

①⑨



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①①

Veröffentlichungsnummer: **0 261 255**
B1

①②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
15.03.89

⑤① Int. Cl.⁴: **G21F 9/06**

②① Anmeldenummer: **86112992.2**

②② Anmeldetag: **20.09.86**

⑤④ **Verfahren zum Aufbereiten einer wässrigen Phosphorsäurelösung.**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.88 Patentblatt 88/13

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
15.03.89 Patentblatt 89/11

④④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 065 844
US-A- 3 008 904
US-A- 3 582 402
US-A- 4 549 985

⑦③ Patentinhaber: **KGB Kernkraftwerke Gundremmingen**
Betriebsgesellschaft mbH, Postfach 300,
D-8871 Gundremmingen(DE)

⑦② Erfinder: **Eickelpasch, Norbert, Dr. Ing.,**
Max-Planck-Strasse 8, D-8871 Gundremmingen(DE)
Erfinder: **Lasch, Manfred, Dr. rer. nat., Auf der**
Kohlstatt 31, D-8871 Rettenbach(DE)
Erfinder: **Mies, Hans-Peter, Max-Planck-Strasse 4,**
D-8871 Gundremmingen(DE)
Erfinder: **Stang, Wolfgang, Auf der Kohlstatt 33,**
D-8871 Rettenbach(DE)

⑦④ Vertreter: **Masch, Karl Gerhard et al, Patentanwälte**
Andrejewski, Honke & Partner
Theaterplatz 3 Postfach 10 02 54, D-4300 Essen 1(DE)

EP 0 261 255 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbereiten einer bei einer chemischen und/oder elektrochemischen Dekontamination von an ihrer Oberfläche radioaktiv verschmutzten Anlageteilen verbrauchten und dabei mit Eisen im wesentlichen gesättigten wässrigen Phosphorsäurelösung, wobei eingedampft wird und gebildete Feststoffe für eine Endlagerung konditioniert werden. — Chemische Dekontamination meint dabei insbesondere ein Beizen.

Phosphorsäureelektrolytbäder werden zur elektrochemischen Dekontamination seit mehreren Jahren eingesetzt. Nach längerem Einsatz steigt der Eisengehalt und die Aktivität in der Elektrolytlösung an. Bei Eisenkonzentrationen von über 100 g Fe/l wird der Einsatz des Elektrolyten unwirtschaftlich, weil der Dekontaminationserfolg ausbleibt oder der Zeit- und Personalaufwand extrem hoch wird. Deswegen werden diese Elektrolyten verworfen. Da sie radioaktiv kontaminiert sind, müssen sie entsorgt und konditioniert werden. Hierfür kommen folgende beide Varianten in Betracht:

Als erstes wird der ca. 30–40% Phosphorsäure enthaltende Elektrolyt auf das 50fache mit Wasser verdünnt. Das ist notwendig, um bei der anschließenden Neutralisierung mit Natronlauge eine Ausfällung des $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ zu vermeiden. In einem zweiten Schritt wird unter intensivem Rühren mit NaOH ein pH-Wert von 7 eingestellt. Während der Neutralisation fällt das vorher gelöste Eisenphosphat als gut abdekantierbarer Niederschlag aus. Der Eisenphosphatniederschlag bindet den größten Teil der Radioaktivität, so daß die überstehende Natriumphosphatlösung unterhalb der behördlichen Freigrenze für radioaktives Abwasser liegt. Ergänzend kann das Wasser noch einem Fällungs-/Flockungsverfahren unterzogen werden. Vorteilhaft ist dieses Verfahren, weil pro 3000 l Elektrolytbad nur ca. 1000 kg Eisenphosphat zur Konditionierung übrig bleiben. Nachteilig ist, daß das radioaktive Abwasser aus einem 3000 l Elektrolytbad ca. 1800 kg Na_3PO_4 enthält, das sind ca. 1500 kg PO---. Aus Gründen des Umweltschutzes ist dieses Verfahren daher nur in Sonderfällen möglich.

Die heute übliche Technik ist das Eindampfen der Elektrolytlösung. Zur Schonung des Verdampfers und zum Erhalt eines festen endlagerungsfähigen Produktes muß die Säure neutralisiert (pH 10) werden. Es bilden sich $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und Eisenphosphat als Gemisch. Pro 3000 l-Charge Elektrolytbad entstehend ca. 1000 kg Eisenphosphat und 5200 kg Natriumorthophosphat mit 12 H_2O , welche konditioniert werden. Hervorzuheben ist an diesem Verfahren das hohe Abfallaufkommen, denn sowohl das Natriumorthophosphat und das Eisenphosphat müssen als radioaktiver Abfall entsorgt werden.

