



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C23G 1/00, G21F 9/00	A2	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/15001 (43) Date de publication internationale: 7 juillet 1994 (07.07.94)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/01298</p> <p>(22) Date de dépôt international: 23 décembre 1993 (23.12.93)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 92/15722 24 décembre 1992 (24.12.92) FR</p> <p>(71) Déposant: ELECTRICITE DE FRANCE [FR/FR]; 1, avenue du Général-de-Gaulle, F-92141 Clamart (FR).</p> <p>(72) Inventeurs: SPYCHALA, Henri; 14, impasse Brave-Margot, F-77250 Moret-sur-Loing (FR). NOEL, Didier; 18, rue du Père-Jacques, F-77210 Avon (FR). GREGOIRE, Jacques; 40, rue de Guerstheim, F-67100 Strasbourg (FR).</p> <p>(74) Mandataire: BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: KR, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i></p>	

(54) Title: METHOD FOR DISSOLVING OXIDES DEPOSITED ON A METAL SUBSTRATE

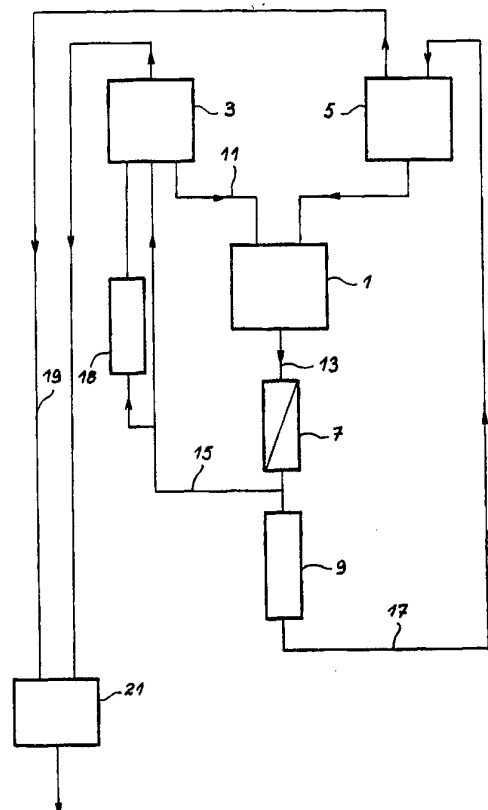
(54) Titre: PROCEDE DE DISSOLUTION D'OXYDES DEPOSES SUR UN SUBSTRAT METALLIQUE

(57) Abstract

A method for decontaminating substrates polluted by deposits of radioactive materials without substantially attacking the substrate. The method comprises the steps of a) carrying out an oxidative attack with a solution containing at least permanganate, at a temperature of 80-85 °C, and b) carrying out a reducing attack with a solution containing a reducing agent and nitric acid, at a pH under 2 and at a temperature of 80-85 °C.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de dissolution d'oxydes déposés sur un substrat métallique. Le but de l'invention est de décontaminer des substrats pollués par des dépôts de matières radioactives, sans attaque significative du substrat. Ce but est atteint à l'aide d'un procédé comprenant au moins un cycle consistant à: a) effectuer une attaque oxydante à l'aide d'une solution contenant au moins du permanganate, à une température comprise entre 80 et 85 °C, b) effectuer une attaque réductrice au moyen d'une solution comprenant un réducteur et de l'acide nitrique, à un pH inférieur à 2 et à une température comprise entre 80 et 85 °C.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	B Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	MN	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	ML	Mali	UZ	Ouzbékistan
FR	France	MN	Mongolie	VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE DE DISSOLUTION D'OXYDES DEPOSES
SUR UN SUBSTRAT METALLIQUE

La présente invention concerne un procédé de
5 dissolution d'oxydes déposés sur un substrat métallique,
ce procédé étant destiné plus particulièrement à la
décontamination de pièces métalliques, contaminées
lors de leur exposition en zone chaude.

Il peut être nécessaire de décontaminer des
10 pièces et notamment des pièces constitutives des parois
ou des canalisations du circuit primaire des générateurs
de vapeur de réacteurs nucléaires, aussi bien pour
les sortir hors de la zone protégée que lors du démanté-
lement des centrales nucléaires et pour réduire la
15 dosimétrie du personnel intervenant. L'essentiel de
la radioactivité du circuit primaire est dû à des pro-
duits de corrosion qui se sont activés dans le coeur
du réacteur, puis qui ont été précipités et incorporés
dans l'oxyde se déposant sous forme de couches succes-
20 sives, sur les parois du circuit. Les matières radio-
actives sont principalement les 60 Co, 58 Co, 51 Cr,
54 Mn, 59 Fe, 121 Sb, 124 Sb, 110 mAg. Le processus
de dépôt est cumulatif et en quelques années, les pièces
du circuit primaire présentent une radioactivité très
25 élevée.

