das den ersten Reaktor (3) verläßt, aufnimmt;
- Einrichtungen (6; 20, 21) zum Injizieren von Luft in den Vormischer (2) und in jeden der Reaktoren (3, 5);
- eine Kläreinrichtung (7) zum Trennen der Stoffe, die in der Mischung enthalten sind, die den zweiten Reaktor (5) verläßt;
- einen Verdampfer (8) und einen Kondensator (9) zum Wiedergewinnen des Wasseranteils des Abwassers, das die Kläreinrichtung verläßt.

45

50

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** sie Einrichtungen zum Wirbelschichttrocknen der Stoffe umfaßt, die vom Wasser getrennt sind.

55

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** alle Bestandteile in einem Retentionsbecken (28) installiert sind.

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Retentionsbecken (28) von einer im wesentlichen dichten Kammer (29) bedeckt ist, die von einem Ventilations- und Luftextrakt-Filtrations-System (30) leicht unter Unterdruck gehalten wird.

Claims

- 5 1. Process for treating oils and solvents contaminated with radioactive substances, this process including the step which consists in subjecting these oils and solvents to the action of preselected microorganisms in the presence of air and of a very large volume of water relative to the volume of the oils and solvents to be treated, these microorganisms being adapted to destroy the organic molecules in order to convert them in particular into CO₂ and H₂O, characterized in that it also includes the following steps:
- 10 a) a predetermined volume of water with predetermined characteristics in terms of content of dissolved oxygen, pH and redox potential is prepared;
- b) a predetermined load of oils and solvents contaminated with radioactive substances is added to this volume of water, the said load corresponding to a volume of oils and solvents which is a predetermined fraction of the predetermined volume of water;
- 15 c) this load is subjected to the action of the microorganisms at a predetermined temperature and for a predetermined period;
- d) at least some of the effluent obtained is withdrawn;
- e) the water is separated from the materials contained in this effluent;
- f) the said materials separated from this water are recycled or removed;
- 20 g) this water freed of the materials contained in the effluent is regenerated, so as to restore the said predetermined characteristics thereto;
- h) at least some of this regenerated water is recycled;
- i) the cycle is repeated starting from step a).
- 25 2. Process according to Claim 1, characterized in that a predetermined volume of regenerated water, corresponding more or less to the volume of a fresh load of oils and solvents contaminated with radioactive substances, is removed.
- 30 3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that inorganic supports (4) preselected from microorganisms are used to bind, by ion exchange, at least some of the metals present in the load.
- 35 4. Process according to Claim 3, characterized in that the inorganic supports comprise aluminosilicate, zeolites and calcium carbonate as constituents.
5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that, in step e), clarification of the effluent by decantation is carried out and the sludges thus obtained are recycled into step c).
- 40 6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that evaporation of water from the effluent is carried out and, for step g), the water collected after evaporation and condensation is used.
7. Process according to Claim 6, characterized in that the residues obtained from the evaporation operation are recovered and in that they are subjected to drying in a fluidized bed.
- 45 8. Process according to Claim 3 or one of the dependent claims thereof, characterized in that the inorganic supports (4) loaded with radioactive metals are recovered at the end of the run.
- 50 9. Process according to any one of Claims 1 to 8, characterized in that the microorganisms and the nutrient elements which they require are introduced into water with predetermined temperature and properties in order to allow reactivation and growth of the said microorganisms in the said water, and in that this water in which the microorganisms have grown is introduced into step c).
- 55 10. Process according to any one of Claims 1 to 9, characterized in that, in step g), the water freed of the materials contained in the effluent is regenerated so as to restore the following characteristics thereto:
- dissolved oxygen = about 3 mg/l
 pH = between about 6.9 and 7.1
 redox potential = greater than -150 mV and preferably positive (up to 70 mV).
11. Device (1) for carrying out the process according to one of Claims 1 to 10, characterized in that it includes:

EP 0 808 504 B1

- means forming a reservoir (3) for receiving and containing a predetermined volume of water and a predetermined load of oils and solvents contaminated with radioactive substances, and means for injecting air into the means forming a reservoir (3);
- means (11, 5) for withdrawing and receiving at least some of the effluent obtained;
- means (7) for separating the water from the materials contained in this effluent;
- means (14, 25) for recycling or removing the materials contained in this effluent;
- means (19) for regenerating this water freed of the materials contained in the said effluent, so as to restore the said predetermined characteristics thereto;
- means for recycling at least some of this regenerated water.

