

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) Nº de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 985 438

(21) Nº d'enregistrement national :  
12 00076

(51) Int Cl<sup>8</sup> : B 01 D 69/04 (2013.01), B 01 D 69/06, 53/00

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 10.01.12.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 12.07.13 Bulletin 13/28.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : ALSTOM TECHNOLOGY LTD — CH.

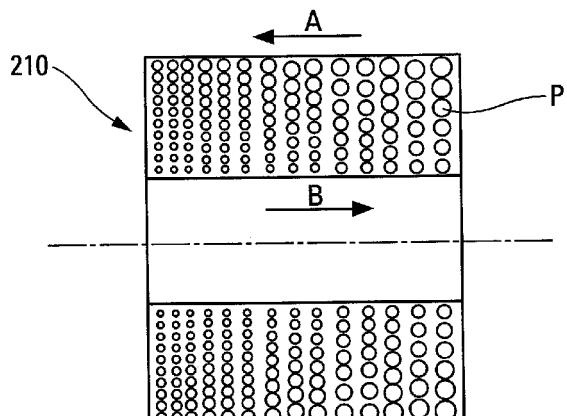
(72) Inventeur(s) : CHANTEREAU PHILIPPE.

(73) Titulaire(s) : ALSTOM TECHNOLOGY LTD.

(74) Mandataire(s) : LYNDE & ASSOCIES Société à res-  
ponsabilité limitée.

(54) MEMBRANE POUR PROCÉDÉ DE FILTRATION D'EFFLUENTS GAZEUX D'UNE INSTALLATION  
INDUSTRIELLE.

(57) Membrane (210) pour procédé de filtration d'effluents  
gazeux d'une installation industrielle, comprenant une paroi  
comportant une surface interne et une surface externe, la-  
dite paroi présentant des pores (P) de dimensions variables  
dans le sens radial et dans le sens longitudinal de ladite pa-  
roi.



La présente invention concerne une membrane pour un procédé de filtration d'effluents gazeux sur des installations industrielles, et notamment dans le domaine de la production d'énergie d'origine nucléaire.

Plus particulièrement, l'invention peut permettre un tri sélectif à gros débit 5 d'espèces chimiques et/ou radioactives à l'état de gaz, notamment par séparation membranaire. L'objectif étant principalement la récupération sécurisée des rejets gazeux produits sur l'installation dans les situations de fonctionnement normal et de fonctionnement anormal, en particulier lors d'un accident grave.

10 Dans le cas particulier d'une installation nucléaire, l'impact sur l'environnement est principalement lié aux caractéristiques radioactives, thermiques et chimiques des rejets. Selon leur niveau de radioactivité et leur composition chimique, les éléments radioactifs sont stockés, traités puis conditionnés pour constituer des déchets. Certains de ces éléments radioactifs 15 sont rejetés sous forme gazeuse dans l'atmosphère, bien entendu à des concentrations strictement définies par les réglementations applicables. Les rejets gazeux produits en fonctionnement normal proviennent généralement des circuits d'épuration et de filtration de la centrale qui collectent une partie des éléments radioactifs engendrés par le fonctionnement des systèmes et 20 équipements constituant l'installation. Par exemple en France, ces rejets radioactifs gazeux produits par les centrales nucléaires peuvent typiquement représenter de l'ordre de 1,1% de la limite autorisée pour les gaz rares ou nobles, 11,1% pour le tritium et 3,6 % pour les iodes (organiques et inorganiques). L'hélium, le néon, l'argon, le krypton, le xénon et le radon forment 25 la famille des gaz rares, groupe zéro de la classification périodique des éléments chimiques, mais l'appellation gaz nobles sera ci-après utilisée car préconisée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) et le Bulletin Officiel du Ministère Français de l'Éducation nationale. Ces déchets sont ordinairement de faible activité et les radionucléides qu'ils contiennent sont

peu toxiques et généralement de courte période. Il faut remarquer que les rejets gazeux contiennent des particules solides et liquides. Celles ayant un caractère radioactif forment des aérosols avec une granulométrie très variable. Les phénomènes de fission rencontrés sur les poussières en suspension produisent 5 des radionucléides tels que des halogènes, des gaz nobles, du tritium et du carbone 14. La composition et la radioactivité des aérosols ainsi formés dépendent dans une large mesure du type de réacteur et des voies d'émission.

D'ordinaire, les effluents gazeux d'une centrale nucléaire sont traités avant leur rejet dans l'atmosphère afin d'en extraire la plupart des éléments 10 radioactifs. La pratique courante consiste à filtrer les gaz contaminés et l'air de ventilation des locaux pour en extraire les particules radioactives avant leur rejet dans l'atmosphère. Les systèmes de ventilation et d'épuration de l'air comportent en général des pré-filtres grossiers associés à des filtres absolus. A titre indicatif on notera que pour des particules de l'ordre de 0,3 mm de 15 diamètre, le rendement d'extraction atteint normalement au moins 99,9%.

L'iode radioactif est extrait à l'aide de filtres à charbon de bois imprégné, associés à des filtres à poussière. L'imprégnation du charbon est nécessaire pour retenir les composés organiques iodés.

Les gaz nobles radioactifs qui se dégagent des éléments combustibles 20 sont relâchés dans l'atmosphère en différé après désintégration pour réduire le niveau d'activité. Deux méthodes sont utilisées à cette fin : stockage tampon dans des réservoirs spéciaux ou passage à travers plusieurs couches de charbon de bois. Pour le stockage, les gaz nobles et le gaz porteur sont d'abord introduits par pompage dans des réservoirs hermétiques où ils sont conservés 25 jusqu'à autorisation de libération dans l'atmosphère. L'autre procédé consiste à faire passer l'effluent dans une série de colonnes de charbon de bois qui freinent le cheminement des gaz nobles par rapport aux gaz porteurs, facilitant ainsi leur décroissance radioactive.