La contamination gêne considérablement les
opérations de maintenance lors des arrêts à froid,
cependant que les irradiations du personnel nécessitent
des mesures de protection qui se traduisent par un
30 surcoût économique important. Le problème est particu-
lièrement aigu au niveau de la boîte à eau du générateur
de vapeur, partie du circuit primaire dans laquelle
les interventions sont les plus longues. Il est donc
très important de disposer d'un procédé permettant
35 de décontaminer rapidement des composants ou des parties

du circuit primaire sur lequel le personnel doit intervenir, lors des arrêts à froid. La décontamination consiste à éliminer les couches de dépôt formées sur les parois du circuit durant son utilisation. Pour
5 décontaminer, il est nécessaire d'enlever non seulement la couche externe d'oxyde qui est généralement mince et peu adhérente, mais également la couche interne, compacte et fortement adhérente sur les parois métalliques.

10 Parmi les procédés mécaniques, électrochimiques ou chimiques envisagés, les procédés chimiques sont les plus développés. En effet, les procédés mécaniques tels que le sablage, les jets à haute pression, l'abrasion et les procédés électrochimiques posent des problèmes de mise en oeuvre et de récupération des déchets
15 dans les générateurs de vapeur.

La décontamination chimique consiste à utiliser des solutions chimiques pour dissoudre la couche d'oxyde adhérent sur les parois métalliques, puis à traiter
20 les solutions recueillies, de façon à les concentrer et à n'obtenir que des déchets de faible volume. Ces déchets pourront ensuite être facilement stockés dans des systèmes de décharge adaptés à cet effet, c'est-à-dire protégés et où la radioactivité est
25 contrôlée.

Les oxydes formés sur les parois sont en général très riches en fer et en chrome. Or, l'oxyde de chrome et surtout les spinelles sont difficiles à dissoudre.

On connaît déjà d'après le document EP 0 406 098
30 du 26 juin 1990, un procédé de dissolution d'oxydes comprenant les étapes consistant à réaliser :

- a) une attaque oxydante avec une solution de permanganate de potassium et d'acides sulfurique et nitrique à un pH compris entre 2 et 6, et
- 35 - b) une attaque réductrice au moyen d'un réduc-

teur constitué notamment par l'acide ascorbique et d'un agent complexant choisi parmi les polyacides carboxyliques, du type acide oxalique ou acide citrique.

5 Le procédé comporte éventuellement une étape ultérieure de traitement des effluents obtenus à l'issue des attaques réductrice et oxydante, par passage de ces effluents sur une résine échangeuse de cations.

10 Ce procédé n'est pas suffisamment efficace pour éliminer complètement les couches d'oxydes déposées sur les parois des canalisations métalliques traitées.

15 En effet, dès le début de la phase oxydante, le pH s'élève vers des valeurs de 2,8 à 3,2, ce qui rend cette phase oxydante moins efficace. De ce fait, les oxydes de chrome et les spinelles chargés en chrome sont moins solubilisés au profondeur.

20 Or, la phase réductrice va d'autant moins dissoudre ces oxydes qu'ils sont plus chargés en chrome. En conséquence, une plus grande quantité d'oxyde de chrome reste dans ce cas sur les parois, après la phase réductrice, rendant ainsi imparfaite la décontamination.

En outre, l'efficacité du procédé est grandement réduite par la valeur trop élevée du pH de la phase réductrice qui diminue la solubilité des spinelles chargés en chrome.

25 Enfin, l'emploi d'un agent complexant comme l'acide oxalique constitue une source de pollution importante puisque cet acide reste en partie piégé à l'état de complexes cationiques sur les résines échangeuses de cations, après le traitement des effluents ou dans les boues dans le cas d'un traitement sur évap-
30 rateur.

35 On connaît également d'après la demande de brevet EP-A-0 071 336 un procédé chimique de dissolution d'oxydes riches en chrome, déposés sur les surfaces des structures d'un réacteur à eau pressurisée. Ce

procédé comprend trois étapes consistant à réaliser :

- une attaque oxydante à pH 2,5 à l'aide de permanganate de potassium et d'acide nitrique,
- une attaque réductrice à l'aide d'acide oxalique et d'acide nitrique, et
- un autre attaque réductrice à pH 2,5 à l'aide d'acide oxalique, citrique et d'hydroxyde de potassium.