12. Device according to Claim 11, characterized in that the means for separating the water from the materials contained in the effluent comprise means (7) for clarifying the effluent by flocculation.

13. Device according to Claim 11 or 12, characterized in that it includes means (8) for evaporating under vacuum the water from the effluent.

14. Device according to one of Claims 11 to 13, characterized in that it includes:

- a premixer (2) adapted to receive a predetermined volume of water and a predetermined load of contaminated oils and solvents, as well as microorganisms;
- a first reactor (3) adapted to receive at least some of the mixture obtained from the premixer (2), as well as microorganisms;
- a second reactor (5) adapted to receive the mixture leaving the first reactor (3);
- means (6; 20, 21) for injecting air into the premixer (2) and each of the reactors (3, 5);
- a clarifier (7) for separating the materials contained in the mixture leaving the second reactor (5);
- an evaporator (8) and a condenser (9) for recovering the water from the effluent leaving the clarifier.

15. Device according to one of Claims 11 to 14, characterized in that it includes means for drying in a fluidized bed the materials separated from the water.

16. Device according to one of Claims 11 to 15, characterized in that all of the constituents are installed in a holding tank (28).

17. Device according to Claim 16, characterized in that the holding tank (28) is covered with an essentially leaktight cabin (29) kept under a slightly negative pressure by means of a system (30) for ventilating and filtering the extracted air.

