(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 553 435**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **83 16202**

(51) Int Cl⁴ : C 21 C 7/076; G 21 F 9/30.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 12 octobre 1983.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 16 du 19 avril 1985.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.* — FR.

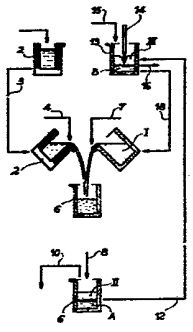
(72) Inventeur(s) : Michel Allibert et Guy Christin.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Brevatome.

(54) Procédé de traitement d'un acier contenant des éléments métalliques, notamment du cobalt et/ou du nickel, en vue d'éliminer ces éléments de l'acier.

(57) L'invention concerne un procédé de traitement d'un acier contaminé notamment par du cobalt et/ou du nickel. Ce procédé consiste à fondre l'acier à traiter; faire réagir l'acier fondu avec un laitier I, préparé au préalable, pour oxyder le chrome constituant l'acier, cette réaction conduisant à l'obtention d'un laitier II et d'un alliage métallique A; faire décanter, puis séparer le laitier II de l'alliage métallique A; recycler l'alliage métallique A; ajouter un scorifiant à l'alliage recyclé et l'oxyder par un courant d'O_2 gazeux, ce qui conduit à l'obtention d'un laitier III et d'un alliage métallique B contenant une forte concentration de Co et/ou de Ni; faire décanter, puis séparer le laitier III de l'alliage métallique B.



FR 2 553 435 - A1

La présente invention a pour objet un procédé de traitement d'un acier contaminé par au moins un élément métallique tel que le cobalt ou le nickel. Ce procédé de traitement consiste plus particulièrement à concentrer le cobalt et/ou le nickel, présents dans les aciers de démantèlement des centrales nucléaires, dans une masse métallique très réduite par rapport à celle dont ils sont issus. La séparation de ces éléments, qui sont des éléments radioactifs présentant une longue période de désintégration, des éléments tels que le fer et/ou le chrome constituant les aciers, qui sont des éléments devenant rapidement inactifs, permet de réduire considérablement la masse de produits radioactifs.

Le principe de concentration du cobalt et/ou du nickel, selon l'invention, est obtenu en oxydant le chrome et le fer constituant les aciers à traiter.

De façon plus précise, l'invention a pour objet un procédé de traitement d'un acier contaminé par au moins un élément métallique, notamment le cobalt et le nickel, caractérisé en ce qu'il consiste à :

a) fondre l'acier à traiter,

b) faire réagir l'acier fondu avec un laitier I, préparé au préalable, permettant d'oxyder le chrome contenu dans l'acier à traiter, cette réaction chimique conduisant à l'obtention d'un laitier II et d'un alliage métallique A,

c) faire décanter, puis séparer le laitier II de l'alliage métallique A,

d) recycler l'alliage métallique A,

e) ajouter un scorifiant à l'alliage recyclé et oxyder ce dernier par un courant d'oxygène gazeux, cette adjonction et cette oxydation conduisant à l'obtention d'un laitier III et d'un alliage métallique B

de composition donnée, contenant une forte concentration en éléments métalliques contaminants,

f) faire décanter, puis séparer le laitier III de l'alliage métallique B.

Ce procédé permet d'obtenir d'une part, un alliage métallique (B) riche en nickel et/ou en cobalt de volume très réduit et d'autre part une scorie ne contenant que des traces de cobalt et/ou de nickel. Cette scorie peut ensuite être traitée en tant que matériau faiblement actif contrairement à l'acier de départ.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre du procédé de l'invention, le laitier I contient du FeO et un scorifiant constitué d'au moins un oxyde de la série comprenant B_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 et TiO_2. De préférence, ce laitier I contient du FeO et un scorifiant contenant au moins 90% en poids de SiO_2.

