

<Original>

Traitements sur Résines des Eaux de Purge de Générateur de P. W. R. Conditionées à L' Ammoniaque

Lee, Sang Hoon & Park, Sang Hoon

Centre des Etudes Nucléaires Atomiques D'Energie en Corée

(Received June 21, 1977)

—Résumé—

Les eaux de générateur de vapeur d'un réacteur P. W. R peuvent être contaminées par des radio-éléments. Ces eaux sont habituellement conditionées "phosphate" pour limiter leur agressivité et la tendance actuelle est de remplacer les phosphate par un conditionnement "Amoniaques".

La présente étude a pour but de définir la possibilité d'épurer des eaux conditionnées à l'ammoniaque à l'aide d'échangeurs d'ion organiques.

Des Facteurs de Décontamination (F.D) en Cesium 137 et Strontium 90 et la durée du cycle d'épuration ont dû être bien meilleurs avec une colonne de 10 ml de résine Carborylique Duolite CC₄ mise sous forme acide, suivie d'une colonne de 10 ml de résine cationique Amberlite IR 120 mise sous forme acide et suivie d'une colonne de 10 ml de résine anionique Amberlite IRA 400 mise sous forme hydroxyde.

I. Introduction

Les eaux fourni de Générateur de vapeur sont conditionées "Ammoniaque"^{1,2} en pH 9.2-9.6, pour limiter leur agressivité. Nous avons fait les trois essais suivants:

(1) Essais n°1

A l'aide d'une colonne de 10 ml de résine cationique Amberlite IR 120 mise sous forme acide et suivie d'une colonne de 10 ml de résine anionique Amberlite IRA 400 mise sous forme hydroxyde.

(2) Essais n°2

A l'aide d'une colonne de 10 ml de résine carboxylique Duolite CC₄ mise sous forme

sodium, suivie d'une colonne de 10 ml résine cationique Amberlite IR 120 mise sous forme acide et suivie d'une colonne de 10 ml de résine anionique Amberlite IRA 400 mise sous forme hydroxyde.

(3) Essais n°3

A l'aide d'une seule colonne de 10 ml de résine carboxylique Duolite CC₄ mise sous forme acide.

II. L'Appareils D'essais

Figure (1) montre d'appareil d'essais présent. La capacité de stockage était 5 litres et la pompe utilisée pour alimenter les eaux contaminées en⁹⁰ Sr et¹³⁷Cs et conditionnées

l'ammonique était la pompe mesurée (1/20P).

La composition des eaux utilisées et les caractéristiques de résines employées sont suivantes.

Des Eaux

Eau demineralisée

pH de solution NH_4^+ 9.2-9.6

Activité: ^{137}Cs 1.10^{-3} à 2.10^{-3} Ci/ m^3

^{90}Sr 1.10^{-3} à 2.10^{-3} Ci/ m^3

Des Résines

Amberlite IR 120

Amberlite IRA 400

Duolite CC₄: Polyacrylique Divinylbenzene
Carboxylique Cationique Faible

III. Mode Operatoire

Les résines cationiques et anioniques étaient régénérées respectivement par HNO_3 et NaOH 1N avant d'essais par 10 volumes (100 ml) de réactif du débit de 2 vol/hr (20 ml). Elles étaient rincées ensuite jusqu'à neutralité avec de l'eau déminéralisée.

La mise sous forme sodium de la résine cationique CC₄ a été réalisée dans les mêmes conditions par de la soude 1N.

Les essais ont été réalisés en percolant au débit de 10 vol/hr (100 ml) sur les colonnes

disposées en série.

Les contrôles ont été effectués sur des prises d'échantillons de 25 ml prélevés en sortie des colonnes. La perturbation du volume percolé par ces prises d'échantillons est de l'ordre 2 à 3%. Sur ces prises d'échantillons nous avons déterminé.

