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

(11) Numéro de publication: **0 026 700**
B1

(12) # FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet: **10.04.85**

(51) Int. Cl.[4]: **B 03 C 1/00** // G21C19/46

(21) Numéro de dépôt: **80401343.1**

(22) Date de dépôt: **19.09.80**

(54) **Procédé d'élimination des éléments métalliques lourds en suspension dans un liquide.**

(30) Priorité: **02.10.79 FR 7924496**

(43) Date de publication de la demande:
08.04.81 Bulletin 81/14

(45) Mention de la délivrance du brevet:
10.04.85 Bulletin 85/15

(84) Etats contractants désignés:
BE DE GB

(56) Documents cités:
DE-A-2 153 896
DE-A-2 633 626
FR-A-2 210 574
US-A-2 765 075
US-A-3 351 203

(73) Titulaire: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement de Caractère Scientifique Technique et Industriel**
B.P. 510
F-75752 Paris Cedex 15 (FR)

(72) Inventeur: **Dolle, Lucien**
La butte à la Reine 12, rue de la Pie Voleuse
F-91120 Palaiseau (FR)

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

EP 0 026 700 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).

Courier Press, Leamington Spa, England.

Description

On sait que les combustibles irradiés issus de l'industrie électro-nucléaire sont retraités afin, en particulier, de récupérer les matériaux fissiles contenus dans les éléments irradiés en les séparant des produits de fission. A cette fin, ces combustibles sont mis en solution dans un milieu nitrique. Après complète dissolution et ajustage de l'acidité et de la concentration en uranium, la solution est soumise à plusieurs extractions par solvant afin, dans un premier temps, de débarrasser l'uranium et le plutonium des produits de fission qui leur sont associés, puis de les séparer l'un de l'autre.

Cependant, certains produits de fission présents dans les combustibles irradiés, comme par exemple le ruthénium, sont peu solubles dans le milieu nitrique issu du dissolveur dans la chaîne de retraitement. Comme le ruthénium 106 est abondamment produit par la fission de l'uranium, des dépôts de ruthénium se forment et contaminent fortement les parois des composants de la chaîne de retraitement qui contiennent les solutions nitriques.

A titre d'exemple, on trouve dans un dissolveur contenant une solution nitrique de combustible avec 300 grammes d'uranium par litre, une proportion de produits solides résultant de la présence d'environ 3 kg d'éléments platinoïdes, d'environ 0,2 kg de colloïdes et de l'ordre de 2,8 kg de résidus de gaines par tonne de combustible. Dans le mélange d'éléments platinoïdes, le ruthénium est de loin l'élément le plus abondant. En raison de ces inconvénients, on a cherché à éliminer le ruthénium en suspension dans les solutions nitriques de retraitement des combustibles nucléaires.

Les particules dont la taille atteint quelques microns peuvent être séparées de la solution nitrique par filtration ou par centrifugation. En revanche, les particules de ruthénium dont la taille est de l'ordre de ou inférieure au micron ne peuvent être éliminées par ces procédés classiques.

On connaît par le document US—A—3 351 203 un procédé d'extraction de particules non magnétiques telles que des particules de verre, de matière plastique ou d'acier inoxydable en suspension dans un liquide, par exemple des eaux d'égoût. Selon ce procédé, on distribue des particules ferromagnétiques à l'intérieur du liquide à filtrer et on réalise un filtre 24 au moyen d'un électro-aimant 16 disposé autour de la canalisation 15 dans laquelle on fait circuler le liquide. Lorsque la majorité des particules a été retenue, on procède à l'opération de filtrage des particules en suspension dans le liquide.

Cependant, un tel procédé ne s'applique pas à la filtration de particules métalliques lourdes, comme par exemple le ruthénium.

Le problème de la formation de dépôts radioactifs provenant notament du ruthénium dans les divers dispositifs constituant la chaîne de retraitement s'est donc posé dès la construction des premières usines de retraitement et n'a, jusqu'à présent, trouvé aucune solution.

Ce problème est résolu selon la présente invention. En effet, celle-ci a précisément pour objet un procédé permettant l'élimination de particules métalliques de cette taille en suspension dans un liquide.

