

CEA - CEN.FAR
IRDI
DERDCA/DCAEA
SERVICE D'ETUDES ANALYTIQUES

WORKING GROUP ON HOT CELL AND REMOTE HANDLING TECHNOLOGY

1987 PLENARY MEETING - ISPRA (ITALY)

TRAITEMENT DES EFFLUENTS ANALYTIQUES

C. GUICHARD

RESUME

Les effluents provenant des laboratoires d'analyse se singularisent des autres par leur nature chimique complexe et leur volume limité. Plutôt que de définir un procédé de traitement universel, il est apparu plus réaliste de s'équiper de postes de travail qui peuvent être utilisés séparément ou en cascade.

Deux techniques d'évaporation ont été retenues. La première est l'évaporation sans ébullition qui permettra d'évaporer des solutions actives peu chargées en sels, la seconde consiste à évaporer les effluents peu actifs mais très chargés en sels, de manière à produire un résidu solide facilement enrobable. Dans les deux cas, le distillat doit être conforme aux normes de rejet, en particulier en ce qui concerne l'activité : $\alpha < 0,1 \text{ mCi.l}^{-1}$.

Les résines échangeuses d'ions sont également utilisées. Le choix s'est porté sur une séparation préalable des cations, dans le but d'effectuer un changement de milieu propice à une extraction du plutonium. La résine sulfonate Dowex 50 WX 12 est bien adaptée pour séparer les transuraniens, de numéro atomique et de charge élevés, des autres cations plus légers et moins chargés. On peut, par la suite, séparer plus sélectivement le plutonium en effectuant une extraction au moyen de la "résine" Levextrel OC 1023.

INTRODUCTION

L'action concernant le traitement des effluents des laboratoires d'analyse a pour but de limiter les rejets de liquides radioactifs et d'en contrôler la nature. Deux caractéristiques principales sont recherchées : une composition chimique simple compatible avec les matériaux des circuits, des cuves et des installations de traitement; une teneur basse en émetteurs α compatible avec la réglementation des Centres d'Etudes Nucléaires et des sites de stockage. Cet objectif est commun à l'ensemble des laboratoires; il est plus particulièrement axé, dans cette communication, sur le cas des laboratoires du Service d'Etudes Analytiques du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

Définir un procédé universel applicable à un laboratoire de Recherches et Développement est peu réaliste, ce qui nous a amenés à prendre les orientations suivantes :

- classement des effluents sur le lieu de production, en fonction de leur nature et de leur activité,
- concentration des effluents peu actifs et peu chargés en sels, donnant un distillat et un concentrat,
- traitement des concentrats et des effluents réputés riches en émetteurs α . L'essentiel de ce rapport porte sur les essais effectués en vue de la séparation des émetteurs α au moyen de résine cation et de "résine" Levextrel.

1 - VOLUME ET NATURE DES EFFLUENTS

Dans notre cas particulier, le volume à traiter est faible, de l'ordre de 100 litres par trimestre, mais la nature des effluents est complexe, du fait des mises au point de méthodes de dosage qui introduisent de nombreux réactifs. Pourtant, on peut, dans une première approche, se limiter à ceux qui interviennent de façon notable, du fait de leur utilisation systématique

...../...

dans des analyses de routine; également, retenir les éléments entrant dans la composition des échantillons, ainsi que les acides utilisés pour les dissolutions.

En chiffrant de cette manière, on trouve l'éventail de composition suivant :

Pu : 10 à quelques centaines de mg.l^{-1}	H^+ : 0,5 à 3 N
U : 10 à quelques centaines de mg.l^{-1}	SO_4^{--} : 0,01 à 0,5 M
Ag : 100 mg à 1 g.l^{-1}	NO_3^- : 0,5 à 3 M
Ce : 10 à quelques centaines de mg.l^{-1}	F^- : 0,01 à 0,1 M
Fe : 10 à 300 mg.l^{-1}	
Cr : 1 à 100 mg.l^{-1}	
Ni : 1 à quelques mg.l^{-1}	
Al : 10 à 200 mg.l^{-1}	

Il faut noter qu'un effort est fait actuellement pour rendre compatible la composition chimique des effluents avec les installations qui les réceptionnent. En particulier, les chlorures, responsables en grande partie de la corrosion des équipements en acier inoxydable, sont de plus en plus proscrits. C'est la première raison pour laquelle ils ne figurent pas dans la composition précédemment énumérée, la seconde étant que l'utilisation courante de l'oxyde argentique, pour doser le plutonium, entraîne sa précipitation.