*Mesure de l'activité ^{137}Cs par spectrométrie (sélecteur type SA 20) (activité à 630 KeV)

*Mesure de l'activité ^{90}Sr par comptage (E-CT 32) de l'activité après séparation chimique

*Mesure pH par pH mètre (Minisis 5,000)
Séparation Chimique de Strontium 90⁽³⁷⁾

La séparation chimique de ^{90}Sr pour mesurer l'activité ^{90}Sr a été réalisée de la manière suivante:

- Prendre une prise d'essai de 2 ml.
- S'assurer qu'elle est en milieu acide.
- Ajouter 2 ml de $(\text{NO}_3)_2 \text{Sr}$ entraîneur à 24.1 g/l ($\text{Sr}=10 \text{ g/l}$)
- Ajouter 30 ml HNO_3 fumant ($d=1.49$).
- Agiter et refroidir.
- Centrifuger.
- Jeter le liquide dans un béccher contenant 1 l d'eau.
- Dissoudre le précipité par 5 ml H_2O et re-précipiter par 15 ml HNO_3 fumant.
- Agiter et refroidir.
- Centrifuger.
- Jeter le liquide dans un béccher contenant 1 l d'eau.
- Dissoudre le précipité par 5 ml H_2O .
- Ajouter 2 ml de $(\text{NO}_3)_2 \text{Fe} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ à 36 g/l ($\text{Fe}=5 \text{ g/l}$).
- Ajouter 2 ml $\text{NH}_4(\text{OH})$ 6N.
- Agiter.
- Centrifuger.
- Mettre le surnageant dans un béccher de 50 ml.
- Y ajouter 2 ml NH_4OH concentré.
- Chauffer.

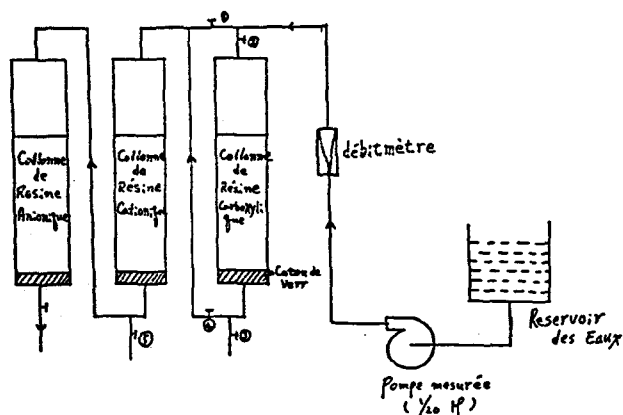


Fig. 1. Schema d'Appareil d'Essais

- Ajouter 5 ml $C_2O_4(NH_4)_2$ saturé et froid.
- Agiter et refroidir.
- Filtrer par l'aspiration.
- Laver par eau déminéralisée, alcool, éther.
- Dessécher.
- Peser Sr $C_2O_4 \cdot H_2O$.

(Sr $C_2O_4 \cdot H_2O$ dans le cas présent pèse 45.1 mg)

- Mesurer le rendement.

L'activité ^{90}Sr a été mesurée par comptage de l'activité suivant:

- Compter avec et sans écran.

-Le comptage avec écran multiplié par le coefficient d'écran est à soustraire du comptage sans écran. La différence multipliée par le rendement de séparation chimique donne la valeur pour ^{90}Sr .

Les présenter études ont été effectuées à l'aide de trois essais suivants:

(1) Essai n°1

Robinet (2) et (4) ont été fermés et robinet (1) ouvert pour écouler des eaux par une colonne de 10 ml de résine cationique Amberlite IR 120 mise sous forme acide et suivie d'une colonne de 10 ml de résine anionique Amberlite IRA 400 mise sous forme hydroxyde.

(2) Essai n°2

Robinet (1) a été fermé robinet (2) et (4) ont été ouverts pour écouler des eaux par une colonne de 10 ml de résine carboxylique Duolite CC₄ mise sous forme sodium, suivie d'une colonne de 10 ml de résine anionique Amberlite IRA 400 mise sous forme hydroxyde.