Toutefois, dans ce procédé, les attaques oxydante et réductrice sont effectuées à des valeurs de pH trop élevées pour être efficaces. En outre, la deuxième étape du procédé permet simplement de réduire le MnO_4K résiduel et le MnO_2 formé lors de la phase oxydante.

Un tel procédé ne peut être utilisé pour solubiliser des spinelles de fer et de chrome, efficacement.

On connaît également d'après le document FR 2 590 716, un procédé de décontamination des parois de réacteurs nucléaires, en particulier des parois du circuit primaire des réacteurs nucléaires à circuit d'eau pressurisée. Ce procédé consiste à augmenter l'efficacité de renouvellement de la solution par l'émission d'ultrasons durant toute la durée des phases oxydante et réductrice. D'ailleurs, l'efficacité des ultrasons apparaît spécialement en phase oxydante où la pénétration de la solution en profondeur joue un rôle plus importante qu'en phase réductrice.

Ce procédé présente également un certain nombre d'inconvénients. Seules les surfaces directement au voisinage des sondes à ultrasons sont bien décontaminées. En outre, le positionnement des sondes à ultrasons est délicat à mettre en place. Il peut même être impossible avec certains profils de surface à décontaminer (tuyauteries de petits diamètres, présences de coudes, ...).

En conséquence, l'invention a pour but de résoudre les inconvénients précédemment évoqués.

A cet effet, l'invention concerne un procédé de dissolution d'oxydes déposés sur un substrat métallique.

Selon les caractéristiques de l'invention, ce procédé comprend au moins un cycle consistant à :

a) effectuer une attaque oxydante à température comprise entre 80 et 85°C, à l'aide d'une solution contenant un anion de permanganate et de l'acide nitrique, à un pH compris entre 1,8 et 2,3, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante,

b) effectuer une attaque réductrice au moyen d'une solution comprenant un réducteur et de l'acide nitrique, à un pH inférieur à 2 et à une température comprise entre 80 et 85°C.

De façon avantageuse, l'attaque oxydante est réalisée à un pH compris entre 1,8 et 2.

Grâce à ces caractéristiques de l'invention, on n'utilise plus aucun agent complexant, ce qui évite une source importante de pollution.

Lorsque le substrat métallique comprend au moins une partie réalisée en Inconel, l'attaque oxydante est effectuée à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium, à un pH supérieur ou égal à 12, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante.

L'attaque oxydante est ainsi adaptée en fonction de la nature du substrat.

De préférence, le réducteur est choisi parmi l'acide déshydroascorbique, les aldols, les diacides, les sucres réducteurs ou mieux encore l'acide ascorbique.

De façon avantageuse, l'anion permanganate est introduit sous forme de permanganate de potassium.

Grâce à ce procédé et lorsque le substrat ne contient pas d'Inconel, on maintient le pH de la phase oxydante à un niveau suffisamment acide de façon à accroître l'efficacité de la phase oxydante. Le maintien
5 du pH est assuré par l'addition d'acide nitrique. Par ailleurs, au début de chaque cycle, on vérifie que le pouvoir oxydant est toujours voisin de 100% et l'on rajoute de l'anion permanganate en conséquence.

Dans la phase réductrice, on abaisse encore
10 le pH pour le maintenir suffisamment acide, à l'aide de l'acide nitrique de façon à dissoudre les oxydes chargés en chrome encore présents au début de ladite phase réductrice. On maintient également le pouvoir réducteur au voisinage de 100% en rajoutant du
15 réducteur, au début de chaque nouveau cycle.

En outre, comme cela sera détaillé ultérieurement, ce procédé permet d'améliorer le facteur de décontamination Fd de 2,5 à 5 fois par rapport à ce que l'on obtenait avec les procédés de l'art antérieur.
20 Ce facteur de décontamination correspond au rapport des activités mesurées avant et après traitement. Plus précisément, on mesure la quantité d'éléments radioactifs présents dans l'oxyde avant et après décontamination. Ce facteur de décontamination étant augmenté,
25 le procédé de dissolution d'oxydes est efficace en un temps plus court que les procédés de l'art antérieur (ici environ 5 heures de phase oxydante par cycle et 1 à 3 cycles de traitement).

En outre, l'acide nitrique est utilisé à des
30 concentrations telles qu'il n'est pas corrosif face aux substrats métalliques. Enfin, l'utilisation de l'acide nitrique évite l'emploi d'agents complexants dont les inconvénients ont été cités ci-dessus.

