

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.11.92.

③0 Priorité : 05.11.91 JP 31741991.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 07.05.93 Bulletin 93/18.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : DORYOKURO KAKUNENRYO
KAIHATSU JIGYODAN — JP.

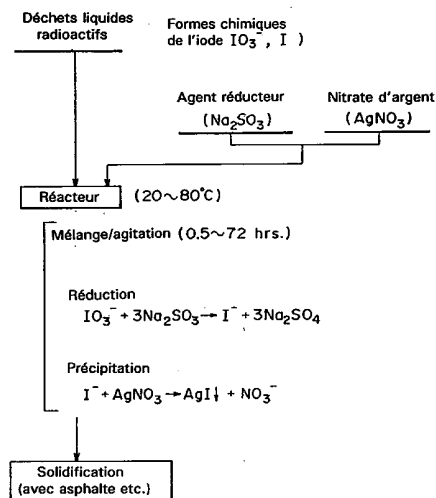
⑦2 Inventeur(s) : Ochiai Ken-ichi et Fuseya Yoshiro.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Bonnet Thirion.

⑤4 Procédé pour la séparation de composés d'iode radioactif par précipitation.

⑤7 Procédé pour la séparation de composés d'iode radioactif par précipitation qui comprend les opérations consistant à ajouter de 0,1 à 3 parties en poids d'agent réducteur et une quantité efficace de nitrate d'argent à 100 parties en poids de déchets liquides renfermant des composés d'iode radioactif tout en maintenant les déchets liquides à une température comprise entre 20 et 80 °C, et à remuer le mélange obtenu pendant 0,5 à 72 heures afin de précipiter les composés d'iode radioactif. Le nitrate d'argent est de préférence utilisé en une concentration molaire de 1 à 4 fois celle des molécules d'iode radioactif contenues dans les déchets liquides. Les iodates qui ne pouvaient être précipités par les procédés classiques peuvent être efficacement précipités et séparés, ce qui diminue la quantité d'iode radioactif déchargée dans l'environnement.



FR 2 683 377 - A1



PROCEDE POUR LA SEPARATION DE COMPOSES D'IODE RADIOACTIF
PAR PRECIPITATION

La présente invention concerne un procédé pour séparer des composés d'iode radioactif renfermés dans des déchets liquides par précipitation. Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé dans lequel des iodates renfermés dans des déchets liquides sont réduits puis précipités avec du nitrate d'argent.

Le procédé de la présente invention peut s'appliquer à l'élimination des déchets liquides provenant, par exemple, des centrales nucléaires, des usines de retraitement et de diverses installations de recherche en énergie nucléaire.

Les déchets liquides rejetés par les centrales nucléaires renferment des composés d'iode radioactif (comprendant principalement de l'iode moléculaire, des iodates et des iodures). Des procédés connus pour l'élimination de ces composés d'iode radioactif dans les déchets liquides comprennent (1) la solidification, (2) le procédé avec résine échangeuse d'ions, et (3) le procédé de sédimentation coagulante.

Le procédé de solidification (1) est un procédé qui consiste à confiner les composés d'iode dans un matériau solidifié tel que de l'asphalte. Les composés d'iode s'écoulant dans un système d'effluents gazeux sont adsorbés sur un filtre argent/zéolite. Selon le procédé (1), l'iode moléculaire (I_2) et/ou les composés organo-iode ont tendance à être dégagés sous l'effet de la chaleur produite durant la solidification et les ions d'iodure (I^-) peuvent être oxydés en iode moléculaire volatile (I_2). En outre, le filtre argent/zéolite est peu efficace pour la capture des composés d'iode dans certains cas. Le procédé avec résine échangeuse d'ions (2) est un procédé qui consiste à faire passer les déchets liquides dans une résine échangeuse d'ions pour que les composés d'iode radioactif soient adsorbés sur la résine, de manière à séparer les composés.

Cependant, le procédé (2) a pour inconvénient que la séparation des iodates est difficile. Le procédé de sédimentation coagulante (3) est un procédé qui consiste à ajouter du nitrate d'argent aux déchets liquides pour précipiter les composés d'iode. L'inconvénient du procédé (3) est également que la précipitation et la séparation des iodates est difficile.

Les principales formes chimiques de l'iode radioactif contenu dans les déchets liquides décrits ci-dessus sont les ions d'iodate (IO_3^-) et les ions d'iodure (I^-). Les ions d'iodate risquent de ne pas être suffisamment séparés par le procédé avec résine échangeuse d'ions ou le procédé de sédimentation coagulante selon l'art antérieur et d'être déchargés dans la mer. Une autre possibilité est que les ions d'iodate résiduel soient transformés en iode volatile durant la phase ultérieure de solidification puis soient déchargés dans l'atmosphère. D'autre part, les ions d'iodure risquent d'être évaporés durant le traitement des déchets liquides ou d'être transformés en une forme chimique volatile sous l'effet de la chaleur ou de l'air et d'être déchargés dans l'atmosphère.