(3) Robinet n°3

Robinet (1) et (4) ont été fermés pour écouler des eaux par une seule colonne de 10 ml de résine carboxylique Duolite CC₄ mise sous forme sodium.

L'Essai n° 3 nous a donné les meilleurs rés-

Table I. Traitement sur résines d'eau de purge de G. V synthétique Facteur de décontamination (F. D)* obtenus

n°	Vol de Lit	IR 120		IRA 400		P. H (Dép=9.3)
		F. D ^{137}Cr	F. D ^{90}Sr	F. D ^{137}Cs	F. D ^{90}Sr	
1	35	36.4	17.4	50.6	28.2	9.25
2	95	53	28	36.4	105.4	7.22
3	150	53	59	44.8	99.7	7.20
4	210	46.6	81	36.4	54.7	7.20
5	280	53	105.4	48.5	64.8	7.20
6	330	45.2	84.3	35.3	214.8	7.25
7	380	37.7	168.5	22.6	138.7	7.18
8	430	56.5	179.5	40.4		7.15
9	480	56.5	780.5	37.7	365	7.10
10	530	51.4	182.5	40.4	365	7.10
11	580	53.8	196.5	56.5	176.7	7.10
12	630	56.5	(N. D)*	47	(N. D)	7.10
13	680	40.4	(N. D)	26.9	(N. D)	7.10
14	780	45.2	(N. D)	34.2	(N. D)	7.10
15	830	29.7	(N. D)	36.1	(N. D)	6.60
16	880	22.2		20.2	(N. D)	7.05
17	980	13.8	297.2	12.9	(N. D)	7.20
18	1060	8.7		10.4		7.20
19	1130	8	253.4	9	264	7.45
20	1710	6.7	135.2	6.9	256.2	7.25
21	1300		106.6		211	9.35
22	1430		100			9.3
23	1710				154	9.3
24	2030		33.7		17.7	9.9

*F. D=rapport de l'activité des eaux à traiter sur l'activité des eaux en sortie de colonne

*N. D=non décelable

ultats pour décontaminer en ^{137}Cs et ^{90}Sr et la durée du cycle d'épuration.

On a constaté qu'il est bien meilleur d'utiliser une colonne de résine carboxylique mise sous forme acide, suivie d'une colonne de résine cationique et suivie d'une colonne de résine anionique.

IV. Résultats Et Discussions

(1) Les résultats d'Essai n°1 sont montrés

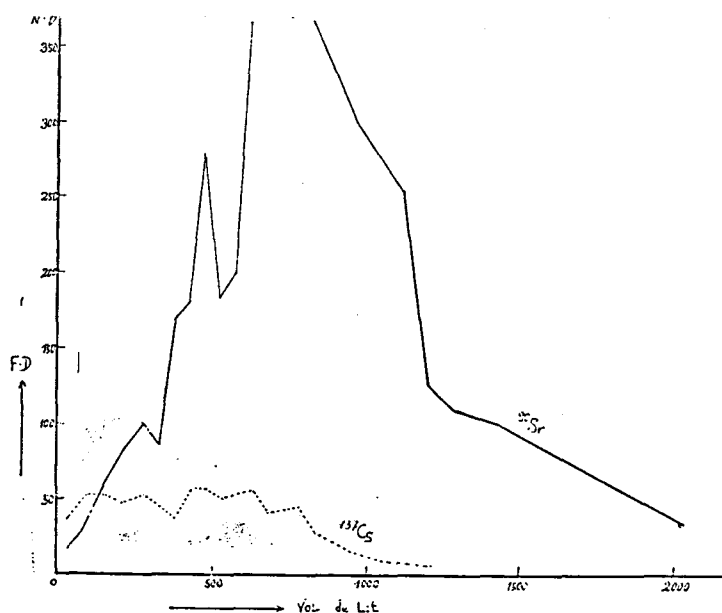


Fig. 2. Facteur de décontamination pour ^{90}Sr et ^{137}Cs sur résine IR 120

Table I. Traitement sur résines d'eau de purge de G.V synthétique. Facteur de décontamination (F.D)* obtenus