Das Ziel des nachfolgend beschriebenen Verfahrens ist die Dekontamination demontierter oberflächlich radioaktiv verschmutzter Anlageteile bei gleichzeitiger Minimierung der Menge radioaktiver Abfälle. Als Methode zur Dekontamination großflächiger Teile ist die elektrochemische Dekontaminati-

on am wirtschaftlichsten, während für kleinere Teile und solche mit komplizierter Geometrie das Beizen in einem Säurebad zu bevorzugen ist. Die Eignung eines Dekontaminationsverfahrens hängt von der Erfüllung mehrerer Voraussetzungen ab: Zum einen soll die radioaktive Verunreinigung möglichst vollständig entfernt, aber nur möglichst wenig inaktives Material mitabgetragen werden; des weiteren ist eine minimale Menge von Sekundärabfällen sowie eine minimale Freisetzung radioaktiver Stoffe über Wasser und Luft wünschenswert, und schließlich soll das mit der Dekontamination befaßte Bedienungspersonal einer geringstmöglichen Strahlenbelastung ausgesetzt werden. Die Bearbeitung der kontaminierten Werkstücke durch Beizen bzw. elektrochemische Dekontamination führt nicht nur zu einer ständigen Zunahme der Aktivität in den Säurebädern, sondern auch, bedingt durch die Zunahme der Konzentration des Eisens, zu einer allmählichen Erschöpfung der Bäder. Die direkte Beseitigung dieser eisenbelasteten Bäder widerspräche der Forderung nach Minimierung der Sekundärabfälle; hingegen ermöglicht eine Regenerierung der Bäder mit dem Ziel der Herabsetzung des Eisengehaltes eine Fortsetzung des Betriebes, was der obigen Forderung entspricht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 so zu führen, daß nur verhältnismäßig kleine Mengen radioaktiver Abfälle entsorgt werden müssen.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe besteht darin, daß die verbrauchte Phosphorsäurelösung mit einer wässrigen Oxalsäurelösung vereinigt wird, daß das dabei gebildete Eisenoxalat abgetrennt und nach Pyrolyse konditioniert wird, und daß die zurückbleibende Phosphorlösung für den erneuten Einsatz auf einen Phosphorsäuregehalt von 15 bis 65 Gew.-% eingedampft wird.

Die Erfindung geht hierbei von der oben schon angedeuteten Überlegung aus, daß eine Minimierung des radioaktiven Abfalls nur möglich ist, wenn die verbrauchte Phosphorsäurelösung so aufbereitet wird, daß sie anschließend wiederverwendbar ist und nur das der Lösung entzogene Eisen der Endlagerung zugeführt wird.

Für die weitere Ausgestaltung bestehen im Rahmen der Erfindung mehrere Möglichkeiten. So kommt man zu einer besonders hohen Eisenentfernung bzw. Reinheit der Phosphorsäurelösung, wenn die verbrauchte Phosphorsäurelösung vor Vereinigung mit der Oxalsäurelösung einer Reduktionsbehandlung unterworfen wird, bis mindestens 80% des Eisens in zweiwertiger Form vorliegt. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reduktionsbehandlung auf elektrochemischem Wege in einer als Kathode geschalteten Edelstahlwanne mit einer eintauchenden, von einem Diaphragma umgebenen Graphitanode durchgeführt. Die Reduktion kann aber auch dadurch herbeigeführt werden, daß verbrauchte Phosphorsäurelösung einige Tage lang stromlos als Dekontaminationslösung (Beizung) eingesetzt wird; diese Verfahrensweise wird vorzugsweise dann angewendet, wenn viele Kleinteile zu behandeln sind. Optimale Ausfällungsbedingungen für das Eisenoxalat ergeben sich, wenn die ver-