Ce procédé s'applique particulièrement à l'élimination des éléments métalliques lourds tels que le ruthénium en suspension dans les solutions nitriques de retraitement des éléments combustibles irradiés dans les réacteurs nucléaires. Mais il s'applique également à la filtration d'autres liquides chargés de particules métalliques insolubles, tels que par exemple l'eau des piscines de stockage d'éléments combustibles irradiés.

Le procédé selon la présente invention repose sur l'utilisation d'un adjuvant ferromagnétique de filtration finement divisé, en vue de séparer, au moyen d'un champ magnétique, les éléments métalliques lourds insolubles qui n'ont pu être efficacement extraits par d'autres moyens. Par éléments lourds, on entend des particules dont la masse est grande relativement à celle des particules de l'adjuvant ferromagnétique utilisé. Ainsi, dans le cas des particules de ruthénium et en tant qu'adjuvant de la magnétite, une fraction importante des particules de ruthénium a un diamètre de quelques dizièmes de micron, et la magnétite a une courbe de répartition des diamètres qui présente un maximum aux environs de 0,2 µm; par ailleurs, le densité du ruthénium est voisine de 12, et du fait de l'agglomération des particules d'adjuvant magnétique en suspension, celles-ci ont une densité plus apparente encore, notamment plus faible que la densité de la magnétite massive homogène qui est voisine de 5. Par exemple, pour une densité apparente de la magnétite de 3, un diamètre moyen de particules de magnétite égal à 0,2 µ et un diamètre de particules de ruthénium égal à 0,6 µ, on trouve que le rapport des masses est égal à 108.

Les éléments insolubles se trouvent dans la solution sous forme métallique. Dans le cas notamment d'une solution nitrique de combustibles irradiés, ils ne peuvent pas être inclus dans un réseau cristallin, tel que par exemple un réseau cristallin de ferrite comme cela peut se produire avec d'autres éléments tels que le cuivre, le manganèse dans un mélange de produits de corrosion à base de fer dans l'eau à haute température. Par ailleurs, ces éléments ne peuvent être l'objet d'une attraction électrostatique telle que celle qui se créerait entre un adjuvant ferromagnétique et des éléments diélectriques tels que fibres, textiles, ... Dans ces conditions, les forces d'attraction entre les particules de l'adjuvant ferromagnétique et les particules métalliques, du type forces de VAN der WAALS, ne peuvent être suffisantes pour retenir ces dernières. Le procédé selon l'invention repose au contraire sur le fait que les particules de cet adjuvant ont tendance à s'agglomérer spontanément en grains plus gros. L'agglomération

est également le fait de l'attraction des minuscules dipôles magnétiques que deviennent les particules d'adjuvant si elles subissent l'effet d'un champ magnétique. Les plus grosses particules qui résultent de ces phénomènes dont le dernier est appelé coagulation magnétique, sont de nature très spongieuse. Elles renferment une grande quantité de liquide occlus. Une ou plusieurs particules non ferromagnétiques piégées selon ce processus dans un tel agglomérat de magnétite, sont alors naturellement transportées avec lui sous l'effet d'un gradient de champ magnétique. Indépendamment du piégeage dans la structure spongieuse pendant la formation spontanée d'un agglomérat ou pendant la coagulation magnétique de particules d'adjuvant, il peut se produire, dans un champ magnétique non homogène, du fait des déplacements des particules d'adjuvant dans la direction positive du gradient de champ, un transfert d'énergie cinétique par les chocs des particules ferromagnétiques en grande quantité sur les particules métalliques lourdes qui se déplacent ainsi dans le sens des premières.

De manière plus précise, le procédé de l'invention d'élimination de particules en suspension dans un liquide est défini par la revendication 1 et comporte les étapes suivantes:

- addition de particules d'un adjuvant ferromagnétique finement divisé dans le liquide contenant les particules à extaire;
- agitation de ce liquide afin de réaliser une suspension de l'adjuvant ferromagnétique et un mélange de celui-ci avec les particules à extraire;
- application d'un champ magnétique audit liquide.

L'agitation du liquide et l'application d'un champ magnétique sont réalisées au moyen d'un appareil unique constitué par un arbre tournant portant des aimants permanents dont les pôles voisins sont de même polarité. Les particules d'adjuvant ferromagnétique sont attirées vers les pôles magnétiques où elles se fixent, entraînant avec elles les particules métalliques lourdes.