L'invention sera mieux comprise à la lecture
35 de la description suivante d'un mode de réalisation

de l'invention donné à titre illustratif et non limitatif, cette description étant faite en faisant référence au dessin joint, dans lequel :

5 - la figure est un schéma illustrant les différentes étapes du procédé de dissolution d'oxydes selon l'invention.

10 Les substrats sur lesquels les dépôts d'oxydes sont susceptibles de s'effectuer, c'est-à-dire les substrats que l'on trouve dans les circuits primaires sont principalement les aciers inox du type 308 L ou 316 L, l'Inconel 600 et les stellites. Ces substrats peuvent être également réalisés en Inconel 82, en bronze, en cuivre, en graphite, en zircaloy 4 et en titane. Enfin, ces substrats peuvent être des joints d'étanchéité.

15

L'épaisseur des dépôts est généralement voisine de 1 à 2 um mais peut atteindre 8 à 10 um.

20 Sur la figure, on a représenté un bac de décontamination 1 dans lequel est placé le substrat métallique devant être traité par le procédé selon l'invention. On a également représenté des bacs de stockage 3 et 5, respectivement, des solutions oxydante et réductrice, un filtre 7 et une résine échangeuse de cations 9. De façon avantageuse, on choisira un filtre de 3 um environ pour la phase oxydante et de 0,45 um environ pour la phase réductrice.

25

30 On notera que pour des pièces de faibles dimensions, il est possible d'utiliser le bac de décontamination 1. Par contre pour des pièces de grandes dimensions ou des canalisations, on leur appliquera directement les solutions oxydante ou réductrice.

35 La solution oxydante contient de préférence environ de 0,5 à 1 g/l d'acide nitrique et de 0,7 à 1 g/l de permanganate de potassium ou mieux encore environ 1 g/l d'acide nitrique et 1 g/l de permanganate

de potassium. Cette solution oxydante se trouve donc à un pH compris entre 1,8 et 2,3. Cette solution, initialement à un pH compris entre 1,8 et 2, convient principalement pour les substrats en acier inoxydable ou de manière plus générale pour tous les substrats précédemment évoqués et ne contenant pas d'Inconel.

Pour les substrats réalisés en tout ou partie en Inconel, la solution oxydante est alcaline. Elle contient alors environ entre 0,5 et 1 g/l ou mieux 1 g/l de permanganate de potassium et au moins 1 g/l ou mieux environ 1 g/l d'hydroxyde de sodium. Le pH de cette solution est supérieur ou égal à 12.

La solution réductrice contient un réducteur choisi parmi l'un de ceux précités et de l'acide nitrique. Elle contient de préférence environ entre 0,5 et 1 g/l d'acide nitrique et 0,7 à 2 g/l d'acide ascorbique ou mieux encore 1 g/l d'acide nitrique et 1 g/l d'acide ascorbique. Cette solution réductrice présente un pH inférieur à 2.

Au cours d'un cycle de dissolution d'oxyde, la solution oxydante est chauffée à une température comprise entre 80 et 85°C, de préférence 80°C et elle est injectée par une canalisation 11 dans le bac de décontamination 1. L'attaque oxydante dure environ 5 heures durant lesquelles on maintient le pH soit à des valeurs comprises entre 1,8 et 2,3 et la teneur en permanganate entre 0,7 et 1 g/l dans le cas d'une attaque acide, soit à des valeurs supérieures ou égales à 12 dans le cas d'une attaque alcaline, de façon que l'efficacité de la phase oxydante soit maximale.

De façon avantageuse, dans le cas de l'attaque oxydante acide, on maintient le pH entre 1,8 et 2. En effet, le pH influence directement la cinétique de la réaction. Plus le pH est faible et plus la cinétique de la réaction est rapide. Or, les pores

du métal à traiter ont tendance à être obturés par le MnO_2 formé au cours de la réaction. Donc plus la réaction est rapide et plus le métal peut être traité avant que ses pores ne soient obturés. En pratique, on commence généralement l'attaque oxydante à pH 1,8 et on termine à pH 2, puisque le pH a tendance à s'accroître au cours de la réaction.

A l'issue de cette première attaque oxydante, la solution oxydante est récupérée et acheminée par l'intermédiaire d'une canalisation 13 vers le filtre 7, avant d'être réintroduite dans le bac de stockage 3 de solution oxydante par une canalisation 15.