2 - UTILISATION DES TECHNIQUES D'EVAPORATION

Deux techniques ont été retenues. La première est l'évaporation sans ébullition qui permettra d'évaporer des solutions actives peu chargées en sels, la seconde consiste à évaporer les effluents peu actifs mais très chargés en sels, de manière à produire un résidu solide facilement enrobable. Dans les deux cas, le distillat doit être conforme aux normes de rejet, en particulier en ce qui concerne l'activité : $\alpha < 0,1 \text{ mCi.l}^{-1}$.

.../...

2.1 - Evaporation sans ébullition

Les éléments nécessaires à ce poste de travail sont rassemblés dans une boîte à gants à armature en acier, de dimensions : 150 x 105 x 80 cm. Les deux faces de travail sont fermées par deux panneaux de verre triplex de 13 mm d'épaisseur. Cette boîte à gants est équipée d'un appareil de distillation sans ébullition Quartex de 2500 W de puissance. La réfrigération est assurée par un cryostat HAAKE du type N2-R Digital. Le schéma de l'installation est représenté fig. 1. L'effluent à traiter est injecté à l'aide de la pompe doseuse dans l'évaporateur. Le distillat s'écoule de l'extrémité des deux corps de condenseur dans un entonnoir, pour être ensuite stocké dans une cuve. Le contenu de celle-ci peut être homogénéisé par un dispositif à air comprimé. Un échantillon moyen peut ensuite être prélevé, en vue d'un comptage dont le résultat autorisera ou non le rejet aux cuves du bâtiment. L'installation est visible fig. 2.

Un essai, dont les résultats sont présentés fig. 3, et 4, montre qu'il est possible, au cours d'une période de 7 heures, de maintenir un régime d'évaporation voisin de 1,5 litre par heure.

Lorsque la température relevée à la sortie du circuit de refroidissement se stabilise à 62°C, on enregistre à l'intérieur de la boîte à gants une température comprise entre 48 et 50°C, ce qui signifie que les calories produites par le rayonnement sont évacuées de manière satisfaisante.

2.2 - Evaporation dans le but de produire un résidu séché

A l'opposé du cas précédemment envisagé, les laboratoires produisent des solutions peu actives, mais très chargées en sels. Ces effluents, dont le volume est limité, seront traités dans un évaporateur à injection d'air chaud qui est à l'étude.

L'ensemble, schématisé fig. 5, se compose des éléments suivants :

.../...

- un injecteur d'air comprimé chaud,
- une colonne d'évaporation munie de disques métalliques perforés,
- un distributeur qui assure l'écoulement régulier de l'effluent traité,
- une colonne de séparation des vapeurs,
- un réfrigérant,
- un réceptacle,
- un chauffe-ballon placé sous la colonne d'évaporation pour limiter les pertes de chauffage par rayonnement.

Lorsque l'équilibre de fonctionnement est atteint, l'effluent s'écoule d'un plateau sur le suivant. L'air chaud injecté au bas de la colonne le décompose en un distillat que l'on pourra rejeter aux cuves du bâtiment et un dépôt de sel facilement enrobable.

Les plateaux métalliques qui composent l'évaporateur sont enfilés sur un mât. A intervalle régulier, l'ensemble des plateaux est sorti de son enveloppe de verre; les disques sont démontés et le dépôt est râclé.

Le débit de l'appareil, à l'échelle actuelle, est compris entre 0,4 et 0,5 litre par heure. L'ensemble est placé dans une boîte à gants de dimensions classiques.

3 - UTILISATION DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

Le choix s'est porté sur une séparation préalable des cations, dans le but d'effectuer un changement de milieu propice à une extraction du plutonium. La résine sulfonate Dowex 50 WX12 est bien adaptée pour séparer les transuraniens, de numéro atomique et de charge élevés, des autres cations plus légers et moins chargés. On peut, par la suite, séparer plus sélectivement le plutonium en fixant, par exemple, ses complexes nitriques sur une résine anion Dowex IX4. Cette séparation est couramment utilisée au laboratoire, préalablement à une analyse / 1 /. Elle est

effectuée en milieu HNO_3 supérieur à 7 M.

