

**EUR 3452 f**

Vol. II

**COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM**

**LIBRARY**

**DECONTAMINATION DES EFFLUENTS PAR LES ZEOLITHES**

par

**J.-L. VEROT, J.-M. BLUM, R. SARFATI, J. DAGNES et Y. CASSIN**

**(Ets. Kuhlmann)**

**1968**



**Rapport établi par  
les Etablissements Kuhlmann, Paris - France**

**Contrat Euratom N° 003-65-3 WASF**

## AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission des Communautés Européennes.

Il est précisé que la Commission des Communautés Européennes, ses contractants, ou toute personne agissant en leur nom :

ne garantissent pas l'exactitude ou le caractère complet des informations contenues dans ce document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconque décrits dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privés;

n'assument aucune responsabilité pour les dommages qui pourraient résulter de l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou procédés décrits dans le présent document.

Ce rapport est vendu dans les bureaux de vente indiqués en 4<sup>e</sup> page de couverture

au prix de FF 10,-	FB 100,-	DM 8,-	Lit. 1250	Fl. 7,25
--------------------	----------	--------	-----------	----------

**Prière de mentionner, lors de toute commande, le numéro EUR et le titre qui figurent sur la couverture de chaque rapport.**

Imprimé par Smeets  
Bruxelles, mai 1968

Le présent document a été reproduit à partir de la meilleure copie disponible.

**EUR 3452 f**

Vol. II

**COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM**

**DECONTAMINATION DES EFFLUENTS PAR LES ZEOLITHES**

par

**J.-L. VEROT, J.-M. BLUM, R. SARFATI, J. DAGNES et Y. CASSIN**

**(Ets. Kuhlmann)**

**1968**



**Rapport établi par  
les Etablissements Kuhlmann, Paris - France**

**Contrat Euratom N° 003-65-3 WASF**

## RESUME

Les recherches systématiques effectuées précédemment sur des effluents synthétiques (rapport EUR 3452 f) ont été complétées par des essais sur des effluents réels. Ces derniers ont montré que les résultats étaient conservés et qu'en outre les facteurs de concentration obtenus étaient 3 à 3,5 fois plus grands que lors du traitement conventionnel.

Afin d'améliorer les propriétés décontaminantes des zéolithes vis-à-vis du strontium, une nouvelle zéolithe et son mode de synthèse ont été mis au point. Les résultats encourageants obtenus doivent encore être vérifiés sur des effluents de concentrations variées.

Un micropilote a été construit en vue de tester les produits étudiés en continu. L'influence de divers paramètres : pH, débit, charge, nombre d'étages, etc... a été analysée, tant sur des effluents synthétiques que réels. On a pu constater qu'en quatre ou six étages de traitements identiques il était possible d'abaisser l'activité simulée d'un effluent de 1000 c/m<sup>3</sup> à un niveau de 10<sup>-5</sup> - 10<sup>-6</sup> c/m<sup>3</sup>.

Un conditionnement des zéolithes chargées a également été étudié : ciment, bitume, fusion. Les deux dernières méthodes sont les plus intéressantes. Les facteurs de réduction de volume sont très importants : respectivement 250 et 1000.

Des essais d'orientation concernant la fixation de certains radioéléments critiques : Ce, Co, Zn, Ra par les zéolithes ont également été entrepris. Il s'agit d'une approche préliminaire, ayant donné certains résultats valables.

## MOTS CLES

WASTE SOLUTIONS  
WASTE PROCESSING  
DECONTAMINATION  
ACIDITY  
EXTRACTION COLUMNS  
VELOCITY  
FLOWMETERS  
CEMENTS

BITUMENTS  
FUSED SALTS  
ADSORPTION  
STRONTIUM ISOTOPES  
CERIUM ISOTOPES  
COBALT ISOTOPES  
ZINC ISOTOPES  
RADIUM ISOTOPES

**Zeolites.**

## TABLE DES MATIERES

### INTRODUCTION

- I - ESSAIS DE DECONTAMINATION D'EFFLUENTS REELS
  - I-1 Traitement d'effluents provenant du C.E.N Saclay
  - 1-2 Traitement d'effluents provenant du C.E.N Marcoule
  - 1-3 Essais effectués au C.E.N Cadarache
    - 1.31. Traitement de l'effluent de Saclay
    - 1.32. Traitement de l'effluent de Marcoule
  - 1-4 Conclusion
  
- II - ETUDE DE LA SYNTHÈSE D'UNE ZEOLITHE AYANT DES PROPRIETES AMELIOREES
  - 2.1 Facteurs influant sur les propriétés des zéolithes
  - 2-2 Principe de la préformation des zéolithes
  - 2-3 Influence de la surface spécifique
  - 2-4 Influence de l'eau liée
  - 2-5 Recherche d'une zéolithe ayant une forte affinité pour le strontium
  - 2-6 Essais des produits préparés à notre demande
  - 2-7 Conclusion
  
- III - ETUDE DES BASES TECHNOLOGIQUES D'UN PROCEDE INDUSTRIEL
  - 3-1 Etude des conditions d'emploi en continu
    - 3.11. Installation
    - 3.12. Etude de l'influence du débit
    - 3.13. Etude de l'influence de la quantité de zéolithes
    - 3.14. Essais en continu
  - 3-2 Traitement d'une Solution de très haute activité simulée
  - 3-3 Etudes préliminaires à la réalisation d'un pilote extrapolable au niveau industriel

- 3.31. Réalisation
- 3.32. Essais inactifs
- 3.33. Essais en eau marquée au 137 cs
- 3.34. Essais de traitement d'une solution de haute activité (solution simulée)
- 3.35. Essais de traitement d'effluents réels
- 3-4 Conclusion

IV - ETUDE DES CONDITIONS DE STOCKAGE DES ZEOLITHES CHARGEES

- 4-1 Stockage des zéolithes telles quelles
  - 4.11. Mode opératoire
  - 4.12. Résultats expérimentaux
- 4-2 Enrobage dans du ciment
- 4-3 Enrobage dans du bitume
  - 4.31. Description des essais d'enrobage
  - 4.32. Essais inactifs
  - 4.33. Essais actifs
- 4-4 Etude du stockage des zéolithes après fusion
  - 4.41. Etude des conditions de fusion
  - 4.42. Essais avec des zéolithes actives
- 4-5 Conclusion

V - ESSAIS DE FIXATION DE RADIOELEMENTS A VIE LONGUE AUTRES QUE LES PRODUITS DE FISSION

Fixation de  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{226}\text{Ra}$

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

## DECONTAMINATION DES EFFLUENTS PAR LES ZEOLITHES (+)

INTRODUCTION

Les recherches systématiques effectuées au cours de la première année de recherches et dont les résultats sont exposés dans notre rapport annuel ont montré que les zéolithes synthétiques que nous avons sélectionnées permettent d'obtenir des facteurs de décontamination élevés dans des conditions difficiles.

Ces recherches avaient été conduites uniquement sur des effluents synthétiques ; nous les avons complétées en vérifiant que les résultats que nous avons obtenus étaient conservés lorsque nous traitons des effluents réels provenant de centres d'études nucléaires.

Les résultats acquis ayant montré que les facteurs de décontamination obtenus pour le strontium risquaient d'être insuffisants lorsque ce radioélément était le contaminant majeur nous avons recherché le mode de synthèse d'une nouvelle zéolithe ayant une plus forte affinité pour ce dernier radioélément. Nous sommes parvenus à préparer un produit dont l'affinité est élevée pour le strontium mais aussi pour le césium et les autres contaminants.

Parallèlement à ces essais fondamentaux nous avons entrepris l'étude des bases technologiques de l'application de notre procédé au niveau industriel. Ces essais nous ont conduits à réaliser une installation pilote extrapolable aux dimensions d'une installation industrielle. Nous avons ainsi pu définir quelles pourraient être les conditions d'emploi des zeolithes dans une station de traitement des effluents.

Tous les procédés de traitement conduisent à rassembler les radioéléments contaminants dans un solide de très faible volume, nous avons été amenés à étudier les conditions de stockage des zeolithes chargées, ce qui nous a conduits à effectuer des essais de conditionnement des zeolithes telles quelles, enrobées dans du ciment, ou imperméabilisées au moyen de bitume. Enfin nous avons étudié les conditions de fusion des produits chargés et réalisé des lingots de zeolithe fondue marqués avec des produits de fission dont nous suivons la lixiviation par les eaux naturelles.

Afin d'étendre au maximum le procédé que nous préconisons nous avons également examiné les conditions de fixation de radioéléments de longue période autres que les produits de fission  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ , qui, avec les produits de fission représentent les différentes familles chimiques de la classification périodique mis à part les éléments gazeux.

(+) Manuscrit reçu le 11 mars 1968.

## I - ESSAIS DE DECONTAMINATION D'EFFLUENTS REELS

Afin de vérifier que le procédé de décontamination des effluents radioactifs au moyen des zeolithes, après avoir été étudié sur des effluents synthétiques, était applicable à des effluents réels, nous avons effectué des séries d'essais sur des effluents fournis par :

- le Centre d'études Nucléaires de SACLAY,
- le Centre d'études Nucléaires de MARCOULE,
- une série d'essais a été effectuée au Centre d'études Nucléaires de CADARACHE.

### 1-1 Traitement d'effluents provenant du C.E.N. Saclay

Notre étude ayant porté sur des effluents contaminés par les produits de fission de l'uranium, nous nous sommes procuré des effluents contenant ces radioéléments. De tels effluents ne représentent qu'une catégorie des rejets d'un centre d'étude, mais ils sont susceptibles de constituer une part importante de l'activité à éliminer avant ce rejet.

Nous avons pu effectuer une comparaison facile entre les résultats obtenus par les méthodes de décontamination par coprécipitation mises en oeuvre au C.E.N. Saclay et ceux obtenus au moyen des zeolithes que nous avons sélectionnées. Le C.E.N. Saclay a eu l'obligeance de nous fournir en même temps que les effluents contaminés un échantillon de ces effluents ayant subi le traitement chimique habituel.

Les caractéristiques essentielles des effluents sont rassemblées dans le tableau suivant :



Tableau I

Effluent	Activité ( $\mu$ Ci/ml) émetteur Béta	pH	Elément contaminant majeur
I	1,4 $\cdot 10^{-2}$	2,3	$^{137}\text{Cs}$
I traité	1,9 $\cdot 10^{-4}$	8,2	
II	8 $\cdot 10^{-3}$	6	$^{137}\text{Cs}$
II traités	1,3 $\cdot 10^{-4}$	7,4	
III	3,4 $\cdot 10^{-3}$	9,2	$^{137}\text{Cs}$

Le dernier effluent contient des complexants forts ; il n'est pas traité chimiquement mais simplement clarifié par filtration et rejeté après dilution dans les effluents inactifs du Centre de façon que son activité soit conforme aux normes de rejet.

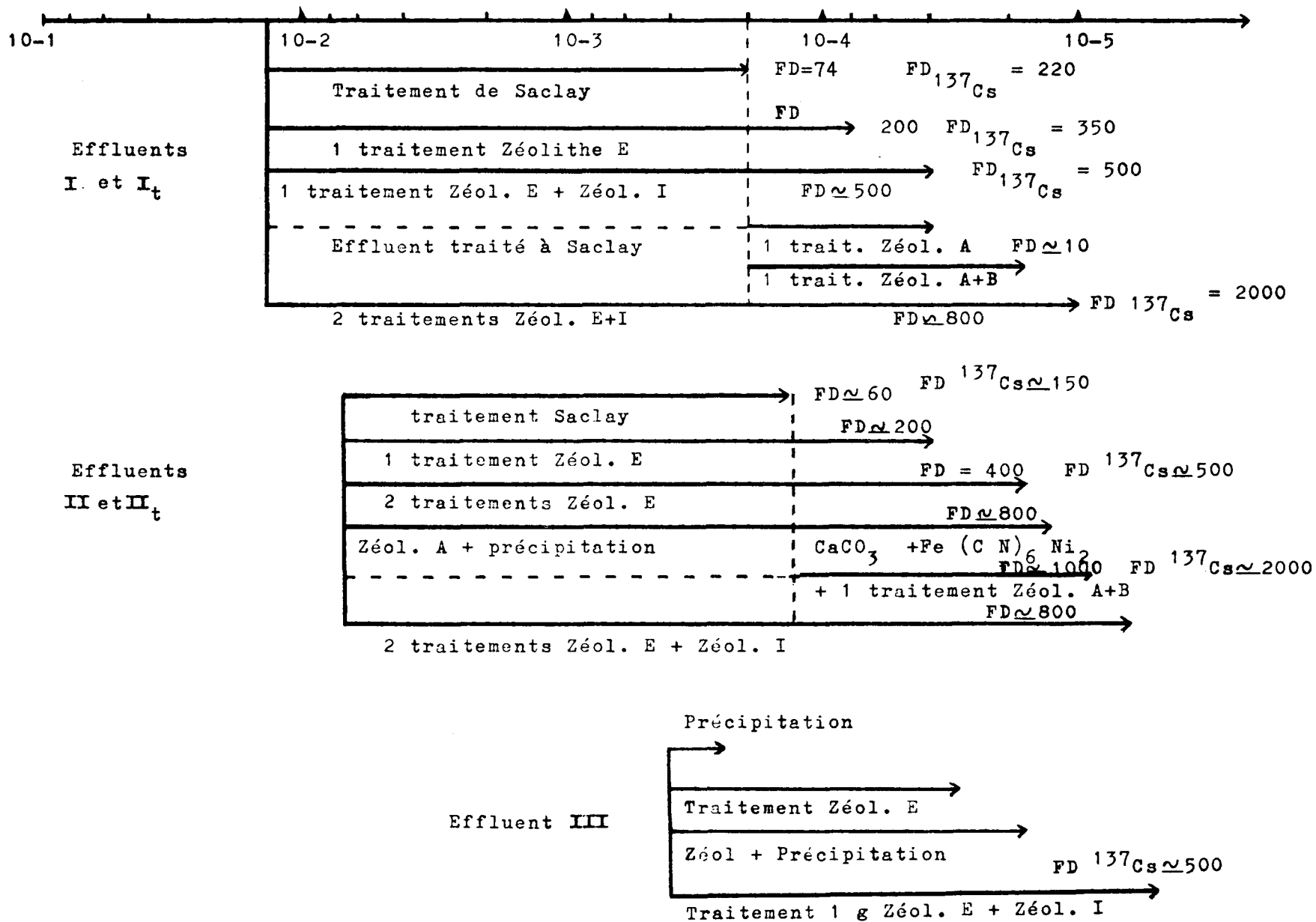
Nous avons effectué des traitements de décontamination sur les effluents non traités ainsi que sur les effluents traités. Les essais sont effectués en dispersant 1 g de la Zéolithe étudiée (ou 2 g de mélange des zéolithes A et B en parties égales) au sein de 50 ml d'effluent. Le contact est maintenu 15 minutes, puis l'effluent est séparé par filtration rapide.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-joint ; ils montrent :

- 1) que le traitement par les zéolithes permet d'obtenir un facteur de décontamination environ trois fois plus élevé par un traitement simple, sept fois plus élevé par un traitement double et dix fois plus élevé pour deux traitements doubles.
- 2) que les effluents déjà décontaminés par les traitements chimiques voient leur activité divisée par dix à la suite d'un traitement double simultané (traitement par le mélange de deux zéolithes)
- 3) quelle que soit l'activité de départ, on arrive à une activité finale voisine de  $10^{-5} \mu\text{Ci/ml}$  ou même inférieure.
- 4) l'effluent C sur lequel les traitements chimiques sont sans effet voit son activité divisée par 40 après un traitement double simultané.

TABLEAU 2 - ESSAIS DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS FOURNIS PAR LE C.E.N. SACLAY

Activité globale  $\mu$  Ci/ml



Après les essais sur des fractions de 50 ml, nous avons effectué des essais en continu en traitant des volumes de l'ordre du litre par une charge de zéolithe de 2 grammes (1 g A + 1 g B) ; nous recueillons des fractions de 50 ml. Nous constatons que l'activité de chaque fraction décontaminée est voisine de  $3 \cdot 10^{-5} \mu\text{Ci/ml}$  pour un passage et de  $10^{-5} \mu\text{Ci/ml}$  pour deux passages sur deux charges différentes.

Ces résultats sont obtenus avec les cinq types d'effluents.

L'activité du  $^{137}\text{Cs}$  est abaissée jusqu'à  $7 \cdot 10^{-6} \mu\text{Ci/ml}$  pour un traitement et à  $3 \cdot 10^{-6} \mu\text{Ci/ml}$  pour deux traitements.

Nous constatons donc que pour le cas de ces effluents réels le point de fuite est voisin de  $10^{-5} \mu\text{Ci/ml}$ .

Si nous considérons les facteurs de réduction obtenus, nous constatons un nouvel avantage en faveur du procédé à base des zéolithes puisque le volume de zéolithe simplement essorée est de 4 cc et que cette charge a permis de décontaminer 1 litre sans être épuisée. Le facteur de réduction est donc de 250, il est à rapprocher du facteur 70 atteint par coprécipitation.

Nous avons donc pu constater que le traitement par les zéolithes permettait d'apporter une amélioration au traitement de ces effluents.

#### 1-2 Traitement d'effluents provenant du C.E.N. MARCOULE

Nous avons reçu quatre types d'effluents dont les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 3

Effluent	Activité $\beta$ -Ci/ml émetteurs béta	pH	Composants
Moyenne activité	$1,1 \cdot 10^{-1}$ Marcoules	2,2	Nitrate, Mg, Sulfate, Fe (traces $^{144}\text{Ce}$ , $^{90}\text{Sr}$ $^{106}\text{Ru}$ , $^{95}\text{Zr}$ , $^{137}\text{Cs}$ )
Traité chimiquement	$2,5 \cdot 10^{-2}$ Levallois	0,11 N (OH)	Nitrate, MG, Sulfates, Na, Fe, U (traces)
	$25,6 \cdot 10^{-3}$ Marcoules		
	$14,6 \cdot 10^{-3}$ Levallois		
Suspect	$2,5 \cdot 10^{-4}$		
Blanchisserie	$3,5 \cdot 10^{-4}$		

Les effluents traités chimiquement ne proviennent pas des effluents non traités que nous avons reçus, si bien qu'il nous est difficile de comparer les résultats obtenus par le traitement que nous étudions avec ceux obtenus au moyen des méthodes mises en oeuvre à Marcoules. Nous tenterons néanmoins une comparaison en prenant pour base les résultats publiés (1).

Les mesures d'activité globale béta que nous avons effectuées diffèrent notablement de celles indiquées par Marcoules. Nos mesures globales sont recoupées par l'analyse individuelle de chaque radioélément. Par ailleurs, nous retrouvons rigoureusement par nos mesures les indications données par le C.E.N. Saclay. Nous supposons que cette différence est due à la présence d'un ou plusieurs radioéléments de courte période ; il s'est écoulé un mois entre le prélèvement et l'analyse des effluents de Marcoules et le moment où ils nous ont été remis.

(1) M.FERNANDEZ - Energie Nucléaire - 5 N° 4 - 282 - 290 -  
290 - 1963

II

Les traitements sont effectués comme pour les effluents provenant du C.E.N. Saclay : essais discontinus en dispersant 1 g de zéolithe dans 50 ml d'effluent, le contact est maintenu 15 minutes, puis l'effluent est séparé par filtration rapide.

Les résultats de nos essais sont rassemblés dans les tableaux suivants :

Tableau 4 - Traitement d'un effluent "Moyenne activité"

F.D. pour émetteur 9	traitement chimique(1)	1 traitement + zéol. E	1 traitement Z.E + Z.I	2 traitements Z.E + Z.I
béta totaux	12	25	100	150
<sup>144</sup> Ce	500	40	100	150
<sup>106</sup> Ru	1,8	6	12	21
<sup>90</sup> Sr	75	90	100	100
<sup>95</sup> Zr	250	15	40	60
<sup>137</sup> Cs (2)	1,2	20	21	50

(1) Les facteurs indiqués sont ceux donnés dans la référence citée.

(2) L'activité en <sup>137</sup>Cs était très faible dans l'effluent de départ :  $4,5 \cdot 10^{-4} \mu\text{Ci/ml}$  si bien d'un facteur 50 est à considérer comme très appréciable dans ces conditions. Des facteurs de décontamination voisins de 1000 ou supérieurs ont été obtenus pour des effluents d'activité  $10^{-2} \mu\text{Ci/ml}$  <sup>137</sup>Cs.

L'activité de l'effluent ayant subi les deux traitements par le mélange des zéolithes est de  $1,6 \cdot 10^{-4} \mu\text{Ci/ml}$  ; elle est essentiellement due au médiocre facteur de décontamination obtenu pour <sup>106</sup>Ru qui représente encore la plus grande partie de l'activité non éliminée : 1,2.  $10^{-4} \mu\text{Ci/ml}$ . Les autres nuclides voient leur concentration ramenée au voisinage de la CMA (l'activité en <sup>90</sup>Sr est de  $7,5 \cdot 10^{-6} \mu\text{Ci/ml}$  soit 7,5 fois la CMA travailleurs)

TABLEAU 5 - Traitement d'un effluent déjà traité chimiquement

F.D. pour émetteurs	1 traitement Z.E	1 traitement Z.E + Z.I.	2 traitements Z.E + Z.I
béta totaux	2	4,1	6
<sup>106</sup> Ru	1,6	2	5
<sup>95</sup> Zr	20	20	30
<sup>144</sup> Ce	70	70	65
<sup>90</sup> Sr	50	50	50
<sup>137</sup> Cs	30	30	30

Avant d'être soumis aux deux traitements par le mélange des zéolithes A+B, l'effluent avait été ramené aux mêmes conditions de pH et de potentiel d'oxydo-réduction que l'effluent "moyenne activité" pour lequel un facteur de décontamination appréciable par rapport au ruthénium avait été obtenu.

Les effluents suspects et "type blanchisserie" ont également été traités. Malgré leur activité faible, il a été possible d'obtenir un facteur de décontamination de 5 par un seul traitement au moyen de la zéolithe.

Nous avons également effectué des essais en continu comme dans le cas des effluents du C.E.N. Saclay. Nous avons traité des volumes de l'ordre du litre (sauf pour l'effluent moyenne activité pour lequel nous n'avons traité que 500 ml). Tous ces essais nous conduisent au même facteur de décontamination que lors des essais statiques ; les résultats sont légèrement meilleurs.

Les facteurs de décontamination obtenus vis-à-vis du ruthénium ne sont pas considérables car ce radioélément est présent dans l'effluent sous plusieurs formes chimiques.

1-3 Essais effectués au C.E.N.CADARACHE

Deux effluents nous ont été proposés :

- un effluent en provenance du C.E.N.-SACLAY d'activité voisine de  $10^{-3}$  Ci/m<sup>3</sup> et contenant <sup>144</sup>Ce, <sup>137</sup>Cs, <sup>60</sup>Co, ainsi que des traces de <sup>106</sup>Ru.
- un effluent en provenance de MARCOULE, d'activité voisine de  $10^{-2}$  Ci/m<sup>3</sup> contenant <sup>144</sup>Ce, <sup>106</sup>Ru, <sup>137</sup>Cs, ainsi que des traces de <sup>95</sup>Zr. Cet effluent était par ailleurs assez chargé en sels inactifs : 0,3 M en Nitrate de sodium, il contenait également d'assez fortes quantités de fer.

Nous n'avons pas effectué de recherches de <sup>90</sup>Sr. Les mesures ont été effectuées de façon semi-quantitative en estimant les facteurs de décontamination par les rapports des surfaces de pics.

1.3.1 Traitement de l'effluent de SACLAY

Cet effluent a été amené à pH 12 et traité par la zéolithe E. Nous observons la disparition des pics dus à <sup>144</sup>Ce et à <sup>137</sup>Cs, mais seulement 10 % du cobalt sont éliminés. Une série d'essais effectués avec d'autres zéolithes a confirmé ce résultat.