La présente invention a pour objectif de pallier les inconvénients de l'art antérieur précités et de proposer un procédé dans lequel les composés d'iode radioactif comprenant des iodates difficiles à séparer et extraire selon les procédés de l'art antérieur puissent être efficacement précipités et séparés de déchets liquides.

Selon la présente invention, est proposé un procédé pour la séparation de composés d'iode radioactif par précipitation qui comprend les opérations consistant à ajouter de 0,1 à 3 parties en poids d'agent réducteur et une quantité efficace de nitrate d'argent à 100 parties en poids de déchets liquides renfermant des composés d'iode radioactif tout en maintenant les déchets liquides à une température comprise entre 20 et 80°C, et à remuer le mélange obtenu

pendant 0,5 à 72 heures afin de précipiter les composés d'iode radioactif.

Le terme "agent réducteur" utilisé dans la présente description se rapporte à une substance ayant un potentiel d'oxydation (potentiel d'oxydation type) supérieur au potentiel d'oxydation maximum parmi ceux des variétés chimiques d'iode représentées dans sa réaction d'oxydoréduction.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée suivante des modes de réalisation préférés de la présente invention, référence étant faite aux dessins annexés, sur lesquels :

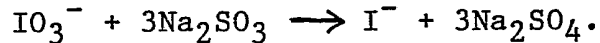
La figure 1 est un organigramme illustrant un exemple du procédé de la présente invention; et

La figure 2 est une illustration d'un exemple de la construction de l'équipement utilisé dans l'application du procédé de la présente invention au bitumage de déchets radioactifs liquides.

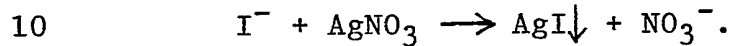
En se référant à la figure 1, illustrant un exemple du procédé de la présente invention, des déchets liquides radioactifs sont d'abord introduits dans un réacteur. Les déchets liquides sont maintenus à une température comprise entre 20 et 80°C afin de conduire efficacement la réaction décrite ci-dessous. Les principales formes chimiques de l'iode radioactif contenu dans les déchets liquides sont des ions d'iodate (IO_3^-) et des ions d'iodure (I^-). Un agent réducteur (par exemple du sulfite de sodium, Na_2SO_3) et du nitrate d'argent (AgNO_3) sont ajoutés aux déchets liquides. Bien que l'addition d'une plus grande quantité d'agent réducteur soit plus efficace, la quantité d'agent réducteur à ajouter sera de préférence de 0,1 à 3 parties en poids pour 100 parties en poids de déchets liquides afin de ne pas accroître la concentration de sel dans le système de réaction. Il est préférable d'utiliser le nitrate d'argent dans une concentration molaire de 1 à 4 fois celle des

molécules d'iode radioactif contenu dans les déchets liquides.

5 Dans le réacteur, les ions d'iodate sont réduits en ions d'iodure selon la formule suivante :



Ensuite, les ions d'iodure obtenus sont mis à réagir avec du nitrate d'argent pour précipiter l'iodure d'argent (AgI) selon la formule suivante :



Ces réactions s'achèvent par l'agitation du système de réaction pendant 0,5 à 72 heures.

Dans le procédé de la présente invention, les ions d'iodate (IO_3^-) qu'il était difficile de précipiter dans le procédé de sédimentation coagulante de l'art antérieur sont réduits en ions d'iodure (I^-) par l'action de l'agent réducteur ajouté, et les ions d'iodure résultants sont ensuite mis à réagir avec du nitrate d'argent pour précipiter l'iodure d'argent (AgI). En conséquence, la majorité des composés d'iode radioactif renfermé dans les déchets liquides radioactifs rejetés par une installation nucléaire peuvent être séparés des déchets liquides. En outre, au cas où les ions d'iodate (IO_3^-) ne sont pas réduits mais restent tels quels, le nitrate d'argent (AgNO_3) réagit avec le carbonate de sodium (Na_2CO_3) contenu dans les déchets liquides pour former du carbonate d'argent (Ag_2CO_3) sélectivement, lorsque du nitrate d'argent est ajouté. En conséquence, aucune réaction de salification ne se produit entre les ions d'iodate (IO_3^-) et le nitrate d'argent.