Dans le but de diminuer la concentration en acide des effluents, nous avons essayé la fixation du plutonium en milieu nitrique 4 M sur une "résine" Levextrel OC 1023. Celle-ci se compose d'un agent extractant le tributylphosphate et d'un support inerte qui est un copolymère styrène-divinyl-benzène.

3.1 - Appareillages et techniques d'analyse

Les colonnes de résine utilisées avaient un volume utile de 15 à 20 cm^3 pour une longueur de 15 cm. Les colonnes prévues pour traiter les effluents réels ont un volume utile de 50 cm^3 pour une longueur de 30 cm.

Au cours des différentes étapes de séparation, l'élément suivi est le plutonium. Il est dosé par spectrophotométrie, en mesurant le pic d'absorption de l'ion PuO_2^{2+} situé à 830 nm et en tenant compte des anions susceptibles de le complexer / 2 /, au besoin en déplaçant l'acide fluorhydrique et l'acide nitrique par chauffage à fumées blanches perchloriques.

Le spectrophotomètre utilisé est un CARY 14 à double faisceau.

3.2 - Décontamination par fixation des cations

Les essais ont été effectués en utilisant des solutions de titre en plutonium connu, pour pouvoir établir des bilans. Elles sont également chargées en impuretés, celles-ci étant susceptibles d'intervenir au cours des décontaminations, de manière à se retrouver dans l'éventail précédemment évalué pour les effluents.

Les solutions qui se trouvent en milieu nitrique 0,5 M ont traversé une colonne de résine Dowex 50 WX 12, 50-100 mesh, à la vitesse de 1 ml par minute.

Le tableau 1 montre que la décontamination en plutonium est réalisée à mieux que 99,9%. Il faut toutefois prendre la précaution d'effectuer un cycle de valence, préalablement au

traitement, de manière à obtenir la totalité du plutonium au degré d'oxydation (IV). Avec des solutions qui n'avaient pas subi ce cycle, on a enregistré des pertes de quelques % de plutonium et mis en évidence, par spectrophotométrie, qu'il se trouvait au degré d'oxydation (VI).

L'élution du plutonium en milieu nitrique concentré, réalisée par fractions de trois volumes de colonne, est difficile. Les résultats obtenus, groupés dans le tableau 1, montrent qu'un volume d'acide équivalent à 9 fois celui de la colonne de chromatographie ne permet de récupérer que 77% de la quantité d'élément mise en jeu.

Le tableau indique également que cette récupération est nettement améliorée lorsque l'on ajoute de l'acide fluorhydrique à la solution d'élution. Pour une concentration en HF de 5.10^{-2} M, un volume de solution éluante correspondant à 6 fois celui de la colonne permet de récupérer au-moins 99% de la quantité de plutonium traitée.

L'utilisation de l'acide fluorhydrique n'étant pas satisfaisante du point de vue de la corrosion, nous avons essayé un autre complexant. L'oxalate a déjà été utilisé dans des conditions analogues pour traiter les effluents de faible activité de La Hague / 3 /.

Une série d'essais nous a montré que le plutonium ne pouvait être élué qu'en milieu oxalique 0,5 à 0,8 M. Dans ces conditions, on ne peut récupérer que 85 à 90% de la quantité de plutonium fixée. De plus, il y a formation de précipité à l'intérieur de la colonne de chromatographie, ce qui limite encore l'intérêt de ce complexant.

En conclusion, le plutonium est fixé quantitativement sur la résine cation. Lorsque la colonne est saturée, il peut être récupéré par une solution éluante nitrique-fluorhydrique dans un volume égal à 6 fois celui de la colonne de chromatographie.

3.4 - Extraction du plutonium

L'idée directrice étant de faire suivre la séparation des cations d'une extraction du plutonium au moyen de la "résine"

Levextrel OC 1023, une série d'essais a été entreprise en milieu nitrique 4 M.

Le plutonium, fixé sur la résine cation, ne pouvant être élué d'une manière satisfaisante, sans acide fluorhydrique, nous avons regardé si l'influence de celui-ci sur l'extraction pouvait être diminuée en complexant les fluorures par l'aluminium.