n°	Vol de Lit	CC ₄			IR 120			IRA 400		
		F. D ^{137}Cs	F. D ^{90}Sr	P. H (Dep=9.4)	F. D ^{137}Cs	F. D ^{90}Sr	P. H	F. D ^{137}Cs	F. D ^{90}Sr	P. H
1	30	49.6	81.4	11.40	73.6	65.6	5.2	58.5	110	6.4
2	200	49.6	45.3	10.40	57	48.3	6.25	67	67.9	10.03
3	300	53	20.1	10.1	63.3	69.1	5.85	67	100.1	9.08
4	420	25.3	41.3	9.9	25.3	108.4	9.14	14.3	26.1	9.22
5	520	1	50.2	10.07	52.3	46.5	10.05	39.2	132.7	9.33
6	820	1	64.6	9.25	11.3	64	9.74	10.2	73.9	9.76
7	1020	1	71.3	9.20	1.4	59.3	9.36	1.5	61.1	9.40
8	1100	1	48	9.05		54	9.10		48	9.21

*F. D=rapport de l'activité 'des eaux à traiter sur l'activité des eaux en sortie de colonne

sur Table I et Fig. 2. On constate que la décontamination en ^{137}Cs est réalisée avec un F.D. moyen de 40 jusqu'à 1000 volumes percolés et que celle en ^{90}Sr F.D. 300 est bien supérieure, comme il fallait d'y attendre (affinité de la résine pour les ions divalents plus important que pour les ions monovalents).^{4, 5)}

Nous constatons également que le pH des eaux traitées est voisin de la neutralité jusqu'

à 1,300 volumes percolés.

Dans le but d'augmenter la durée d'un cycle d'épuration, nous avons envisagé dans l'essai suivant une épuration préalable des eaux par percolation sur une colonne de résine carboxylique dont la capacité en Strontium 90 est réputée bonne même dans les milieux très salins.

(2) Les résultats d'Essai n°2 sont montrés sur Table II et Fig. 3, 4 et 5.

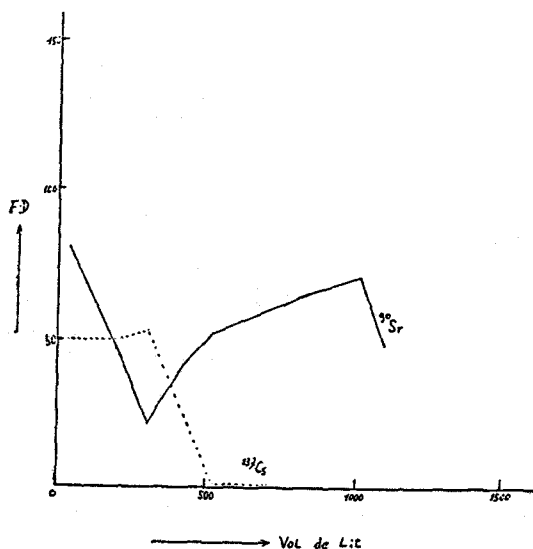


Fig. 3. Facteur de décontamination pour ⁹⁰Sr et ¹³⁷Cs sur résine CC, sous forme sodium.