La plupart des procédés de traitement et de conditionnement des déchets de faible et moyenne activité sont maintenant bien au point et s'utilisent à l'échelle industrielle. La technologie est suffisamment avancée pour assurer une gestion efficace des déchets des centrales, mais des améliorations sont toujours possibles et souhaitables. Le budget croissant de cette gestion incite à adopter des procédés et des techniques permettant de réduire au minimum les quantités produites et à étudier de nouveaux moyens de réduire encore les volumes au stade du traitement et du conditionnement. A titre d'exemple, citons l'emploi de sorbants minéraux spécifiques pour améliorer le traitement des déchets liquides; la technique de la membrane, également pour le traitement des déchets liquides; le séchage des résines en perles et des boues de filtres; l'incinération des résines échangeuses d'ions épuisées; le nettoyage à sec des vêtements et autres matières textiles de protection pour réduire le volume des eaux de lessive; l'emploi de conteneurs hermétiques très résistants pour l'emballage des boues de filtres séchées; la vitrification de certains déchets de moyenne activité pour réduire les volumes à éliminer; et la sur-compaction des déchets non combustibles.

Ces techniques correspondant à l'état de l'art industriel récent ne seront peut-être pas toutes universellement appliquées à la gestion des déchets, en particulier au niveau des centrales nucléaires, mais cet effort de recherche et de développement témoigne du grand soin que l'industrie nucléaire et les exploitants de centrales apportent à la sûreté et à l'économie de la gestion des déchets et annonce des perfectionnements.

L'invention concerne l'utilisation dans un procédé spécifique d'une technique membranaire à l'usage du traitement des effluents gazeux générés par les installations industrielles, et notamment nucléaires.

En cas d'accident grave sur le réacteur d'une centrale nucléaire utilisant la technologie des réacteurs à eau, soit environ 95% du parc mondial actuel, l'atmosphère à l'intérieur du bâtiment réacteur évolue pour constituer un

mélange contenant: air, vapeur d'eau, gaz incondensables (essentiellement H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, produits de fissions sous forme d'aérosols, de vapeurs et de gaz ...), dont les proportions peuvent être variables aussi bien d'un point de vue spatial que temporel. L'augmentation de pression qui en résulte et/ou l'accumulation de 5 produits nocifs contenus dans ce mélange conduisent à terme à des relâchements dans l'environnement extérieur pour éviter une perte d'intégrité mécanique consécutive à une explosion hydrogène ou à un dépassement de la pression admissible par le bâtiment. Le fluide qui s'échappe du bâtiment peut être de l'air, des gaz radioactifs, de la vapeur ou un mélange de fluides. Un but 10 de ce procédé est de séparer pendant la phase de dégazage les éléments radioactifs et/ou dangereux pour l'environnement en matière de rejet, de les récupérer pour un traitement éventuel de stockage particulier ou de retraitement en vue d'une réutilisation éventuelle et d'éviter un rejet dangereux dans l'environnement.

15 Au début des années 1980, des moyens simples ont été mis en place sur plusieurs centrales nucléaires pour limiter les conséquences des accidents. Un des objectifs était de pouvoir contrôler et filtrer les rejets gazeux au moyen d'un système spécifique.

20 Actuellement, ces systèmes dits « palliatifs » sont utilisés pour faire chuter la pression dans le bâtiment réacteur par évacuation des gaz à travers un procédé de filtration. Deux technologies différentes existent sur le parc nucléaire mondial en exploitation :

25 - un système de filtration à sable sur lequel sont piégés les gaz radioactifs sans distinction : en cas d'accident grave la pression à l'intérieur de l'enceinte du bâtiment réacteur pourrait augmenter plus ou moins rapidement. La mise en service du système de filtration à sable permet d'évacuer de façon contrôlée une partie du mélange gaz vapeur. Ceci éviterait la mise en pression excessive de l'enceinte tout en limitant 30 considérablement les rejets radioactifs. Ces filtres à sable, utilisés

principalement en France, permettent de retenir environ 50% des éléments nocifs contenus dans le flux de gaz à filtrer, mais sont inopérants sur les gaz nobles. La figure 1 illustre une centrale 10 équipée d'un filtre à sable 20 et une unité de mesure des déchets 25 disposés en 5 amont de la cheminée d'évacuation des gaz 15 ;

- un système de dégazage par barbotage qui ne permet pas un dégazage 10 sélectif. Dans ces circuits, une partie de l'eau circulant dans le circuit s'échappe dans l'atmosphère sous forme de vapeur, notamment lors de son passage dans les tours aéroréfrigérantes, et une autre partie est renvoyée dans l'environnement pour limiter une trop forte concentration 15 de produits non évaporables. Ce système, utilisé notamment en Allemagne et en Suède, permet de retenir environ 75 % des éléments nocifs contenus dans le flux de gaz à filtrer, mais il est également inopérant sur les gaz nobles. Il est très volumineux ( $> 100 \text{ m}^3$ ) et difficile 15 et donc coûteux à mettre en place et à maintenir.

Ces deux systèmes sont mis en service par une action volontaire, manuelle ou assistée, d'ouverture de vannes de sectionnement. Ils nécessitent une pression motrice en amont pour générer un débit et obtenir une filtration efficace. Leur fonctionnement est passif jusqu'à un seuil de pression déterminé 20 par le dimensionnement du système de filtration et notamment par sa résistance hydraulique. En dessous de ce seuil de pression, des actionneurs et donc une alimentation électrique sont nécessaires pour prolonger la fonction de filtration. Par ailleurs la surveillance de divers paramètres, notamment d'ambiance, requiert également un apport en énergie électrique.

25 La présente invention a pour but de fournir un procédé de filtration d'effluents gazeux contaminés et/ou nocifs, notamment radioactifs, qui ne reproduit pas les inconvénients susmentionnés.

La présente invention a notamment pour but de fournir un tel procédé de filtration qui soit beaucoup plus efficace, permettant de filtrer sensiblement la totalité des éléments nocifs contenus dans les effluents gazeux à traiter.

La présente invention a notamment pour but de fournir un procédé qui 5 permet à la fois une séparation sélective des gaz radioactifs lors du dégazage, leur piégeage, leur discrimination, leur stockage temporaire, leur traitement éventuel pour une réutilisation ultérieure, la dilution contrôlée et le traitement de l'atmosphère contaminée de l'enceinte de confinement d'une centrale nucléaire.