Trois essais ont été effectués en milieu nitrique 4 M, fluorhydrique 5.10^{-2} M, en complexant les fluorures dans les conditions suivantes :

$$\frac{Al^{3+}}{F^{-}} = 5, 10, 20$$

Chacune des solutions, de titre en plutonium bien connu, a été injectée dans la colonne de résine Levextrel.

L'analyse des solutions effluentes a montré qu'il était possible d'améliorer de cette manière l'extraction du plutonium. Les résultats qui sont groupés dans le tableau 2 indiquent que les solutions contenaient respectivement : 31,4 et 3% de la quantité mise en jeu.

On voit également, sur le même tableau, que l'élution peut être réalisée dans de bonnes conditions en milieu nitrique 0,5 M - fluorhydrique 2.10^{-2} M.

En résumé, il est difficile de s'affranchir totalement de l'effet négatif des ions fluorures sur l'extraction. Toutefois, à partir du rapport $Al^{3+}/F^{-} \geq 10$, on peut espérer récupérer 96% de la quantité de plutonium qui se trouve dans l'élution nitrique de la résine cation.

CONCLUSION

Il est souhaitable, au niveau de chacun des laboratoires, de mieux répertorier les effluents analytiques et, plutôt que de fixer un schéma de traitement, il apparaît alors plus judicieux, en raison de leur composition variable, de s'équiper de différents postes de travail que l'on pourra mettre en oeuvre suivant les besoins.

.../...

L'évaporation sans ébullition sera utilisée pour concentrer les effluents peu actifs et peu chargés en sels. Les concentrats seront rassemblés avec les solutions réputées plus chargées en plutonium. Cet ensemble pourra être décontaminé sur une résine cation Dowex 50 WX 12. En milieu nitrique 0,5 M, on peut espérer ainsi séparer plus de 99,5% du plutonium contenu dans ces effluents.

La percolation de 6 à 8 fois le volume de résine d'un mélange HNO_3 0,1 M - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,6 à 0,8 M devrait permettre de récupérer 85 à 90% de la quantité du plutonium fixée, mais il resterait à vérifier que les oxalates ne perturbent pas l'extraction du plutonium par la suite.

Une élution d'une efficacité supérieure à 99,8% peut être envisagée en utilisant 6 fois le volume de résine d'un mélange HNO_3 8 M, HF $5 \cdot 10^{-2}$ M. Cette dernière possibilité, moins satisfaisante du point de vue de la corrosion, représente un handicap dans le cas où l'on envisage, par la suite, d'extraire le plutonium au moyen d'une colonne de "résine" Levextrel OC 1023. Dans ces conditions, avec un rapport $\text{Al}^{3+} > 20$, on ne pourra récupérer que 97% de la quantité de plutonium mise en jeu.

L'avantage d'utiliser la "résine" Levextrel est que l'extraction peut être effectuée en milieu nitrique 4 M. Si l'on accepte le handicap de produire des effluents plus concentrés en acide nitrique, une méthode de choix reste celle qui a été utilisée antérieurement pour purifier le plutonium. Elle consiste à fixer les complexes nitriques de cet élément sur une résine anion Dowex I X 4 / 1 /. Les effluents peu actifs seront traités dans un évaporateur à air chaud, de manière à produire un résidu solide facilement enrobable et un distillat conforme aux normes de rejet. Cet ensemble sera complété par une boîte à gants équipée pour pouvoir réceptionner 50 litres d'effluents. Dans cette dernière, on pourra, si besoin est, effectuer des précipitations et des filtrations.

	Solution effluente	El 1	El 2	El 3	Total Pu %
HNO ₃	0,5 M	8 M	12 M	12 M	
HF					
Pu %	≤ 0,1	60,9	11,6	4,7	77,2
HNO ₃	0,5 M	8 M	8 M	8 M	
HF		5.10 ⁻² M	5.10 ⁻² M	5.10 ⁻² M	
Pu %	≤ 0,1	95,4	7,2	0,15	102,7
HNO ₃	0,5 M	8 M	8 M	8 M	
HF		2.10 ⁻² M	2.10 ⁻² M	2.10 ⁻² M	
Pu %	≤ 0,1	78,2	17,1	1,4	96,7
HNO ₃	0,5 M	8 M	8 M	8 M	
HF		1.10 ⁻² M	5.10 ⁻² M	5.10 ⁻² M	
Pu %	≤ 0,1	74,3	21,8	0,3	96,4

Tableau 1 - Utilisation d'une résine Dowex W X 12 pour décontaminer une solution nitrique de plutonium 2.10⁻² M.