brauchte Phosphorsäurelösung in eine Vorlage der kalten Oxalsäurelösung eingegeben ist. Außerdem ist es empfehlenswert, wenn in diesem Zusammenhang mit einer Oxalsäurelösung gearbeitet wird, die einen Oxalsäuregehalt von 5 bis 15 Gew.-%, insbes. 10 Gew.-%, aufweist. Das gebildete Eisenoxalat wird zweckmäßigerweise durch Sedimentation und/oder Filtration abgetrennt. Ferner empfiehlt es sich aus Gründen der Energieersparnis, das abgetrennte Eisenoxalat vor der Pyrolyse trocknen zu lassen. Jedenfalls dampft man die zurückbleibende Phosphorsäurelösung am besten auf einen Phosphorsäuregehalt von etwa 40 Gew.-% ein, weil dieser Phosphorsäuregehalt sowohl eine rein chemische Dekontamination (Beizung) als auch eine elektrochemische Dekontamination ermöglicht. Schließlich und endlich empfiehlt es sich aus Kostengründen zusätzlich, das abgedampfte Wasser zu kondensieren und zur Zubereitung frischer Oxalsäurelösung einzusetzen.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren näher beschrieben:

Man beginnt mit der Auswahl demontierter Bauteile für den nachfolgenden Dekontaminationsprozeß; gegebenenfalls ist zuvor eine Zerlegung größerer Teile in bearbeitungsgerechte Stücke erforderlich. Die Dekontamination auf chemischem Wege geschieht entweder durch Beizen in einem Säurebad (ca. 40%ige Phosphorsäure, ca. 60°C) oder durch elektrochemische Dekontamination, weil das als Anode geschaltete Werkstück gleichfalls in eine ca. 40%ige Phosphorsäure getaucht wird; unter dem Einfluß einer Spannung von etwa 15 V fließt zwischen einer als Kathode geschalteten Edelstahlwanne und dem Werkstück ein Strom von ca. 1000 bis einigen 1000 A, dessen Stärke mit wachsender Temperatur zu- und mit steigendem Eisengehalt abnimmt. Da sich der Elektrolyt durch den Stromfluß erwärmt, muß mit Hilfe des Kühlwassers die Temperatur auf ca. 70°C stabilisiert werden. Beim Beizen wie auch beim elektrochemischen Dekontaminieren wird durch den Angriff der Säure die zugängliche metallische Oberfläche des Werkstückes aufgelöst. Dadurch sowie durch die Wirkung des entstehenden gasförmigen Wasserstoffs (beim Beizen) bzw. Sauerstoffs (bei der elektrochemischen Dekontamination) werden auf der Oberfläche haftende Korrosionsschichten mechanisch entfernt. Nach der Abtragung der die Aktivität enthaltenden Schichten wird das Werkstück dem Bad entnommen und mit Deionat abgespritzt. Das gereinigte Werkstück wird auf etwa vorhandene Restaktivität überprüft und, wenn die Messungen das Unterschreiten der Freigrenze bestätigen, aufgrund behördlicher Genehmigung der sog. schadlosen Verwertung zugeführt.

Der Kreislauf der Phosphorsäure beginnt mit den bereits beschriebenen Vorgängen des Beizens und der elektrochemischen Dekontamination. Der dazu verwendete Elektrolyt nimmt dabei erhebliche Mengen gelösten Eisens auf (bis über 100 g/l), was zu einer Herabsetzung der Wirksamkeit führt. Nach der Sättigung mit Eisen wird der Elektrolyt in einem dafür vorgesehenen Behälter gelagert und, falls der Anteil des zweiwertigen Eisens am Gesamteisen ge-

ringer als etwa 80% ist, zur Reduktion in die Edelstahlwanne gefüllt. In diese taucht eine von einem Diaphragma umgebene Graphitanode. Unter dem Einfluß einer Gleichspannung wird das mit der als Kathode geschalteten Wanne in Berührung kommende dreiwertige Eisen reduziert, während an der Graphitanode O_2 , CO_2 und CO entstehen; dies führt auch zum allmählichen Verbrauch der Anode.

Nach Beendigung der Reduktion, falls der Eisen(II)-Anteil mindestens 80% beträgt, wird der Elektrolyt in das Reaktionsgefäß gefüllt, in dem bereits das gleiche Volumen kalter Oxalsäurelösung vorgelegt ist, und mit derselben unter Rühren innig vermischt. Die Ausfällung von Eisenoxalat, $FeC_2O_4 \cdot 2 H_2O$, setzt innerhalb einer Minute ein; durch kräftiges Rühren wird das Absetzen dieses Niederschlages verhindert. Nach der totalen Durchmischung wird die entstandene Suspension in einen zylindrischen Kunststoffbehälter umgepumpt, auf dessen Boden sich ein Filterkorb befindet. In diesem Behälter erfolgt im Verlaufe einiger Stunden die Sedimentation des Niederschlages, der sich im Filterkorb sammelt. Die überstehende klare Lösung wird entweder sofort in den Phosphorsäureverdampfer oder, zur Entfernung restlicher suspendierter Feststoffpartikel, durch einen weiteren Filterkorb in den Filtratauffangbehälter gegeben, von wo aus das Umpumpen in den Verdampfer erfolgt.