La présente invention a aussi pour but de fournir un procédé de filtration 10 d'effluents gazeux d'une centrale nucléaire, avec une disponibilité permanente et pouvant fonctionner en continu ou de manière intermittente selon les nécessités.

La présente invention a aussi pour but de fournir un procédé de filtration 15 d'effluents gazeux d'une centrale nucléaire, fonctionnant en cas d'accident grave.

La présente invention a aussi pour but de fournir un dispositif de filtration d'effluents gazeux d'une installation industrielle, ledit dispositif comportant une membrane améliorée.

La présente invention a donc pour objet une membrane pour procédé de 20 filtration d'effluents gazeux d'une installation industrielle, comprenant une paroi comportant une surface interne et une surface externe, ladite paroi présentant des pores de dimensions variables dans le sens radial et dans le sens longitudinal de ladite paroi.

Avantageusement, ladite paroi est cylindrique.

25 En variante, ladite paroi est plane.

Avantageusement, ledit effluent gazeux à traiter s'écoule longitudinalement à l'extérieur de ladite surface externe.

Avantageusement, la dimension des pores est croissante de ladite surface externe vers ladite surface interne.

Avantageusement, la dimension des pores est croissante dans le sens longitudinal de ladite paroi.

Selon une première variante, ledit effluent gazeux à traiter est composé des fumées d'une installation industrielle après un accident.

5 Selon une autre variante, ledit effluent gazeux à traiter est composé des fumées d'une installation industrielle en cours de fonctionnement.

Selon une autre variante, ledit effluent gazeux à traiter est extrait d'un système de ventilation.

10 Selon une autre variante, ledit effluent gazeux à traiter comprend des fumées issues d'un incendie.

Avantageusement, ledit effluent gazeux à traiter comprend des aérosols issus des produits de fission.

15 Selon une autre variante, ladite membrane est formée à base de céramique, tel que le carbure de silice, de tungstène ou de titane, de kevlar et/ou de polymère, tel que le PEEK (polyétheréthercétone) ou le PTFE (polytétrafluoroéthylène).

Ces caractéristiques et avantages et d'autres de la présente invention apparaîtront plus clairement dans la description détaillée suivante de plusieurs modes de réalisation de l'invention, faite en référence aux dessins joints, donnés à titre d'exemples non limitatifs, sur lesquels,

20 - la figure 1 est une vue schématique d'une centrale nucléaire utilisant un filtre à sable de l'art antérieur pour traiter les effluents gazeux,

- la figure 2 est une vue schématique d'une centrale nucléaire appliquant un procédé de filtration selon un mode de réalisation avantageux,

25 - la figure 3 est une vue schématique d'une variante de réalisation du procédé, appliquée en continu sur une centrale nucléaire, et

- la figure 4 est une vue schématique en section transversale d'une membrane selon un mode de réalisation avantageux.

Le procédé sera principalement décrit en référence à son application sur une centrale nucléaire avec une enceinte de confinement. Il s'applique toutefois

aussi aux centrales nucléaires sans enceinte de confinement, et plus généralement à tout type d'installation industrielle.

Concernant les réacteurs à eau pressurisée du parc français, l'enceinte de confinement 100 présente un volume de l'ordre de 70 000 à 80 000 m<sup>3</sup>, et 5 est généralement constituée d'une double paroi 110, 120 en béton, comme illustré sur la figure 3. La présence de produits de fission dans l'enceinte (sous la forme d'aérosols, de vapeurs et de gaz) résultant d'un accident conduit à des débits de dose  $\beta$  et  $\gamma$  considérables dans l'atmosphère de l'enceinte de confinement, et dans le puisard où sédimentent la majorité des aérosols. Les 10 débits de dose attendus dans ces deux phases sont typiquement de l'ordre de 10 kGy.h<sup>-1</sup>.

Quoiqu'il en soit, cette valeur est notamment dépendante de l'état de dégradation du combustible, des produits de fission retenus dans le circuit primaire, de la répartition des produits de fission entre l'atmosphère et le puisard 15 dans l'enceinte de confinement, elle-même fonction des conditions thermo-hydrauliques régnant dans l'enceinte et bien sûr du temps écoulé depuis l'accident.

La température de l'effluent gazeux est typiquement supérieure à la température ambiante de l'environnement extérieur à la centrale. La 20 température généralement admise est typiquement comprise entre 40°C et 140°C suivant les scénarios et l'échelle de temps prise en compte. Il est à noter que des températures inférieures à 40°C ou supérieures à 140°C sont possibles. Quant au taux d'humidité, il peut lui aussi varier dans une gamme de 0 à 100 %, suivant la cinétique et le type d'accident envisagé.

25 La radiolyse peut conduire à la formation d'ozone, de protoxyde d'azote N<sub>2</sub>O, de monoxyde d'azote NO, de dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>, d'acides nitreux HNO<sub>2</sub> et nitrique HNO<sub>3</sub>.

Diverses équipes ont observé expérimentalement la formation d'O<sub>3</sub>, de NO<sub>2</sub> et de l'hémipentoxyde N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dans l'air sec, et d'O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub> et HNO<sub>3</sub>

dans l'air humide (fraction massique en eau de 0,5 %). En résumé, les produits radiolytiques susceptibles d'être présents dans l'enceinte de confinement en cas d'accident grave sont majoritairement pour les  $\text{NO}_x$  :  $\text{NO}_2$  et  $\text{N}_2\text{O}$ , et bien sûr  $\text{O}_3$ .

Les expériences conduites par plusieurs laboratoires dont l'IRSN (Institut 5 de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire) dans le cadre des programmes visant à maîtriser le risque hydrogène dans les centrales nucléaires et ayant notamment porté sur le comportement des recombineurs catalytiques ont permis de mettre en évidence des réactions physico-chimiques génératrices d'iode volatil par dissociation d'iodures métalliques solides.