Solution	$\frac{Al^{3+}}{F^-}$	Solution effluente (1)	Solution éluante		Total Pu %
			1	2	
N° 1 - 80 ml Pu = $1,94 \cdot 10^{-3}$ M HNO ₃ = 4 M HF = 0,05 M Al (NO ₃) ₃ = 0,25 M	5	Volume ml : 180 Milieu : Pu % : 30,7	50 HNO ₃ 0,5 M HF $1 \cdot 10^{-2}$ M 66,0	50 HNO ₃ 0,5 M HF $2 \cdot 10^{-2}$ M 2,8	99,5
N° 2 - 20 ml Pu = $9,95 \cdot 10^{-3}$ M HNO ₃ = 4 M HF = 0,025 M Al (NO ₃) ₃ = 0,25 M	10	Volume ml : 100 Milieu : Pu % : 4,0	HNO ₃ 0,5 M HF $1 \cdot 10^{-2}$ M 96,1	HNO ₃ 0,5 M HF $2 \cdot 10^{-2}$ M 1,2	101,3
N° 3 - 40 ml Pu = $4,98 \cdot 10^{-3}$ M HNO ₃ = 4 M HF = 0,0125 M Al (NO ₃) ₃ = 0,25 M	20	Volume ml : 100 Milieu : Pu % : 3,1	HNO ₃ 0,5 M HF $1 \cdot 10^{-1}$ M 101,6	HNO ₃ 0,5 M HF $1 \cdot 10^{-1}$ M 0,4	105,1

(1) Le complément au volume total représente le lavage par HNO₃ 4M.

TABLEAU 2 - Extraction du plutonium au moyen de la "résine" Levextrel OC 1023.