Nous avons suspecté la présence d'un séquestrant fort dans cet effluent, car les tests au murexide et au noir ériochrome donnaient le même résultat qu'avec une solution M/1000 d'EDTA. Nous avons alors ajouté à une prise d'essais 200 ppm de nickel et 50 ppm de cobalt à une autre prise, puis avons traité les effluents par la zéolithe E après avoir attendu 16 heures.

Nous constatons que l'addition de nickel permet de déplacer le cobalt et d'en fixer une grosse partie sur la zéolithe, puisque nous obtenons un facteur de décontamination de 5. L'addition de cobalt permet d'obtenir un facteur de décontamination d'au moins 8.

Ces deux résultats sont assez encourageants, car tous les traitements simples essayés pour éliminer le cobalt de cet effluent avaient échoué. L'addition de 50 ppm de cobalt inactif ne paraît pas être très onéreuse, car cela augmenterait le prix de revient du mètre cube traité de..... 2,5 Fr.

### 1.3.2. Traitement de l'effluent de Marcoule

Cet effluent était mis à notre disposition sous deux formes :

- effluent brut
- après avoir subi un traitement éliminant le césium et environ 20 % du ruthénium, ce traitement faisait apparaître une activité vers 750 KeV que nous attribuerons à 95 Zr.

Nous avons traité ces deux solutions par un mélange des zéolithes E et J en parties égales.

Nous constatons :

- pour l'effluent brut  
élimination du cérium, du césium, enlèvement de 25 % environ du ruthénium. Aucune activité n'est décelée vers 750 KeV.
- pour l'effluent déjà traité  
élimination de l'activité qui se manifeste vers 750 KeV, enlèvement d'environ 20 % du ruthénium.

Les deux séries d'essais nous ont permis de vérifier que les résultats obtenus en essais synthétiques étaient également conservés dans le cas d'effluents réels complexes. Mis à part le ruthénium, les zéolithes permettent d'éliminer les produits de fission, ainsi qu'une très importante partie du cobalt, même lorsqu'il est sous forme complexe, et ce au moyen d'un traitement simple.



1-4 Conclusion

Ces essais effectués sur des effluents réels en provenance des centres de Saclay, Marcoule et Cadarache montrent que le procédé de décontamination des effluents radioactifs au moyen des zéolithes est très efficace pour éliminer un assez grand nombre de radioéléments des effluents.

Il est intéressant de noter que les nuclides suivants :  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , ainsi que leurs descendants, sont éliminés dans de meilleures conditions ; leur concentration est abaissée jusqu'à être voisine de la C.M.A.

Les facteurs de réduction que nous obtenons sont environ 3 à 3,5 fois plus grands que lors du traitement conventionnel ce qui permettrait de diviser par trois le volume des boues stockées en fûts.

Les résultats obtenus pour la décontamination du ruthénium sont encourageants : ils montrent qu'il existe au moins une forme susceptible d'être fixée par les zéolithes.

## II - ETUDE DE LA SYNTHÈSE D'UNE ZEOLITE AYANT DES PROPRIETES AMELIOREES.-

### 2.1 Facteurs influant sur les propriétés des zéolites

Nous cherchons s'il est possible de synthétiser une zéolithe améliorée, c'est-à-dire possédant une plus grande capacité de fixation et permettant la décontamination d'un grand nombre d'effluents. Nous limitons notre étude à la fixation des produits de fission.

En premier lieu, faisons une distinction entre la capacité de fixation et le pouvoir décontaminant, qui est l'aptitude à fixer les ions radioactifs en solution très diluée. Par exemple, la zéolithe C qui a une capacité théorique de fixation de 83 mg de cérium par gramme de zéolithe, ne permet de fixer que 47 mg de cérium, mais elle permet d'obtenir des facteurs de décontamination supérieurs à 1000 pour une solution d'activité  $5 \cdot 10^{-3}$  Ci de  $^{144}\text{Ce}$  par mètre cube.

Par ailleurs, la zéolithe F, qui a une capacité de fixation théorique de 162 mg/g pour  $^{137}\text{Cs}$ , absorbe 245 mg de cet élément en milieu nitrate, mais ne permet pas d'obtenir des facteurs de décontamination supérieurs à 20, dans ce même milieu.

Les facteurs qui semblent prépondérants, sont les suivants :

- composition chimique { rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$   
eau liée
- arrangement structural
- surface spécifique de la poudre.

Nos essais ont montré que les deux meilleures zéolithes sont les produits C et E. Nous recherchons le moyen de synthétiser de façon reproductible des produits voisins de ces deux composés et celui d'agir sur la surface spécifique de la poudre qui semble devoir être la plus grande possible.

Nous ne disposons pas de moyen direct d'atteindre l'arrangement structural : les zéolithes étudiées sont amorphes. Il est impossible, dans l'état actuel de nos connaissances en radiocristallographie, d'obtenir des diagrammes de rayons X exploitables pour les produits étudiés. D'autres produits donnent des diagrammes exploitables, mais n'ont pas un bon "pouvoir décontaminant". Il semblerait que le pouvoir décontaminant soit d'autant plus grand que le produit est plus désordonné, c'est-à-dire que le spectre de diffraction X est plus plat.

## 2.2 Principe de la préparation des zéolithes

Les zéolithes peuvent être considérées comme dérivées de la silice dans laquelle un certain nombre d'atomes de silicium ont été remplacés par des atomes d'aluminium. Chacun de ces atomes d'aluminium introduit dans l'édifice une charge négative qui est compensée par un cation alcalin ou un équivalent de cation alcalino-terreux.

Pour obtenir ce remplacement on provoque l'hydrolyse d'une solution de silicate de sodium ce qui fait précipiter la silice ; en même temps on provoque l'hydrolyse d'une solution de sulfate d'aluminium, la silice précipite en entraînant de l'alumine (ou peut être des ions  $AlO_2^-$ ).

En faisant varier les proportions relatives de silicate de sodium et celles de sulfate d'aluminium ainsi que la température du mélange, on arrive à obtenir des produits de différente composition et à faire varier la surface spécifique de la poudre.

Afin de ne pas alourdir cet exposé, nous nous limiterons à indiquer les résultats obtenus en traitant une solution active à l'aide des nouveaux produits que nous avons obtenus.

### 2.3 Influence de la surface spécifique

Ces six produits, préparés spécialement, ont été étudiés selon les méthodes décrites dans le rapport de fin de première année de recherches.

Parmi ces six produits, quatre ont une composition très voisine de la zéolithe E, ils en diffèrent par la surface spécifique. Nous avons également essayé une variété de silice amorphe de très grande surface spécifique : 600 m<sup>2</sup>/gramme.

Avec ces produits, nous avons traité une solution d'activité spécifique  $5.10^{-3}$  Ci/m<sup>3</sup> contenant <sup>85</sup>Sr, <sup>95</sup>Zr, <sup>137</sup>Cs, <sup>144</sup>Ce dans les proportions relatives de la fission de l'uranium. Nous avons remplacé <sup>90</sup>Sr par <sup>85</sup>Sr pour effectuer plus commodément les mesures.

La silice amorphe de très grande surface spécifique ne donne que des résultats médiocres qui sont uniquement dus à l'adsorption des radioéléments sur le sorbant.

Avec les autres produits, nous constatons que les facteurs de décontamination sont d'autant plus grands que la surface spécifique est grande.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Nous avons utilisé comme effluent une solution  
M de NaNO<sub>3</sub>.

TABLEAU 6

Zéolithe	Surface spécifique m <sup>2</sup> /gramme	Facteur de décontamination				
		global	Cs	Ce	Sr	Zr
L	50	5	3	2	5	2
M	60	40	40	50	7	20
N	70	70	120	100	20	1600
O	120	55	900	80	20	2000
P	130	100	100	150	30	2000
Q	145	100	200	160	40	500
R	160	140	250	300	50	1700
S	305	200	200	400	60	650

Nous n'avons fait figurer que les meilleurs résultats, ceux obtenus avec un effluent dont le pH est 12.

#### 2.4 Influence de l'eau liée

La quantité d'eau liée est la seule approche de la structure que nous puissions retenir étant donné qu'il nous est impossible d'étudier le produit aux rayons X. Nous croyons que ce paramètre doit avoir une assez grande importance, car selon la quantité d'eau liée, l'édifice sera plus ou moins déformé et certains sites de fixation seront ou ne seront pas accessibles. Il en sera de même des canaux qui réticulent l'édifice : ceux-ci seront plus ou moins obstrués ou déformés.

Nous avons synthétisé quatre produits issus du même mode de préparation qui ont sensiblement même surface spécifique, mais différent par la quantité d'eau liée. Cette eau liée est éliminée par chauffage à 250° pendant 3 heures, mais il semble que la zéolithe ainsi traitée perde une partie de ses propriétés décontaminantes. Nous avons commencé des essais, afin de préciser ce point, mais ne pouvons encore faire état de résultats suffisamment assis.

L'eau liée résultant du mode de préparation, semble avoir une importante influence sur le pouvoir décontaminant. Nous avons traité un effluent  $\text{NaNO}_3$  M/10 marqué avec césium, strontium, cérium et zirconium. L'activité était voisine de  $10^{-3} \mu\text{Ci/ml}$ . Nous obtenons les résultats suivants :

<u>Zéolithe</u>	<u>Surface spécifique</u>	<u>Eau liée</u>	<u>F.D.global</u>
T	130 $\text{m}^2/\text{g}$	9,3 %	15
U	130 "	6,7 "	30
V	145 "	6,2 "	60
Q	125 "	5,5 "	100

Le nombre d'essais effectués n'est pas suffisant pour que nous puissions tirer des conclusions. Comme la préparation de produits de ce type est délicate, nous avons pensé pouvoir confirmer les résultats obtenus en effectuant des essais de déshydratation ménagée d'un produit bien connu. La zéolithe E.

Nous avons effectué ces essais mais, pour éliminer cette eau de constitution, il faut opérer à une température supérieure à 400°. A cette température on doit provoquer d'autres modifications dans la structure des zéolithes, si bien qu'il nous est impossible de tirer des conclusions.

Les résultats des essais ne sont pas reliables entre eux, car la zéolithe ainsi traitée perd ses propriétés décontaminantes.

## 2.5 Recherche d'une zéolithe ayant une forte affinité pour le strontium

Nous avons remarqué que tous les produits étudiés permettaient d'obtenir de moins bons facteurs de décontamination relatifs au strontium qu'envers les autres radioéléments. Nous avons tenté de préparer à l'échelon laboratoire, selon le procédé décrit plus haut, des produits permettant une meilleure fixation du strontium.

Nous avons remarqué que la sélectivité des zéolithes vis à vis de cet élément était d'autant plus grande que le rapport silice-alumine était plus voisin de deux. Cependant, les zéolithes à bas rapport silice-alumine ne sont que très peu sélectives pour le césium et les autres éléments. Nous avons recherché une solution de compromis donnant un bon facteur de décontamination pour le strontium sans que les facteurs de décontamination relatifs aux autres éléments ne soient trop bas.

Nous avons préparé des zéolithes ayant des rapports silice-alumine de 4, 6, 8 avec lesquels nous avons effectué des essais de décontamination.

Nous avons traité une solution M/10 en nitrate de sodium contaminée avec  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ . Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau suivant. Comme précédemment nous n'avons fait figurer que les meilleurs résultats obtenus ; dans ces cas le pH de l'effluent était de 8 et de 12.

### Essais à pH 8

TABLEAU 7

Zéolithe	Facteur de décontamination			
	$^{137}\text{Cs}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{85}\text{Sr}$	$^{95}\text{Zr}$
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$				
4	80	80	40	100
6	100	200	80	200
8	150	200	100	100

Essais à pH 12

TABLEAU 8

Zéolithe	Facteur de décontamination			
	$^{137}\text{Cs}$	$^{144}\text{Ce}$	$^{85}\text{Sr}$	$^{95}\text{Zr}$
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$				
4	150	300	400	400
6	100	200	200	400
8	100	600	400	300

De tels facteurs de décontamination sont particulièrement intéressants. Il semble qu'il soit possible de synthétiser une zéolithe (ou tout au moins un sorbant de composition analogue à une zéolithe) qui permette de décontaminer à la fois césium, cérium, strontium et zirconium. Nous avons cependant noté que, lors d'essais avec une solution plus riche en césium que celles normalement employées, ce sorbant n'était que moyennement efficace ; pour obtenir une élimination complète de  $^{137}\text{Cs}$  nous avons dû retraiter les solutions par la zéolithe E.

Malgré l'intérêt que ces produits semblent présenter nous avons dû les abandonner car ils n'ont qu'une faible capacité.

Nous avons ensuite recherché un produit susceptible de donner d'aussi bons facteurs de décontamination, tout en ayant une plus forte capacité. Nous avons alors préparé une zéolithe où une partie des ions sodium est remplacée par des ions calcium.

Nous avons obtenu un produit dont le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est de 4,65 et qui permet d'obtenir des facteurs de décontamination pour le strontium supérieurs à 100. Ce produit a une assez bonne capacité de fixation qui est de 130 mg de strontium par gramme de produit.



Par contre, ce sorbant ne permet pas d'obtenir, pour le césium, des facteurs de décontamination supérieurs à 50. C'est pourquoi nous l'avons utilisé en mélange avec la zéolithe E. Nous avons également effectué des traitements successifs avec ce sorbant et la zéolithe 290 V, puis l'inverse. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU 9

Traitement	Facteur de décontamination			
	$^{144}\text{Ce}$	$^{85}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{95}\text{Zr}$
ZCa seul	80	120	50	200
ZCa puis Z E	100	150	200	200
ZCa + Z E	100	150	200	200
Z E puis ZCa	150	150	200	200

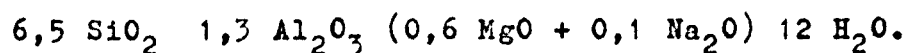
Il ne semble pas que l'ordre d'emploi des zéolithes où le fait qu'elles soient mélangées ait une influence sur la qualité de la décontamination.

Nous avons préparé une zéolithe dans laquelle l'ion magnésium remplace l'ion sodium dans une proportion de 90 % .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant: l'effluent avait ajusté à pH 12 par la soude.

F.D. global	$^{144}\text{Ce}$	$^{85}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{95}\text{Zr}$
120	150	150	50	500

Le produit ainsi préparé peut être formulé ainsi



Nous avons ensuite effectué un essai en continu, afin d'évaluer la capacité de cette zéolithe. Nous avons malheureusement constaté que ce produit perd très rapidement ses propriétés, car après passage de seulement 40 "bed-poids", la fuite atteint 10 %.

## 2.6 Essais de produits préparés à notre demande

Deux zéolithes de composition chimique aussi voisine que possible de la zéolithe E mais où une partie des ions sodium est remplacée par des ions Mg, ont été préparées.

Nous espérons ainsi combiner les propriétés de la zéolithe E qui a une très haute efficacité pour le césium et celles de la zéolithe au magnésium que nous avons préparée.

Nous avons reçu deux produits répertoriés W<sub>1</sub> et W<sub>2</sub> ; le produit W<sub>1</sub> contient 1 % de magnésium, le W<sub>2</sub> 2,6 %.

Ces produits nous ont donné les résultats suivants pour le traitement d'un effluent d'activité  $5 \cdot 10^{-3}$  Ci/m<sup>3</sup> contenant <sup>144</sup>Ce, <sup>137</sup>Cs, <sup>85</sup>Sr, <sup>95</sup>Zr. Les meilleurs résultats ont été obtenus à pH 12.

TABLEAU 10

Zéolithe	FD global	FD <sup>144</sup> Ce	FD <sup>85</sup> Sr	FD <sup>137</sup> Cs	FD <sup>95</sup> Zr
W <sub>1</sub>	80	80	30	120	90
W <sub>2</sub>	130	100	80	120	100

La zéolithe W<sub>2</sub> semblant intéressante en ce sens qu'elle permet d'obtenir des facteurs de décontamination comparables pour Cs et Sr. Nous avons effectué une série d'essais en cascade consistant à traiter le même effluent par deux charges de 1 g de cette zéolithe nous avons obtenu les résultats suivants :

La solution avait une activité spécifique de  $5.10^{-2}$  Ci/m<sup>3</sup>. Les activités de Cs et Sr étaient comparables.

Ce	Sr	Cs	Zr
FD 1000	900	1500	2000

Nous devons maintenant étudier le traitement de solutions contenant des proportions relatives de césium et de strontium variable, afin de bien vérifier que cette zéolithe est également valable pour les deux radioéléments. Nous ne pensions pas pouvoir parvenir à synthétiser une zéolithe "universelle" aussi il faudrait encore effectuer un nombre important d'essais afin de vérifier la "validité" de ce produit et en particulier effectuer des essais en continu afin de déterminer la capacité de cette nouvelle zéolithe et d'en préciser les conditions d'emploi qui semblent légèrement différentes des produits essayés précédemment.

## 2.7 Conclusion

Nous sommes parvenus à préciser les conditions de la synthèse des zéolithes de manière à obtenir des produits présentant une forte affinité pour le césium ou pour le strontium. Les produits efficaces vis à vis du césium ont une forte capacité de fixation ; ceux ayant une forte affinité pour le strontium ont une capacité réelle assez basse. Il faudrait reprendre le problème et rechercher le moyen de conserver cette forte affinité tout en obtenant la forte capacité.

, En combinant les modes de synthèse des deux types de produits nous sommes parvenus à préparer une zéolithe qui possède à la fois une forte affinité pour le césium et pour le strontium. Cependant le produit a été obtenu récemment et il importe, à notre avis, de l'étudier plus en détail afin de vérifier notamment si cette double affinité est conservée lorsque les effluents contiennent des quantités de césium et de strontium très différentes. Il importe également de préciser les conditions d'emploi de cette nouvelle zéolithe qui semble légèrement différentes des produits essayés précédemment.

- ETUDE DES BASES TECHNOLOGIQUES D'UN PROCEDE INDUSTRIEL. -

3.1 Etude des conditions d'emploi en continu

Nous avons réalisé un micropilote nous permettant de traiter en continu des volumes d'effluents de l'ordre d'une dizaine de litres. Nous avons étudié l'influence des paramètres susceptibles, pour une zéolithe donnée, d'influer sur le facteur de décontamination obtenu. Ces paramètres sont :

- le pH de l'effluent
- le débit de l'installation, c'est-à-dire le temps de contact
- la quantité de zéolithe employée, c'est-à-dire la concentration de zéolithe dans le réacteur.

Nous avons étudié le traitement d'un effluent M/10 en nitrate de sodium contaminé par le mélange  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{85}\text{Sr}$  (à la place de  $^{90}\text{Sr}$ ). Ces radioéléments sont dans les proportions relatives correspondant au rendement moyen de la fission de  $^{235}\text{U}$ . Rappelons que les études précédentes avaient montré la validité des essais avec des effluents synthétiques.

L'influence du pH a été déterminée précédemment lors d'essais en discontinu. Nous avons montré que, dans le cas d'un mélange de radionucléides, le facteur de décontamination le meilleur était obtenu à pH 12 lorsque l'on emploie les zéolithes C ou E.

3.1.1 Installation

Le micropilote de laboratoire que nous avons réalisé est schématisé sur la figure 1. Il se compose d'un réservoir de 20 litres, recevant l'effluent à traiter. Une pompe amène cet effluent dans le réservoir intermédiaire, d'une capacité de 2 litres, destiné à alimenter le réacteur à débit constant. Le réacteur est

analogue à un entonnoir de Büchner à verre fritté. Sa capacité est de 400 ml ; on fait en sorte qu'il ne contienne que 250 ml d'effluent à traiter. Cet effluent est soutiré en continu au moyen d'une pompe qui provoque une légère dépression sous la plaque de verre fritté.

### 3.1.2 Etude de l'influence du débit

Le système d'alimentation nous permet de faire varier le débit de l'installation entre 50 et 1500 ml heure. Nous avons étudié les débits suivants :

100	ml/heure
300	"
500	"
800	"
1200	"

Pour ces essais, la charge de zéolithe employée était de 5g, soit une concentration de 1g pour 50 ml qui était celle employée lors des essais en discontinu. L'activité de l'effluent était de  $5 \cdot 10^{-3}$   $\mu$  Ci/ml.

Les résultats relatifs à la zéolithe E sont schématisés sur la figure 2. Nous constatons que le temps de contact a une influence relativement faible : le facteur de décontamination n'est divisé que par deux, lorsque l'on passe du débit 100 ml/h au débit 1200 ml/h.

Nous constatons, par contre, que la zéolithe perd assez rapidement de son efficacité.

Nous ne faisons pas figurer les résultats obtenus avec la zéolithe C, car ils sont comparables à ces derniers, en ce sens que la zéolithe perd également son efficacité, bien que plus lentement que la zéolithe E.

### 3.1.3 Etude de l'influence de la quantité de zéolithe

Nous avons recommencé les essais précédents, en fixant le débit à 800 ml/h (pour des

raisons de commodité, afin d'éviter une fatigue des moteurs entraînant les pompes).

Nous avons fait varier la quantité de zéolithe employée : 5g, 10g, 20g, et 30g.

Les résultats sont schématisés sur la figure 3 pour la zéolithe E et 4 pour la zéolithe C.

Nous constatons que les deux zéolithes donnent des résultats comparables, si on emploie une quantité de 10, 20 ou 30 grammes (nous ne faisons pas figurer les résultats des essais avec 30g afin de ne pas surcharger les graphiques).

Le facteur de décontamination obtenu, est au moins égal à 100. Les résultats obtenus lors du premier essai avec la zéolithe C, nous ont montré qu'il était nécessaire de recycler les premières fractions, afin que l'équilibre s'établisse. (Nous avons représenté en tirets les résultats obtenus en effectuant cette opération avec 10g de zéolithe C. Pour tous les autres essais, nous avons recyclé les 250 premiers millilitres à traiter).

Ces essais montrent qu'il faut employer au moins 20g de zéolithe de façon que la concentration du sorbant dans le réacteur soit d'au moins  $1/25$ . Dans ce cas, nous ne constatons plus de saturation de la zéolithe, ce qui est en accord avec les déterminations de capacité de fixation que nous avons précédemment effectuées. Il faut que la concentration de zéolithe dans le réacteur soit telle, que la probabilité de rencontre entre un ion radioactif et une particule de zéolithe soit importante.

#### 3.1.4 Essais en continu

Après avoir déterminé les conditions de fixation optima par un étage de traitement, nous avons traité des solutions d'activité croissante :

$6 \cdot 10^{-3}$  Ci/m<sup>3</sup> ,  $3 \cdot 10^{-2}$  Ci/m<sup>3</sup> et 1 Ci/m<sup>3</sup>.

La solution à 1 Ci/m<sup>3</sup> est simulée ; elle contient Cs, Ce, Sr et Zr inactifs en quantité telle, que leur masse soit égale à celle des radioisotopes. Elle est marquée au niveau de  $10^{-4}$  Ci/m<sup>3</sup> par le mélange des radioéléments.

Nous avons effectué deux traitements en cascade, l'effluent sortant du premier réacteur est dirigé dans un second contenant également 10 g de zéolithe. Le débit est fixé à 800 ml/h.

Nous n'avons pas cherché à atteindre la saturation avec les effluents de faible ou moyenne activité, car il aurait fallu en traiter un volume beaucoup trop important.

Les résultats du traitement de ces deux types d'effluents sont schématisés sur les figures 5 et 6. Nous constatons que les deux zéolithes employées (Z C et Z E) permettent d'abaisser l'activité de chaque type d'effluent à une valeur comprise entre 2 et  $5 \cdot 10^{-6}$  Ci/m<sup>3</sup>. Les mesures d'activité effectuées à ces niveaux sont assez délicates. Nous avons effectué des mesures globales d'activité bêta et gamma. Pour quelques fractions, nous avons effectué des concentrations et des mesures de facteurs de décontamination spécifique. Les mesures globales effectuées après concentration de l'effluent par évaporation lente et les déterminations de facteurs de décontamination spécifiques concordent. Nous pouvons affirmer que l'activité des effluents traités est inférieure à  $10^{-6}$  Ci/m<sup>3</sup>, étant donné que toutes ces mesures nous donnent des résultats voisins de  $10^{-7}$  Ci/m<sup>3</sup>. Nous avons effectué des comptages de longue durée. Les différences entre les bruits de fond et le comptage des sources entre 0 et 1,5 MeV sont de l'ordre de grandeur de l'erreur statistique.