10 Le tableau ci dessous présente un ordre de grandeur des principaux constituants estimés pour le terme source (rejet typique) rencontré lors d'un accident grave sur les réacteurs du parc français en exploitation. Le terme source étant caractéristique d'une famille de réacteurs, des différences peuvent être constatées selon les pays. Néanmoins ces valeurs peuvent servir de base 15 de dimensionnement pour une réalisation de la présente invention appliquée à une centrale nucléaire :

	Activité radiologique	Equivalent en masse
Gaz nobles	1E19 Bq	Env. 700 kg
Iode organique	2E16 Bq	Env. 1 kg
Iode inorganique	1E15 Bq	Quelques grammes
Césium	1E16 Bq	Env. 2 kg
Strontium	1E15 Bq	Env. 35 g

20 A noter la contribution significative des gaz nobles que ce soit en terme de niveau d'activité comme en équivalent de masse rejetée.

Le présent procédé peut être dimensionné pour être capable de traiter des débits d'au moins 1 kg/s, avantageusement d'au moins 3,5 kg/s, d'air humide porté à une pression motrice suffisante pour le fonctionnement du système, c'est à dire à une pression d'au moins 1 bar, avantageusement d'au

moins 10 bar absous, ayant une masse volumique moyenne de 4 kg/m<sup>3</sup> à 5 bar et capable de traiter de l'ordre du kg et plus d'iode radioactif sur une période de plusieurs mois, typiquement trois mois.

En particulier, le présent procédé a pour but de fournir un traitement non 5 polluant qui prend en compte l'ensemble des données susmentionnées d'un fluide à traiter dont les coefficients d'épuration requis sont :

- Pour les aérosols, le présent procédé a un coefficient d'épuration supérieur à 1000.
  - Concernant les iodes non organiques (I<sub>2</sub>), le coefficient d'épuration est 10 supérieur à 1000.
  - Concernant les iodes organiques (ICH<sub>3</sub>), le coefficient d'épuration est supérieur à 100.
  - Le présent procédé démontre avantageusement un coefficient d'épuration très élevé, notamment supérieur à 1000, sur les gaz nobles.
  - Le présent procédé a un coefficient d'épuration supérieur à 100 sur le 15 tétr oxyde de ruthénium (RuO<sub>4</sub>).
  - Le présent procédé a aussi pour but de diluer dans le temps l'activité à l'intérieur de l'enceinte par le traitement de l'air contenant des gaz radioactifs.
- 20 Le coefficient d'épuration mentionné est défini comme le rapport massique amont / aval mesuré au niveau du dispositif de filtration.

Le présent procédé utilise un procédé de filtration membranaire pour effectuer le dégazage de l'enceinte de confinement : libérant a minima un débit de 3.5 à 7 kg/s sous l'effet de la pression régnant dans l'enceinte d'un fluide 25 composé d'air, de vapeur d'eau de gaz type O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de la présence de produits de fission dans l'enceinte (sous forme d'aérosols, de vapeurs et de gaz tels que les gaz nobles, les iodes non organiques et les iodes organiques)

Le présent procédé utilise avantageusement comme vecteur un gaz inerte tel que l'azote. Le fluide traité par le présent procédé peut être saturé en eau et en vapeur d'eau. Pour éviter les recombinaisons et le risque d'oxydation des membranes par l'eau, présente ou non dans le fluide à traiter, l'eau 5 entièrement saturée en gaz et mise en pression par ces gaz est dirigée par différentiel de pression vers plusieurs, typiquement quatre, batteries de membranes de dégazage hydrophobes 200. La séparation membranaire est réalisée par tamisage, sorption et/ou diffusion. Ainsi, entraînés par un gaz vecteur, tel que l'azote, les gaz passent au travers des membranes 10 hydrophobes (procédé de dégazage à fibres creuses), notamment par diffusion et par séparation par pression osmotique, et sont dirigés vers des batteries de membranes sélectives de diffusion gazeuse 210, 220, 230, ... en cascades et en série qui permettent de trier et sélectionner les gaz en fonction des exigences et/ou selon l'intérêt.

15 Les procédés de séparation membranaires reposent sur les propriétés de rétention sélectives des membranes vis à vis des molécules à séparer. Les premières membranes en cascade de diffusion gazeuse permettent de prendre en compte l'ensemble des données susmentionnées et de récupérer l'ensemble des gaz nobles en fonction du coefficient d'épuration requis.

20 Il s'agit de membranes sélectives, notamment à base de céramique (inertes vis à vis de la radioactivité), qui assurent notamment la séparation du xénon, du krypton et de l'argon. Les membranes peuvent aussi être réalisées en d'autres matériaux appropriés, tels que par exemple des carbures, notamment de silice, de tungstène ou de titane, du kevlar, des polymères, notamment le 25 PEEK (polyétheréthercétone) ou le PTFE (polytétrafluoroéthylène). L'ensemble des gaz ainsi séparés et présents dans le retentat peuvent être stockés sous forme compressés dans des réservoirs étanches comprenant chacun une seule espèce de gaz. Ces réservoirs permettent à la fois le stockage, la décroissance

radioactive des produits de fission, la réutilisation éventuelles des gaz piégés, leur neutralisation voire leur rejet final par dilution dans l'air

La diffusion gazeuse et la perméosélectivité des membranes permettent le passage des gaz sur des membranes céramiques spécifiques afin de piéger 5 d'une part les iodes non organiques, et d'autre part les iodes organiques.

On peut également prévoir un passage sur une (ou plusieurs) membrane sur laquelle ont été greffées des molécules calyx4arènes couronnes piégeant des éléments cibles tels le césium, puis sur le même principe, un passage sur une membrane captant le strontium (par exemple, comportant une autre 10 calyxarene choisie pour son affinité particulière avec le strontium).

Chaque membrane comporte une paroi pourvue d'une surface interne et d'une surface externe, ladite paroi présentant des pores P. La paroi peut être cylindrique ou plane. Plusieurs parois peuvent être superposées, de manière coaxiale dans une configuration cylindrique, ou empilées dans une configuration 15 plane.