Im Verdampfer wird der nunmehr eisenarme Elektrolyt so lange erhitzt, bis bei einer Siedetemperatur von ca. 102°C soviel Wasser abdestilliert ist, daß der Phosphorsäuregehalt etwa 40 bis 65 Gew.-% beträgt. Der Elektrolyt ist dann wieder gebrauchsfertig und kann erneut zum Beizen oder zur elektrochemischen Dekontamination verwendet werden, womit der Kreislauf geschlossen ist.

Auch das Wasser zirkuliert in einem geschlossenen Kreislauf. Alles dem Speicherbehälter zugeführte Wasser entstammt dem Kondensator der Verdampferanlage; verwendet wird es zum Abspritzen der Werkstücke, zum Ansetzen von Oxalsäurelösung und zum Waschen des Eisenoxalates. Auch das (durch Phosphorsäure und Eisenphosphat verunreinigte) Abspritzwasser wird zur Herstellung von Oxalsäurelösung verwendet.

Die feste Oxalsäure (Oxalsäuredihydrat; $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$) wird bei Raumtemperatur mit einer solchen Wassermenge versetzt und gerührt, daß eine etwa 10%ige Oxalsäurelösung entsteht. Diese wird in einem Vorratsbehälter gespeichert und bei Bedarf mit dem reduzierten Elektrolyten zur Reaktion gebracht.

Das nach mehrmaligem Waschen nahezu phosphorsäurefreie Eisenoxalat wird zunächst getrocknet. Durch thermische Zersetzung des Eisenoxalates bei etwa 250°C erhält man ein Gemisch von Eisenoxiden (FeO , Fe_2O_3 u.a.), das entweder als solches in Gußfässer gefüllt oder nach Vermischen mit Zement und Wasser in Rollreifentässer abgefüllt und nach dem Abbinden endgelagert wird.

Die bei der Pyrolyse entstehenden Gase (CO , CO_2 , Wasserdampf) werden über einen Katalysator geführt, wobei CO in CO_2 umgewandelt wird. Zusammen mit den beim elektrochemischen Dekontaminieren, Beizen und Reduzieren entstehenden Ga-

sen (H_2 , Wasserdampf, O_2 ; CO und CO_2 aus der Graphitanode) werden sie unter ständiger Kontrolle auf Aktivitätsfreiheit in den Abluftkamin geleitet.

Beispiel

Unter den Dekontaminationsverfahren spielt die elektrochemische Dekontamination die bedeutendste Rolle, während das Beizen mit weniger als 10% am Gesamtdurchsatz des Eisens beteiligt ist. Mit einer Badfüllung (3000 l regenerierter Elektrolyt; 40%ige Phosphorsäure mit einer Eisenkonzentration von 20 g/l) können im Verlaufe von etwa 6 bis 7 Wochen 24 t Material dekontaminiert werden. Dabei entfallen auf das Beizen etwa 2 t (entsprechend einem Gesamtverbrauch von 250 l Phosphorsäure) und auf die elektrochemische Dekontamination ca. 22 t (entsprechend 2750 l Phosphorsäure); für den letzteren Vorgang ist (unter der Annahme einer Stromausbeute von 50%) ein Stromverbrauch von 422000 Ah erforderlich, was bei einer Spannung von durchschnittlich 15 V einer Arbeit von 6330 kWh entspricht.

Zum Reinigen der elektrochemisch dekontaminierten und der gebeizten Teile werden pro Bad und Woche fast 500 l Phosphorsäure verbraucht, in 6 bis 7 Wochen also 3 m³; die Masse der gereinigten Teile beläuft sich auf knapp 24 t. Ein Prozent des Eisens, also 240 kg, gelangt dabei in die zum Beizen und zum elektrochemischen Dekontaminieren verwendete Phosphorsäure sowie in geringerem Umfang in das Abspritzwasser.