Lorsque l'acier à traiter contient, du fer et du chrome, le laitier I peut être obtenu avantageusement à partir du laitier III ; le chrome, qui peut être récupéré à l'état dissous à partir du laitier II, peut notamment être utilisé pour la fabrication de ferro-chromes.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif, en référence à l'unique figure qui illustre les différentes étapes du procédé de traitement selon l'invention.

En se référant à cette figure, le procédé selon l'invention consiste tout d'abord, à fondre l'acier à traiter dans un four 2, notamment à induction à une température par exemple de 50 à 100°C au-dessus de la température de fusion de l'acier, puis, comme illustré par la flèche 3, à verser l'acier fondu 4 dans une poche 6.

Parallèlement, comme représenté par la flèche 7, on verse dans la poche 6 du laitier I fluide, préparé au préalable, permettant d'oxyder le chrome de l'acier à traiter. Cette oxydation conduit, comme l'indique la flèche 8, à l'obtention d'un laitier II fluide et d'un alliage métallique A à base de fer et d'éléments contaminants. Après décantation, le laitier II, surnageant l'alliage métallique A, peut être séparé de celui-ci, comme représenté par la flèche 10; le chrome se trouve sous forme d'oxyde, à l'état dissous, dans le laitier II.

L'étape suivante du procédé de traitement consiste à recycler l'alliage métallique A, comme l'indique la flèche 12, puis à oxyder ce dernier, dans un récipient 13, par un courant d'oxygène gazeux, issu d'une lance à oxygène 14. Au produit de cette oxydation, on ajoute un scorifiant, comme illustré par la flèche 15, permettant, ainsi, d'oxyder l'alliage recyclé A ; la nature de ce scorifiant sera précisée ultérieurement.

L'oxydation à l'aide de l'oxygène et du scorifiant se poursuit jusqu'à l'obtention d'un alliage métallique B ayant une composition donnée ; la quantité d'oxygène insufflée dans le récipient 13 est déterminée en fonction de la composition désirée pour l'alliage métallique B. Il en est de même pour la quantité de scorifiant. Cet alliage métallique B, de volume réduit, contient la plupart du cobalt et/ou du nickel contenu dans l'acier de départ.

Parallèlement à cet alliage métallique B, on obtient un laitier III. Après décantation, l'alliage métallique B peut être séparé du laitier III comme l'indique la flèche 16.

L'acier de départ contenant du chrome, en plus du fer, le laitier III peut être en partie recy-

clé, comme l'indique la flèche 18, pour permettre d'oxyder un nouvel acier contaminé, le laitier III jouant alors le même rôle que le laitier I. Dans ce cas particulier, l'oxydation de l'alliage métallique A par le scorifiant et l'oxygène gazeux est la façon la plus simple de préparer le laitier I devant réagir avec l'acier fondu à traiter.

De façon générale, le laitier I peut être obtenu en fondant du FeO et un scorifiant constitué d'au moins un oxyde des éléments de valence 3, 4 ou 5. Dans le cas particulier du recyclage du laitier, le fer sous forme oxydée est fourni par l'alliage métallique A et le scorifiant est celui ajouté pour oxyder ledit alliage A.

Pour des raisons de prix de revient, d'efficacité du procédé quant à la concentration en Co et/ou Ni, on utilisera de préférence, comme scorifiant, un composé constitué d'un ou plusieurs oxydes de la série comprenant B_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 et TiO_2.

L'utilisation d'un scorifiant contenant au moins 90% en poids de silice, par exemple du quartz, (composé ne présentant aucun danger et d'un emploi facile) et au plus 10% en poids de Al_2O_3, B_2O_3 et TiO_2 permet d'obtenir une bonne efficacité du procédé selon l'invention quant à la concentration en éléments contaminants. La présence de ces oxydes de bore, d'aluminium et de titane favorise la formation rapide du laitier I fluide.

Ce laitier I est notamment réalisé à une température voisine de 1450°C. Le chauffage du laitier I à une température supérieure à celle de fusion facilite l'étape d'oxydation de l'alliage métallique A.