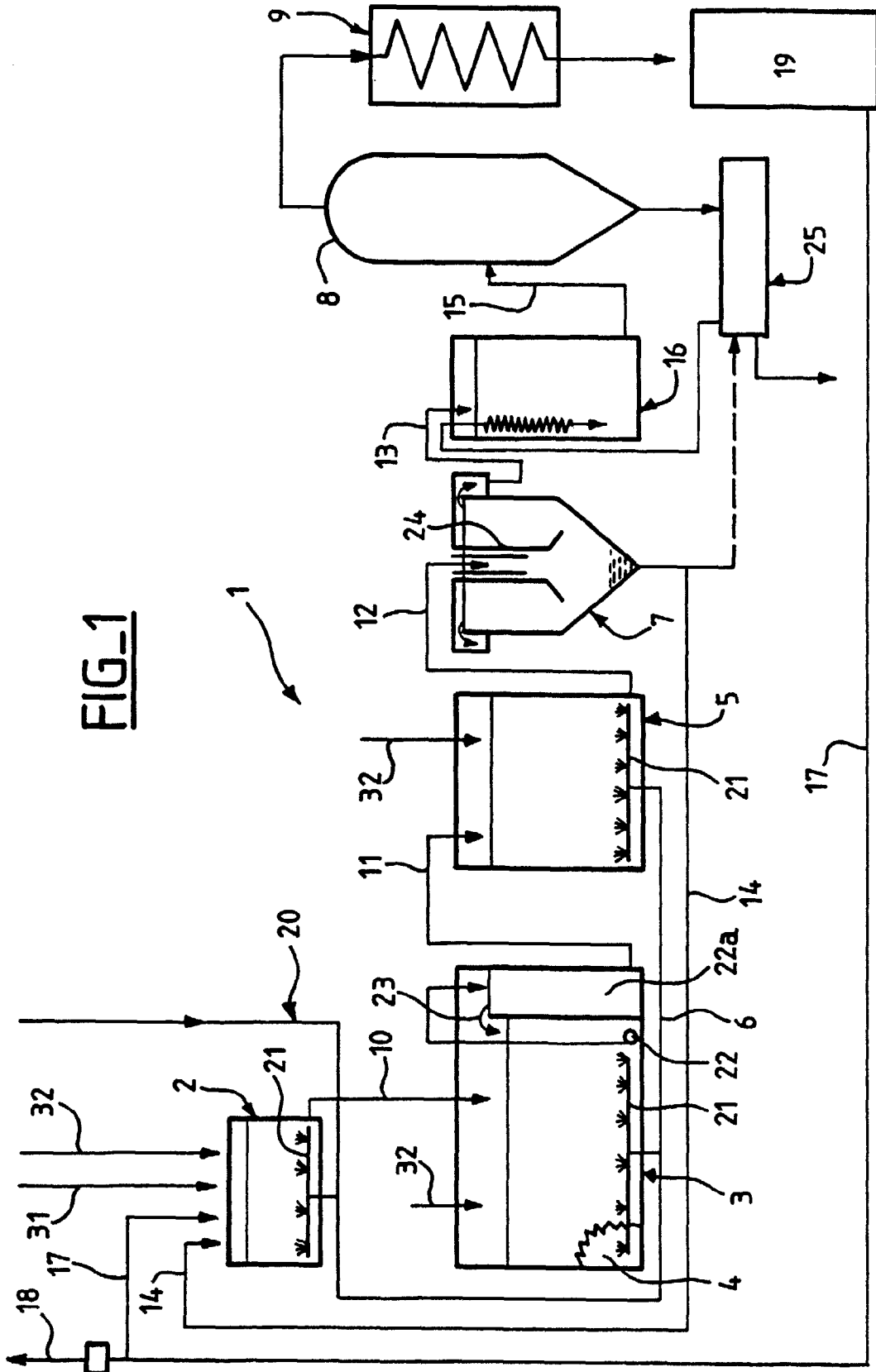
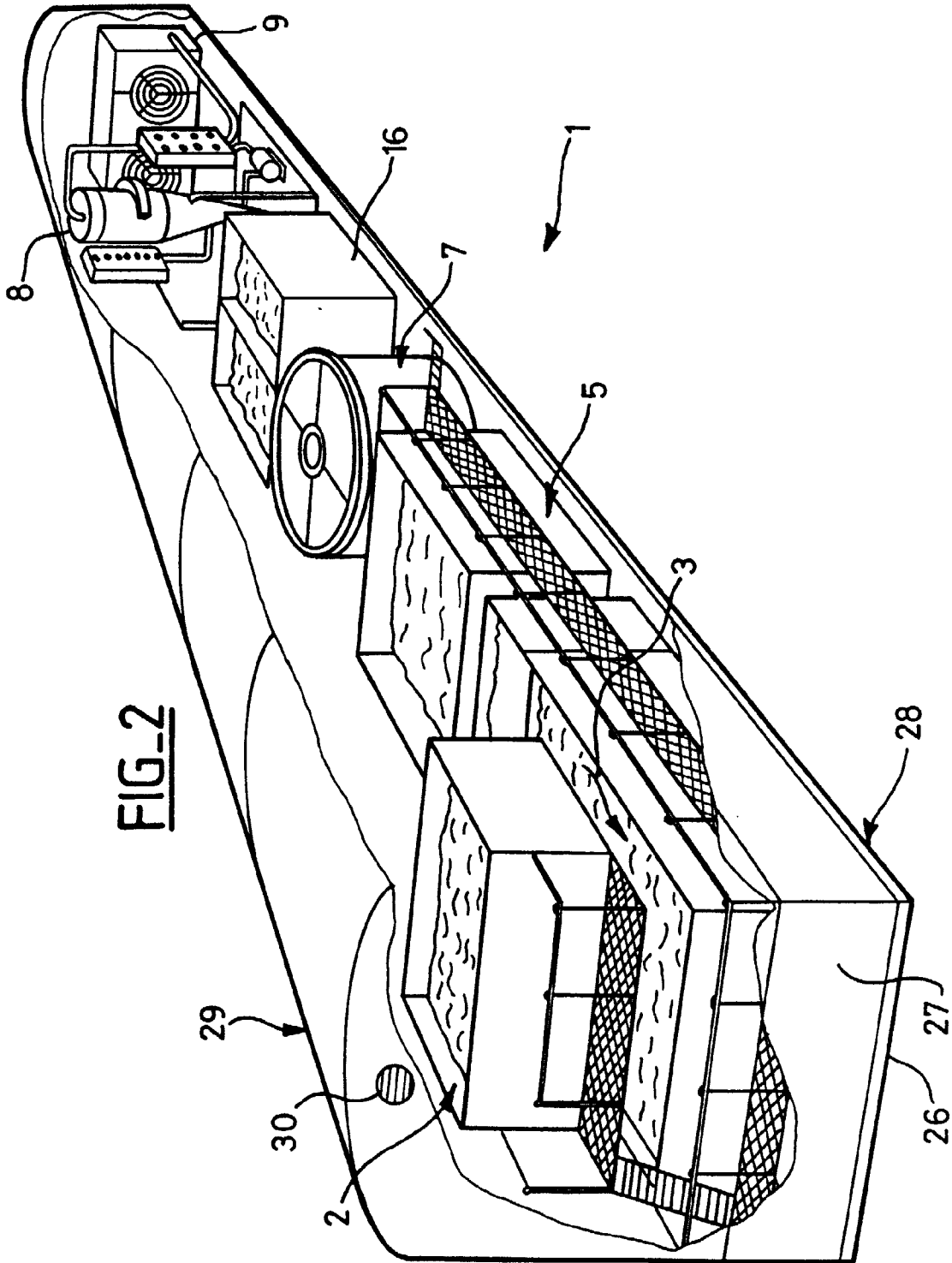