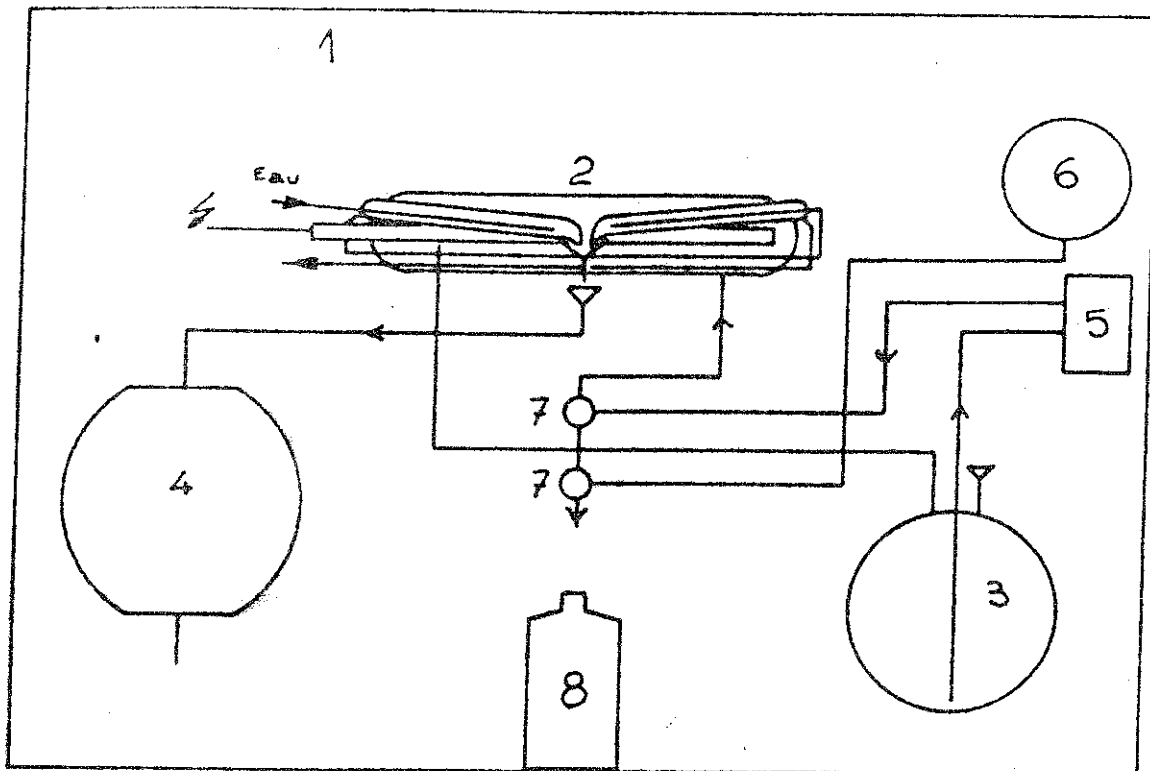


FIG. 1 - Schéma de l'équipement prévu pour le traitement des effluents par évaporation sans ébullition.

- 1 - Boîte à gants type OMEGA, équipée de parois en verre triplex sur les deux faces de travail
- 2 - Evaporateur Quartex modèle PB 15
- 3 - Cuve d'effluents à traiter
- 4 - Cuve de réception du distillat
- 5 - Pompe doseuse
- 6 - Stockage de la solution acide de lavage
- 7 - Vannes de distribution
- 8 - Réceptacle de vidange