Pour une meilleure efficacité du procédé, la composition des laitiers I et II doit être telle que la masse finale de laitier rejeté soit minimale. A

titre d'exemple, le laitier I peut être constitué de FeO et de SiO_2 fondus dans un rapport R, masse de FeO/masse de SiO_2, tel que $2 < R < 5$ notamment de l'ordre de 4. De même le laitier II peut être constitué de FeO et de SiO_2 fondus dans un rapport r, masse de FeO/masse de SiO_2, tel que $3/7 < r < 1$, notamment de l'ordre de 2/3.

Bien entendu, ceci n'est qu'un exemple de composition des laitiers I et II, la composition exacte de ces laitiers dépendant notamment du pourcentage respectif de chrome et de fer contenu dans l'acier à traiter. En particulier, la teneur en oxyde de chrome du laitier II doit être inférieure à 30% faute de quoi ce laitier ne peut être coulé aisément, c'est-à-dire séparé de l'alliage métallique A.

Une addition de CaF_2 au moment de la coulée de ce laitier II (quelque %) peut faciliter cette opération.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre à l'aide du matériel habituellement utilisé en sidérurgie avec cependant quelques adaptations de détail. En particulier, lors du recyclage de l'alliage métallique A (flèche 12), il est préférable d'utiliser un réacteur ou récipient 13 dont les parois sont revêtues d'un matériau réfractaire. Un matériau réfractaire à base d'oxyde de chrome et d'oxyde de magnésium offre une bonne résistance à cette corrosion.

On va maintenant décrire un exemple de mise en oeuvre du procédé de traitement selon l'invention.

Dans cet exemple, une masse d'acier de 1000 kg, contenant du chrome, a été traitée en utilisant tout d'abord un laitier I contenant 875 kg de FeO et de SiO_2 (dans un rapport R compris entre 2 et 5) plus 70 kg de quartz. Il a été obtenu 843 kg de laitier II contenant le chrome, qui n'est pas recyclé, et

1102 kg d'un alliage A à base de fer, de nickel, de cobalt et contenant des traces de chrome. Sur cet alliage A, on a ensuite fait réagir 265 kg d'oxygène et 306 kg de SiO_2, ce qui a permis d'obtenir un laitier III de 1488 kg à base de FeO, de SiO_2 et contenant des traces de nickel et de cobalt et 183 kg d'un alliage métallique B contenant principalement du cobalt et du nickel. Des 1488 kg de laitier III, on a prélevé 875 kg pour permettre le traitement d'une autre masse d'acier.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un acier contaminé par au moins un élément métallique, notamment le cobalt et le nickel, caractérisé en ce qu'il consiste à :

a) fondre l'acier à traiter,

b) faire réagir l'acier fondu avec un laitier I, préparé au préalable, permettant d'oxyder le chrome contenu dans l'acier à traiter, cette réaction chimique conduisant à l'obtention d'un laitier II et d'un alliage métallique A,

c) faire décanter, puis séparer le laitier II de l'alliage métallique A,

d) recycler l'alliage métallique A,

e) ajouter un scorifiant à l'alliage recyclé et oxyder ce dernier par un courant d'oxygène gazeux, cette adjonction et cette oxydation conduisant à l'obtention d'un laitier III et d'un alliage métallique B de composition donnée, contenant une forte concentration en éléments métalliques contaminants,

f) faire décanter, puis séparer le laitier III de l'alliage métallique B.

2. Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le laitier I contient du FeO et un scorifiant constitué d'au moins un oxyde de la série comprenant B_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 et TiO_2.