La figure 4 illustre schématiquement plus particulièrement la structure d'une membrane 210 de géométrie tubulaire. La paroi de la membrane comporte des pores P adaptés à retenir les éléments nocifs des effluents gazeux. Selon le matériau et selon les dimensions des pores, la membrane sera 20 dédiée à la filtration d'un élément donné. Les dimensions des pores sont variables radialement, par exemple décroissantes de l'extérieur vers l'intérieur, et axialement, par exemple décroissantes de la droite vers la gauche, dans la position représentée sur la figure 4. Dans cet exemple, le flux gazeux à filtrer s'écoule à l'extérieur de la membrane, dans le sens de la flèche A, alors que le 25 gaz vecteur s'écoule en sens inverse à l'intérieur de la membrane, dans le sens de la flèche B. Les éléments à filtrer dans le flux gazeux vont se séparer en traversant la paroi de la membrane, de l'extérieur vers l'intérieur, en passant des pores les plus grands aux pores les plus petits. Cette séparation peut s'opérer

en pression, par différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la paroi de membrane, ou par diffusion.

Les membranes sont des modules à fibres poreuses creuses calibrées. Un enroulement hélicoïdal des fibres permet une grande exposition aux flux à 5 haut débits de dégazage avec une chute de pression minimale. Les diamètres de pores sont maîtrisés jusqu'à quelques nanomètres au niveau de chaque étage. Ces membranes comportant ainsi une porosité variable suivant les directions radiales et longitudinales de la surface membranaire, adaptée à la taille moléculaire à piéger. Une réalisation avantageuse en matériau céramique 10 présente en outre une innocuité totale du matériau vis à vis de la radioactivité.

Le choix du gaz vecteur N<sub>2</sub> permet la recombinaison des gaz du type NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en azote et H<sub>2</sub>O. A la sortie des membranes sélectives une mesure de la contamination gazeuse permet, dans un premier temps, de laisser s'évacuer, au travers d'une l'électrovanne pilotée, un fluide traité propre 15 vers la cheminée de refroidissement et de rejet.

Cette électrovanne permet aussi la possibilité de renvoyer tout ou partie de l'azote récupéré le long d'une ligne de retour 130, pour dilution de la contamination à l'intérieur de l'enceinte. Ceci peut se faire par renvoi au travers d'une membrane de séparation d'azote d'un air riche en oxygène mais propre 20 de tout élément radioactif.

Ce procédé fonctionne sans énergie extérieure tant que la pression dans le conditionnement en eau est supérieure à la valeur plancher déterminée par le dimensionnement du système, typiquement 1,5 bar. L'ouverture manuelle d'une des vannes d'entrée du circuit entraîne la mise en pression automatique des 25 bouteilles de stockage du gaz vecteur (généralement l'azote) et la mise en circuit de ce gaz vecteur par l'intermédiaire d'un détendeur.

En revanche en cas de pression inférieure à la valeur plancher, typiquement 1,5 bar, les gaz sont dégazés des membranes hydrophobes à

l'aide d'un actionneur ou d'un circuit externe pressurisé par exemple au moyen d'un compresseur à vide.

Une telle réalisation comporte une pompe à vide aspirant à l'intérieur d'un échangeur muni d'un purgeur automatique et d'une pompe de reprise qui 5 renvoie l'eau au conditionnement. Cette pompe à vide comprime les gaz aspirés pour créer la haute pression du côté des membranes sélectives.

Le côté basse pression des membranes sélectives est réalisé soit par l'aspiration créée par les tours aéroréfrigérantes, soit par l'aspiration du ventilateur de l'air de recyclage à l'intérieur de l'enceinte.

10 Avantageusement, le procédé comprend une première filtration frontale, notamment par un pré-filtre métallique, pour réduire la radioactivité sortante, une seconde filtration tangentielle pour séparer de l'effluent à traiter, l'air, le CO<sub>2</sub>, le CO, la vapeur et l'eau résiduelle, une troisième filtration par diffusion gazeuse pour séparer et stocker les éléments nocifs, tels que les iodes inorganiques et 15 organiques et les gaz nobles, et évacuer l'air, le CO<sub>2</sub> et le CO restant vers une cheminée 150, et une quatrième filtration, pour récupérer par perméation gazeuse le gaz vecteur, tel que l'azote, pour une réutilisation ou une dilution à l'intérieur de l'enceinte de confinement 100 via une ligne de retour 130.

20 Le présent procédé permet aussi de traiter l'ambiance radioactive de l'enceinte de confinement hors accident de manière à permettre une intervention plus rapide dans l'enceinte lors d'interventions programmées. Ceci est notamment illustré sur la figure 3, où l'atmosphère contenue entre les deux parois 110 et 120 est surveillée en permanence. En cas de fuite dans la paroi interne 110, les rejets peuvent ainsi être filtrés en continu jusqu'à la prochaine 25 maintenance pendant laquelle la fuite sera réparée. Ceci évite d'avoir à arrêter la centrale dès l'apparition d'une telle fuite.

Un avantage particulier du présent procédé est sa fiabilité et son efficacité particulièrement élevée. En effet, il permet de piéger plus de 99,5%

des éléments nocifs, et est efficace sur les gaz nobles, contrairement aux dispositifs existants.

Le présent procédé utilise une technologie non dispersive: pas de risque de mousse ni d'émulsion. Les systèmes de filtrations sont robustes et sans 5 pièces mobiles contrairement aux colonnes d'absorption de type rotatives. Le procédé fonctionne quelque soit les variations de pression de l'enceinte, le taux d'hygrométrie ou la variation de température. Le procédé est facile à créer à l'échelle industrielle, notamment par la prise en compte d'échelles linéaires d'expansion en fonction du débit. Il est nettement plus économique que les 10 dispositifs existants.

Le présent procédé recourt au principe de modularité et utilise les technologies appropriées pour cela, notamment au niveau des raccordements, des assemblages et des étanchéités. Cette modularité permet une flexibilité accrue, le nombre de modules pouvant être ajusté en fonction des éléments 15 contaminants de l'enceinte et de leur taux de récupération à obtenir.

La réalisation des modules se fait par assemblage de quelques milliers à plus d'un million de fibres élémentaires, représentant une longueur cumulée pouvant atteindre 1 000 km, pour des surfaces membranaires de plusieurs centaines à plusieurs milliers de  $m^2$ .