Il est possible de déterminer le rendement du procédé selon l'invention. Par exemple, dans le cas où l'on extrait des particules de ruthénium contenues dans le milieu nitrique de dissolution de combustible irradié. A cette fin, on place la poudre fine de ruthénium dans une solution 4N de nitrate d'uranyle, que l'on agite et que l'on chauffe légèrement, par exemple vers 50°C, pour simuler une solution nitrique de combustible irradié qui s'échauffe spontanément sous l'effet du rayonnement de décroissance des produits de fission.

Pour simplifier la mesure des quantités de ruthénium, la poudre métallique a été préalablement irradiée en réacteur afin de la marquer au ruthénium 103 radioactif, émetteur gamma. Après addition de magnétite finement divisée, qui a été préparée séparément par précipitation alcaline dans une solution de fer ferreux, et dont les particules mesure initialement de 0,1 µm à quelques µm, on poursuit l'agitation du liquide pendant quelques minutes. Par mesure de la radioactivité du ruthénium 103 dans le liquide avant et après l'extraction de la magnétite au moyen d'un ou de plusieurs aimants, le rendement de l'extraction du ruthénium peut facilement être apprécié. D'autre part, le bilan matière du ruthénium 103 qui peut facilement être établi par mesure de l'activité de ce radionucléide dans l'aliquote de ruthénium métallique avant l'expérience, puis dans les boues de magnétite après l'extraction, permet de contrôler ce rendement.

Le rendement est compris entre 65 et 85%.

De préférence, l'adjuvant ferromagnétique utilisé est de la ferrite, ou encore de la magnétite.

Le procédé d'élimination des éléments métalliques lourds selon l'invention conduit à l'obtention d'une boue dense, constituée par un mélange de l'adjuvant ferromagnétique et des éléments métalliques lourds.

Les boues adhèrent aux pôles des aimants.

Cette boue dense peut être facilement séparée des eaux de lavage par décantation. Les particules métalliques peuvent ensuite être séparées de la magnétite, soit pour les isoler sous un faible volume de déchets, soit en vue de la rentabilisation des métaux qui en sont les constituants principaux.

De toute façon, les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux après la description qui suit d'un exemple de mise en oeuvre donné à titre explicatif et nullement limitatif, du procédé selon la présente invention, en référence à la figure unique qui représente un appareil comportant un arbre tournant portant des aimants permanents.

Sur cette figure, le récipient 1 contient une solution nitrique de combustible irradié 2 à l'intérieur de laquelle on trouve un résidu de produits de fission insolubles, dont notamment du ruthénium à l'état finement divisé, qu'il s'agit d'éliminer pour empêcher son accumulation par dépôt dans les composants de l'atelier de dissolution et d'extraction de l'usine de retraitement. A cette fin, et conformément au procédé de l'invention, on ajoute à la solution 2 une quantité de magnétite. La quantité optimale de magnétite à ajouter est déterminée par voie d'expériences préliminaires.

Avantageusement, le rapport en masse des quantités de ruthénium et de magnétite se situe entre 1/6 et 1/12. Après l'addition de la magnétite, la solution 2 est agitée pendant un certain temps, afin de maintenir en suspension et en contact intime les particules insolubles et les particules de magnétite. La durée du contact dans la solution nitrique doit cependant être limitée pour que la dissolution de la magnétite elle-même reste faible. A une température voisine de la température ambiante, il est possible de maintenir la magnétite en milieu nitrique 4N pendant une heure sans que la quantité de fer dissous dépasse

quelques dizaines de milligrammes par litre. Cependant, des expériences d'orientation en laboratoire montrent qu'on peut avantageusement limiter l'agitation de la solution nitrique à moins d'une demi-heure. Après cette durée d'agitation, l'agitateur mécanique est remplacé rapidement par un autre agitateur désigné sur la figure 1 par la référence générale 3. Ce dernier comprend un arbre tournant 4 portant des aimants permanents 5 qui peuvent avoir la forme de barreaux ou de fers à cheval. Le nombre des aimants 5 est suffisant pour qu'ils puissent fixer toute la magnétite ajoutée à la solution 2. Ces aimants 5 sont disposés de telle manière que leurs pôles voisins soient de même polarité, ou, au moins, s'ils sont de polarité différente, qu'ils soient suffisamment éloignés pour qu'ils ne puissent exercer l'un sur l'autre une action capable de diminuer notablement le gradient du champ magnétique à proximité des pôles voisins. On limite la vitesse de rotation de l'arbre 4 afin que la vitesse linéaire des pôles des aimants 5 reste suffisamment faible pour que la force d'attraction exercée par ces pôles sur les particules de magnétite soit supérieure à la force d'arrachage qu'exerce sur elles le liquide par frottement au niveau des surfaces polaires. Pour des aimants en alliage moderne de forte coercivité, la vitesse linéaire à l'extrémité des pôles peut atteindre entre 10 et 20 centimètres par seconde, quand la viscosité du liquide est du même ordre de grandeur que celle de l'eau. Quand la viscosité du liquide est notablement différente de celle de l'eau, la vitesse linéaire à choisir lui est inversement proportionnelle.