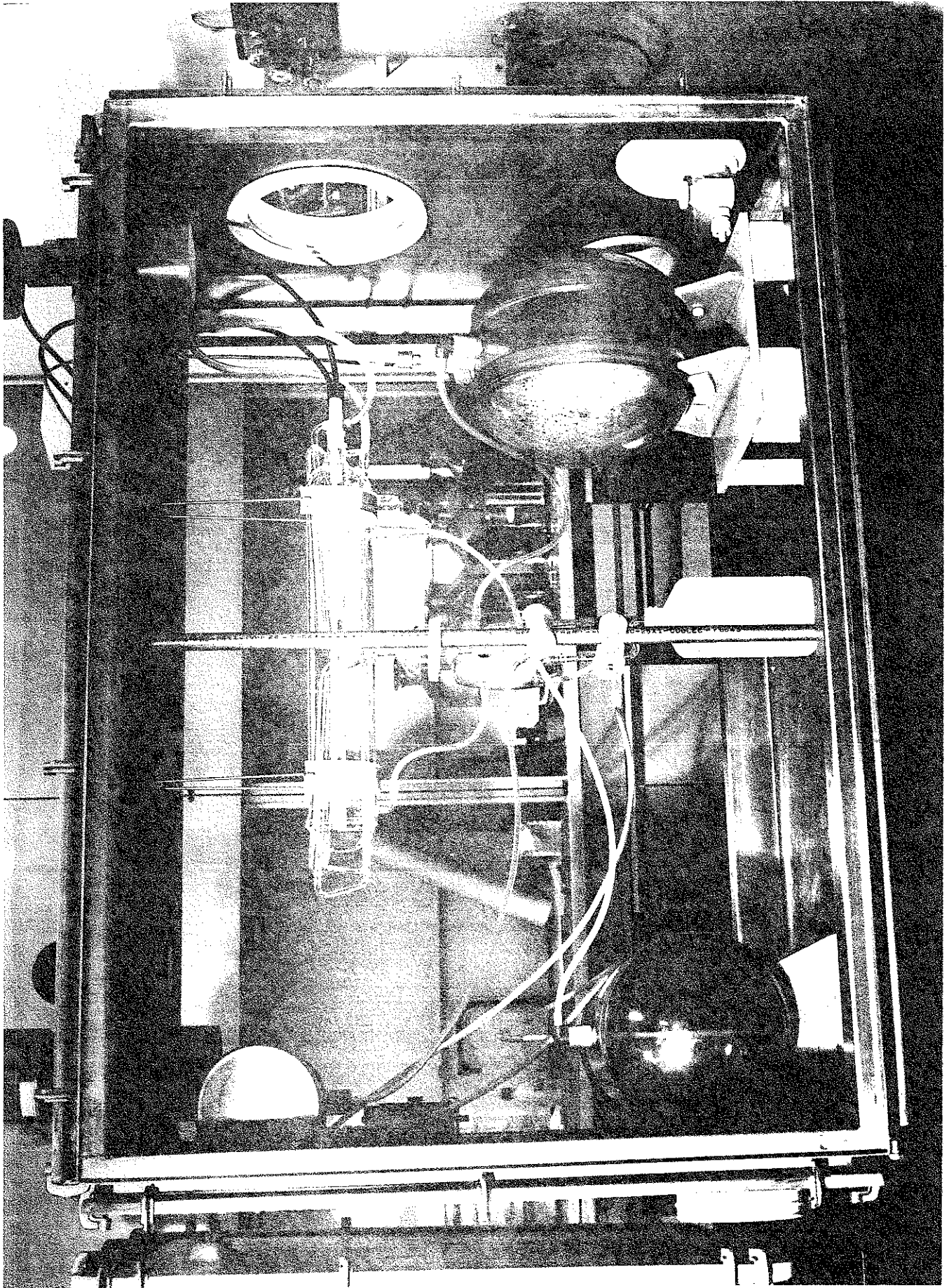


Figure 2 - Poste de traitement des effluents par évaporation sans ébullition

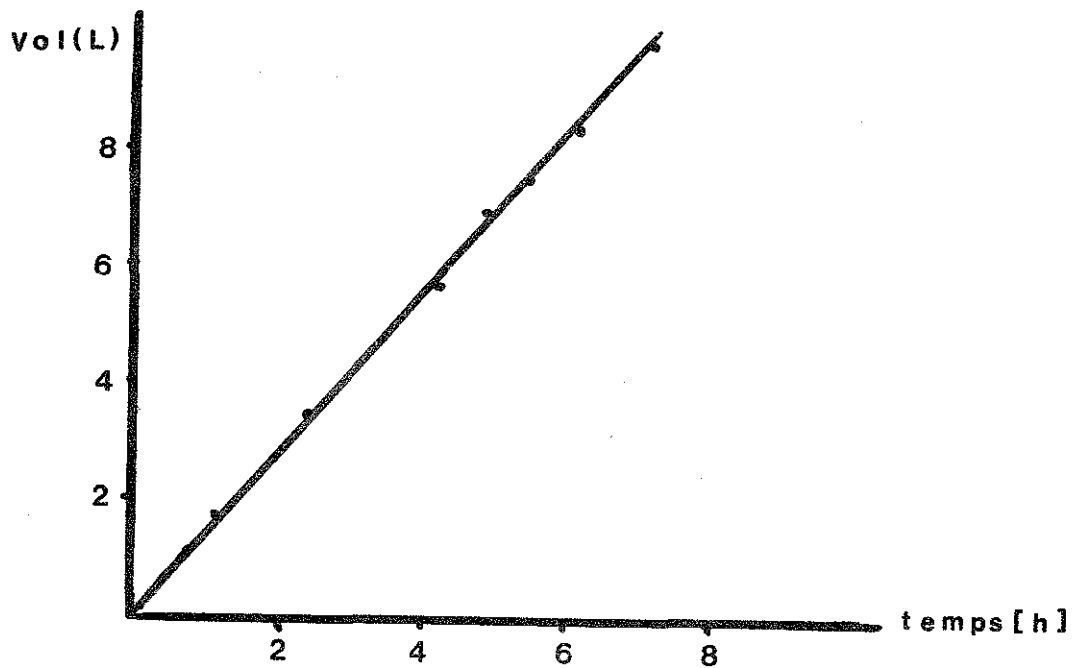


FIG.3 Essai d'evaporation d'effluent avec l'appareil QUARTEX PB 15 .