20 Le présent procédé comprend des modules de fibres creuses à la structure d'échangeur tubulaire, avec un circuit haute pression (HP) et un circuit basse pression (BP), un côté tube et un côté calandre. La présente invention a surtout l'avantage de sa compacité car la surface spécifique d'échange est beaucoup plus importante qu'une colonne : de 2 000 à 3 000  $m^2/m^3$  au lieu de 25 30 à 300  $m^2/m^3$ .

Le présent procédé permet le dégazage sélectif de tous les gaz radioactifs y compris les gaz nobles.

Le présent procédé permet la gestion complète des rejets gazeux du stockage des gaz comprimés pour un traitement ou une utilisation ultérieure éventuelle à l'aide de zéolithes pour en faire des déchets solides.

Le présent procédé monté sur les systèmes de ventilation permet la 5 dilution possible de la contamination de l'enceinte par un système à double opportunités d'évacuation.

Le présent procédé utilisé pour le traitement des rejets gazeux permet la gestion complète des gaz nobles.

Le présent procédé utilisé pour le traitement des effluents gazeux des 10 circuits des centrales nucléaires permet la gestion complète de leur gaz radioactifs ou dangereux pour l'environnement.

Le présent procédé monté sur les circuits de récupération des gaz nocifs dégagés lors des traitements des circuits d'injection permet leur récupération et leur traitement.

15 La performance d'une séparation sur membrane est le résultat combiné des propriétés intrinsèques à la membrane :

- sélectivité ;
- perméabilité ;
- paramètres opératoires, tels que les pressions, la température,

20 l'agencement des écoulements dans les modules.

Un autre paramètre important pour un procédé à membranes est la différence de pressions imposée des deux côtés de la membrane. Une augmentation de cette différence de pressions (soit en augmentant la haute pression soit en diminuant la basse pression) conduit à un accroissement de la 25 force motrice pour la perméation et rend la séparation plus facile.

Pour les applications liées à la séparation gazeuse, c'est souvent la pression basse du perméat, pression à laquelle le gaz est produit, qui constitue un paramètre important pour une optimisation, la pression haute étant généralement imposée par les procédés en amont. Du point de vue des

performances de séparation sur membrane, il est souhaitable que la pression basse soit la plus faible possible.

Selon un autre aspect avantageux, le procédé de tri au moyen d'une pluralité de membranes, tel que décrit ci-dessus pour une centrale nucléaire, 5 peut aussi être utilisé dans d'autres types d'installations industrielles, et notamment des usines chimiques. Le nombre et le type de membranes seront choisis en fonction des éléments à filtrer et à trier.

Bien que la présente invention ait été décrite en référence à des modes de réalisation particuliers de celle-ci, il est entendu qu'elle n'est pas limitée par 10 ces modes de réalisation, mais qu'au contraire un homme du métier peut y apporter toutes modifications utiles sans sortir du cadre de la présente invention telle que définie par les revendications annexées.

**Revendications**

- 1.- Membrane (210) pour procédé de filtration d'effluents gazeux d'une installation industrielle, caractérisé en ce qu'elle comprend une paroi comportant une surface interne et une surface externe, ladite paroi présentant des pores (P) de dimensions variables dans le sens radial et dans le sens longitudinal de ladite paroi.  
5
- 2.- Membrane selon la revendication 1, dans laquelle ladite paroi est cylindrique.
- 10 3.- Membrane selon la revendication 1, dans laquelle ladite paroi est plane.
- 4.- Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit effluent gazeux à traiter s'écoule longitudinalement à l'extérieur de ladite surface externe.  
15
- 5.- Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la dimension des pores est croissante de ladite surface externe vers ladite surface interne.
- 20 6.- Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la dimension des pores est croissante dans le sens longitudinal de ladite paroi.
- 25 7.- Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit effluent gazeux à traiter est composé des fumées d'une installation industrielle après un accident.

8.- Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel ledit effluent gazeux à traiter est composé des fumées d'une installation industrielle en cours de fonctionnement.

5 9.- Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel ledit effluent gazeux à traiter est extrait d'un système de ventilation.

10.- Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel ledit effluent gazeux à traiter comprend des fumées issues d'un incendie.

10 11.- Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit effluent gazeux à traiter comprend des aérosols issus des produits de fission.

15 12.- Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, formée à base de céramique, tel que le carbure de silice, de tungstène ou de titane, de kevlar et/ou de polymère, tel que le PEEK (polyétheréthercétone) ou le PTFE (polytétrafluoroéthylène).

\* \* \*

1/2

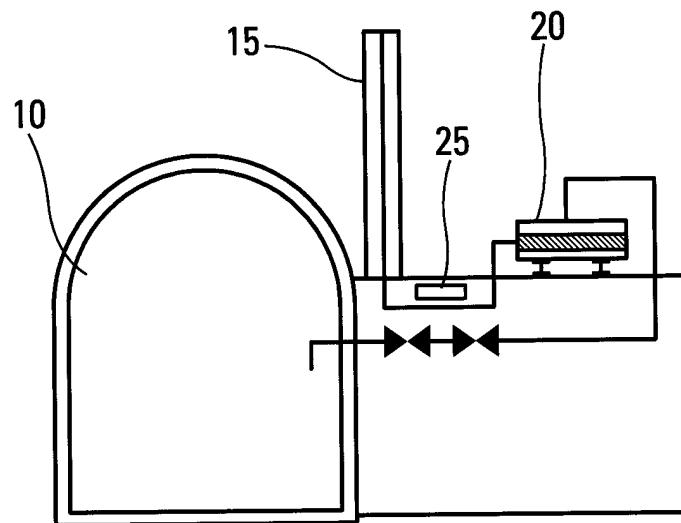


Fig. 1 (art intérieur)