Ensuite, la solution réductrice est chauffée à une température comprise entre 80 et 85°C, de préférence 80°C, puis elle est injectée dans le bac de décontamination 1. Cette attaque réductrice est maintenue pendant environ 5 heures et l'on rajoute éventuellement de l'acide nitrique afin de maintenir le pH toujours inférieur à 2 et de l'acide ascorbique pour maintenir un pouvoir réducteur vis-à-vis du fer III équivalent à une teneur en acide ascorbique comprise entre 0,7 et 1 g/l.

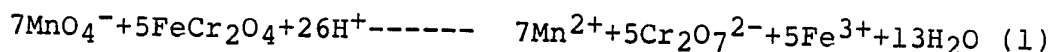
La solution réductrice récupérée après le passage dans le bac de décontamination 1 est acheminée vers le filtre 7 et la résine échangeuse de cations 9 puis vers le bac de stockage 5, par une canalisation 17.

La radioactivité résiduelle du substrat est alors mesurée afin de déterminer si un deuxième cycle est nécessaire ; dans l'affirmative on répète les opérations qui viennent d'être décrites non sans avoir vérifié le pH et les pouvoirs oxydant ou réducteur des solutions utilisées.

Les oxydes présents sur les substrats à traiter sont constitués d'un spinelle composé de fer, de chrome

et de nickel. Le spinelle de nickel se solubilisant bien en milieu réducteur, nous ne considérerons que le cas du spinelle de chrome (mélange de chromite de fer et de magnétite).

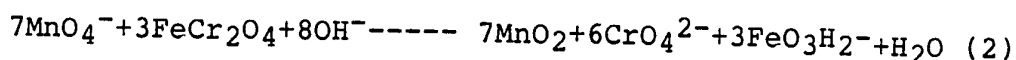
5 La réaction chimique d'oxydation en milieu acide, sur un substrat en inox recouvert d'oxydes chargés en chromite de fer, est la suivante :



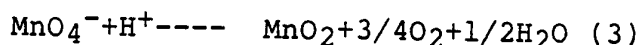
10 Cette réaction d'oxydation permet de solubiliser le chrome.

La cinétique de cette réaction est favorisée par les ions H^+ , ce qui justifie la diminution du pH de la phase oxydante du nouveau procédé.

15 Sur un substrat en Inconel, l'oxydation s'effectue de préférence en milieu alcalin et la réaction chimique est la suivante :



20 Pour ces deux types d'oxydation, on a formation de MnO_2 , soit directement en milieu alcalin, soit indirectement en milieu acide, à partir de l'oxydation de l'eau catalysée par les ions Mn^{2+} , selon la réaction suivante :



25 Le MnO_2 formé a tendance à se déposer sur les parois et à limiter dans le temps l'efficacité de la phase oxydante. Il est donc nécessaire de démarrer l'attaque oxydante à pH faible de façon à avoir une attaque rapidement efficace et à pouvoir limiter à environ 5 ou 6 heures la durée de cette phase. Dans
30 l'art antérieur, les phases oxydantes duraient environ 15 heures, car la phase oxydante était moins efficace au début de l'attaque.

35 En phase réductrice, on observe une réduction du spinelle de surface ne contenant plus de chromite de fer (FeCr_2O_4) et également d'une partie de celui

situé en profondeur qui en contient encore à un faible pourcentage, c'est dans ce cas que l'abaissement du pH de la phase réductrice, préconisé dans la présente invention prend tout son intérêt, permettant la solubilisation du chrome résiduel.

La décontamination des solutions oxydantes et réductrices s'effectue au moyen d'une résine cationique 9. La phase oxydante permet de récupérer environ 10% des matières radioactives tandis que la phase réductrice permet d'en récupérer environ 90%. En conséquence, c'est surtout cette dernière solution qui pourra être décontaminée sur la résine 9, éventuellement après chaque cycle. La résine échangeuse de cations permet également d'abaisser le pH. La solution oxydante ne sera décontaminée qu'après le dernier cycle sur une résine échangeuse de cations.

On notera que pour des raisons économiques, les résines 9 et 18 sont généralement formées par une seule et même résine.

Lors du dernier cycle et après le passage des solutions oxydante et réductrice sur les résines échangeuses de cations 9 et 18, on a retenu sur ces résines les matières radioactives et les cations. Les solutions oxydante et réductrice sont alors extraites de leur bac de stockage 3 et 5 respectif et acheminées par des canalisations 19 vers un bac de mélange 21. Après traitement du mélange sur résine échangeuse de cations ou évaporateur, la solution finale obtenue n'est plus radioactive et présente une faible DCO conforme aux normes en vigueur en matière de pollution, ce qui permet son élimination vers les installations de rejet du site.