Les facteurs de décontamination spécifiques que nous avons déterminés, sont rassemblés dans les tableaux suivants :

Activité de l'effluent :  $6 \cdot 10^{-3}$  Ci/m<sup>3</sup>

traitement par 2 fois  
10g de zéolithe C.

F.D	<sup>137</sup> Cs	.....	200
	<sup>144</sup> Ce	.....	250
	<sup>85</sup> Sr	.....	150
	<sup>95</sup> Zr	.....	150

Activité de l'effluent :  $2 \cdot 10^{-2}$  Ci/m<sup>3</sup>

traitement par 2 fois  
10g de zéolithe E.

F.D	<sup>137</sup> Cs	.....	1200
	<sup>144</sup> Ce	.....	1200
	<sup>95</sup> Zr	.....	1200
	<sup>85</sup> Sr	.....	750

Les résultats du traitement des effluents de haute activité simulée, sont schématisés sur les figures 7 et 8. Nous avons déterminé le facteur de décontamination après un étage, puis après passage sur le second étage. Nous constatons que l'efficacité du premier étage diminue lentement : le facteur de décontamination global passe d'environ 200 après traitement de 300 "bed-poids" (3 litres), à environ 60 pour 900 "bed-poids". Le second étage compense la perte d'efficacité du premier, puisque les facteurs de décontamination globaux sont toujours supérieurs à 500. L'activité de la solution simulée se trouve ainsi ramenée à environ  $2 \cdot 10^{-3}$  Ci/m<sup>3</sup>. Un troisième étage, puis un quatrième abaisseront cette activité au niveau de  $10^{-6}$  Ci/m<sup>3</sup>, comme nous l'avons montré avec les essais effectués sur des effluents de faible et moyenne activité.



Les facteurs de décontamination spécifiques sont les suivants :

	Zéolithe E	Zéolithe C
$^{137}\text{Cs}$	1500	1700
$^{144}\text{Ce}$	2000	1800
$^{95}\text{Zr}$	1000	1000
$^{85}\text{Sr}$	800	900

Les résultats obtenus avec les deux zéolithes sont comparables.

### 3.2 Traitement d'une solution de très haute activité simulée

Nous avons préparé une solution contenant du strontium, du césium, du cérium et du zirconium inactifs, dans des proportions telles, que leur concentration corresponde pour un litre à :

0,1 Ci de $^{137}\text{Cs}$	}	dans l'eau de ville amenée à pH 12 par la soude
0,5 Ci de $^{144}\text{Ce}$		
0,3 Ci de $^{95}\text{Zr}$		
0,1 Ci de $^{90}\text{Sr}$		

Nous avons ensuite marqué cette solution au niveau de  $10^{-3}$  Ci/ml (nous avons utilisé  $^{85}\text{Sr}$  au lieu et place de  $^{90}\text{Sr}$  pour des commodités de mesure).

Nous avons traité cette solution sur un seul étage contenant 10g de zéolithe ; le débit était de 2 litres par heure. La concentration instantanée de zéolithe dans le réacteur était de 10g pour 250 ml d'effluent.

Nous avons effectué les traitements avec les zéolithes C et E.

Nous avons porté les résultats sur les graphiques 9 - à 14. Nous n'avons pas fait figurer les résultats relatifs à  $^{95}\text{Zr}$ , car ce radioélément est toujours bien fixé, étant donné sa tendance à s'adsorber sur tout support lorsque le pH est supérieur à 7.

Les graphiques 9, 10, 11 représentent les facteurs de décontamination obtenus au moyen de la zéolithe C pour  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{85}\text{Sr}$  et  $^{137}\text{Cs}$ . Nous constatons que le facteur de décontamination est en moyenne supérieur à 100, jusqu'à ce que 10 litres de solutions soient passés. Ensuite, le facteur de décontamination décroît pour atteindre 10 après passage de 15 litres de solution. Ceci correspond à une fuite de 1 % environ, pour un passage de 1000 "bed-poids" (nous ne pouvons guère employer les bed volumes, en raison des conditions d'emploi de la zéolithe). La fuite devient égale à environ 10 % après un passage de 1500 "bed-poids". Nous avons montré qu'un second étage de traitement compense la perte d'efficacité du premier et permet en extrapolant, d'espérer traiter au moins 2000 "bed-poids" avec une fuite inférieure à 1 %.

Les graphiques 12, 13, 14 représentent les résultats obtenus avec la zéolithe E ; l'effluent était le même.

Nous constatons que la fuite du cérium est légèrement plus importante qu'avec la zéolithe C. Il semblerait que cette zéolithe soit moins efficace que la précédente. Par contre, les résultats sont beaucoup plus réguliers. La fuite de 10 % apparaît vers 1000 "bed-poids".

La capacité des deux zéolithes est très importante. Les deux produits sont sensiblement équivalents avec un léger avantage pour la zéolithe C. Nous croyons cependant que l'emploi de la zéolithe E au niveau industriel est préférable, car ce produit donne des résultats bien plus réguliers. Par ailleurs, la synthèse de ce produit est mieux connue et plus facile que celle du précédent.

### 3.3 Etudes préliminaires à la réalisation d'un pilote extrapolable au niveau industriel

L'appareillage en verre avec disque filtrant en verre fritté s'étant révélé assez difficile à conduire et surtout à extrapoler au niveau industriel, nous avons dû repenser l'installation. Le principal défaut de cet appareil était le colmatage du filtre après environ 40 heures de service (une semaine), ceci rendait très difficile les remises en route après un arrêt de 48 heures.

Après quelques essais infructueux, nous avons été conduits à adopter le système de la bougie filtrante en acier inoxydable fritté. Nous avons choisi des bougies très fines dont le seuil d'arrêt est de 3 microns. Les dimensions des particules de zéolithes sont supérieures à 10 microns, si bien que le produit se colle seulement sur la surface filtrante, mais ne la colmate pas en profondeur. Il suffit d'inverser le sens de rotation de la pompe de soutirage, pour décolmater complètement et instantanément la bougie filtrante.

Sur la figure 15, nous avons représenté un schéma de principe simplifié d'une installation pilote, qui serait destinée au traitement de solutions de haute activité. Une pompe  $P_1$  amène l'effluent contaminé dans le neutralisateur N où son pH est ajusté à la valeur désirée et où il est éventuellement possible d'ajouter des réactifs. L'effluent ainsi préparé est introduit dans le réacteur  $R_1$  où une hélice animée par le moteur M maintient la zéolithe en suspension dans le liquide. La pompe  $P_2$  aspire l'effluent à travers la bougie, un jeu de vannes le dirige soit vers l'étage 2, soit vers le contrôle selon les nécessités. Un autre jeu de vannes permet de recycler cet effluent après contrôle. Lorsque la charge de zéolithe est saturée, le réacteur est vidé, puis un filtre permet d'éliminer la plus grande partie de l'eau contenue dans la boue de zéolithe, qui est ensuite dirigée vers le stockage. Le filtrat est recyclé ou rejeté après contrôle.

### 3.3.1 Réalisation

Nous avons construit une unité expérimentale destinée à tester le principe technologique de l'installation que nous proposons.

Une première série d'essais effectués au moyen de cette unité nous a conduits à la reconstruire sous une forme un peu plus complète afin de mieux préciser les paramètres régissant la conception d'une unité plus importante.

Cette unité est représentée sur les photos 1 et 2 ; les photos 3 et 4 représentent le détail d'un réacteur.

La photo 1 représente l'installation vide : le réservoir R constitué d'une bonbonne de 20 litres contient l'effluent à traiter préalablement ajusté au pH convenable ; la pompe P<sub>1</sub> actionnée par le moteur M<sub>1</sub> alimente le réacteur R<sub>1</sub>, la pompe P<sub>2</sub> actionnée par le moteur M<sub>2</sub> (ou M'<sub>2</sub>) soutire l'effluent clair à travers la bougie B<sub>1</sub>. Entre le premier et le second réacteur nous avons intercalé une capacité tampon (T) d'effluent clair qui nous sert à décolmater la bougie B<sub>1</sub> après passage d'un important volume d'effluent. (La pompe P<sub>2</sub> est actionnée par l'un des deux moteurs (M'<sub>2</sub> ou M<sub>2</sub>) visibles à proximité ; nous n'avons pas encore fait le choix définitif du type de moteur qui serait utilisé mais nous testons la fiabilité de différents types). Le second réacteur R<sub>2</sub> est identique au premier. Une hélice agitatrice H assure la dispersion de la zéolithe dans le réacteur (photo 3). L'effluent clair et décontaminé recueilli dans le verre gradué (V).

Les bougies filtrantes sont en "Poralinox" de classe 3. (Le diamètre des pores de cette bougie est inférieur à 3 microns). Nous avons également utilisé des bougies de classe 5, c'est-à-dire légèrement plus

poreuses sans constater d'influence sur le débit de l'installation.

La vitesse de rotation des moteurs  $M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  est variable si bien qu'il est relativement facile d'ajuster les débits des diverses pompes afin d'atteindre un régime stationnaire.

### 3.3.2 Essais inactifs

Ces essais ont eu pour but de nous permettre d'effectuer à priori les divers réglages nécessaires pour obtenir un débit donné. Ils ont été effectués en faisant circuler de l'eau dans les réacteurs et en recherchant les réglages à afficher sur chaque moteur afin d'obtenir le débit désiré. Ces essais nous ont permis de vérifier qu'il était possible de faire varier le débit entre 1, 3 et 10 litres par heure. Nous avons vérifié la stabilité des réglages en faisant circuler l'eau en circuit fermé.

### 3.3.3 Essais en eau marquée au $^{137}\text{Cs}$

Nous avons ensuite effectué une série d'essais en eau marquée afin de déterminer la quantité optimum de zéolithe à employer dans chaque réacteur. Nous devons en effet tenir compte des nouvelles conditions de géométrie des réacteurs et du brassage de la solution.

Nous avons travaillé avec une eau marquée au niveau de  $5 \cdot 10^{-3}$  Ci/m<sup>3</sup>. Nous avons arbitrairement fixé le débit à 2 litres par heure (plus ou moins 5 %) et avons traité 15 litres de solution avec les charges de 5g, 10g, 20g, 30g et 50g par réacteur. La zéolithe employée était le produit E.

Les résultats sont rassemblés sur le graphique de la figure 16. Nous constatons que les charges de 5 et de 10g sont relativement peu efficaces et qu'elles perdent assez rapidement leur efficacité. Les charges de 20, 30 et 50g permettent d'obtenir des facteurs de décontamination supérieurs à 500 et cette efficacité est conservée pour plus de 15 litres de solution.

Il n'y a pas avantage à utiliser plus de 20 g de zéolithe par réacteur ; les différences entre les résultats obtenus avec des charges plus importantes ne sont pas significatives. Nous avons également effectué un essai avec 15g par réacteur ; les résultats sont nettement moins bons qu'avec 20g.

Nous n'avons pas poussé les essais plus loin car notre but n'était pas de déterminer la capacité optima de nos zéolithes. Nous constatons cependant qu'avec la charge de 20g par réacteur nous obtenons des facteurs de décontamination de plus de 500 même après passage de plus de 375 "bed-poids" d'effluent.

#### 3.3.4 Essais de traitement d'une solution de haute activité (solution simulée)

Nous avons préparé 15 litres de solution M/10 de nitrate de sodium dans l'eau de ville contenant du cérium, du strontium, du césium et du zirconium inactifs en quantités telles que les sels mis en solution correspondent à une activité totale de  $1000 \text{ Ci/m}^3$  ; cette activité était répartie de la façon suivante : 100 Ci de Césium, 500 de cérium, 300 de zirconium, 100 de strontium. La solution a ensuite été marquée avec  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{95}\text{Zr}$  au niveau de  $10^{-2} \text{ Ci/m}^3$  ; la répartition des activités a été respectée lors du marquage. La solution a été amenée à pH 12 par addition de soude (un brassage continu maintient les éventuels précipités en suspension dans le réservoir).

Cette solution a été traitée par deux fois 20g de zéolithe E. Les résultats sont rassemblés sur les graphiques des figures 17, 18, 19, 20 ; sur la figure 17 nous avons porté les facteurs de décontamination globaux, la figure 18 est relative à  $^{144}\text{Ce}$ , la figure 19 à  $^{85}\text{Sr}$  et la figure 20 à  $^{137}\text{Cs}$  ; nous n'avons pas fait figurer les résultats relatifs à  $^{95}\text{Zr}$  car il est pratiquement impossible de le détecter après les traitements.

Nous constatons qu'après une période de mise en régime où le facteur de décontamination croît régulièrement de 100 jusqu'au-delà de 500 celui-ci se fixe au-dessus de cette valeur et reste sensiblement constant. Nous avons arrêté les essais après avoir traité 15 litres de solution ce qui correspond à 375 "bed-poids". Nous ne croyons pas, dans cette partie de l'étude technologique, devoir traiter des volumes tels que l'on atteigne la saturation de la zéolithe. Nous préférons nous limiter au traitement de 15 litres de solution ce qui nous permet par contre de rechercher les conditions optima de fixation pour les zéolithes.

### 3.3.5 Essais de traitement d'effluents réels

Nous avons repris les effluents de notre laboratoire ; ceux-ci nous semblent assez représentatifs des effluents d'un Centre d'Etudes. En effet, leur charge en sels est assez importante (extrait sec de 37g/l) et ils contiennent un nombre important de radionuclides :  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ , U naturel, Th naturel,  $^{106}\text{Ru}$ . Leur activité globale est d'environ  $8 \cdot 10^{-3} \text{ Ci/m}^3$   $^{106}\text{Ru}$  représente environ 20 % de cette activité ; Ca, Co, Zn et Cr n'en constituent qu'une part négligeable.

Nous avons traité 20 litres de ces effluents au débit de 2,4 litres par heure en effectuant un prélèvement de 50 ml tous les 2 litres. Les résultats sont représentés sur

le graphique de la figure 21. Les facteurs de décontamination observés sont voisins de 50 ou supérieurs. L'analyse des fractions décontaminées montre que l'activité résiduelle est pour près de 95 % due à  $^{106}\text{Ru}$ . Nous constatons également que 90 % environ du ruthénium initial a été éliminé. L'activité résiduelle de l'effluent n'est plus que  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ci/m}^3$ , les émetteurs alpha initialement présents ne sont plus détectables. Un dosage chimique de la somme uranium plus thorium montre qu'il en subsiste moins de 1 mg par litre litre.

### 3.4 Conclusion

Nous avons réalisé une installation "pré-pilote" qui nous a permis, sur le plan technologique, de préparer la construction d'une installation "pilote" préfigurant une unité en vraie grandeur. Les principes de construction que nous avons adoptés sont facilement extrapolables à l'échelle d'une installation industrielle.

Sur le plan pratique, notre pré-pilote nous a permis de vérifier la validité des conclusions que nous avons tirées des essais discontinus et des essais continus sur de petits volumes. La capacité réelle des zéolithes est très importante et les facteurs de décontamination obtenus très élevés.

Nous avons en particulier pu vérifier qu'il était raisonnable d'estimer, qu'en quatre ou six étages de traitement, il était possible d'amener les effluents de très haute activité jusque vers le voisinage de la C.M.A. Les essais effectués avec une solution simulant un effluent de  $1000 \text{ Ci/m}^3$  montrent que deux étages de traitement abaissent cette activité au niveau de  $1 \text{ Ci/m}^3$ . Nous avons précédemment montré qu'une solution simulant un effluent de  $1 \text{ Ci/m}^3$  était amenée au niveau de  $10^{-5}$  à  $10^{-6} \text{ Ci/m}^3$  au moyen de trois étages de traitement identiques.



#### IV - ETUDE DES CONDITIONS DE STOCKAGE DES ZEOLITHES CHARGÉES.

Nous avons montré que les zéolithes que nous avons étudiées sont capables de fixer d'importantes quantités de radioéléments, donc de décontaminer de façon très satisfaisante, les effluents radioactifs contenant des produits de fission. Il importe maintenant de définir les conditions de stockage des zéolithes chargées ; ces conditions doivent être les plus économiques possible. Dans l'ordre des prix de revient croissants, nous avons :

- l'enfouissement de la zéolithe telle quelle ou en fût dans le sol d'un site réservé.
- l'enrobage dans du béton ou du bitume avant cet enfouissement
- la fusion des zéolithes en un verre, puis son enfouissement.

Par enfouissement, nous entendons aussi bien le déversement dans des fosses que le stockage dans des cavernes ou des mines abandonnées et que l'immersion en mer. Nous devons envisager ces différentes hypothèses, puisque le mode de stockage sera dicté par les conditions régionales : hydrogéologie, pluviométrie, etc.....

Nous avons étudié d'abord la première éventualité, puisqu'elle est la plus économique.

##### 4.1 Stockage des zéolithes telles quelles

Nous avons chargé trois des meilleures zéolithes : C, E et F en  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{90}\text{Sr}$ . L'activité fixée dans chaque zéolithe et pour chaque radioélément, était voisine de  $0,01 \mu\text{Ci}$  par gramme. Chaque charge a été immergée dans 500 ml d'eau de ville ; tous les jours nous prélevons 10 ml d'eau que nous remplaçons par 10 ml d'eau fraîche.

Nous avons intentionnellement choisi ces conditions très dures dans la mer ; en effet, le fût métallique doublé ou non de polyéthylène sera plus ou moins rapidement détruit et la zéolithe viendra en contact direct avec l'eau. Le même phénomène peut également se produire après un enfouissement ou un dépôt dans une caverne. Quelle que soit la résistance à la corrosion des emballages, nous avons tout lieu de craindre qu'elle ne sera que de quelques années ou dizaines d'années, ce qui est insuffisant devant la période de  $^{90}\text{Sr}$  ou de  $^{137}\text{Cs}$ . Il faudrait des emballages résistant au moins pendant des siècles.

#### 4.1.2. Résultats expérimentaux

. Les résultats sont représentés sur les graphiques 22, 23, 24. Nous constatons que pendant les premiers jours les zéolithes relarguent une fraction assez importante de  $^{144}\text{Ce}$  et  $^{90}\text{Sr}$  fixés : 5% puis ce relarguage se ralentit et au bout de deux semaines il devient constant. Les légères déviations observées sont à attribuer aux erreurs expérimentales : erreur sur le volume prélevé ainsi que sur la mesure de l'activité qui est effectuée relativement à un étalon. Il est évident que ce relarguage pourrait être évité par un lavage préliminaire des zéolithes chargées.

Le cas du Cesium est sensiblement différent : le relarguage est constant, aux erreurs expérimentales, dès le début des expériences.

Nous avons effectué ensuite l'essai suivant : les trois zéolithes sont chargées avec Ce et Sr, puis immergées dans 500 ml d'eau ; au bout d'une semaine, nous prélevons toute l'eau et en mesurons l'activité, nous constatons que 5 % environ sont passés en solution. Nous avons alors remplacé l'eau contaminée par de l'eau fraîche et avons mesuré le relarguage comme précédemment. Nous constatons que le taux de relarguage est devenu constant et, aux erreurs expérimentales près, égal au taux observé dans les essais précédents.

L'activité des fractions mesurées est :

pour  $^{137}\text{Cs}$  comprise entre  $10^{-4}$  et  $2.10^{-4}$  Ci/ml  
 pour  $^{144}\text{Ce}$  " "  $10^{-5}$  et  $2.10^{-5}$  Ci/ml  
 pour  $^{90}\text{Sr}$  " "  $10^{-5}$  et  $5.10^{-5}$  Ci/ml

Ces activités sont en moyenne de l'ordre des C.M.A. travailleurs soit 10 fois supérieures aux C.M.A. populations.

#### 4-2 Enrobage dans du ciment

Nous avons envisagé l'incorporation des zéolithes dans du ciment. Nous avons d'abord effectué des essais en incorporant des zéolithes non chargées.

Nous avons préparé les mélanges suivants et en avons étudié la tenue mécanique et la résistance au cyclage thermique  $-15^{\circ}$ ,  $+20^{\circ}$ , pour reproduire les conditions d'un stockage dans un "cimetière" de surface.

Les caractéristiques des mélanges et les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants :

TABLEAU 11

<u>Composition en poids</u>			Résistance mécanique	Résistance thermique
Ciment	sable	zéolithe		
1/3	0	2/3	très friable	nulle
1/3	1/3	1/3	friable	nulle
1/3	44 %	22 %	assez bonne	se comporte comme une pierre gélive
33 %	55 %	12 %	bonne	se comporte comme une pierre gélive
33 %	67 %		bonne	ne se fissure pas

Les zéolithes provoquent une fragilisation mécanique et surtout thermique du béton. Il ne semble pas que ce procédé soit intéressant pour le stockage des résidus actifs, car en plus de sa faiblesse mécanique et thermique auxquelles il pourrait être remédié en enfermant le bloc de mélange dans une coquille de béton "pur" on perdrait l'un des avantages du procédé de décontamination par les zéolithes, qui est une diminution très importante des volumes des résidus à stocker.

#### 4-3 Enrobage dans du bitume

Pour étudier l'enrobage dans du bitume ; nous nous sommes inspiré des travaux effectués au C.E.N. de MOL ; nous avons utilisé le même bitume et avons adopté une technique de mélange voisine pour les essais de laboratoire. Les matières enrobées n'ayant pas les mêmes caractéristiques il est difficile de tenter une comparaison entre les résultats des essais d'élution par l'eau.

##### 4.3.1. Description des essais d'enrobage

Nous avons réalisé l'appareil schématisé sur la figure 25 : le bitume est amené à l'état liquide dans un creuset chauffé par une résistance ; le creuset bascule autour d'un axe ce qui permet de vider son contenu dans le récipient où l'on effectue le mélange.

Le mélange de zéolithe humide, dont la consistance est celle d'une pâte fluide, avec le bitume est assuré par un agitateur tournant à la vitesse de 10 tours par minute ; cette faible vitesse nous permet d'obtenir des mélanges très homogènes. Pendant l'opération le bitume est maintenu en fusion en chauffant le récipient au moyen d'une résistance enroulée autour.

Lors des essais d'enrobage de zéolithe humide, nous avons observé quelques projections de bitume sous l'effet de la déshydratation de la zéolithe. Ceci nous a conduits à effectuer les essais actifs dans une enceinte analogue à une boîte à gants protégeant les manipulateurs contre ces projections de matière contaminées.

Lorsque le mélange est réalisé et que le bain de fusion est calme, on le laisse refroidir lentement puis le culot de mélange bitume-zéolithe est démoulé ; nous avons utilisé des récipients en verre que nous avons dû fréquemment briser pour récupérer les culots de bitume.

Nous avons effectué des essais inactifs afin de déterminer les proportions de zéolithe et de bitume à employer afin d'obtenir une bonne résistance mécanique (résistance au choc) et une bonne résistance au cyclage thermique.

#### 4.3.2. Essais inactifs

Nous avons choisi d'utiliser le même bitume qu'à MOL, le Mexphalte 20/30 qui est un bitume "dur" facilement liquéfiable.

Les caractéristiques de ce bitume sont les suivantes :

- point de ramolissement  
"ringand ball" ..... 65 à 75°C
- pénétration à 25°C sous 100g de charge avec l'aiguille N°2 10 à 25  
Densité à 15° ..... 1,02 à 1,04  
Densité à 220°C ..... 0,35
- point d'inflammation ..... 250°C
- viscosité à 220°C ..... 22 centipoises
- perte de poids à 220° en 5 heures. 1 %

Nous avons préparé plusieurs mélanges en faisant varier les proportions relatives de bitume et de zéolithe. Nous avons soumis ces mélanges aux essais de choc : chute d'une hauteur de 1,5 mètre sur une dalle de béton puis 5 cyclages thermiques entre +25 et -15°C.