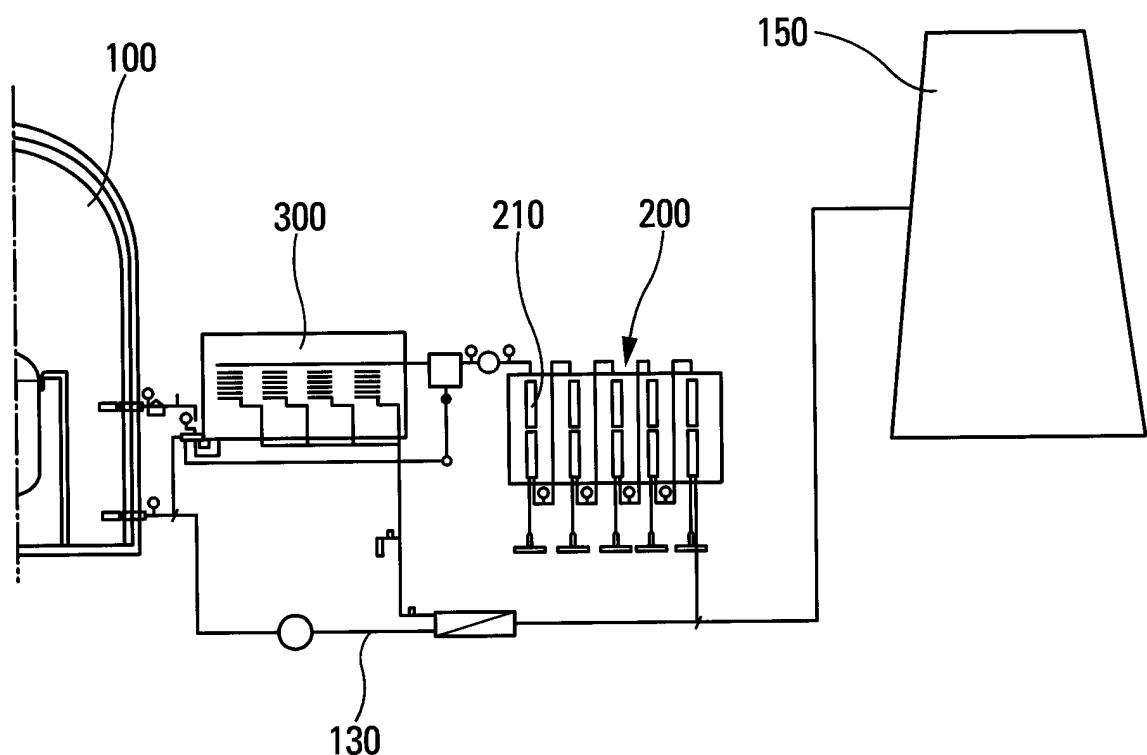


Fig. 2

2/2

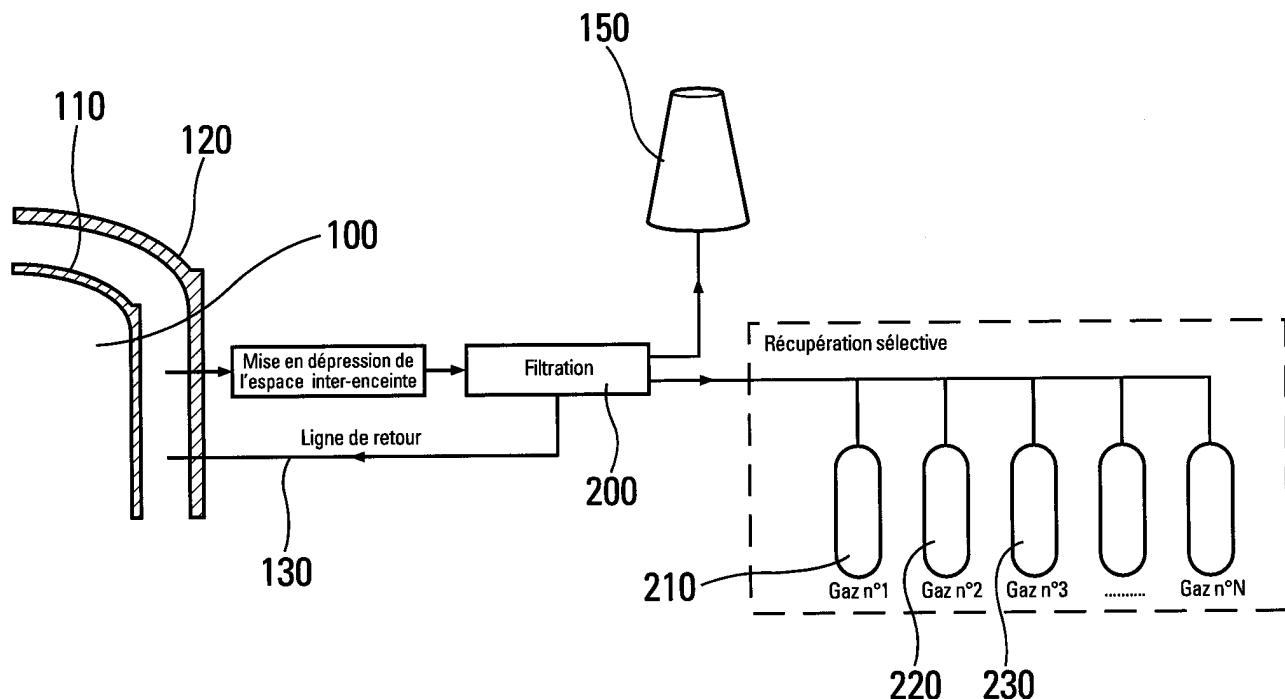


Fig. 3

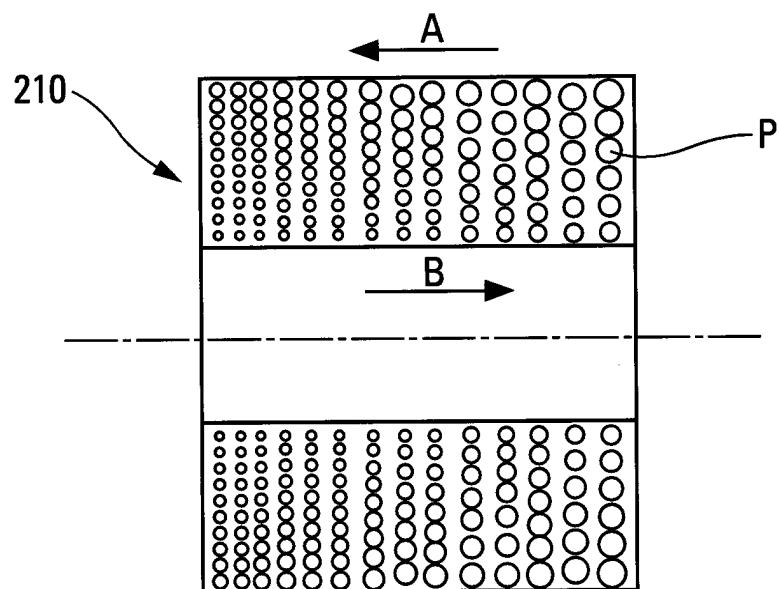


Fig. 4

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche
N° d'enregistrement  
nationalFA 763102  
FR 1200076