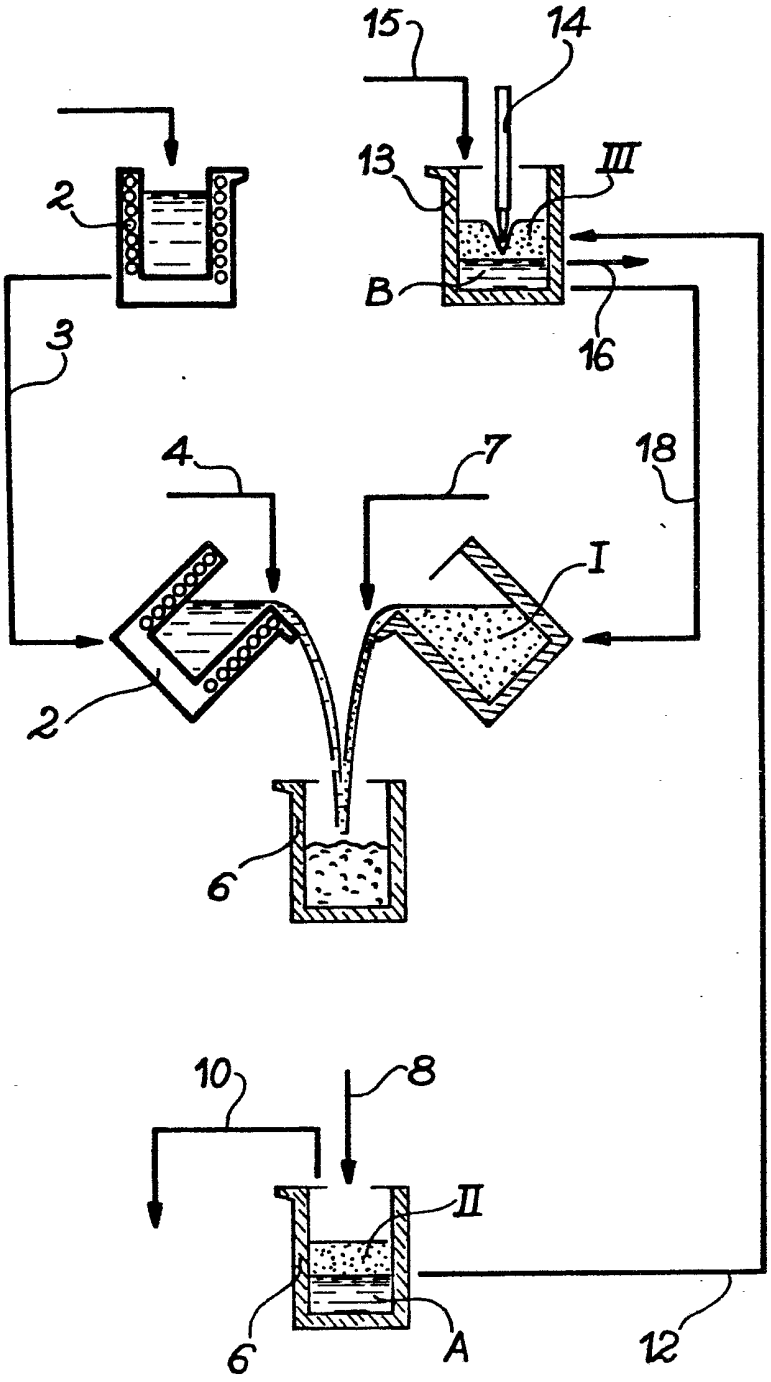
3. Procédé de traitement selon la revendication 2, caractérisé en ce que le laitier I contient du FeO et un scorifiant contenant au moins 90% en poids de SiO_2.

4. Procédé de traitement selon la revendication 2, caractérisé en ce que le laitier I contient du FeO et du SiO_2 dans un rapport, masse de FeO/masse de SiO_2, compris entre 2 et 5.

5. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 d'un acier contenant

du chrome, caractérisé en ce que le laitier I est obtenu à partir du laitier III, le chrome pouvant être récupéré à l'état dissous à partir du laitier II.

6. Procédé de traitement selon la revendication 5, caractérisé en ce que le laitier II contient du FeO et du SiO_2 dans un rapport, masse de FeO/masse de SiO_2, compris entre 3/7 et 1.


15
14
13
III
2
B
16
3
4
7
18
I
2
6
10
8
II
6
A
12