FIG-1



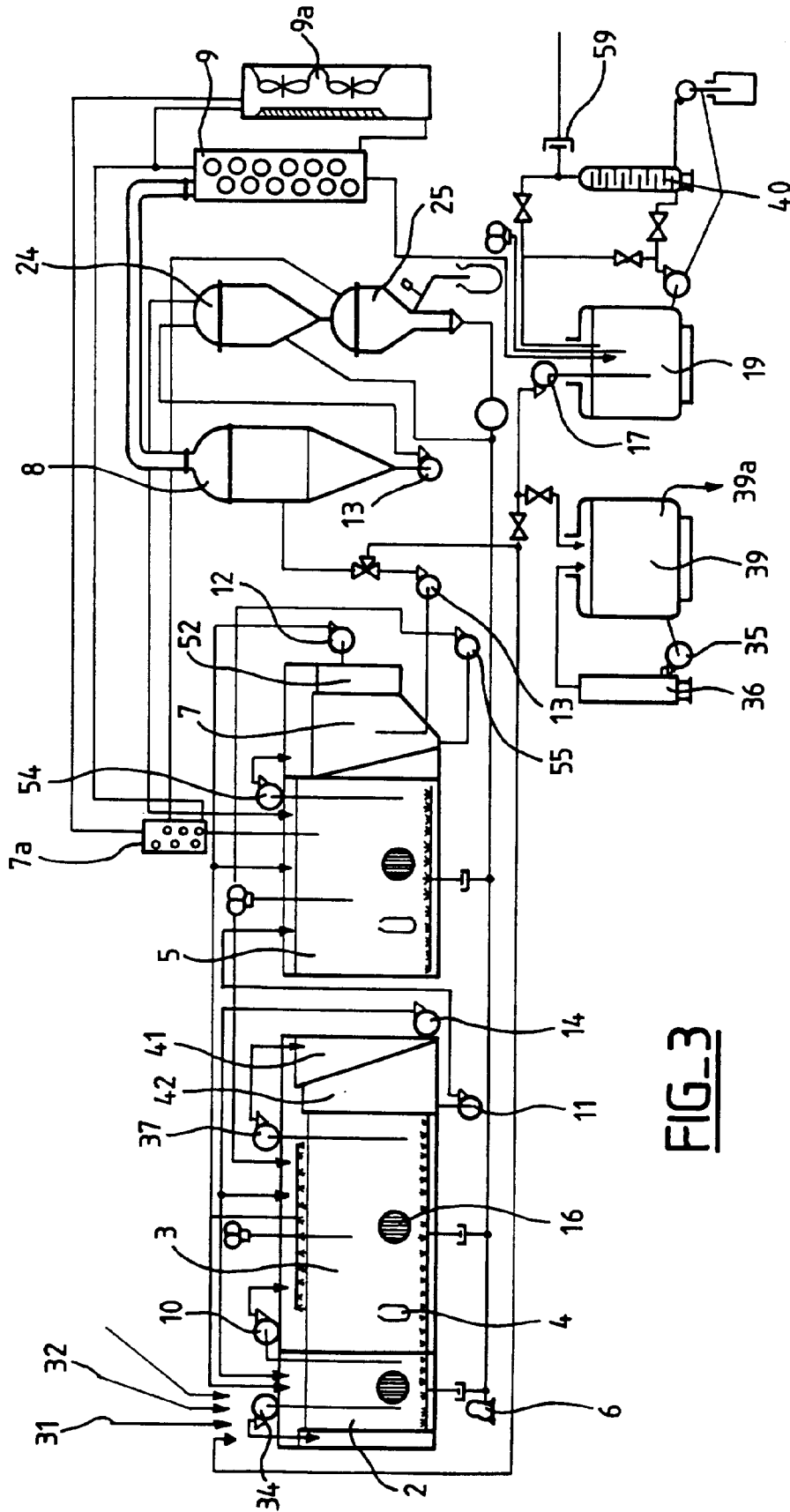


FIG-3