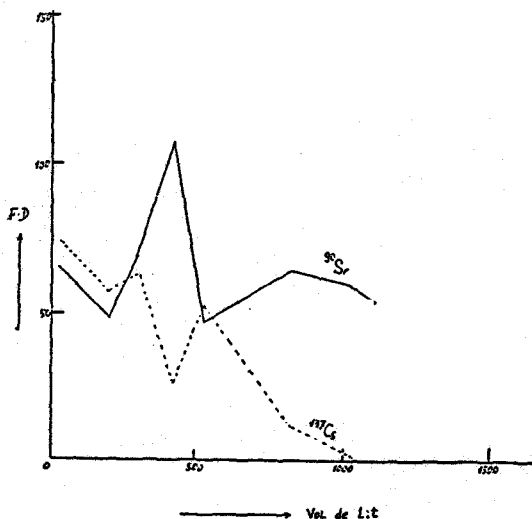


Fig. 4. Facteur de décontamination pour ⁹⁰Sr et ¹³⁷Cs sur résine IR 120

On aperçoit que la percolation sur la résine carboxylique travaillant en cycle sodium n'a pas permis d'augmenter la durée du cycle d'épuration sur la colonne d'Amberlite IR 120.

Il est probable que la présence des ions sodium relargués par la résine Duolite CC, soit la cause de ce résultat.

Table III. Traitement sur résine carboxylique CC, d'eau de purge de G.V synthétique. Facteur de décontamination (F. D)* obtenus

n°	Vol de Lit	F. D ¹³⁷ Cs	F. D ⁹⁰ Sr	P. H (Dep=9.5)
1	300	30	46.7	5.6
2	400	43	117.5	6.0
3	600	40.5	212.1	6.35
4	670	34.5	(N. D)*	6.0
5	810	24.2	(N. D)	6.4
6	880	16.8	(N. D)	6.57
7	990	12.3	179	6.55
8	1050	8.0	3.36	6.61
9	1120	3.8	364	6.91

*F. D=rapport de l'activité des eaux à traiter sur l'activité des eaux en sortie de colonne

*N. D=non Décelable

Nous avons donc décidé d'effectuer un Essai n° 3 à l'aide uniquement d'une colonne de résine carboxylique pour contrôler l'épuration en strontium 90 dans ces conditions.

(3) Les résultats sont montrés sur Table III et Fig. 6. On constate une amélioration de la décontamination en strontium 90 sur la résine Duolite CC, (F.D. moyen 200) par rapport à l'essai précédent sans toutefois une