Nous avons obtenus les résultats suivants :

Rapport <u>Bitume</u> <u>zéolithe</u>	<u>Tenue Mécanique</u>	<u>Tenue Thermique</u>
1	mauvaise	
2	assez cassante	semble indifférent
3	excellente	semble indifférent
4	excellente	indifférent
5	excellente	indifférent

Des coupes des culots de mélange nous ont permis de vérifier qu'ils sont très homogènes : on ne peut discerner de particules de zéolithes. Malheureusement ces coupes ne se prêtent pas à la photographie étant donné la couleur du bitume.

#### 4.3.3. Essais actifs

Nous avons chargé 25 grammes de zéolithe avec du  $^{137}\text{Cs}$ , puis nous avons incorporé la boue résultante dans une charge de 75 grammes de bitume. L'activité fixée dans la zéolithe était de  $1,4 \mu\text{Ci}$ . Nous avons effectué simultanément quatre essais les résultats exprimés sont la moyenne de ces essais.

Chaque culot présente une surface de  $75,4 \text{ cm}^2$ . Ces culots ont été immergés dans 500 ml d'eau de ville. Au début des essais on prélevait chaque matin 10 ml d'eau qui était comptée puis remplacée par de l'eau fraîche. Au bout de 3 semaines, nous n'avons plus effectué que des prélèvements hebdomadaires.

Les résultats d'éluion sont portés sur le graphique de la figure 26.

La vitesse d'éluion est au départ d'environ  $10^{-5} \mu\text{Ci/cm}^2/\text{j}$ , elle décroît assez rapidement pour se stabiliser à environ  $10^{-6} \mu\text{Ci/cm}^2/\text{jour}$ . Les essais d'éluion ont duré 8 mois. La vitesse d'éluion est supérieure à  $10^{-6} \mu\text{Ci/cm}^2/\text{jour}$ . Après un relarguage initial de l'activité fixée en surface, il devient impossible de discerner du bruit de fond l'activité de l'eau dans laquelle les culots sont immergés.

Le facteur de réduction de volume des déchets est important. En effet, une charge de 25 g de zéolithe correspond au traitement d'au moins 25 litres d'effluents ; comme le volume du culot correspondant est d'environ 100 ml, le facteur de réduction est d'environ 250.

#### 4-4 Etude du stockage des zéolithes après fusion

##### 4.4.1. Etude des conditions de fusion

Nous avons rencontré un certain nombre de difficultés strictement technologiques qui nous ont obligés à reconstruire plusieurs fois l'installation de fusion que nous avons montée.

Cette installation consistait essentiellement en un four placé dans une boîte à gants.

Les zéolithes synthétiques que nous avons étudiées fondent à une température voisine de  $1200^{\circ}\text{C}$  lorsqu'elles sont "pures". Cette fusion n'est pas franche mais pâteuse et il faut maintenir cette température pendant deux heures afin d'obtenir des "lingotins" convenables.

Afin d'abaisser cette température de fusion et surtout d'améliorer la fluidité du bain, nous avons ajouté aux zéolithes 10 % d'anhydride borique. Cette addition nous permet d'obtenir une fusion franche vers  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Nous avons monté le four dans une boîte à gants et avons répété les manipulations dans les conditions des essais actifs. Nous avons en particulier étudié la programmation de la montée en température, afin de fondre des zéolithes humides. Dans ce cas, il faut effectuer une montée à  $120^{\circ}$  à la vitesse d'environ  $120^{\circ}/\text{heure}$ , puis effectuer un palier de deux heures, afin de permettre le séchage complet. La température est ensuite montée jusqu'à  $1000^{\circ}\text{C}$  en deux heures et demie ; puis cette température est maintenue pendant une heure et demie.

#### 4.4.2. Essais avec zéolithes actives

Nous avons préparé quatre "lingotins" de zéolithe E marqués l'un avec  $^{144}\text{Ce}$ , le second avec  $^{85}\text{Sr}$ , le troisième avec  $^{137}\text{S}$  et le quatrième avec  $^{35}\text{Zr}$ .

Ces quatre lingotins ont été immergés dans 500 ml d'eau. L'élu-tion est suivie en prélevant chaque semaine 10 ml dont l'activité est mesurée et en remplaçant ces 10 ml par de l'eau fraîche.

Bien qu'il soit beaucoup trop tôt pour tirer des conclusions, il semble que la vitesse d'élu-tion soit pratiquement nulle. Toutes les mesures effectuées jusqu'à présent ont été rigoureusement indiscernables du bruit de fond.

### CONCLUSION

Bien que les zéolithes telles qu'elles relarguent très peu de leur activité dans de mauvaises conditions de stockage, il nous semble plus prudent de les imperméabiliser avant de les stocker.

Nous avons constaté que le mélange avec du ciment n'était pas la meilleure formule car les blocs ainsi obtenus sont assez fragiles mécaniquement. Le stockage dans du ciment ferait perdre l'un des avantages les plus importants du procédé de décontamination au moyen des zéolithes qui est la très forte réduction du volume à stocker.

L'enrobage dans du bitume est une solution à retenir car le taux de lixiviation des culots ainsi obtenus est très bas ; après un premier relargage initial correspondant à l'élimination de l'activité absorbée en surface l'activité des eaux de lessivage est pratiquement nulle car on ne peut la discerner du bruit de fond. Le facteur de réduction en volume est particulièrement intéressant car il est voisin de 250. Ceci conduirait à diviser au moins par trois le volume de résidus à stocker si l'on compare le procédé que nous préconisons avec les méthodes classiques par coprécipitation chimique.

Nous sommes également parvenus à préparer des lingotins de zéolithe chargée de radioéléments par fusion. Il est encore un peu tôt pour juger de l'efficacité de ce conditionnement en vue du stockage mais il semble que le taux de lixiviation des verres ainsi formés soit pratiquement nul. Dans ce cas le facteur de réduction en volume est particulièrement important car il atteint 1000.

Les essais dans ce sens devront être poursuivis afin de préciser les conditions de préparation des "lingots" de zéolithe fondue et étudier de façon approfondie leur lixiviation par les eaux naturelles.



V - ESSAIS D'ORIENTATION CONCERNANT LA FIXATION DE QUELQUES RADIO-NUCLEIDES SUSCEPTIBLES D'ETRE CONSIDERES COMME CRITIQUES(\*)

$^{51}\text{Ce}$  ,  $^{60}\text{Co}$  ,  $^{65}\text{Zn}$  ,  $^{226}\text{Ra}$ .

Ces radioéléments ont une période assez longue et sont susceptibles de constituer une partie importante des rejets de Centres Nucléaires. Il semble même que, dans un certain nombre de cas,  $^{60}\text{Co}$  pose des problèmes de décontamination. Le radium est prépondérant dans les effluents des usines de traitement des minerais d'uranium.

Les méthodes classiques de coprécipitation sont souvent peu efficaces, notamment vis-à-vis du  $^{60}\text{Co}$ , lorsque celui-ci est sous forme complexe.

Nous avons simplement effectué une étude d'orientation en traitant une solution M/10 de nitrate de sodium dans l'eau de ville, puis contaminée par chacun des nuclides ; nous n'avons pas étudié de mélanges.

Nos essais ont été effectués avec les zéolithes suivantes : E , C et une nouvelle zéolithe où une partie des ions sodium ont été remplacés par des ions magnésium, cette zéolithe est dite Z Mg, elle correspond à la zéolithe W2 , dont il a déjà été question et qui nous avait donné d'excellents résultats.

Nous avons étudié l'influence du pH sur la fixation. Nous avons également traité des solutions marquées avec  $^{60}\text{Co}$  auxquelles a été ajoutée une trace d'EDTA - 0,01 %. Ces 0,01 % d'EDTA correspondent aux teneurs fréquemment rencontrées dans les effluents.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants :

---

(\*) Référence : publication 7 de la C.I.P.R.

TABLEAU 12 Fixation de  $^{51}\text{Cr}$  (cationique)

Zéolithe	pH ou intervalle de pH	F.D.
Z Mg	12	10
Z E		inefficace
Z C	12	10

Nous ne disposons que d'une très faible quantité de  $^{51}\text{Cr}$  ce qui ne nous a permis de préparer des solutions d'activité supérieure à  $10^{-4}$  Ci/m<sup>3</sup>.

Le chrome sous forme d'anion chromate est moins bien fixé, les facteurs de décontamination obtenus sont voisins de 5. Cependant, si on traite une solution de chromate  $^{51}\text{Cr}$  par une zéolithe contenant du barium, on obtient des facteurs de décontamination voisins de 10. Nous supposons qu'il y a formation de chromate de barium qui est très insoluble et que ce composé est adsorbé sur la zéolithe ou "bloqué" dans le réseau de pores.

TABLEAU 13  $^{60}\text{Co}$  sans EDTA.

Zéolithe	pH ou intervalle de pH	F.D.
Z Mg	8-12	300
Z E	12	20
Z C	10-12	10

Lorsque l'effluent contient des traces d'EDTA, les zéolithes se révèlent peu efficaces. Cependant, si on ajoute avant traitement une trace de cobalt inactif (50 ppm) et que l'on traite ensuite avec les zéolithes, une partie très importante du  $^{60}\text{Co}$  se trouve éliminée. Ces 50 ppm représentent la quantité de Cobalt qu'il serait acceptable économiquement d'ajouter.

Les facteurs de décontamination sont les suivants :

Z Mg : 60      Z E 20      Z C 10

TABLEAU 14      Fixation de  $^{65}\text{Zn}$

Zéolithe	pH ou intervalle de pH	F.D.
Z Mg	8-12	300
Z E	12	90
Z C	10-12	20

Fixation de  $^{226}\text{Ra}$

Nous avons utilisé un effluent réel provenant d'essais de traitement de minerais d'uranium. Cet effluent contenait également du  $^{234}\text{Th}$  descendant direct de  $^{238}\text{U}$  ; son activité en  $^{226}\text{Ra}$  était de l'ordre de  $10^{-5}$  Ci/m<sup>3</sup>.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau suivant:

TABLEAU 15

Zéolithe	pH	F.D.
Z I	8	20 (la zéolithe ZI contient du barium)
Z E	8	35
Z Mg	12	20

CONCLUSION.-

Cette étude ne constitue qu'une approche préliminaire au problème de l'élimination des radioéléments de longue période des effluents radioactifs. Il existe en effet, de nombreux autres radioéléments dont la période est supérieure à 30 jours : isotopes de l'antimoine, du tellure, du technétium, du hafnium, de l'iridium, ainsi que tous les radioéléments lourds situés au-delà du thallium.

dans la classification périodique. Aucun de ces radioéléments ne constitue la plus grosse partie des rejets d'un centre, mais ils sont tous susceptibles d'y contribuer de façon non négligeable, en constituant des "effluents exceptionnels", qui risquent de poser des problèmes de traitement avant rejet et qui mériteraient une étude spéciale. Ces radioéléments ont en effet une longue période physique, mais de plus une "demi-vie biologique" importante.

#### CONCLUSIONS GENERALES.-

Nous avons pu confirmer en traitant des effluents réels provenant des Centres d'Etudes Nucléaires de MARCOULE, SACLAY et CADARACHE, que les facteurs de décontamination obtenus étaient très élevés. D'une façon générale, le procédé de décontamination au moyen des zéolithes, permet d'obtenir des effluents traités, dont l'activité est en moyenne au moins dix fois moindre que celle des effluents traités par les méthodes chimiques de copré-  
cipitation. Les résultats sont également supérieurs à ceux obtenus par échange d'ion conventionnel et au minimum équivalents à ceux d'une évaporation bien conduite.

Les radioéléments suivants :  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{95}\text{Zr}$  ainsi que leurs descendants, sont éliminés dans de meilleures conditions que lors des traitements chimiques de copré-  
cipitation : leur concentration est abaissée jusqu'à être voisine de la CMA.

Les recherches conduites en vue d'obtenir des zéolithes possédant des propriétés améliorées, nous ont permis de définir les conditions de la synthèse de produits ayant une très forte affinité soit pour le césium, soit pour le strontium.

En combinant les modes de préparation des deux familles de produits, nous sommes parvenus à synthétiser une zéolithe possédant à la fois une forte affinité pour le césium et le strontium. Cette zéolithe permet également d'obtenir des facteurs de décontamination élevés pour le cérium et le zirconium. Nous n'avons obtenu cette zéolithe que très récemment, si bien que nous n'avons pas pu préciser toutes les conditions de son emploi.

Dans le domaine technologique, nous avons réalisé une installation "pré-pilote", qui nous a permis de vérifier les conclusions des essais discontinus et des essais continus, sur petits volumes.

Les zéolithes que nous avons sélectionnées ont une capacité réelle très importante, en ce sens qu'elles permettent de décontaminer un volume très important d'effluents, par une faible charge de zéolithe .

Etant donnée la forme physique des zéolithes, il n'est pas possible d'exprimer la capacité en "bed-volumes", mais on doit utiliser les "bed-poids" ; cette capacité est supérieure à 1000 "bed-poids".

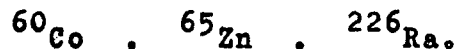
Nous avons pu montrer que les zéolithes étaient susceptibles de permettre le traitement des effluents de basse et moyenne activité, mais aussi celui des solutions de haute et très haute activité.

Les essais effectués au moyen de solutions simulant des effluents de très haute activité ( $1000 \text{ Ci/m}^3$ ) marqués au niveau de  $10^{-3} \text{ Ci/m}^3$  ont montré qu'il est raisonnable d'estimer qu'au moyen de cinq ou six étages de traitement, ces effluents sont amenés au niveau de  $10^{-5} \text{ Ci/m}^3$ . En effet, nous obtenons pour ces solutions, un facteur de décontamination supérieur à 500 en deux étages. Pour des solutions simulant  $1 \text{ Ci/m}^3$ , nous obtenons également des facteurs de décontamination supérieurs à 500 et en traitant des solutions réelles ayant une activité de  $10^{-2} \text{ Ci/m}^3$ , nous abaissons cette activité entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6} \text{ Ci/m}^3$ .

Les résidus solides sont aisément stockables soit enrobés dans du bitume, soit transformés en un verre par fusion. L'enrobage dans le bitume permet d'obtenir un facteur de réduction en volume de 250, la fusion un facteur de 1000.

La léchabilité des zéolithes ainsi traitées par les eaux naturelles, est très faible : si l'on immerge les culots de bitume ou les lingotins de zéolithe chargée, puis fondue dans de l'eau, le taux de relargage de l'activité est si faible, qu'il n'est pas possible de discerner du bruit de fond l'activité de l'eau de léchage.

Nous avons par ailleurs montré que les zéolithes étaient très efficaces pour éliminer des effluents un certain nombre de radioéléments à vie longue, autres que les produits de fission :



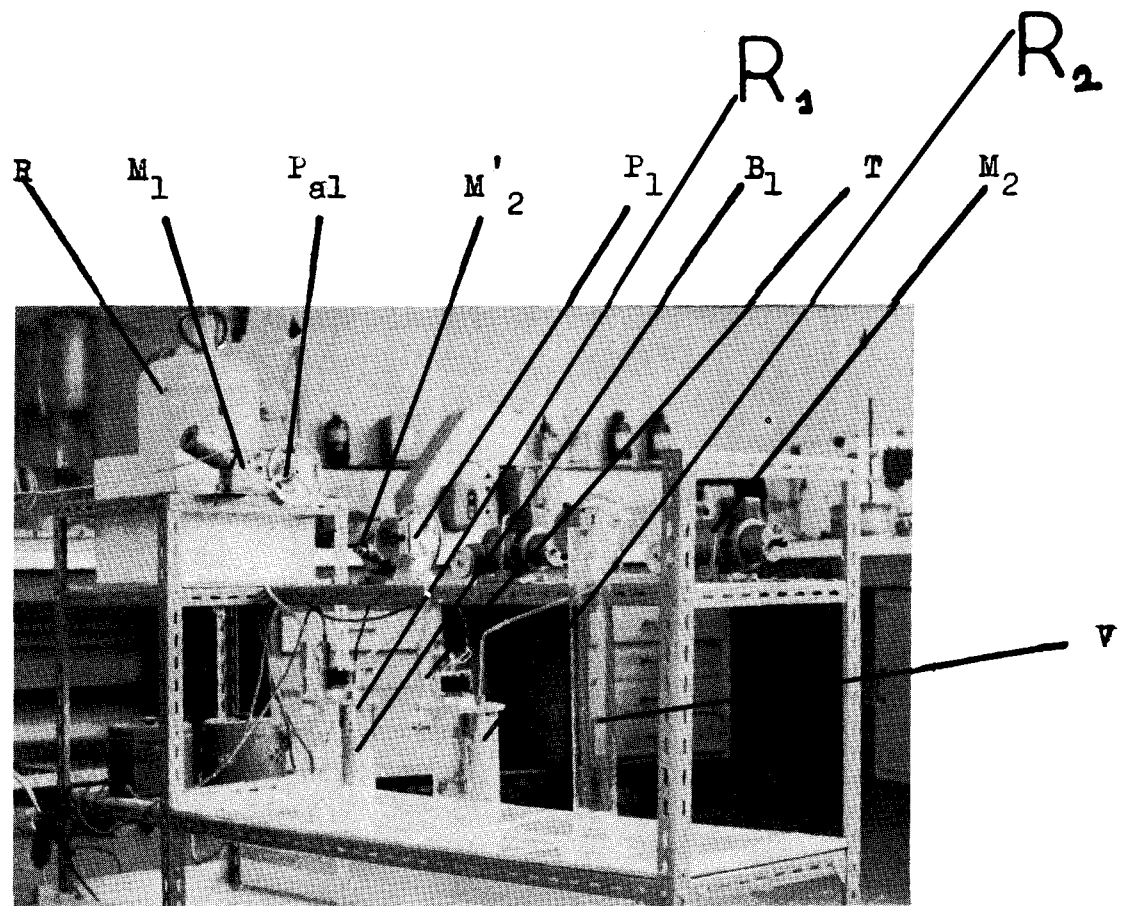


PHOTO I

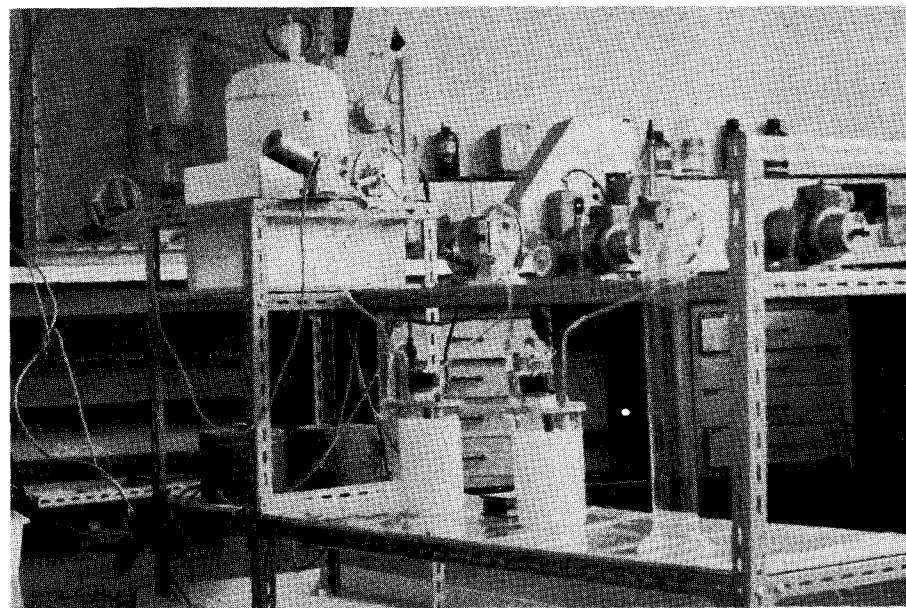
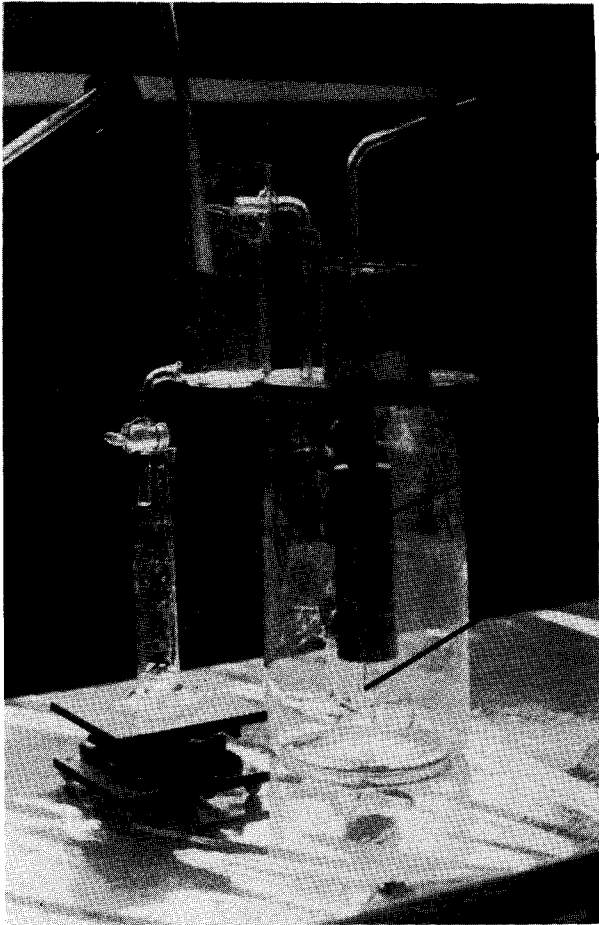