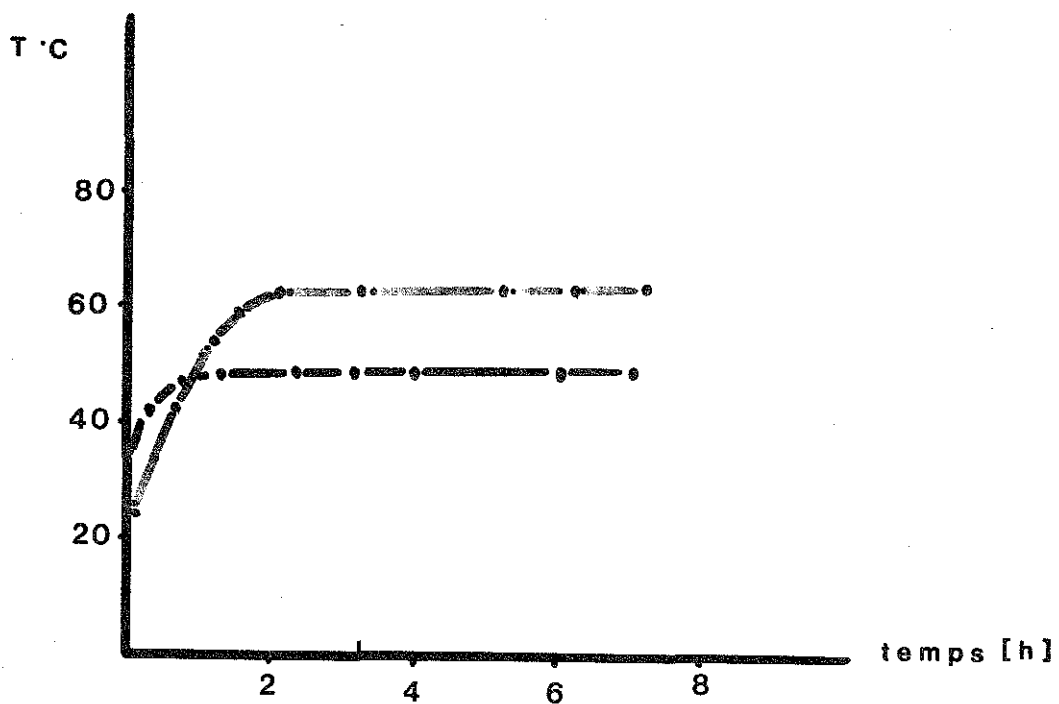


FIG.4 Enregistrement des temperatures obtenues au cours du même essai .

- - - - - - temperature du liquide de refroidissement à la sortie de la boîte à gants
- ——— temperature enregistrée dans la boîte à gants

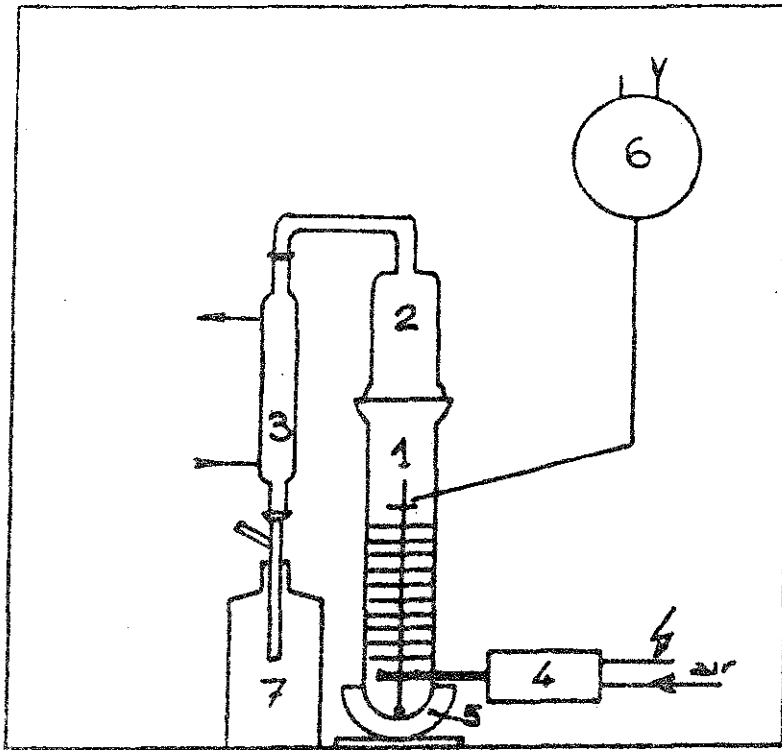


FIG. 5 - Schéma de l'équipement prévu pour traiter les effluents très chargés en sel.

- 1 - Colonne d'évaporation composée de plateaux métalliques perforés enfilés sur un mât et d'une enveloppe en verre
- 2 - Colonne en verre munie de pointes vigreux
- 3 - Réfrigérant
- 4 - Injection d'air chaud
- 5 - Chauffe-ballon
- 6 - Stockeur et distributeur d'effluents
- 7 - Flacon de polythène servant de réceptacle