Par ailleurs, les résines échangeuses de cations 9 et 18 sur lesquelles sont concentrés les éléments radioactifs sont soit transférées vers les réservoirs

de stockage de résines usées du site, puis traitées par le procédé PRECED (marque déposée), soit conditionnées dans des fûts appropriés et traitées par le procédé COMET (marque déposée). Ces deux procédés consistent
5 à mélanger les résines échangeuses d'ions à un polymère qui une fois solidifié assure la stabilité du mélange.

Il est également possible de traiter les solutions après leur mélange par les installations d'évaporation du site. On obtient alors un concentrat de sels
10 qui une fois séchés sont stockés dans des fûts en béton.

Divers essais ont été effectués afin de prouver l'efficacité du procédé selon l'invention.

Essai 1 : mesures du facteur de décontamination (Fd) :

On a mesuré le facteur de décontamination Fd
15 de plusieurs substrats du type acier inoxydable ou Inconel, en effectuant des mesures de la radioactivité avant et après un traitement donné. Ces traitements ont été effectués avec diverses solutions oxydante et réductrice, à des concentrations différentes et
20 à des pH différents. Les résultats sont donnés dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

n°	substrat	solution oxydante	pH oxy.	solution réductrice	pH	radioactivité avant	radioactivité après	Fd = RAV/RAP
	(concentration) initiale	(concentration) initiale		(concentration) initiale	réd.	traitement (RAV) (mR/h)	traitement (RAP) (mR/h)	
1	acier	KMnO4 : 1 g/l	1,8 à 2	AA : 1 g/l	1,8 à 2	18	1,2	15
	inoxydable	NO3H : 1 g/l		NO3H : 1 g/l				
2	acier	KMnO4 : 1 g/l		AA : 1 g/l		1700 cps	135 cps	13
	inoxydable	NO3H : 1 g/l	1,8 à 2	NO3H : 1 g/l	1,8 à 2			
3	acier	KMnO4 : 1 g/l	2 à 2,3	AA : 1 g/l	1,8 à 2	47	4	12
	inoxydable	NO3H : 0,5 g/l		NO3H : 1 g/l				
4	acier	KMnO4 : 1 g/l	2 à 2,3	AA : 1 g/l	1,8 à 2	62	8	8
	inoxydable	NO3H : 0,5 g/l		NO3H : 1 g/l				
5*	inconel	KMnO4 = 1 g/l	> 12	AA : 1 g/l	2	3,6	0,5	7,2
		NaOH = 1 g/l		NO3H : 0,5 g/l				

mR/h = millirem/h cps = coups par seconde

Le pH augmente car les phases oxydantes et réductrices sont consommées d'ion H+

(suite tableau 1)

6	: acier	: $KMnO_4 = 1 \text{ g/l}$: 2,5	: AA : 1 g/l	: 2	: 41	: 7	: 5,9
	: inoxydable	: $NO_3H = 0,2 \text{ g/l}$: $NO_3H : 0,5 \text{ g/l}$				
7	: acier	: $KMnO_4 = 1 \text{ g/l}$: 2,5	: AA : 1 g/l	: 2	: 17	: 2,6	: 6,5
	: inoxydable	: $NO_3H = 0,2 \text{ g/l}$: $NO_3H : 0,5 \text{ g/l}$				
8	: acier	: $KMnO_4 = 1 \text{ g/l}$: 2,5	: AA : 1 g/l	: 2	: 70 cps	: 15 cps	: 4,6
	: inoxydable	: $NO_3H = 0,2 \text{ g/l}$: $NO_3H : 0,5 \text{ g/l}$				
9	: acier	: $KMnO_4 : 1 \text{ g/l}$: 2,5	: AA : 1 g/l	: 2,8	: 11,5	: 4,65	: 2,5
	: inoxydable	: $NO_3H : 0,2 \text{ g/l}$: AC : 1 g/l				
10	: acier	: $KMnO_4 : 1 \text{ g/l}$: 2,5	: AA : 1 g/l	: 2,8	: 33	: 14,1	: 2,3
	: inoxydable	: $NO_3H : 0,2 \text{ g/l}$: AC : 1 g/l				
11	: acier	: $KMnO_4 : 1 \text{ g/l}$: 2,5	: AA : 1 g/l	: 2,8	: 40	: 15	: 2,7
	: inoxydable	: $NO_3H : 0,2 \text{ g/l}$: AC : 1 g/l				

(suite tableau 1)