PHOTO 2



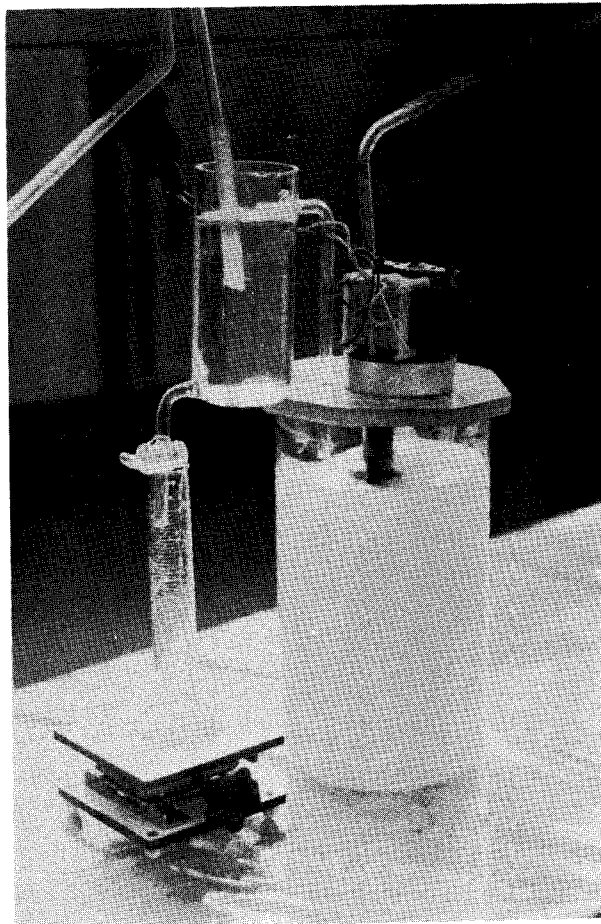
Capacité Tampon

PHOTO 3

Bougie Filtrante

Agitateur

Photo 4



**FIG. 1**     **SCHEMA DU MICROPILOTE DE TRAITEMENT**

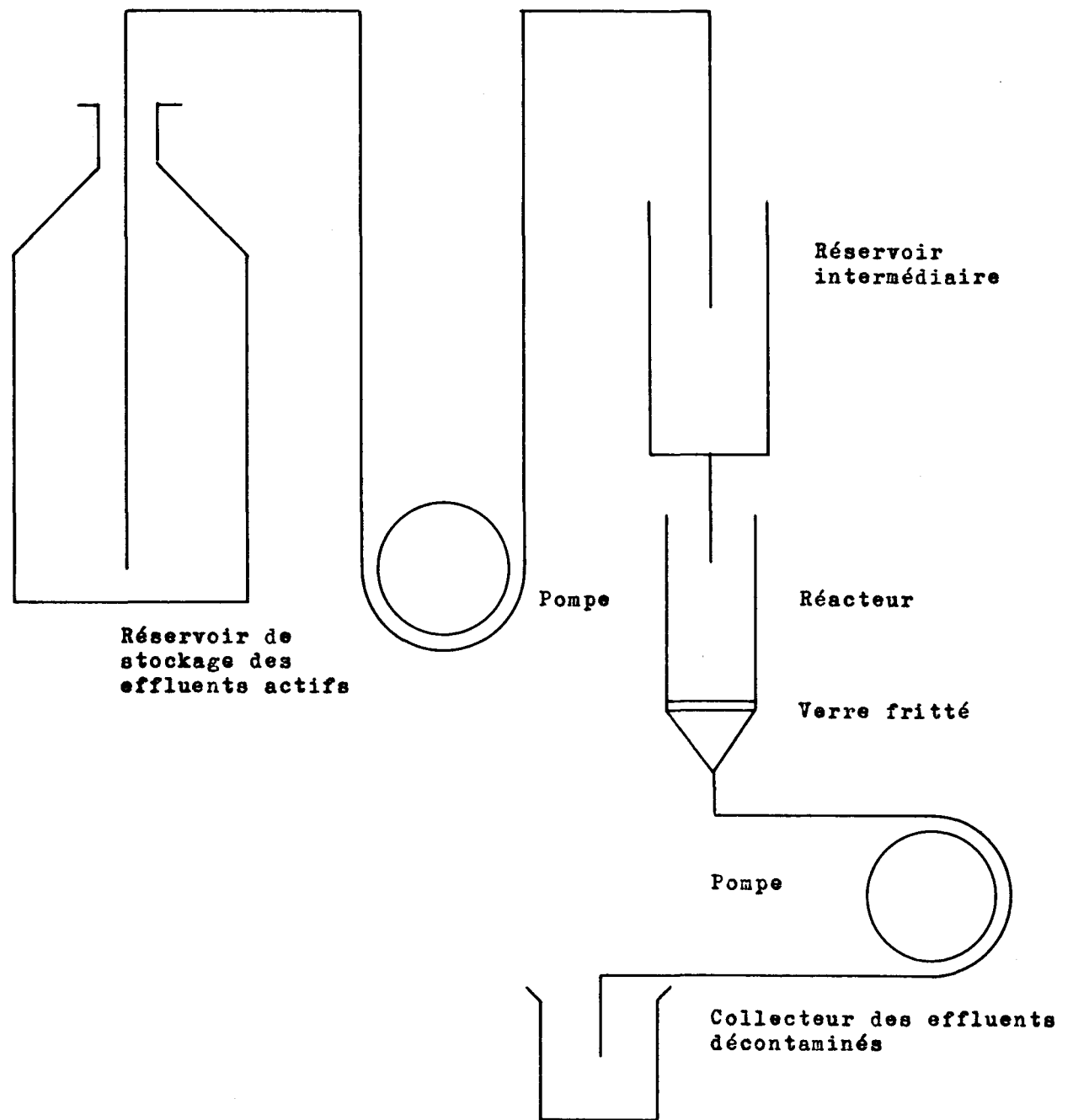
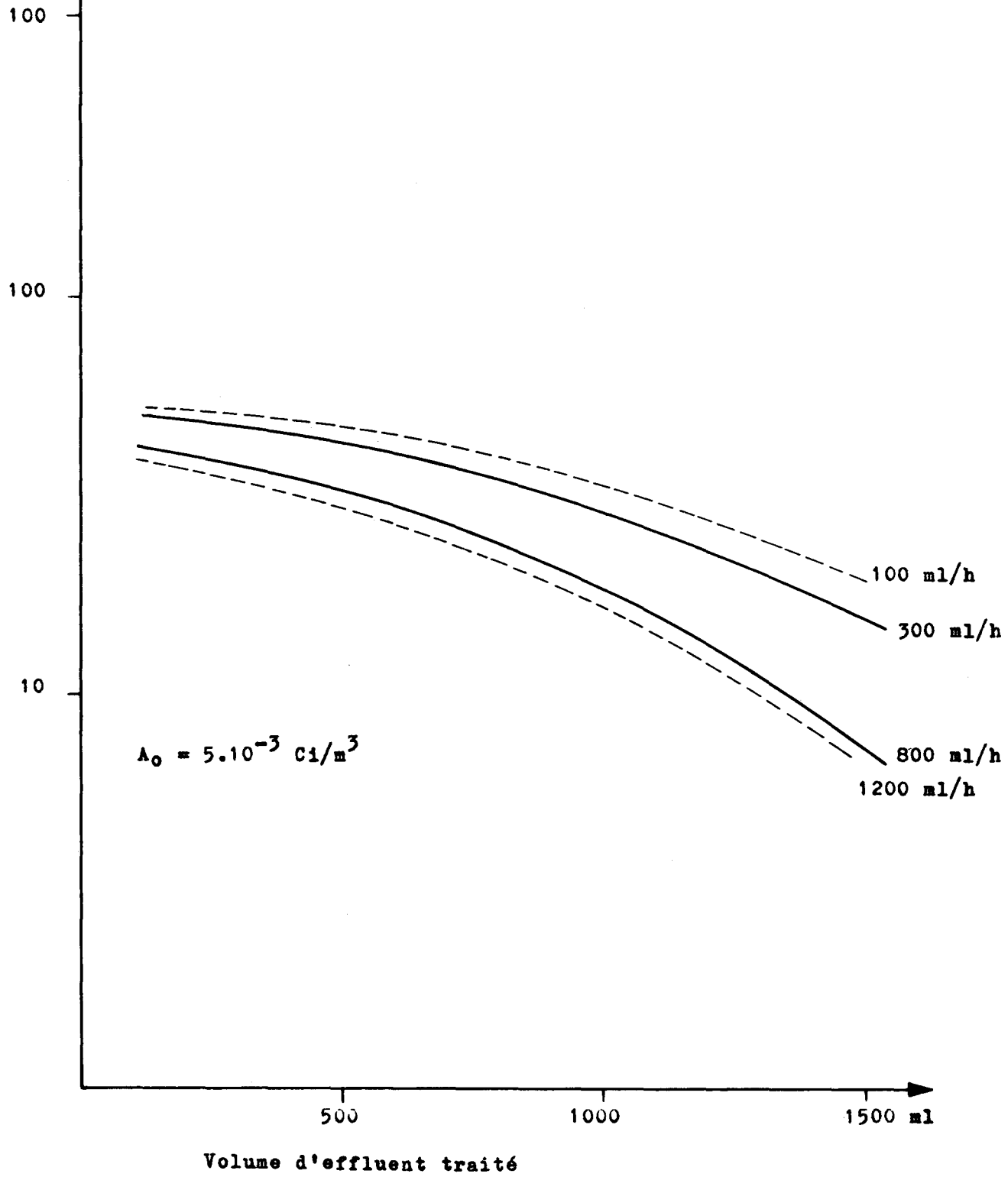