Zur Reduktion des Eisens sind (Annahmen; Gesamt-Eisengehalt, ggf. hergestellt durch Eintrag des im Abspritzwasser ausgefallenen Eisenphosphats in das Säurebad, 100 g/l; Anteil des zweiwertigen Eisens am Gesamteisen anfangs 30, bei Beendigung der Reduktion 100%, Stromausbeute 50%) 201500 Ah erforderlich.

Die Ausfällung des Eisenoxalates erfordert (Annahmen: Verringerung der Eisenmenge um 80%; vollständige Umsetzung der Oxalsäure) 542 kg Oxalsäuredihydrat (Preis pro kg z.Z. DM 2,92, insgesamt also ca. DM 1600,-), das in mindestens 4500 l Wasser (Deionat bzw. Abspritzwasser) aufzulösen ist.

Die Summe der Volumina von 3000 l Elektrolyt und 4500 l Oxalsäurelösung, also 7,5 m³, entspricht 3 3/4 Füllungen des 2 m³ fassenden Reaktionsgefäßes.

An Eisenoxalat ($FeC_2O_4 \cdot 2 H_2O$) fallen 773 kg an; die gleichfalls 2 m³ fassenden Sedimentationsgefäße, die 3 3/4 mal gefüllt werden müssen, haben pro Füllung folglich 206 kg Eisenoxalat aufzunehmen, das sich im Filterkorb sammelt.

Wieviel Wasser zum Waschen des Eisenoxalats benötigt wird, richtet sich nach dem gewünschten Grad der Entfernung der anhaftenden Phosphorsäure; man kann von insgesamt etwa 1000 Litern ausgehen.

Die Volumina von Dekantat/Filtrat (7,5 m³) und Waschwasser (1 m³), zusammen also 8,5 m³, reichen für eine achtmalige Befüllung des Phosphorsäureeindampfers aus. Da die 8,5 m³ auf etwa 3 m³ eingengt werden müssen, also 5,5 m³ abzudestillieren

sind, ist von einem Zeitbedarf von mindestens 35 Stunden für das Abdestillieren auszugehen (die Destillatabnahme beträgt bei maximaler Heizleistung ca. 158 l/h).

Aus dem getrockneten Eisenoxalat (773 kg, ca. 0,6 m³) läßt sich durch thermische Behandlung ein Gemisch von Eisenoxiden herstellen, das etwa 56% leichter als das Oxalat ist (343 kg, ca. 0,3 m³).

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbereiten einer bei einer chemischen und/oder elektrochemischen Dekontamination von an ihrer Oberfläche radioaktiv verschmutzten Anlageteilen verbrauchten und dabei mit Eisen im wesentlichen gesättigten wäßrigen Phosphorsäurelösung, wobei die verbrauchte Phosphorsäurelösung mit einer wäßrigen Lösung vereinigt wird und die dabei gebildeten Feststoffe abgetrennt sowie nach Entwässerung für eine Endlagerung konditioniert werden, und wobei Phosphorsäurelösung wiedergewonnen und für eine Dekontamination weiterer Anlageteile eingesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die verbrauchte Phosphorsäurelösung mit einer wäßrigen Oxalsäurelösung vereinigt wird, daß das dabei gebildete Eisenoxalat abgetrennt und nach Pyrolyse konditioniert wird, und daß die zurückbleibende Phosphorsäurelösung für den erneuten Einsatz auf einen Phosphorsäuregehalt von 15 bis 65 Gew.-% eingedampft wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verbrauchte Phosphorsäurelösung vor Vereinigung mit der Oxalsäurelösung einer Reduktionsbehandlung unterworfen wird, bis mindestens 80% des Eisens in zweiwertiger Form vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktionsbehandlung auf elektrochemischem Wege in einer als Kathode geschalteten Edelstahlwanne mit einer eintauchenden, von einem Diaphragma umgebenen Graphitanode durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die verbrauchte Phosphorsäurelösung in eine Vorlage der kalten Oxalsäurelösung eingegeben wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxalsäurelösung mit einem Oxalsäuregehalt von 5 bis 15 Gew.-% eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxalsäurelösung mit einem Oxalsäuregehalt von 10 Gew.-% eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das gebildete Eisenoxalat durch Sedimentation und/oder Filtration abgetrennt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das abgetrennte Eisenoxalat vor der Pyrolyse getrocknet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die zurückbleibende Phosphorsäurelösung auf einen Phosphorsäuregehalt von etwa 40 Gew.-% eingedampft wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das abgedampfte Wasser kondensiert und zur Zubereitung der Oxalsäurelösung eingesetzt wird.