12*	inconel	KM ₄ O ₄ : 1 g/l	>12	AA : 1 g/l	2,9	3,6	3,2	1,12
		NaOH : 1 g/l		AC : 0,2 g/l				
13	acier	KM ₄ O ₄ : 1 g/l	2,5 à 2,8	AA : 1 g/l	2,9	10	5,5	1,8
	inoxydable	NO ₃ H : 0,2 g/l		AC : 0,2 g/l				
14	acier	KM ₄ O ₄ : 1 g/l	2,5 à 2,8	AA : 1 g/l	2,9	28	18	1,5
	inoxydable	NO ₃ H : 0,2 g/l		AC : 0,2 g/l				

AA = acide ascorbique

AC = acide citrique monohydraté

Les essais 3, 4, 13 et 14 ont été réalisés avec des substrats recouverts de dépôts importants. Les essais 13 et 14 correspondent au procédé décrit dans le document EP 406 098 où le pH des solutions oxydante et réductrice était élevé.

* Les essais 5 et 12 correspondent au troisième cycle de décontamination d'échantillons en Inconel dont les deux premiers cycles ont été réalisés par le procédé décrit dans le document EP 406 098.

Au vu des résultats de ce tableau 1, on constate
premièrement que la valeur du pH de la phase réductrice
est extrêmement importante puisqu'à chaque fois que
le pH est de l'ordre de 2,8, (voir notamment les essais
5 9 à 14), les résultats de facteur de décontamination
sont faibles, c'est-à-dire inférieurs à 2,7. Au contrai-
re, lorsqu'on utilise la solution réductrice selon
l'invention et que l'on maintient le pH à des valeurs
voisines de 2, voire inférieures à 2, les valeurs du
10 facteur de décontamination sont nettement supérieures,
c'est-à-dire qu'elles sont comprises entre 4,6 et 15
pour les essais 1 à 8.

De plus, on constate que lorsque le pH de la
phase oxydante est en outre, maintenu à des valeurs
15 comprises entre 2 et 2,3, (ce qui est le cas des deux
essais 3 et 4), le facteur de décontamination est
meilleur. Ce facteur de décontamination est encore
meilleur lorsque le pH de la phase oxydante est compris
entre 1,8 et 2, comme cela est le cas des deux essais
20 1 et 2.

Ces résultats prouvent la nette amélioration
du procédé de dissolution des oxydes selon l'invention
comparés à ceux de l'art antérieur.

25 Essai 2 : mesures des quantités de chrome et de fer
en phase réductrice :

Après avoir effectué un cycle de traitement
en utilisant des solutions oxydante et réductrice va-
riées avec divers concentrations en réactif et pH,
sur des substrats en acier inoxydable de 3,4 cm² et
30 de même provenance, on a mesuré les teneurs en Cr et
en Fer dissous dans la solution réductrice. On a égale-
ment mesuré le facteur de décontamination. Les résultats
obtenus sont donnés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

n°	des essais	: solution	: pH	: oxy.	: (concentration)	: réduction	: pH	: Fd	: Cr	: Fer	: Cr/Fer
		: KMnO4			: (concentration)	: (concentration)			: ppm	: ppm	
1		: KMnO4 : 1 g/l	: 2,5		: AA : 1 g/l		: 2,8	: 2,6	: 1,1	: 7,6	: 0,14
		: NO3H : 0,2 g/l			: AC : 1 g/l						
2		: KMnO4 : 1 g/l	: 2,5		: AA : 1 g/l		: 2,8	: 4	: 1,4	: 10,7	: 0,13
		: NO3H : 0,2 g/l			: AC : 1 g/l						
3		: KMnO4 : 1 g/l	: 2,5		: AA : 1 g/l		: 2,8	: 3,8	: 1,4	: 10,6	: 0,13
		: NO3H : 0,2 g/l			: AC : 1 g/l						
4		: KMnO4 : 1 g/l	: 2 à 2,2		: AA : 1 g/l		: 1,9	: 9,35	: 3,8	: 8	: 0,48
		: NO3H : 0,5 g/l			: NO3H : 0,8 g/l						
5		: KMnO4 : 1 g/l	: 2 à 2,2		: AA : 1 g/l		: 1,9	: 7,9	: 3,1	: 6,6	: 0,47
		: NO3H : 0,5 g/l			: NO3H : 0,8 g/l						

AA : acide ascorbique

AC : acide citrique monohydraté

Les essais numéros 4 et 5 correspondant au procédé selon l'invention montrent que le rapport Cr/fer est nettement augmenté par rapport au procédé de l'art antérieur. Ceci signifie que l'abaissement du pH dans la phase réductrice a permis de solubiliser des oxydes encore chargés en chrome présents en phase réductrice et qui ne l'auraient pas été à un pH plus élevé.