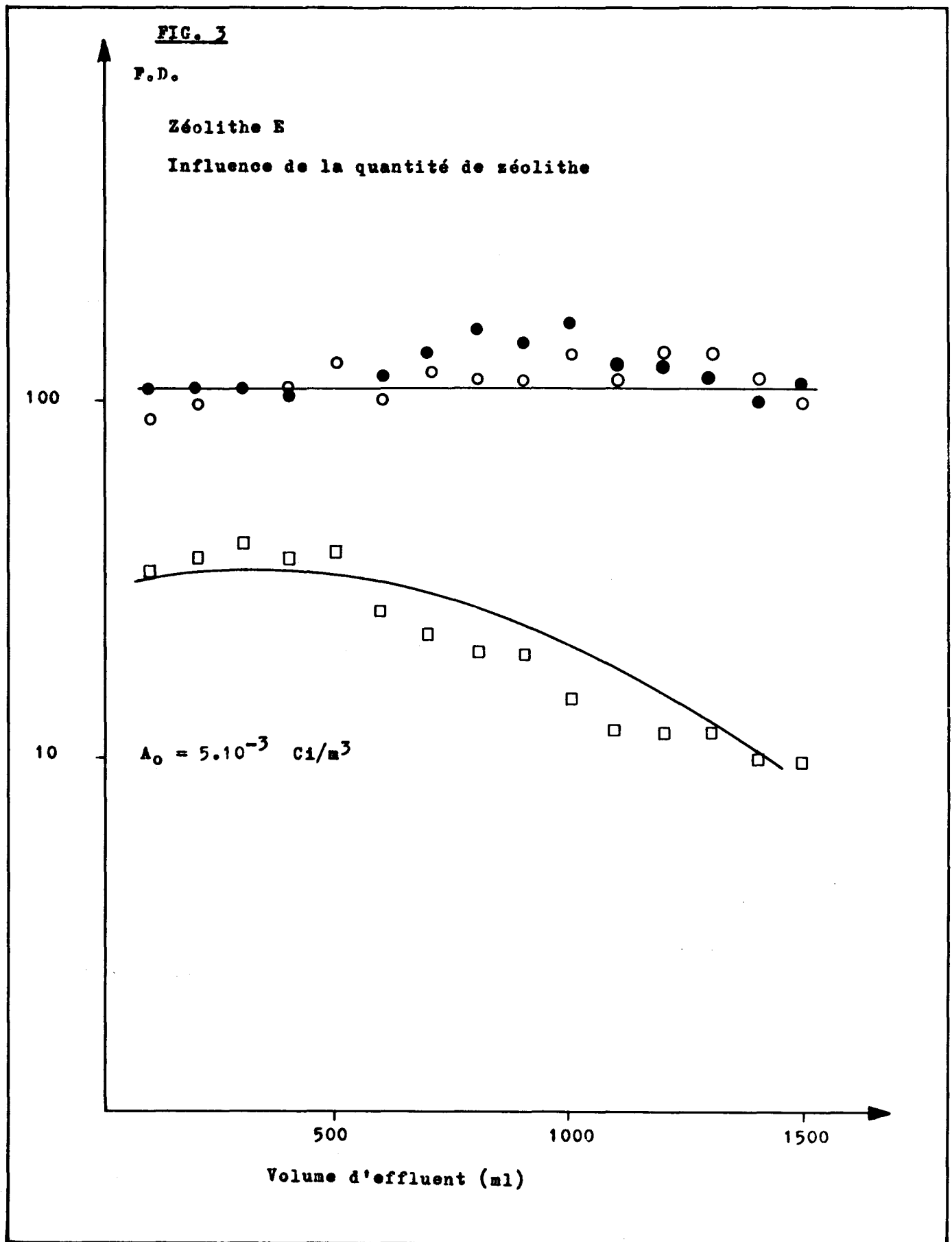


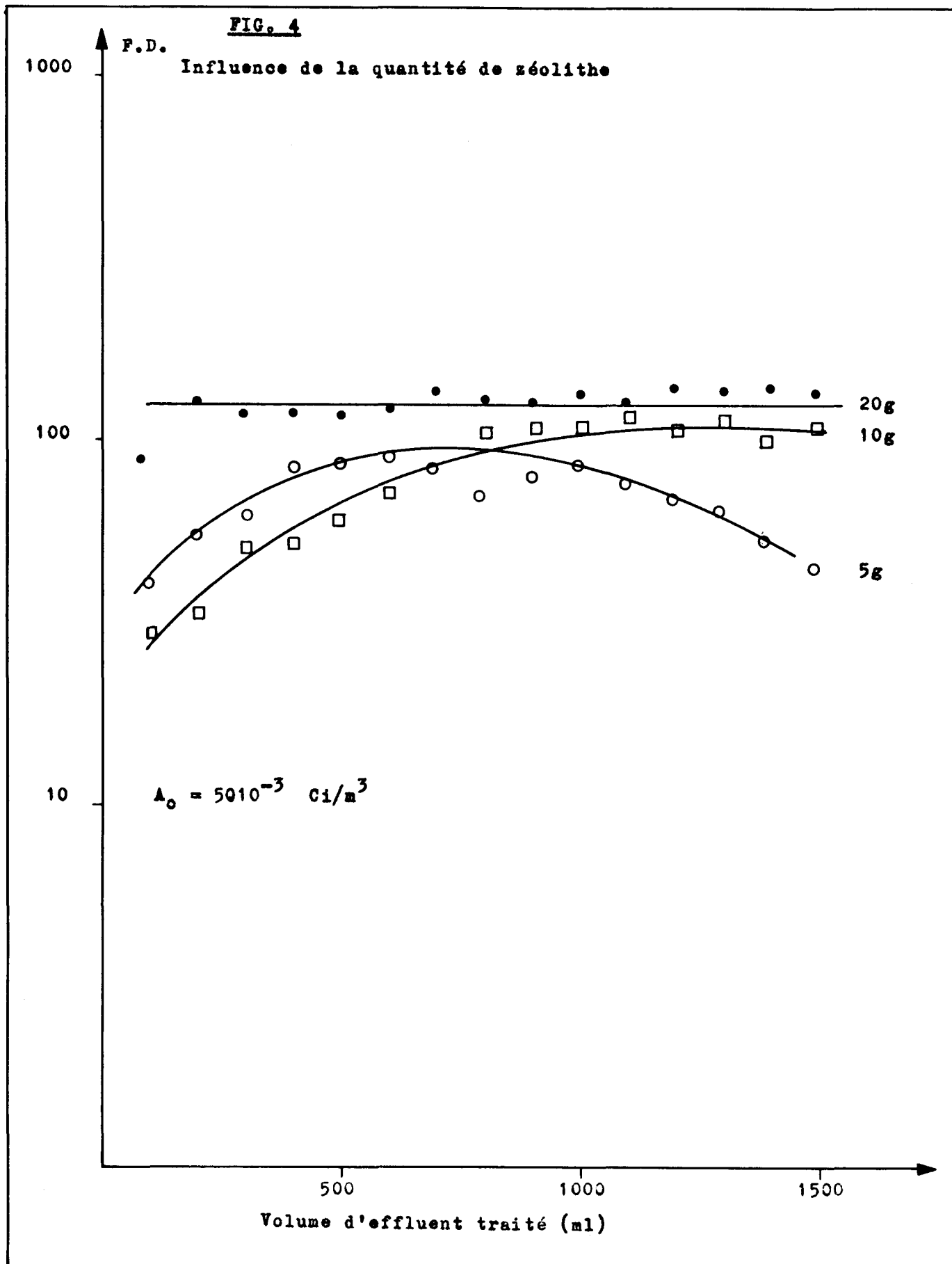
FIG. 2

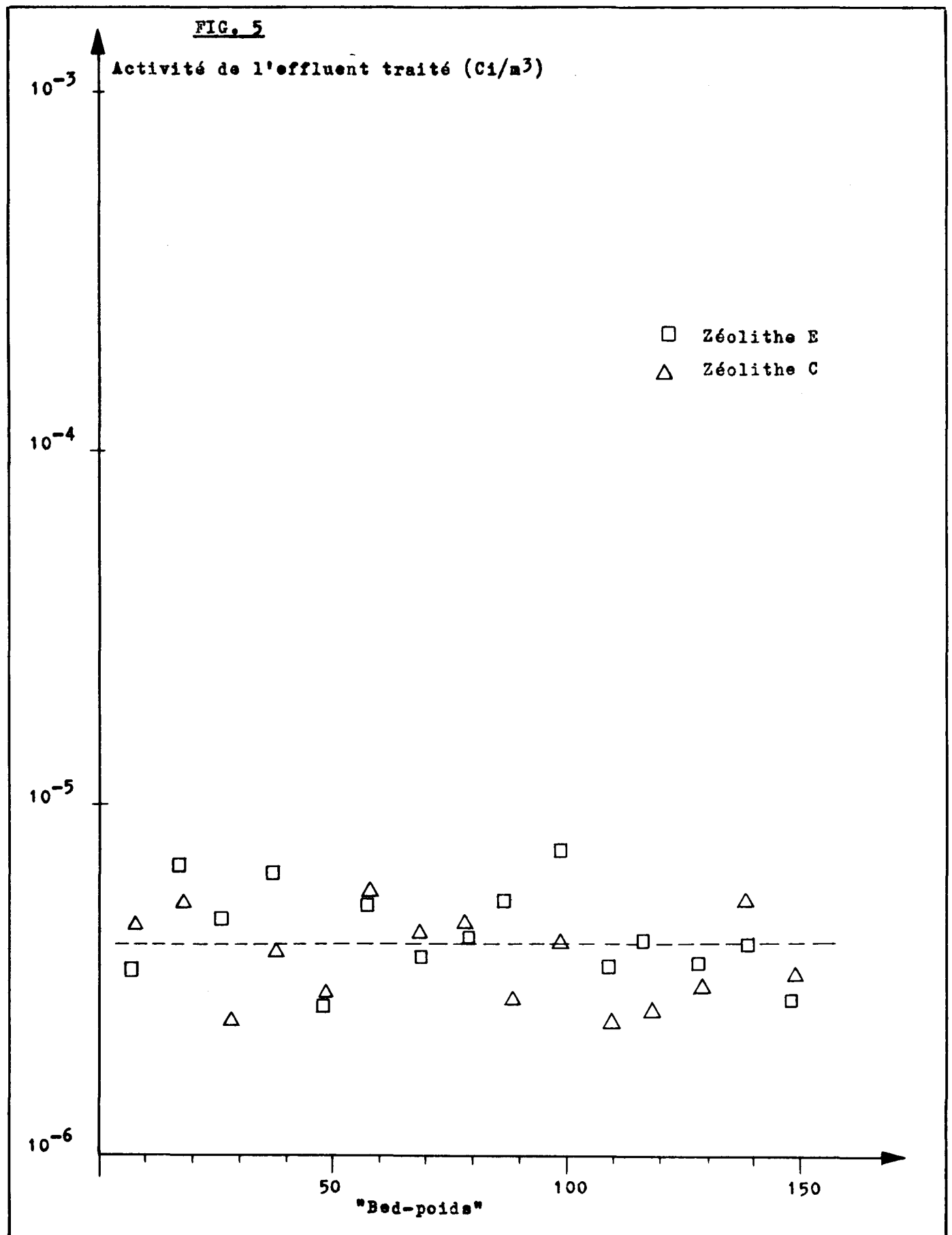
F.D. Influence du débit

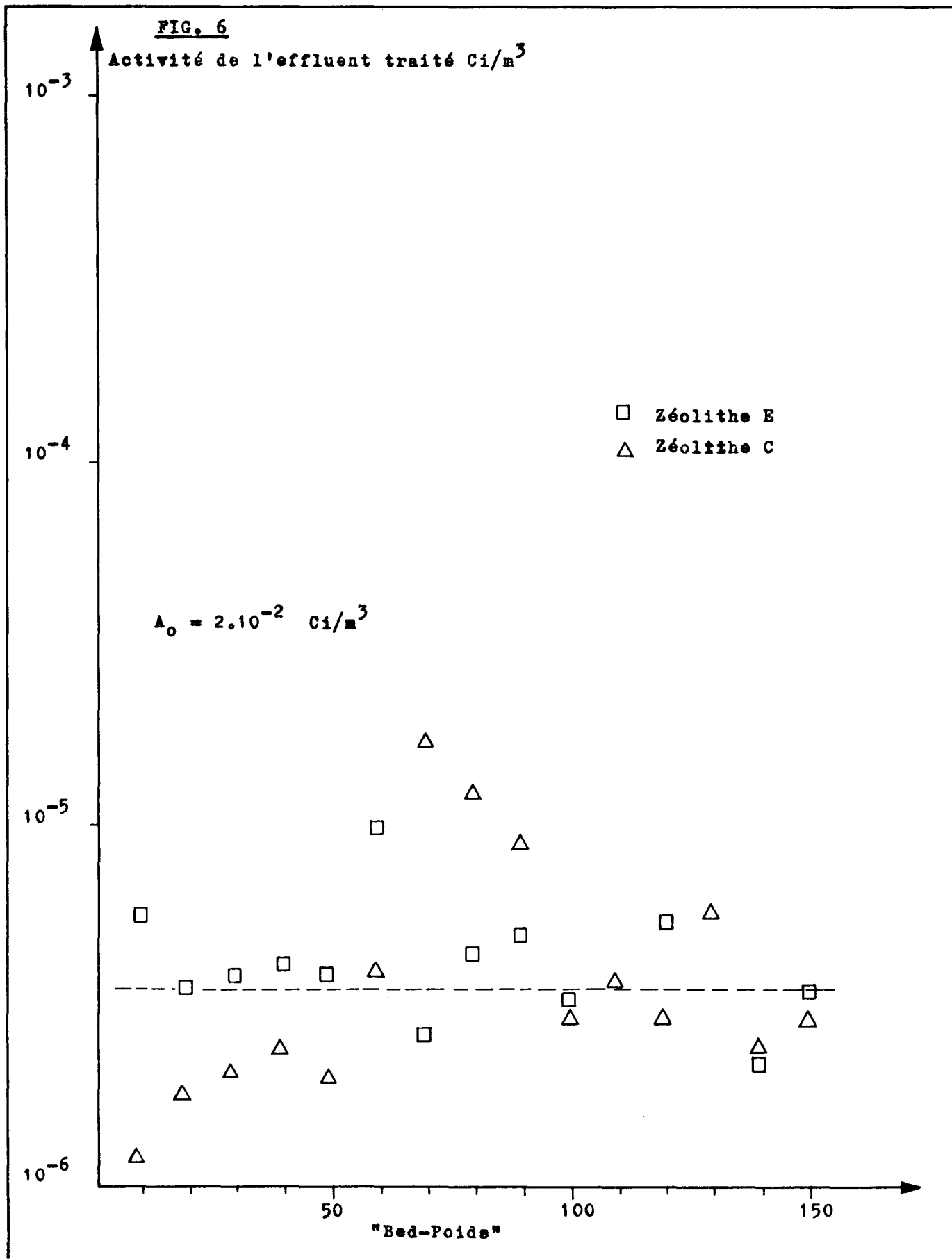
Zéolithe E

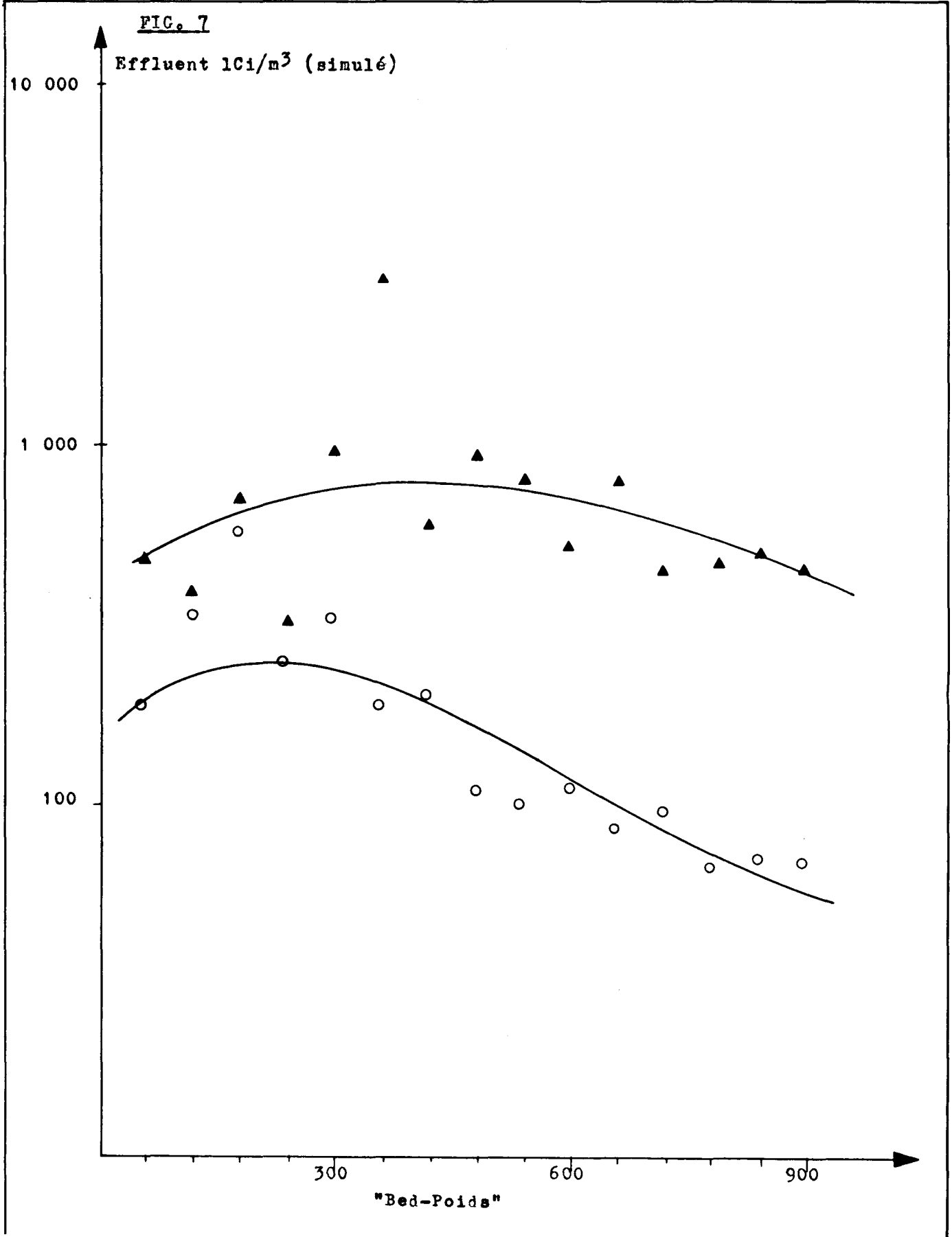


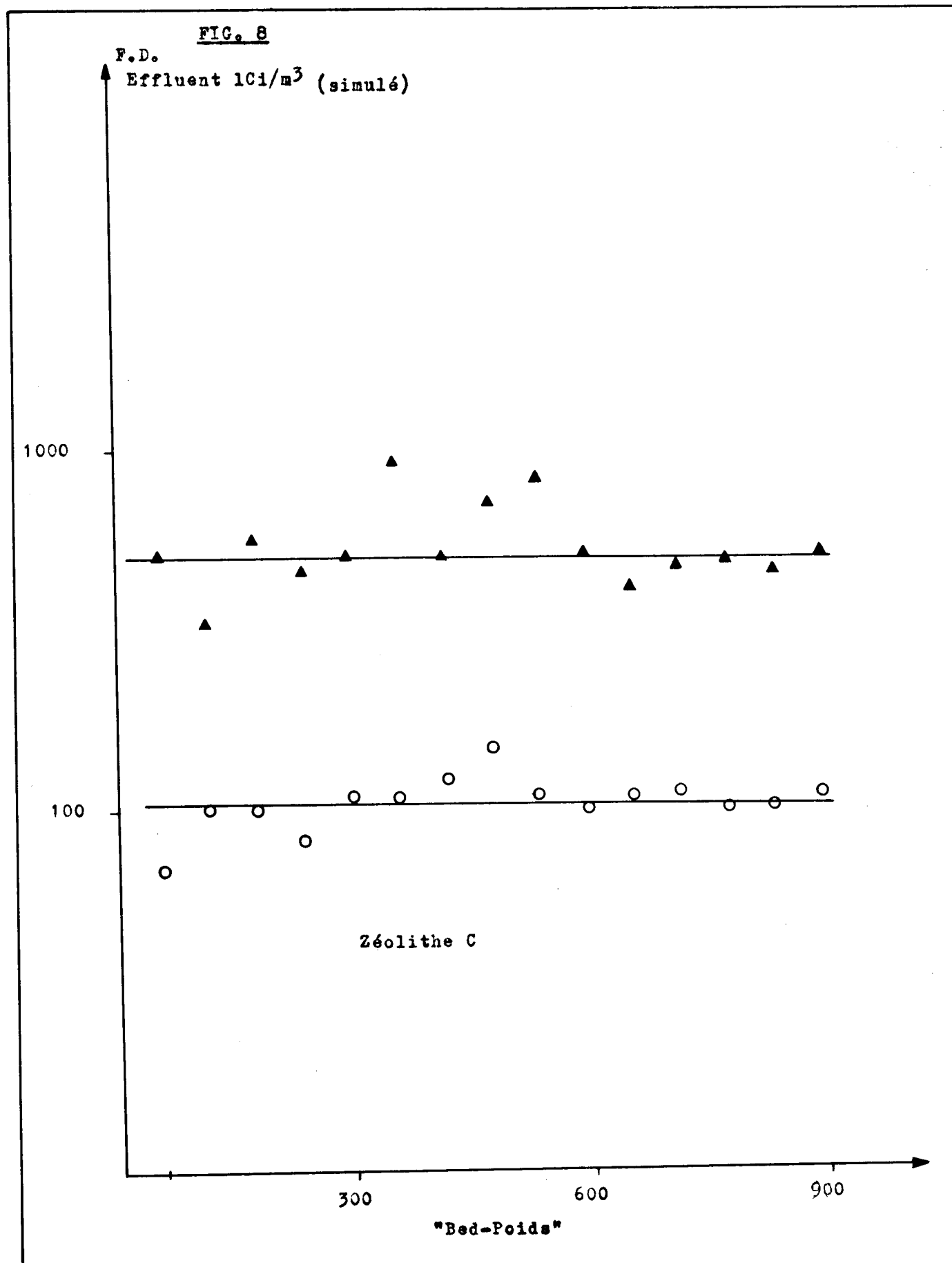


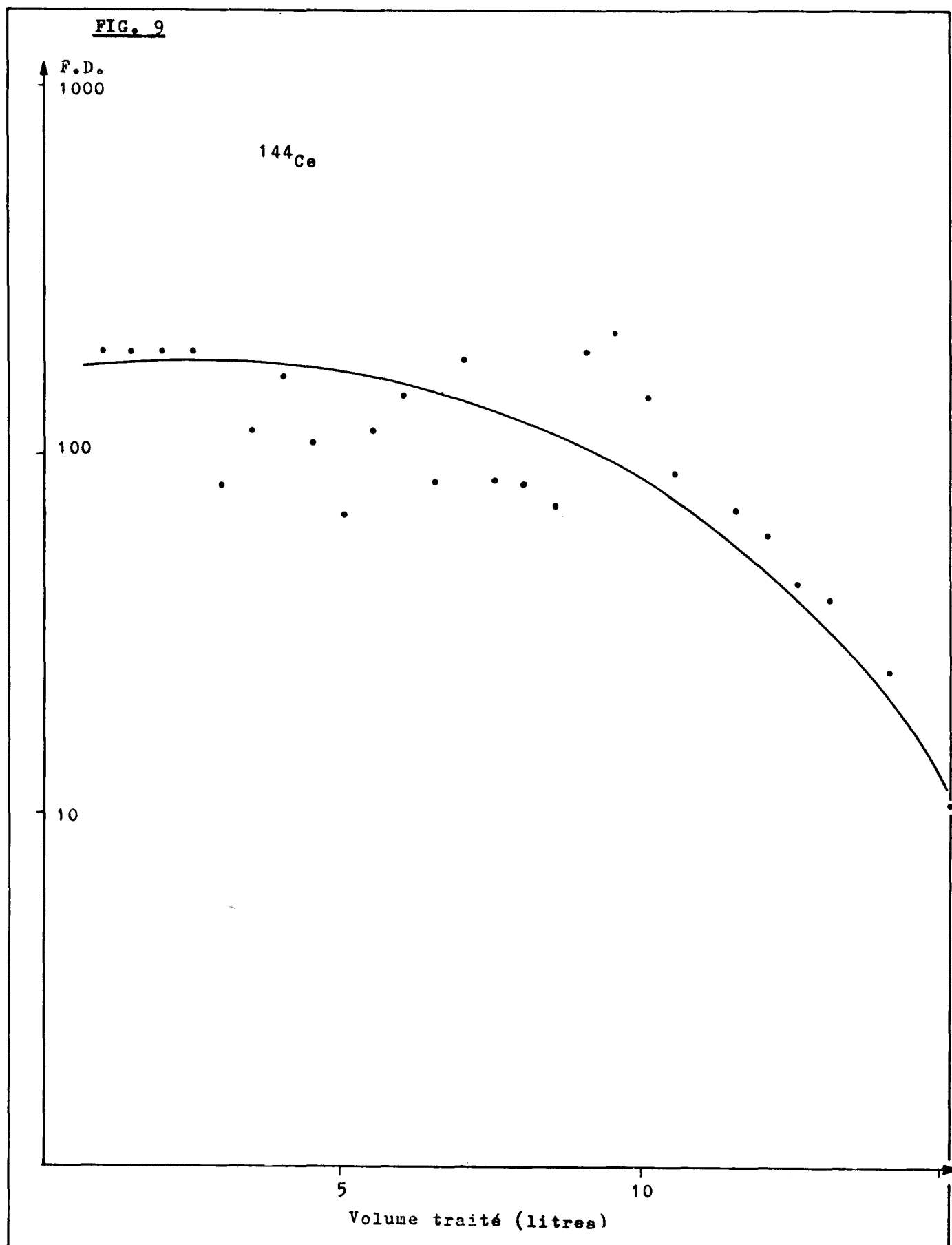