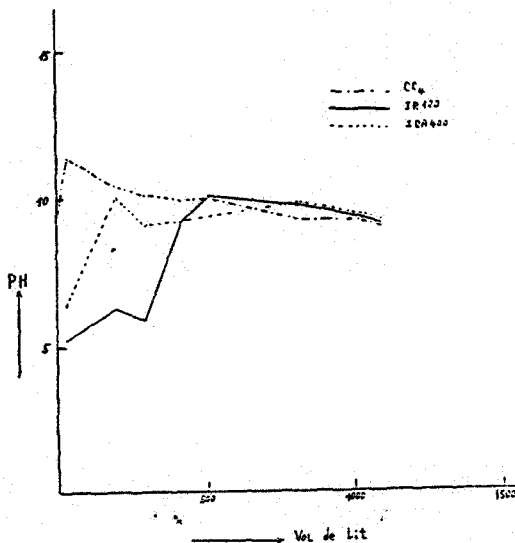


Fig. 5. P. H sur résines CC, IR 120 et IRA 400

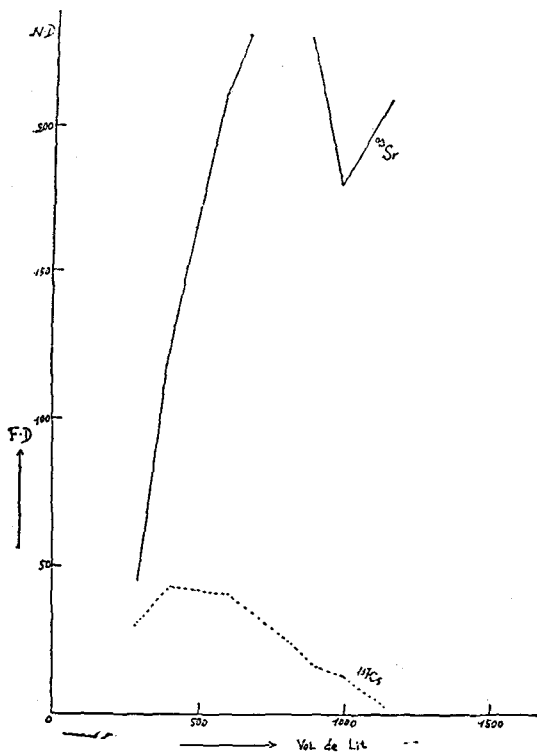


Fig. 6. Facteur de décontamination pour ^{90}Sr et ^{137}Cs sur résine CC, sous forme acide

augmentation de la durée du cycle (F. D. ^{90}Sr 40 à 1,000 volumes percoles).

On constate également que vis à vis du ^{137}Cs , les F. D. obtenus sont moins élevés (F. D. moyen 30) mais que, par contre la durée du cycle d'épuration est plus importante.

V. Conclusion

Une chaîne de traitement devait donc comprendre à notre avis:

Une colonne de résine carboxylique en cycle H^+

Une colonne de résine cationique en cycle H^+

Une colonne de résine Anionique en cycle OH^-

Dans ces conditions, et à un débit de percolation voisin de 10 vol/hr, il doit être

possible d'épurer avec un F. D. global moyen supérieur à 1,000 pour le ^{90}Sr et de l'ordre de 1,000 pour le ^{137}Cs l'équivalent de 2,000 fois le volume de lit d'une colonne.

VI. Bibliotèque

- (1) K. H. Lin
Use of Ion Exchange for the Treatment of Liquids in Nuclear Power Plants.
OAK RIDGE NATIONAL LABOLATORY
- (2) J. Arod, Mme J. Auchapt, N. Fernandez, B. Mazoyer, S. Pasquini, P. Pottier
Application des Résines Organiques Echangeuses d'Ion au Traitement de Décontamination des Effluents Radioactifs.
- (3) Richard B. Hahn and Conrad P. Stranb
Determination of Radioactive Strontium and Barium in Water
- (4) J. Arod, S. Pasquini, R. Dabot
Traitement des Eaux des Piscine de Dégainage du Centre de La Hague.
Département de Chimie Appliquée de Cadarache en France. 1971, 12
- (5) Rowland R. Holcomb
Low-Radioactivity-Level Waste Treatment. Part I, Laboratory Development of a Scavenging-Precipitation Ion-Exchange Process for Decontamination of Process Water Waste. 1963. 7. 10
OAK RIDGE, NATIONAL LABOLATORY

—抄 錄—

P. W. R 型 原子爐의 蒸氣發生器排水의 Ion 交換處理 研究

李 相 薰 · 朴 相 訓

韓國原子力研究所

概 要

P. W. R. 형 원자로 증기발생기에서 발생하는 배수는 방사성 물질에 의하여 오염된다. 일반적으로 이 원자로의 증기발생기에 공급되는 급수는 "Phosphate"로 pH를 조절했으나 근래에는 "Ammonia" 조절방법이 선진 제국에서 각광을 받고 있는 실정인 바 이는 약알카리로

pH를 조절하여 장치의 부식을 방지하기 위함이다.

본 실험에서는 이온 교환 수지탑을 이용하여 "Ammonia"로 조절된 배수를 처리하는 실험을 하였는 바, Acid Form의 Carboxylic, Cationic 및 Anionic Ion

Exchange Resines Columns의 직렬상태로 운전하였을 시 ^{137}Cs 과 ^{90}Sr 의 제거계수(Decontamination Factor)가 가장 높은 값을 나타낼 수 있으며 또한 그 처리능력이 가장 양호한 편으로 판명되었다.