Quand la solution nitrique 2 est limpide, on arrête l'extraction magnétique en retirant l'agitateur 3. Les aimants 5 sont alors chargés de boues à leurs extrémités polaires. Ces boues retiennent naturellement aussi un peu de solution contenant du plutonium et de l'uranium dont on peut les laver en faisant tourner l'agitateur 3 à faible vitesse dans un récipient identique au récipient 1 et contenant de l'eau. Cette eau est renouvelée pour procéder à l'enlèvement de la charge de boues sur les aimants 5. Ces boues se détachent des extrémités polaires au moyen d'eau dont la vitesse linéaire est suffisamment grande. A cette fin, on peut faire tourner l'agitateur 3 dans un récipient contenant de l'eau avec une vitesse de rotation telle que la vitesse linéaire aux extrémités des aimants 5 soit supérieure à 40 cm par seconde. Ou encore, on peut diriger sur ces mêmes extrémités un jet d'eau animé d'une grande vitesse, l'eau de rinçage étant recueillie dans un récipient initialement vide.

Après un tel rinçage, l'agitateur 3 est réutilisable immédiatement.

Le traitement ultérieur des eaux de rinçage consiste à séparer la magnétite sous faible volume avec toutes les particules qu'elle a entraînées par une sédimentation préalable. L'effluent aqueux est ensuite décontaminé par traitement avec des résines échangeuses d'ions. Les boues de magnétite peuvent être conditionnées sous forme de déchets solides par une méthode connue. Si la récupération des éléments platinoïdes comme le ruthénium présente un intérêt, on les sépare par un traitement approprié préalable des boues. Par exemple, on peut transformer la magnétite par oxydation en une forme beaucoup plus soluble du fer, qui'il suffit alors de dissoudre pour séparer les éléments platinoïdes insolubles tels que le ruthénium.

Le procédé d'élimination des particules métalliques lourdes selon l'invention conduit à une boue dense facilement séparée des eaux de lavage par décantation et qui contient les produits de fission insolubles. Ces derniers peuvent être ensuite séparés de l'adjuvant ferromagnétique, soit pour les isoler sous un faible volume de déchets, soit en vue de la rentabilisation des métaux platinoïdes qui en sont les constituants majeurs.

Revendications

1. Procédé d'élimination de particules en suspension dans un liquide, comportant les étapes suivantes:

— addition de particules d'un adjuvant ferromagnétique finement divisé dans le liquide contenant les particules à extraire;
— agitation de ce liquide afin de réaliser une suspension de l'adjuvant ferromagnétique et un mélange de celui-ci avec les particules à extraire;
— application d'un champ magnétique audit liquide;

caractérisé en ce que l'agitation du liquide et l'application d'un champ magnétique sont réalisées au moyen d'un appareil unique constitué par un arbre tournant portant des aimants permanents dont les pôles voisins sont de même polarité.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules à extraire sont des particules métalliques lourdes, le rapport de la masse des particules métalliques à extraire à la masse des particules d'adjuvant ferromagnétique étant supérieur à 100.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les particules métalliques sont constituées de ruthénium.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'adjuvant ferromagnétique est choisi parmi le groupe constitué de la ferrite et de la magnétite.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on limite la durée d'agitation à une demi-heure.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'adjuvant ferromagnétique est de la magnétite, dont un utilise une masse comprise entre six et douze fois celle de la masse des particules d'éléments métalliques lourds en suspension dans la quantité de liquide à traiter.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beseitigen von in einer Flüssigkeit suspendierten Partikeln, folgende Schritte aufweisend:

— Hinzufügen von Partikeln eines fein verteilten ferromagnetischen Zusatzmittels zu der Flüssigkeit, die die auszuscheidenden Partikel enthält;
— Umrühren dieser Flüssigkeit, um eine Suspension des ferromagnetischen Zusatzmittels und eine Durchmischung desselben mit den auszuscheidenden Partikeln zu erzielen;
— Anlegen eines Magnetfeldes un die genannte Flüssigkeit;

dadurch gekennzeichnet, daß das Umrühren der Flüssigkeit und das Anlegen des Magnetfeldes mittels eines einzigen Gerätes erfolgen, das von einer drehenden Welle gebildet ist, die Permanentmagnete trägt, deren benachbarte Pole übereinstimmende Polarität aufweisen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die auszuscheidenden Partikel Schwermetallpartikel sind, wobei das Massenverhältnis der auszuscheidenden metallischen Partikel zu dem der ferromagnetischen Zusatzmittelpartikel über 100 liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Partikel aus Ruthenium bestehen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das ferromagnetische Zusatzmittel aus der Gruppe gewählt ist, die aus Ferrit und Magnetit besteht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rührdauer auf eine halbe Stunde begrenzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das ferromagnetische Zusatzmittel Magnetit ist, von dem man eine Masse einsetzt, die zwischen sechs- und zwölfmal derjenigen der Partikel der Schwermetallelemente in Suspension in der Menge der zu behandelnden Flüssigkeit entspricht.

Claims

1. Process for removing suspended particles from a liquid, comprising the following steps:

— addition of particles of a finely-divided ferromagnetic additive to the liquid containing the particles to be removed;
— agitation of the liquid, whereby to form a suspension of the ferromagnetic additive, and bring about mixing of the latter with the particles to be extracted;
— application of a magnetic field to said liquid;

characterized in that said agitation of the liquid and the application of the magnetic field are provided by means of a single apparatus constituted by a rotatable shaft carrying permanent magnets whose adjacent poles have the same polarity.

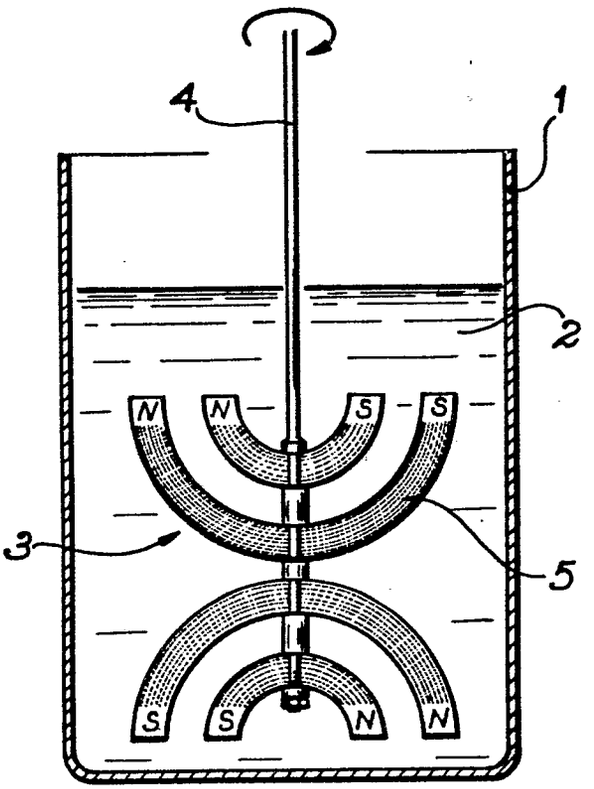
2. Process according to Claim 1, characterized in that the particles to be extracted are heavy metal particles, the mass ratio of metal particles to be extracted to particles of ferromagnetic additive being greater than 100:1.

3. Process according to Claim 2, characterized in that the metal particles comprise ruthenium.

4. Process according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the ferromagnetic additive is selected from the group ferrite and magnetite.

5. Process according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that the maximum time of agitation is half an hour.

6. Process according to any one of Claims 1 to 5, characterized in that the ferromagnetic additive is magnetite employed in a mass between 6 and 12 times that of the heavy metal particles in suspension within the liquid to be treated.


4
1
2
N
N
S
S
3
5
S
S
N
N