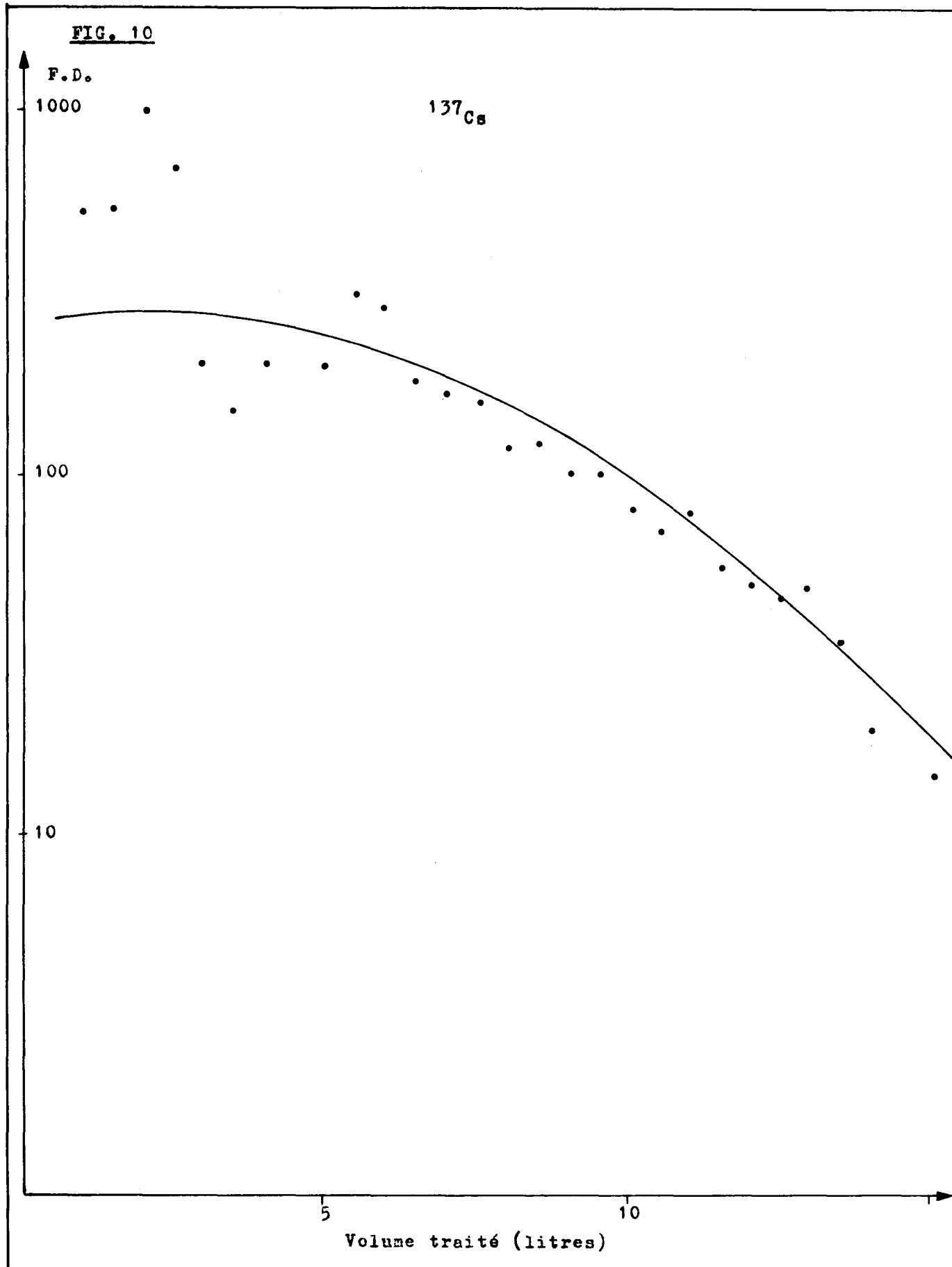


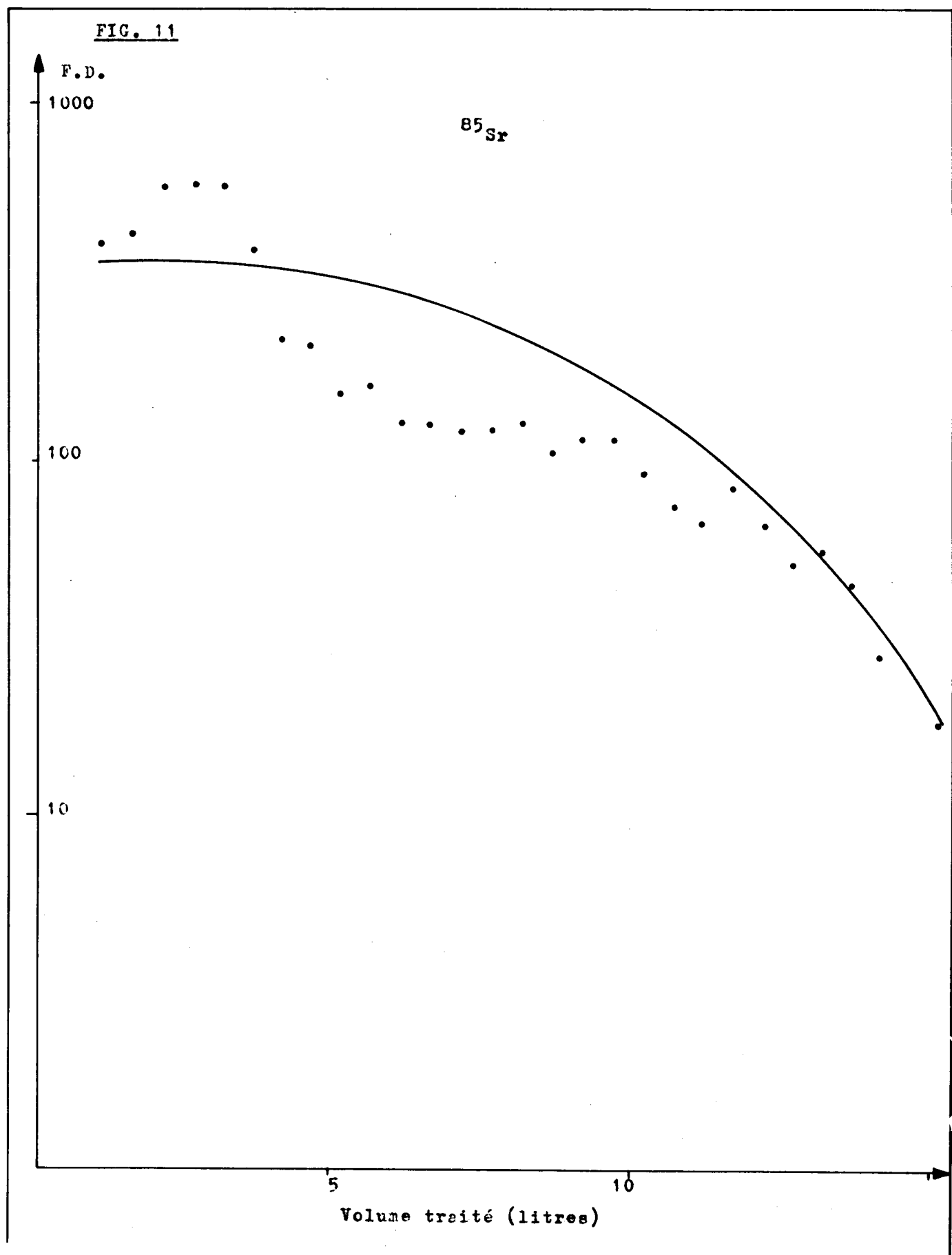


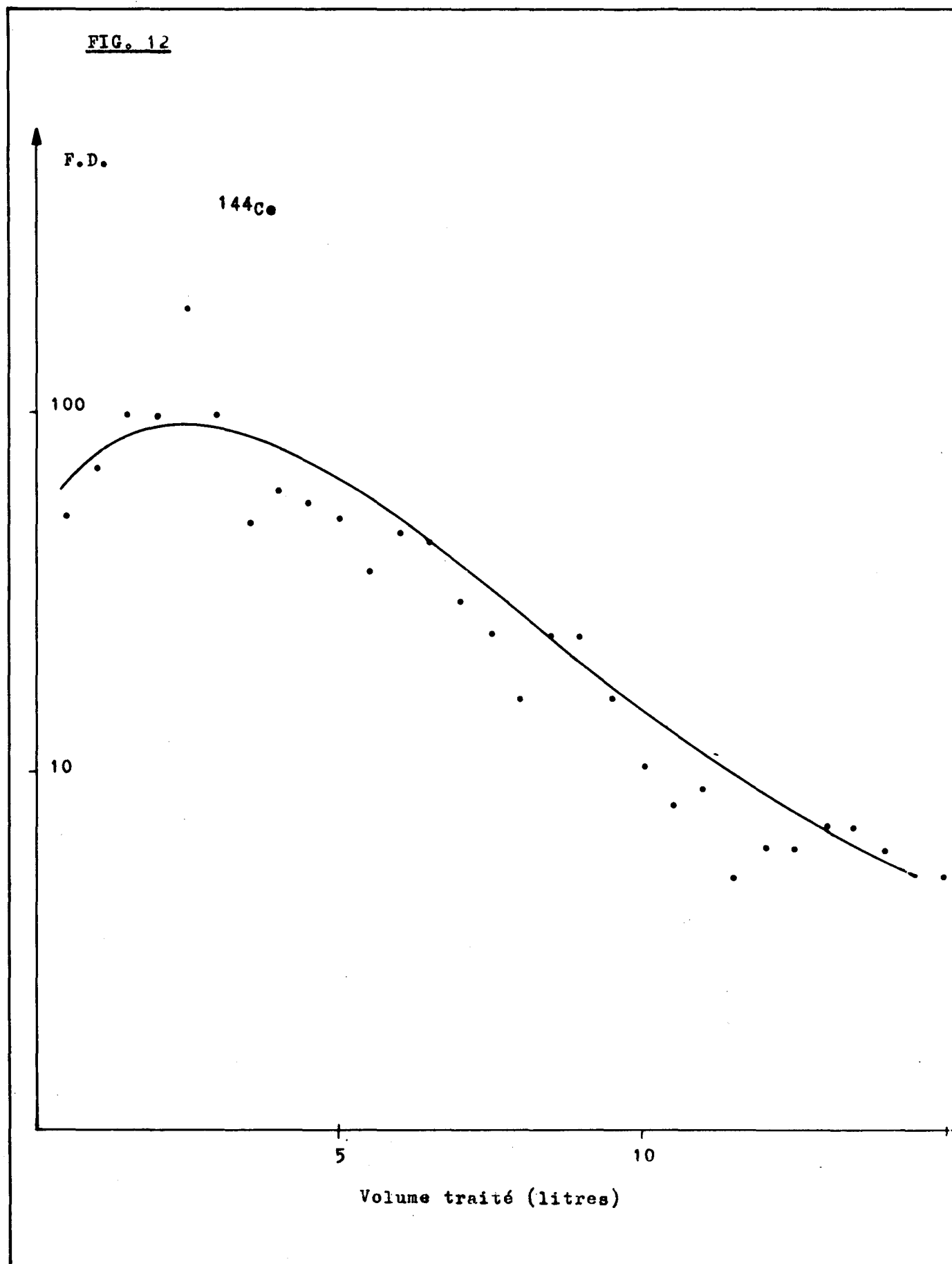












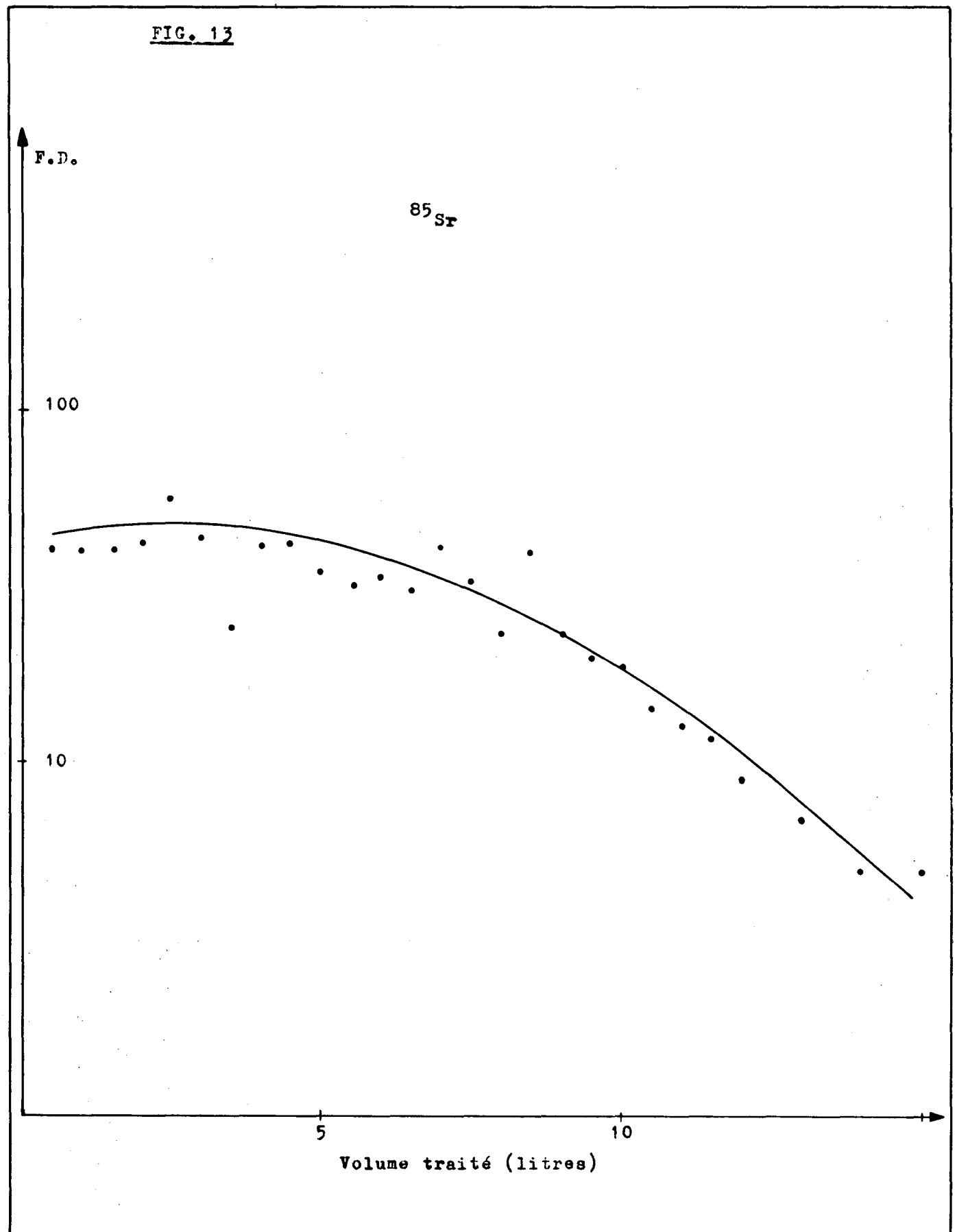


FIG. 14

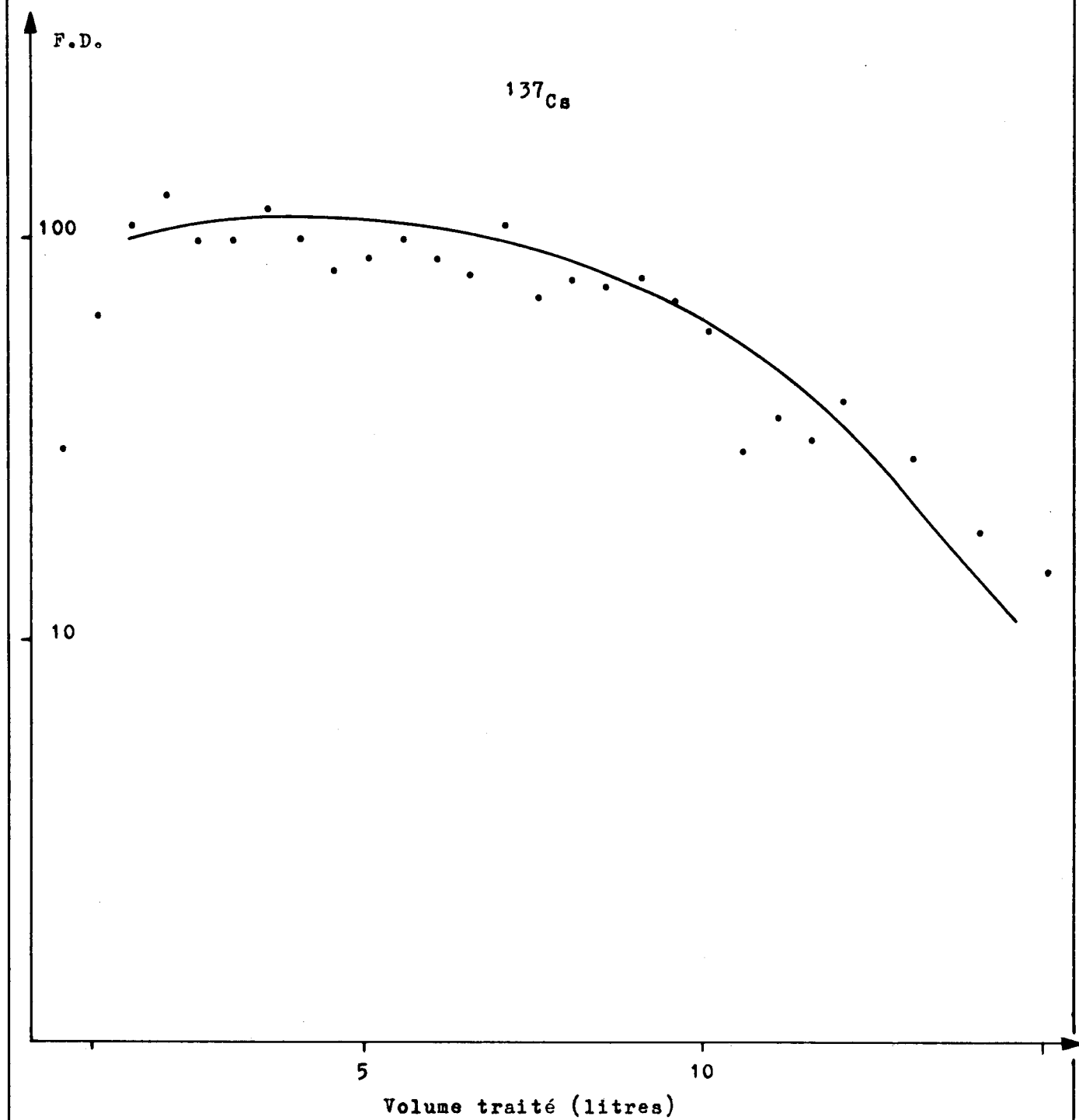
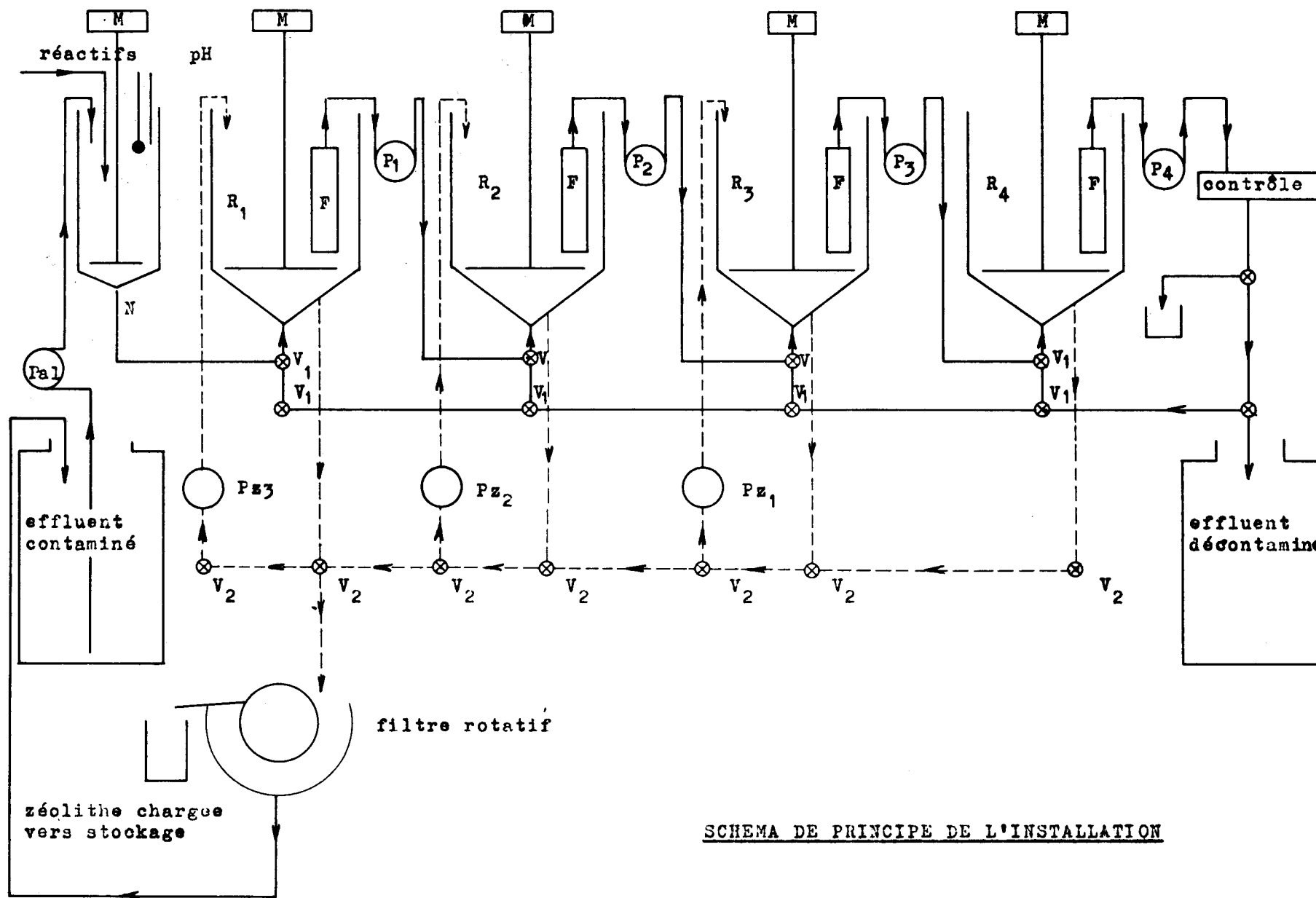
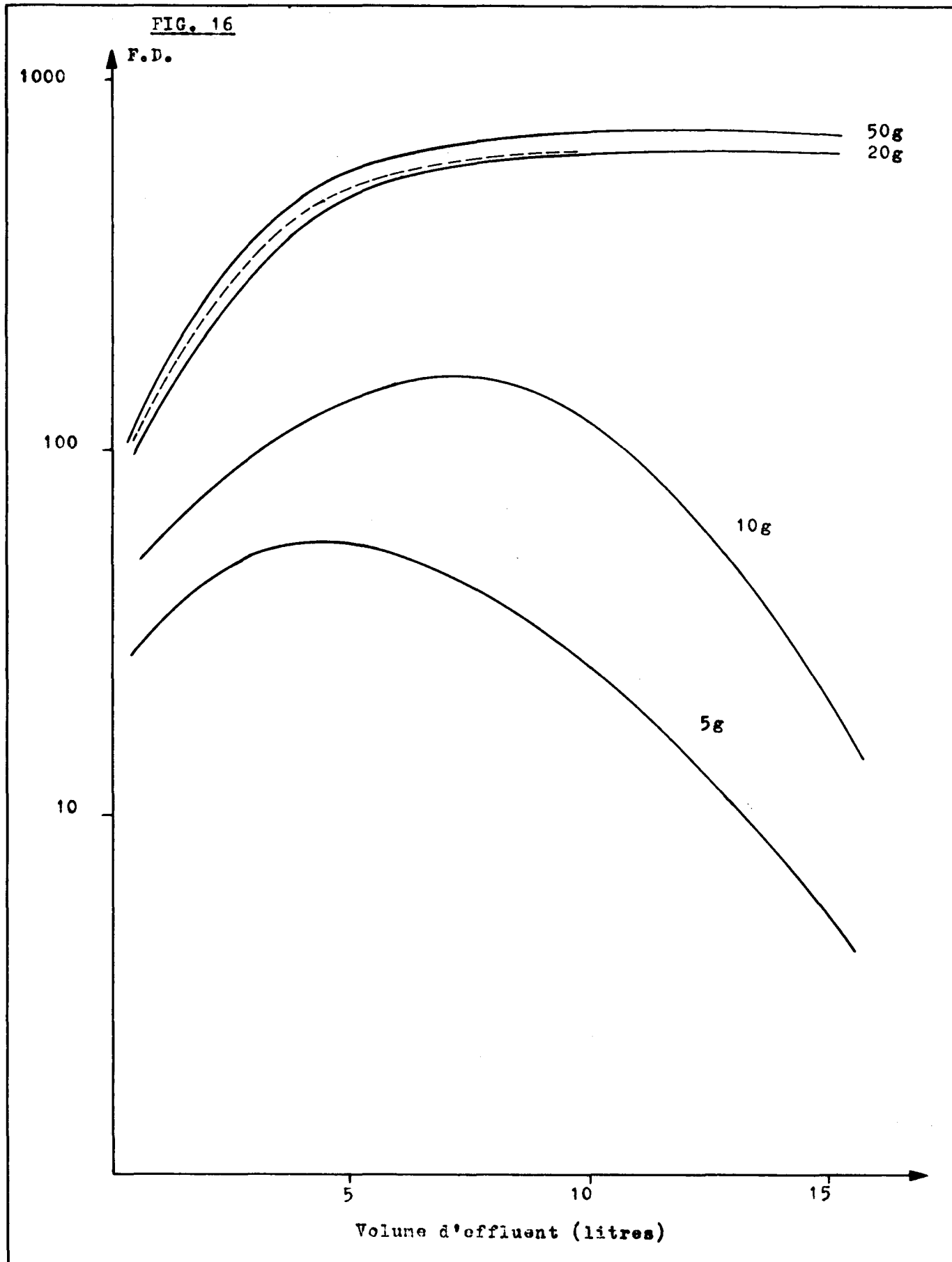
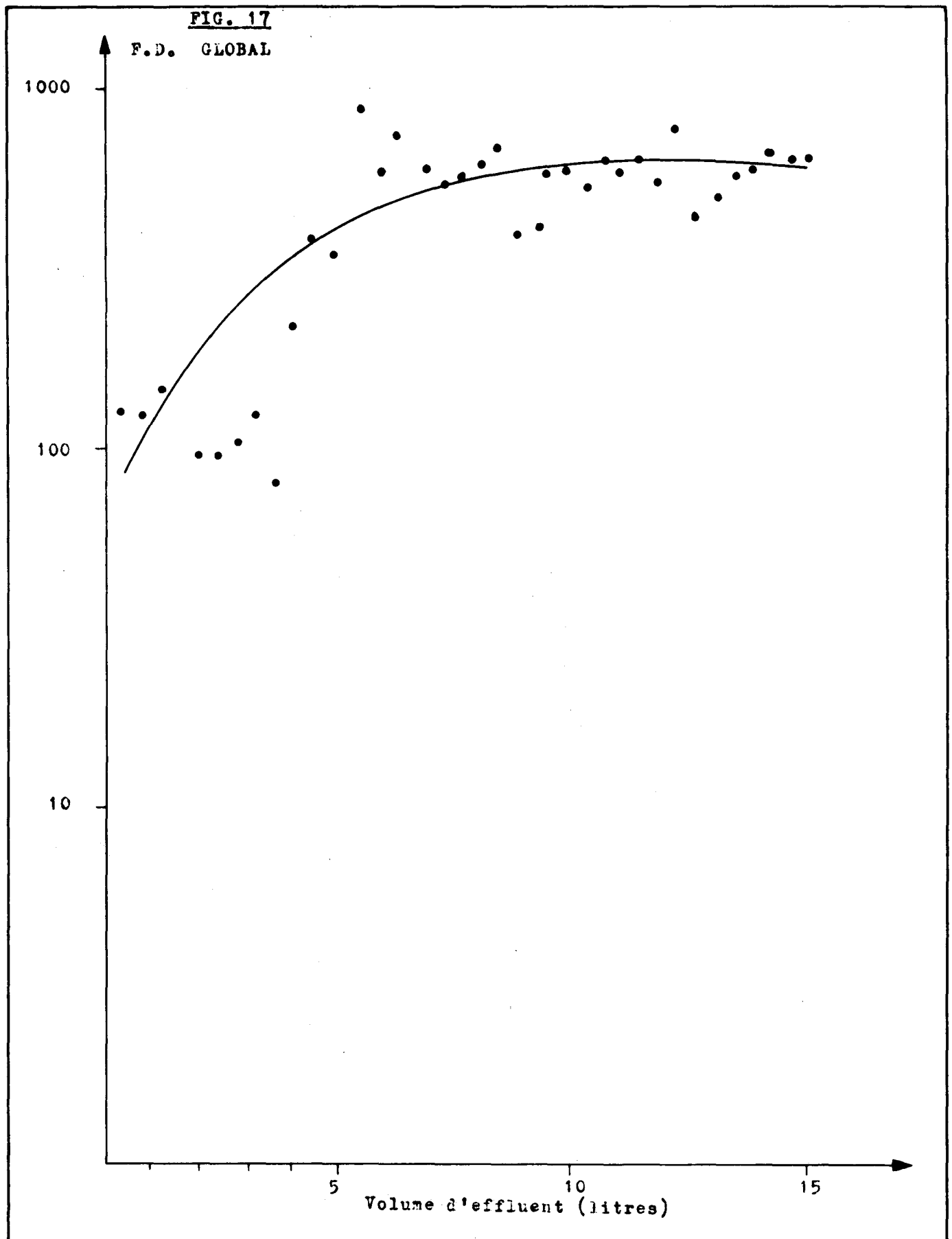