30 Exemple

Sur la figure 2 est illustré un exemple de la construction de l'équipement à utiliser dans l'application du procédé de la présente invention au bitumage de déchets radioactifs liquides. Des déchets liquides rejetés par une installation nucléaire sont d'abord distribués dans une

35

cuve de stockage 10. Les déchets liquides sont ensuite introduits dans un réacteur 12 depuis la cuve 10. Le réacteur 12 est équipé d'un mécanisme de chauffage/calorifugeage 14 pour maintenir les déchets liquides à une température appropriée dans une plage de 20 à 80°C, et un mécanisme d'agitation 16 pour mélanger et remuer les déchets liquides. Un agent réducteur et du nitrate d'argent sont ajoutés au réacteur 12, chacun en une quantité efficace. Les déchets liquides traités dans le réacteur 12 et de l'asphalte sont transférés jusqu'à une extrudeuse 18 où ils sont traités thermiquement. Le produit bitumé ainsi préparé est mis dans un tonneau 20 puis stocké. Les déchets liquides évaporés durant le bitumage sont transférés jusqu'à un condenseur 22 et condensés. Un effluent gazeux provenant du condenseur est passé à travers un filtre argent-zéolite 24 puis déchargé via un tuyau d'échappement 26. Dans cet équipement, le procédé de la présente invention est mis en oeuvre dans le réacteur 12.

Le traitement de précipitation de déchets liquides faiblement radioactifs (d'un pH de 8) rejetés par une usine de retraitement est à présent décrit. Les déchets faiblement radioactifs testés comprennent principalement de l'eau, du nitrate de sodium (NaNO_3), du carbonate de sodium (Na_2CO_3) et du phosphate d'hydrogène de disodium (Na_2HPO_4) à un rapport de 100:35:6:6 et renferment 0,65 ppm d'iodure de sodium (NaI) et 0,74 ppm d'iodate de sodium (NaIO_3). Le traitement de précipitation de la présente invention et celui de l'art antérieur sont appliqués chacun à 1000 g des déchets liquides ci-dessus maintenus à 50°C. Le traitement de la présente invention est effectué en ajoutant 5g de sulfite de sodium (Na_2SO_3) en tant qu'agent réducteur et 0,004 g de nitrate d'argent (AgNO_3) en tant que précipitant aux déchets liquides et en remuant le mélange obtenu pendant 2 heures, tandis que le traitement de l'art antérieur est effectué en ajoutant uniquement 0,004 g de nitrate

d'argent (AgNO_3) aux déchets liquides et en remuant le mélange obtenu pendant 2 heures.

Les concentrations d'ions d'iodure et d'iodate dans les déchets liquides ainsi traités sont déterminées par chromatographie d'échange d'anions. Les résultats sont donnés dans la Table 1.

Table 1

	Conc. de NaI (ppm)	Conc. de NaIO_3 (ppm)
10 Déchets liquides faiblement radio- actifs initiaux	0,65	0,74
Procédé de la présente invention	0	0
15 Procédé de l'art antérieur	0	0,74

Comme il apparaît dans la Table ci-dessus, les concentrations de NaI et NaIO_3 dans les déchets liquides traités selon la présente invention sont nulles, ce qui signifie que les ions d'iodure et d'iodate sont précipités par le procédé de la présente invention (caractérisé par l'addition de Na_2SO_3 et AgNO_3), tandis que les déchets liquides traités selon le procédé de l'art antérieur renferment encore le NaIO_3 , ce qui signifie que le NaIO_3 ne peut pas du tout être précipité par le procédé de l'art antérieur (caractérisé par l'addition d' AgNO_3 seul), bien que le NaI puisse être précipité.

Bien que du sulfite de sodium ait été utilisé dans l'Exemple ci-dessus comme agent réducteur, l'agent réducteur utilisable dans la présente invention n'est pas limité

à celui-ci. Comme décrit ci-dessus, l'agent réducteur à
utiliser dans la présente invention peut être une substance
ayant un potentiel d'oxydation supérieur à ceux des compo-
sés d'iode et de nombreuses substances satisfont à cette
5 condition. L'agent réducteur utilisable dans la présente
invention varie selon que les déchets liquides à traiter
sont acides ou alcalins. Dans la pratique, il est préféra-
ble d'employer un agent réducteur qui soit utilisable à la
fois avec des déchets liquides acides et alcalins, qui ne
10 soit pratiquement affecté par la composition des déchets
liquides à traiter et qui ait un fort pouvoir réducteur. Un
exemple type d'agent réducteur satisfaisant à ces exigences
est le sulfite de sodium tel qu'utilisé dans l'Exemple ci-
dessus. Le sulfite acide de sodium s'est également avéré,
15 par voie expérimentale, utilisable comme agent réducteur.