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI		
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes				
X	EP 1 442 784 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 4 août 2004 (2004-08-04)	1-4,6-12	B01D69/04		
Y	* alinéas [0001], [0008] * * colonne 5, ligne 41 - ligne 58 *	5	B01D69/06 B01D53/00		
X	FR 2 846 255 A1 (TECHNOLOGIES AVANCEES & MEMBRA [FR]) 30 avril 2004 (2004-04-30)	1,2,4, 6-12			
Y	* revendications 1,3,4,5,8,9; figures 1-3 *	5			
X	EP 0 870 534 A1 (CERAMIQUES TECH SOC D [FR]) 14 octobre 1998 (1998-10-14)	1-4,6-12			
Y	* colonne 1, ligne 5 - colonne 1, ligne 17 * * colonne 2, ligne 56 - colonne 3, ligne 8 * * colonne 4, ligne 22 - colonne 5, ligne 33; revendications 1-3; figure 1 *	5			
Y	US 2011/031184 A1 (KRAUSE BERND [DE] ET AL) 10 février 2011 (2011-02-10) * revendication 1 *	5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)		
A	EP 0 332 950 A1 (RHEIN WESTFAEL ELECT WERK AG [DE]) 20 septembre 1989 (1989-09-20) * figures 7-11 *	7-11	B01D G21F		
A	EP 0 285 845 A1 (SIEMENS AG [DE]) 12 octobre 1988 (1988-10-12) * figures 1-4 *	7-11			
A	EP 0 507 155 A1 (RWE ENERGIE AG [DE]) 7 octobre 1992 (1992-10-07) * figures 1,2 *	7-11			
A	DE 38 15 850 A1 (SIEMENS AG [DE]) 23 novembre 1989 (1989-11-23) * figures 1-5 *	7-11			
2	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur			
	11 septembre 2012	de Biasio, Arnaldo			
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS					
X : particulièrement pertinent à lui seul					
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie					
A : arrière-plan technologique					
O : divulgation non-écrite					
P : document intercalaire					
T : théorie ou principe à la base de l'invention					
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.					
D : cité dans la demande					
L : cité pour d'autres raisons					
& : membre de la même famille, document correspondant					

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**  
**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1200076 FA 763102**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **11-09-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1442784	A1	04-08-2004	DE 602004003843 T2 EP 1442784 A1 FR 2850588 A1 JP 2004231512 A US 2004251201 A1	12-04-2007 04-08-2004 06-08-2004 19-08-2004 16-12-2004
FR 2846255	A1	30-04-2004	AT 540748 T AU 2003285410 A1 BR 0315543 A CA 2503691 A1 CN 1708348 A DK 1562694 T3 EP 1562694 A1 ES 2380797 T3 FR 2846255 A1 HK 1083784 A1 JP 4177813 B2 JP 2006503701 A KR 20050055039 A NZ 539521 A US 2006049094 A1 WO 2004039481 A1	15-01-2012 25-05-2004 23-08-2005 13-05-2004 14-12-2005 07-05-2012 17-08-2005 18-05-2012 30-04-2004 09-05-2008 05-11-2008 02-02-2006 10-06-2005 27-10-2006 09-03-2006 13-05-2004
EP 0870534	A1	14-10-1998	CA 2234630 A1 DE 870534 T1 DE 69800531 D1 DE 69800531 T2 DK 870534 T3 EP 0870534 A1 EP 1052013 A1 JP 3361989 B2 JP 11057421 A NZ 330147 A US 6375014 B1	09-10-1998 20-05-1999 29-03-2001 27-09-2001 18-06-2001 14-10-1998 15-11-2000 07-01-2003 02-03-1999 28-10-1999 23-04-2002
US 2011031184	A1	10-02-2011	AT 487533 T AU 2007312413 A1 CA 2660161 A1 CN 101578129 A CN 102553441 A DK 2083939 T3 EP 2083939 A1 EP 2228126 A1 EP 2383031 A1 JP 2010506709 A KR 20090071549 A	15-11-2010 24-04-2008 24-04-2008 11-11-2009 11-07-2012 14-02-2011 05-08-2009 15-09-2010 02-11-2011 04-03-2010 01-07-2009

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**  
**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1200076 FA 763102**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **11-09-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
			US	2011031184 A1	10-02-2011	
			WO	2008046779 A1	24-04-2008	
<hr/>						
EP 0332950	A1	20-09-1989	DE	3806872 A1	07-09-1989	
			EP	0332950 A1	20-09-1989	
			ES	2010962 T3	16-11-1993	
			JP	6103360 B	14-12-1994	
			JP	H02503956 A	15-11-1990	
			US	5078960 A	07-01-1992	
			WO	8908315 A1	08-09-1989	
<hr/>						
EP 0285845	A1	12-10-1988	DE	3729501 A1	06-10-1988	
			EP	0285845 A1	12-10-1988	
			FI	880054 A	24-09-1988	
			JP	2519189 B2	31-07-1996	
			JP	63253295 A	20-10-1988	
			RU	2118002 C1	20-08-1998	
			US	4873050 A	10-10-1989	
<hr/>						
EP 0507155	A1	07-10-1992	DE	4110680 A1	15-10-1992	
			EP	0507155 A1	07-10-1992	
			ES	2073202 T3	01-08-1995	
			US	5267283 A	30-11-1993	
<hr/>						
DE 3815850	A1	23-11-1989	DE	3815850 A1	23-11-1989	
			JP	2818237 B2	30-10-1998	
			JP	H04505802 A	08-10-1992	
			RU	2062514 C1	20-06-1996	
			WO	9016071 A1	27-12-1990	
<hr/>						