FIG. 15

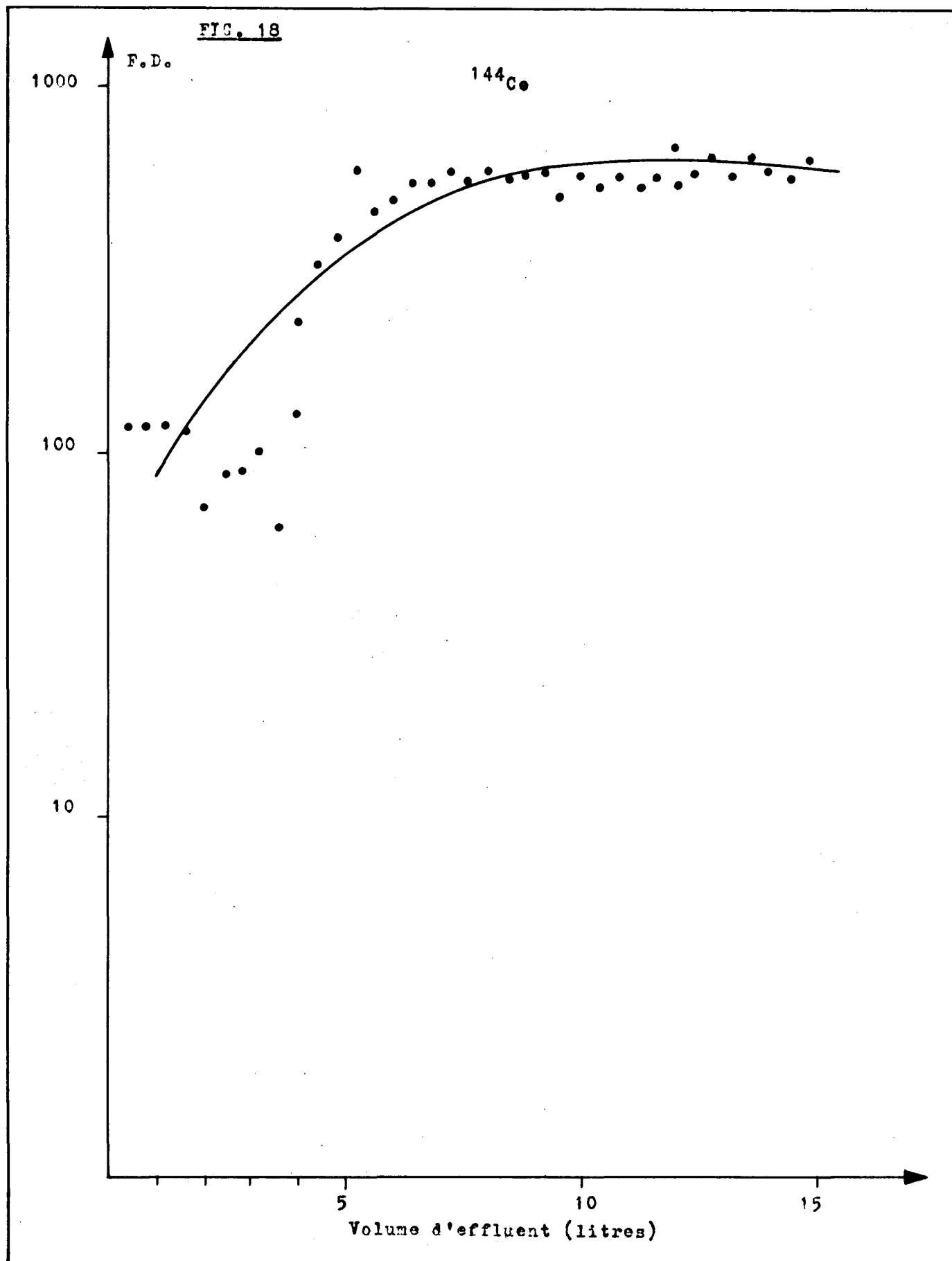


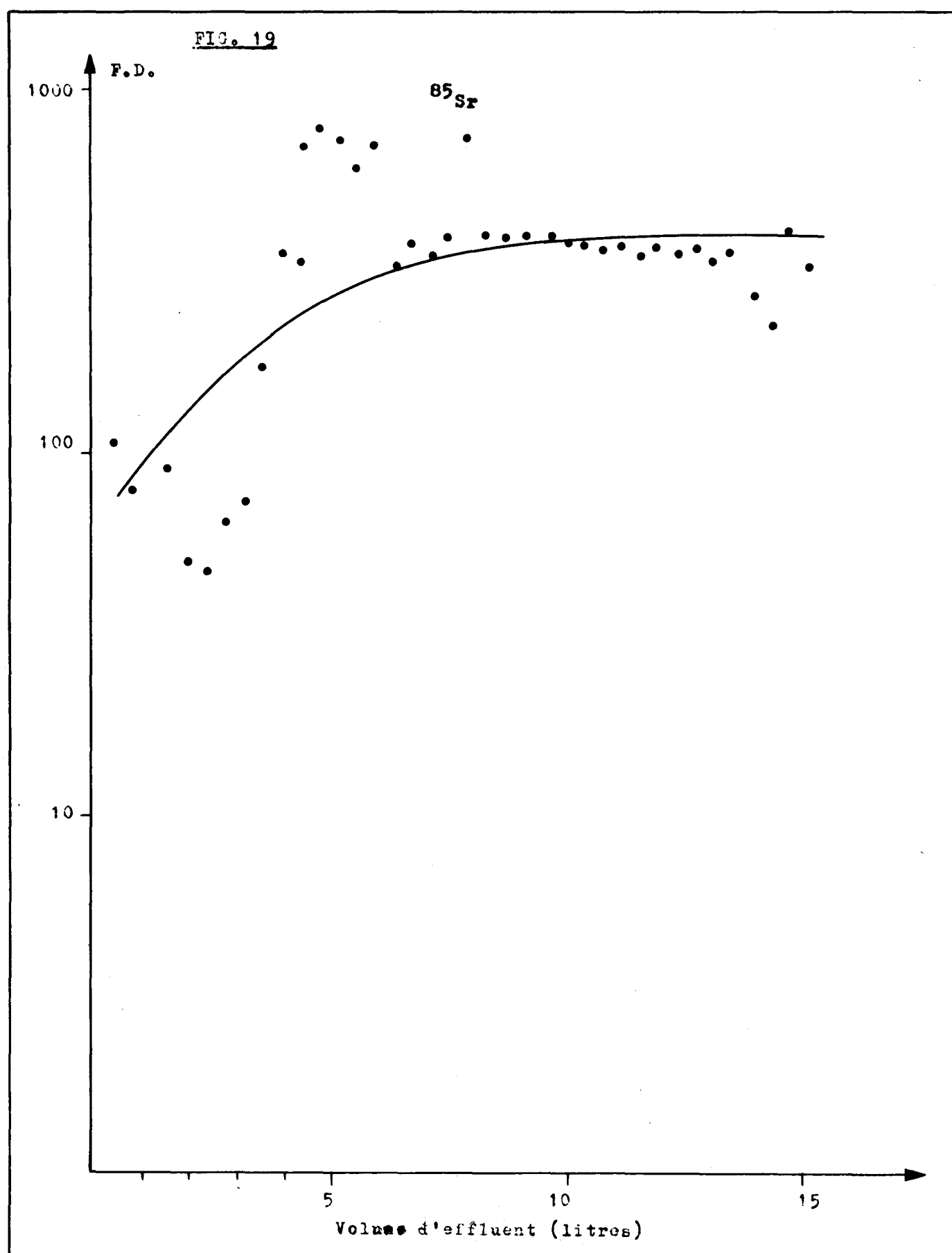
SCHEMA DE PRINCIPE DE L'INSTALLATION

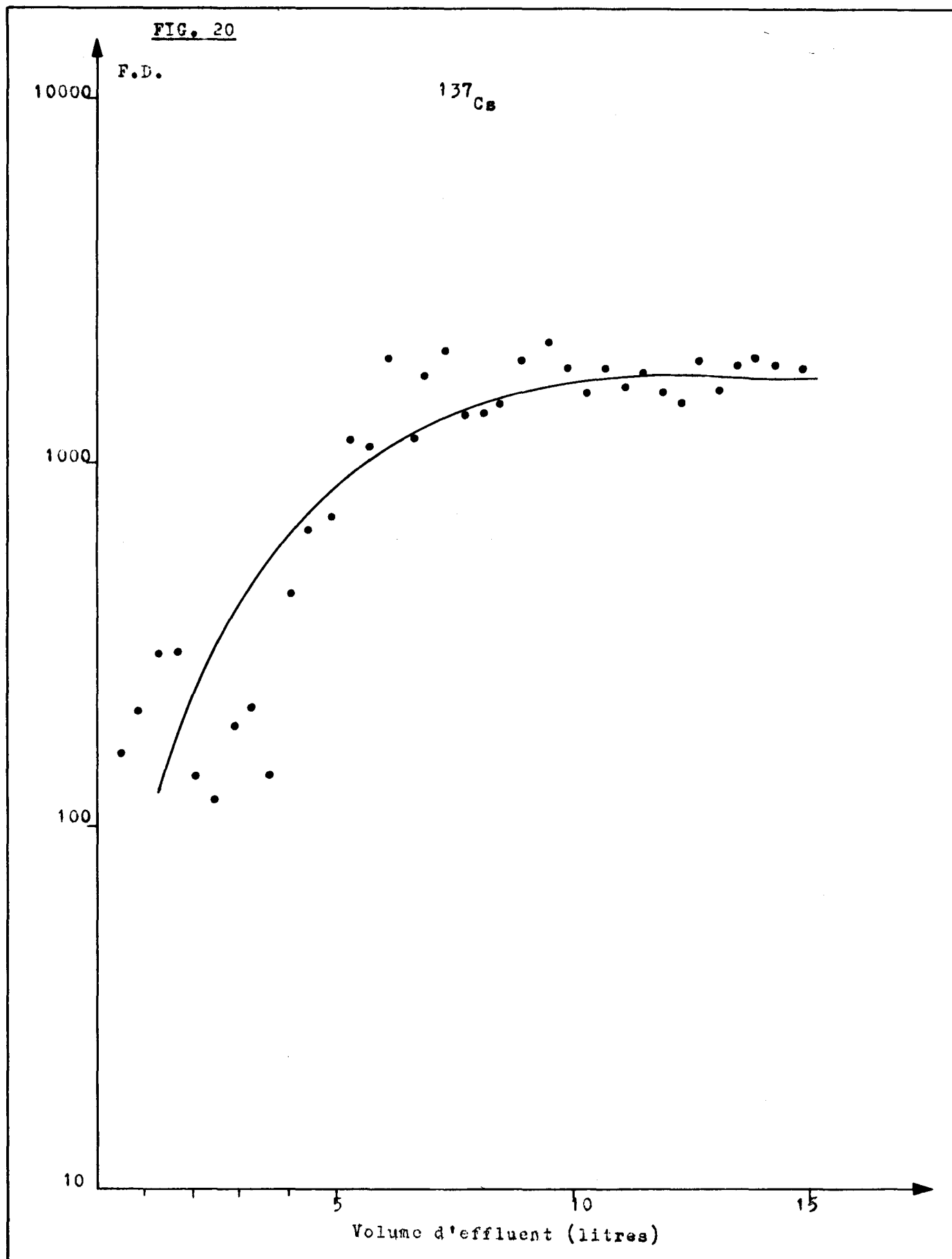


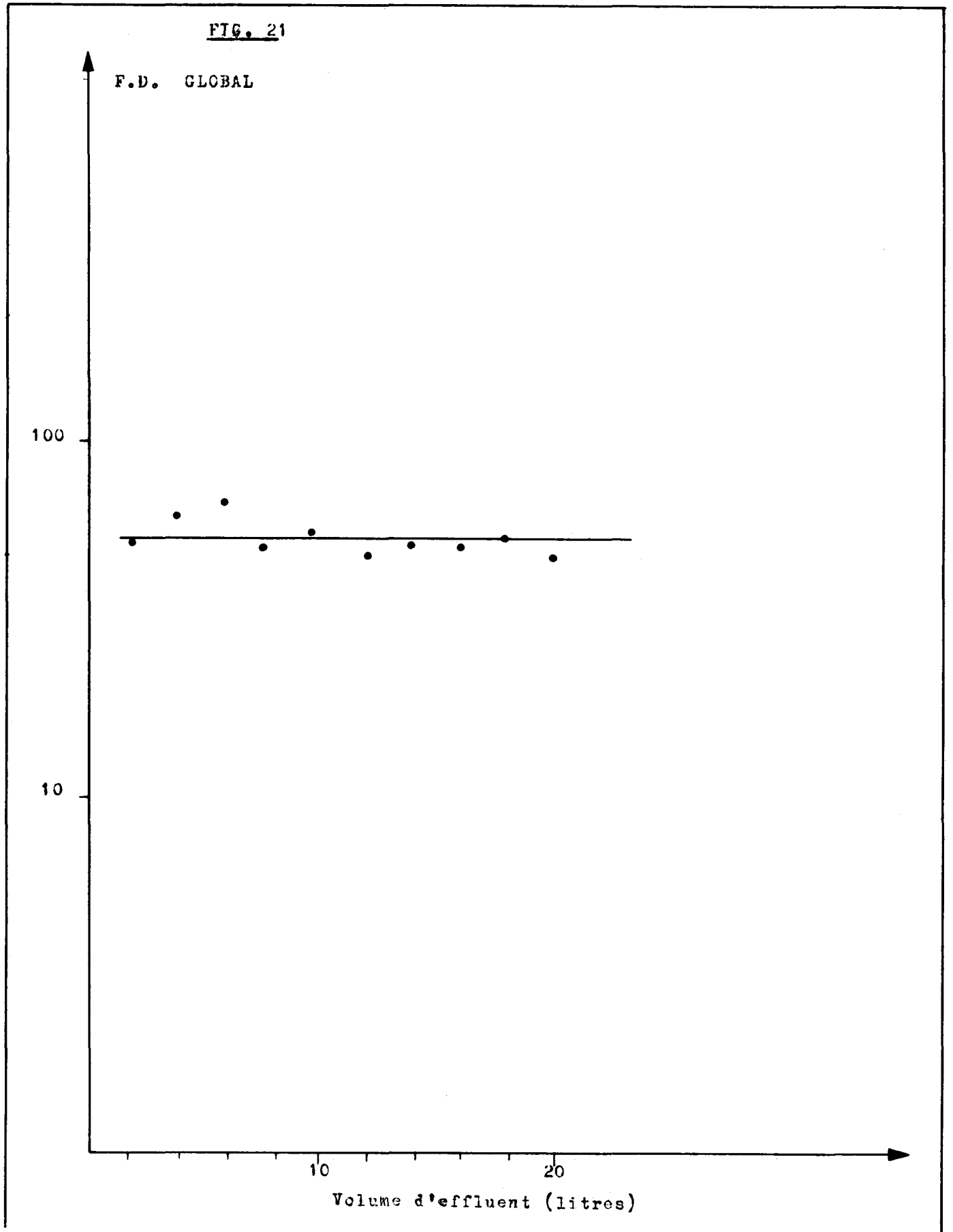


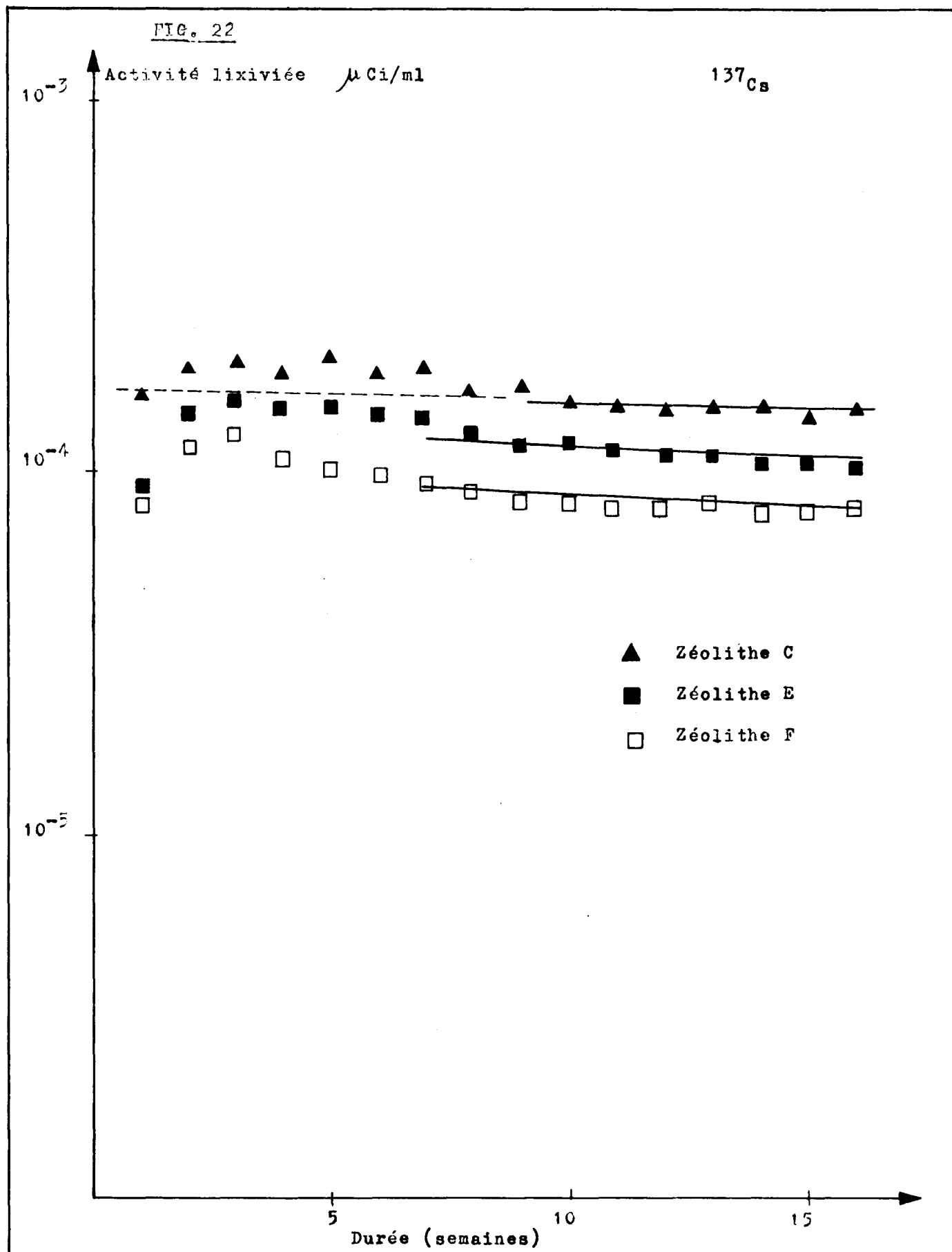


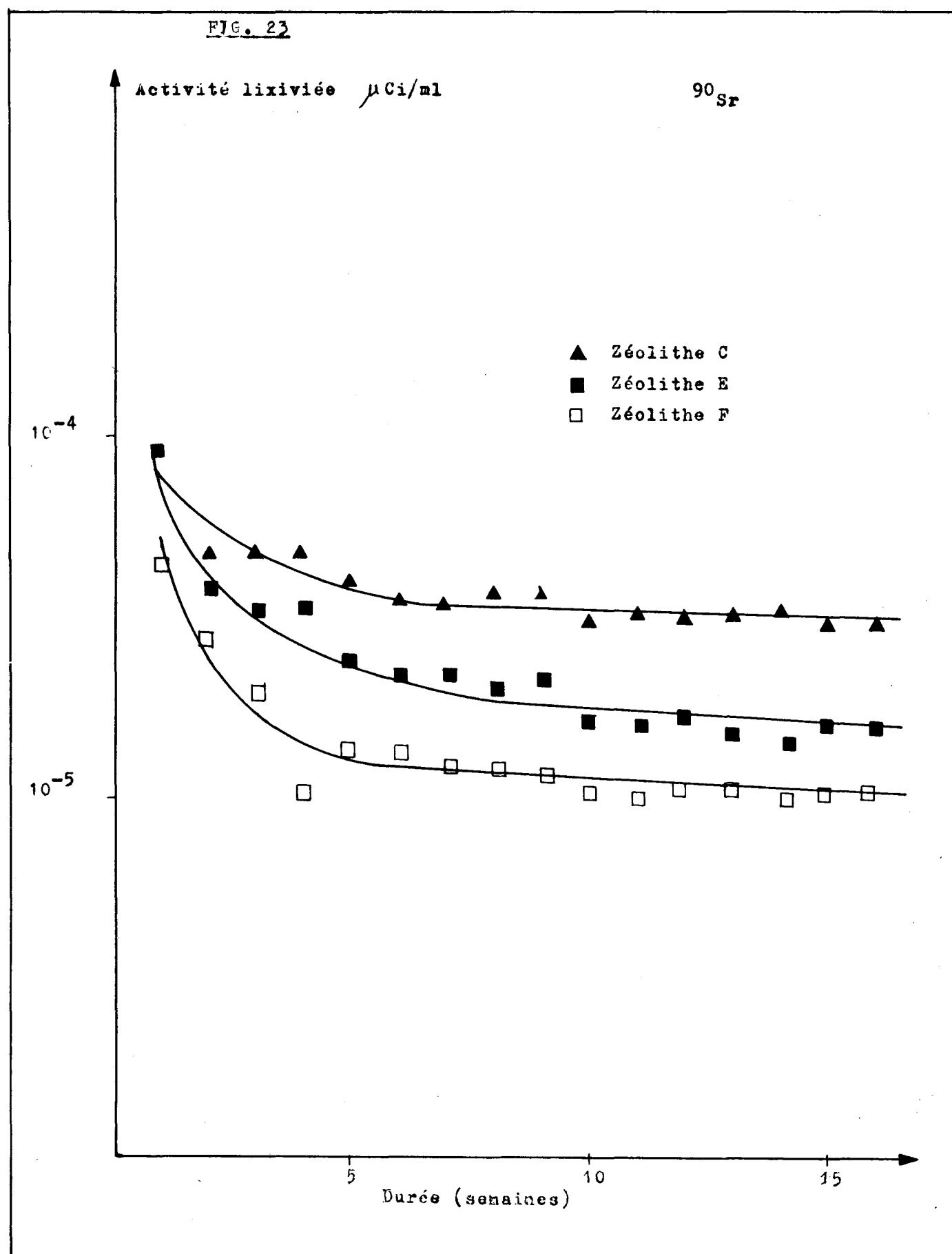


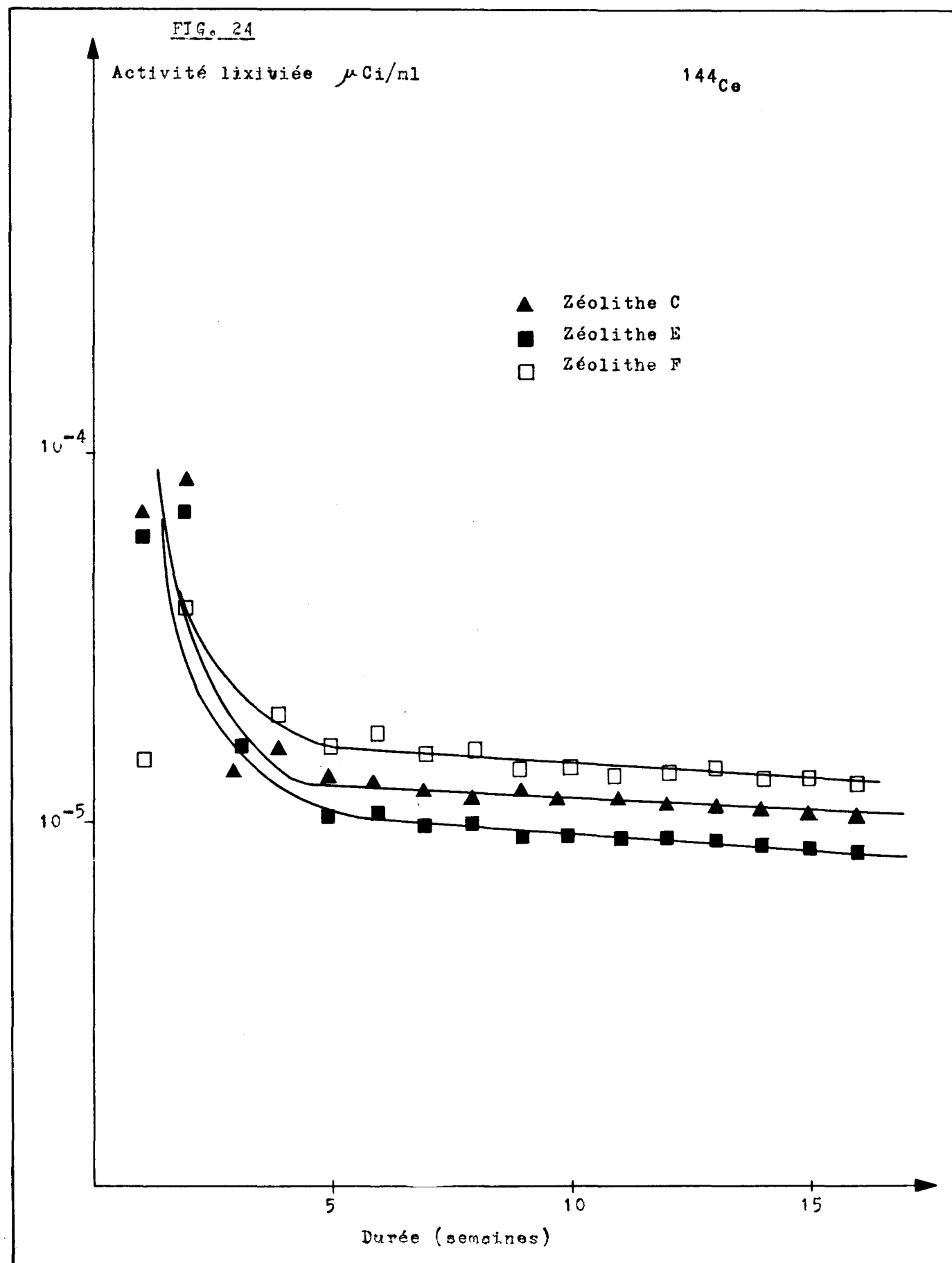


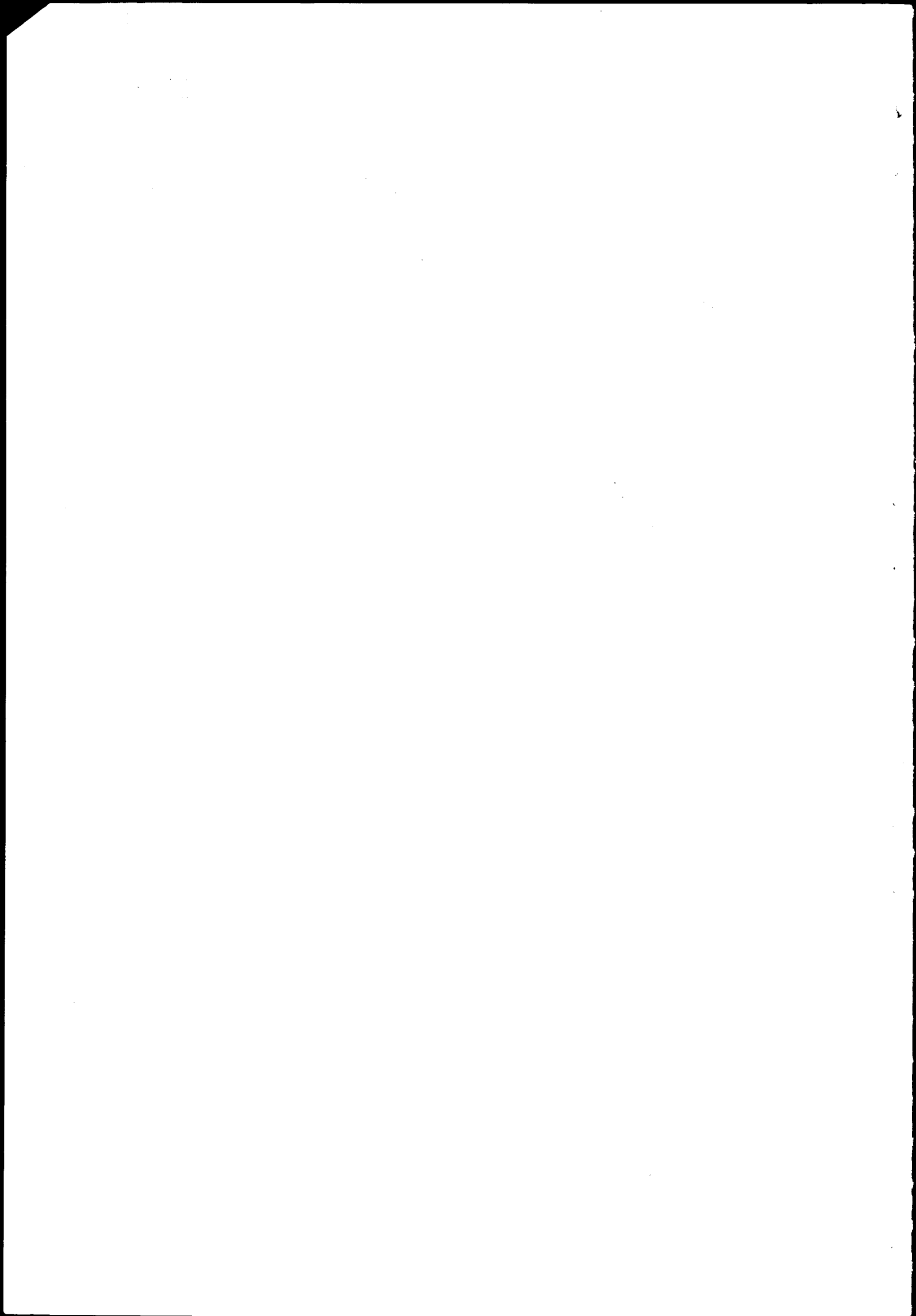














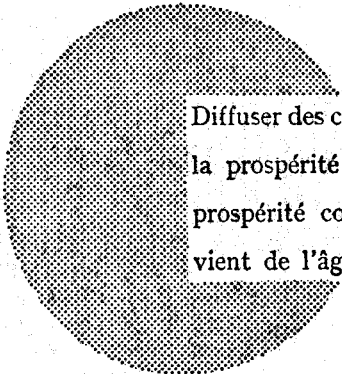
## AVIS AU LECTEUR

Tous les rapports Euratom sont signalés, au fur et à mesure de leur publication, dans le périodique mensuel **EURATOM INFORMATION**, édité par le Centre d'information et de documentation (CID). Pour souscrire un abonnement (1 an : FF 75, FB 750) ou recevoir un numéro spécimen, prière d'écrire à :

**Handelsblatt GmbH**  
**"Euratom Information"**  
Postfach 1102  
D-4 Düsseldorf (Allemagne)

ou à

**Office de vente des publications**  
**des Communautés européennes**  
2, Place de Metz  
Luxembourg



Diffuser des connaissances c'est distribuer de la prospérité — j'entends la prospérité collective et non la richesse individuelle — et cette prospérité contribue largement à la disparition du mal qui nous vient de l'âge des ténèbres.

Alfred Nobel

## BUREAUX DE VENTE

Tous les rapports Euratom sont vendus dans les bureaux suivants, aux prix indiqués au verso de la première page de couverture (lors de la commande, bien indiquer le numéro EUR et le titre du rapport, qui figurent sur la première page de couverture).

### OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

#### BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE  
40-42, rue de Louvain - Bruxelles  
BELGISCH STAATSBLAD  
Leuvenseweg 40-42, - Brussel

#### LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE  
DES PUBLICATIONS DES  
COMMUNAUTES EUROPEENNES  
9, rue Goethe - Luxembourg

#### DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER  
Postfach - Köln 1

#### NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ  
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

#### FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE  
DES PUBLICATIONS DES  
COMMUNAUTES EUROPEENNES  
26, rue Desaix - Paris 15<sup>e</sup>

#### ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO  
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

#### UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE  
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.  
51-53, rue Belliard  
Bruxelles (Belgique)