Il ressort de ce qui précède que selon la présente
invention dans laquelle un agent réducteur et du nitrate
d'argent sont ajoutés, chacun en une quantité efficace, aux
déchets liquides renfermant des composés d'iode radioactif
20 et le mélange obtenu est agité, les iodates qui ne pou-
vaient être précipités par le procédé de l'art antérieur
peuvent être précipités et donc la quantité d'iode radio-
actif déchargée dans l'environnement peut être considéra-
blement diminuée.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la séparation de composés d'iode radioactif par précipitation qui comprend les opérations consistant à ajouter de 0,1 à 3 parties en poids d'agent réducteur et une quantité efficace de nitrate d'argent à 100 parties en poids de déchets liquides renfermant des composés d'iode radioactif tout en maintenant les déchets liquides à une température comprise entre 20 et 80°C, et à remuer le mélange obtenu pendant 0,5 à 72 heures afin de précipiter les composés d'iode radioactif.
5
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le nitrate d'argent est ajouté en une concentration molaire de 1 à 4 fois celle des molécules d'iode radioactif contenu dans les déchets liquides.
10
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'agent réducteur est une substance ayant un potentiel d'oxydation supérieur à ceux des composés d'iode radioactif dans les déchets liquides.
15
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'agent réducteur est du sulfite de sodium ou du sulfite acide de sodium.
20

1/2

FIG. 1

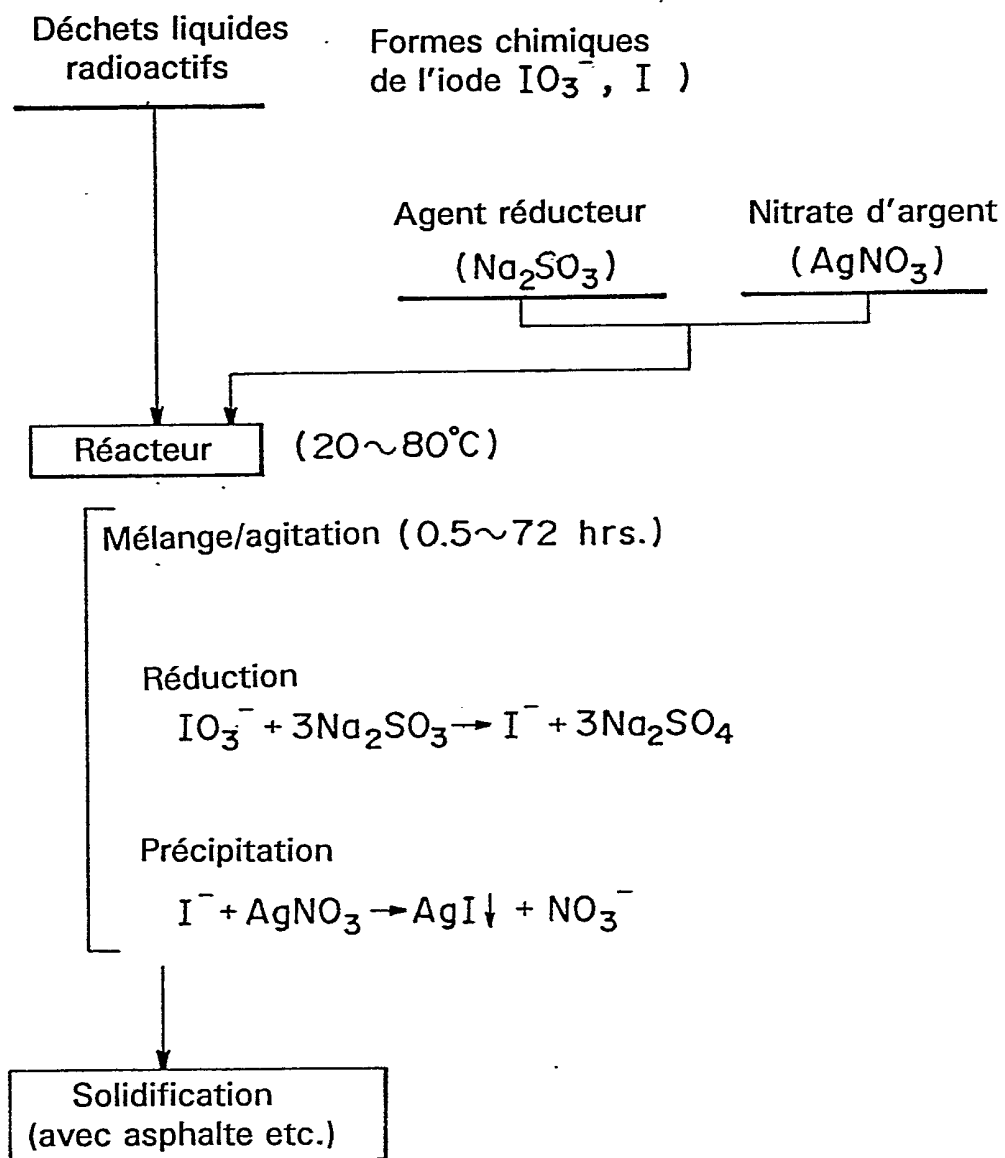


FIG. 2