Claims

1. A process for the preparation of an aqueous solution of phosphoric acid used up in chemical and/or electrochemical decontamination of components of equipment with radioactive surface contamination and thereby heavily loaded with iron, in which the spent phosphoric acid solution is combined with an aqueous solution and the solid materials thereby formed are separated and after draining are conditioned for final storage, and by which phosphoric acid solution is regenerated and used to decontaminate further components of the equipment, characterised in that the spent phosphoric acid solution is combined with an aqueous oxalic acid solution, that the iron oxalate thereby formed is separated and conditioned by heat treatment, and that the phosphoric acid solution remaining is concentrated for re-use by evaporation to a phosphoric acid content of from 15% to 65% by weight.

2. A process according to Claim 1, characterised in that before combination with the oxalic acid solution the spent phosphoric acid solution is subjected to a reduction treatment until at least 80% of the iron present is in the bivalent state.

3. A process according to Claim 2, characterised in that the reduction treatment is performed electrochemically in an alloy steel vat connected as cathode, with an immersed graphite anode surrounded by a diaphragm.

4. A process according to one of Claims 1 to 3, characterised in that the spent phosphoric acid solution is poured into the cold oxalic acid solution in a reaction vessel.

5. A process according to one of Claims 1 to 4, characterised in that the oxalic acid solution employed has an oxalic acid content of from 5% to 15% by weight.

6. A process according to Claim 5, characterised in that the oxalic acid solution employed has an oxalic acid content of 10% by weight.

7. A process according to one of Claims 1 to 6, characterised in that the iron oxalate formed is separated by sedimentation and/or filtration.

8. A process according to one of Claims 1 to 7, characterised in that the separated iron oxalate is dried before heat treatment.

9. A process according to one of Claims 1 to 8, characterised in that the remaining phosphoric acid solution is concentrated by evaporation to a phosphoric acid content of about 40% by weight.

10. A process according to one of Claims 1 to 9, characterised in that the evaporated water is condensed and used in the preparation of the oxalic acid solution.

Revendications

1. Procédé pour préparer une solution aqueuse d'acide phosphorique utilisée lors d'une décontami-

nation chimique et/ou électrochimique de parties d'une installation ayant subi une pollution radioactive au niveau de leur surface, et sensiblement saturée par du fer, et selon lequel on purifie la solution d'acide phosphorique utilisée avec une solution aqueuse, on sépare les substances solides alors formées et on les conditionne, après les avoir déshydratées, en vue d'un stockage définitif, et selon lequel on récupère la solution d'acide phosphorique et on l'utilise pour une décontamination d'autres parties de l'installation, caractérisé en ce qu'on purifie la solution d'acide phosphorique utilisée avec une solution aqueuse d'acide oxalique, qu'on retire l'oxalate de fer alors formé et qu'on le conditionne après avoir mis en œuvre une pyrolyse, et qu'on concentre par évaporation la solution restante d'acide phosphorique, en vue d'une nouvelle utilisation, de manière qu'elle présente une teneur en acide phosphorique de 15 à 65% en poids.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on soumet l'acide phosphorique utilisé, avant sa purification avec la solution d'acide oxalique, à un traitement de réduction jusqu'à ce qu'au moins 80% du fer soient présents sous forme bivalente.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le traitement de réduction est exécuté par voie électrochimique dans une cuve en acier spécial, branchée en tant que cathode, avec une anode en graphite immergée, entourée par un diaphragme.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on introduit la solution d'acide phosphorique utilisée dans un récipient de la solution froide d'acide oxalique.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise la solution d'acide oxalique avec une teneur en acide oxalique comprise entre 5 et 15% en poids.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise la solution d'acide oxalique possédant une teneur en acide oxalique égale à 10% en poids.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on sépare par sédimentation et/ou filtration l'oxalate de fer formé.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on exécute la dessiccation de l'oxalate de fer séparé, avant la pyrolyse.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on concentre par évaporation la solution d'acide phosphorique subsistante de manière à obtenir une teneur d'acide phosphorique égale à environ 40% en poids.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on condense l'eau évaporée et qu'on l'utilise pour préparer la solution d'acide oxalique.