Essai 3 : mesures de corrosion du substrat :

Enfin, on a effectué des tests sur un acier inoxydable, de norme 304 L, afin d'étudier l'effet de corrosion de diverses solutions oxydante et réductrice utilisées, et notamment celles selon l'invention. Les résultats sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Essai n°	: Oxydation	:	Composition de la phase	:	réductrice	pH de la solution réductrice	Perte d'épaisseur (en microns)	
							5h	20h
1	: non préoxydé	:	: 1,5 g/l acide ascorbique	:		2,7	-	7,5.10 ⁻⁴
	:	:	: 1 g/l acide citrique	:				
2	: préoxydé 15 h à	:	: 1,5 g/l acide ascorbique	:		2,7	0,014	0,018
	: pH = 2,6	:	: 1 g/l acide citrique	:				
3	: préoxydé 15 h à	:	: 1 g/l acide oxalique	:		2	0,048	0,048
	: pH = 2,6	:	: 1 g/l acide citrique	:				
	:	:	: 1 g/l acide ascorbique	:				
4	: préoxydé 15 h à	:	: 1 g/l acide oxalique	:		2	0,097	0,098
	: pH = 2	:	: 1 g/l acide citrique	:				
	:	:	: 1 g/l acide ascorbique	:				
5	: préoxydé 15 h à	:	: 1,5 g/l acide ascorbique	:		2	0,025	0,027
	: pH = 2	:	: 0,5 g/l acide nitrique	:				
6	: préoxydé 15 h à	:	: 1 g/l acide ascorbique	:		1,8	0,016	0,016
	: pH = 2	:	: 1 g/l acide nitrique	:				

Les essais numéros 5 et 6 correspondent à ceux effectués par le procédé selon l'invention. On constate que la perte d'épaisseur mesurée en microns, au bout de 5 heures est très faible comparé à ce que l'on pouvait obtenir dans les essais 3 et 4 correspondant au procédé de l'art antérieur décrit dans la demande de brevet EP 0 406 098. Cette tendance se confirme également après 20 heures puisque la perte d'épaisseur n'évolue pratiquement pas.

L'abaissement du pH de la phase réductrice n'a donc pas augmenté la corrosion des substrats.

Attaque du substrat (inox en Inconel) : innocuité due à l'acide nitrique en milieu réducteur.

La teneur en chrome de l'inox et de l'Inconel étant supérieure à 12%, en milieu aqueux une couche passive se crée, formée d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de chrome, avec des liaisons sous forme de pont.

Les composés ainsi créés sont relativement stables et protecteurs vis-à-vis des ions NO_3^- et H^+ .

Par contre, la présence d'autres acides générant des ions tels que SO_4^{2-} , Cl^- ou $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ pourrait détruire cette couche par formation de complexes solubles d'où l'attaque généralisée du substrat par les ions H^+ .

La corrosion du métal de base en phase réductrice dépend toutefois de l'oxydation préalable. Dans tous les cas, elle reste très faible (valeur maxi de 0,1 um en 20h) et n'évolue de façon significative que pendant les premières heures.

REVENDICATIONS

1. Procédé de dissolution d'oxydes déposés sur un substrat métallique, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un cycle consistant à :
- 5
- a) effectuer une attaque oxydante à température comprise entre 80 et 85°C, à l'aide d'une solution contenant un anion de permanganate et de l'acide nitrique, à un pH compris 1,8 et 2,3, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante,
- 10
- b) effectuer une attaque réductrice au moyen d'une solution comprenant un réducteur et de l'acide nitrique, à un pH inférieur à 2 et à une température comprise entre 80 et 85°C.
- 15
2. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'attaque oxydante est réalisée à un pH compris entre 1,8 et 2.
3. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat métallique traité comprend au moins une partie réalisée en Inconel, et en ce que l'étape a) consiste à effectuer une attaque oxydante à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium,
- 20
- 25
- à un pH supérieur ou égal à 12, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante.
4. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1, caractérisé en ce que le réducteur est l'acide ascorbique.
- 30
5. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce que l'anion permanganate est introduit sous forme de permanganate de potassium.
- 35
6. Procédé de dissolution d'oxydes selon les revendications 1 et 5, caractérisé en ce que la solution

oxydante contient environ entre 0,5 et 1 g/l d'acide nitrique et entre 0,7 et 1 g/l de permanganate de potassium.

5 7. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 6, caractérisé en ce que la solution oxydante contient environ 1 g/l d'acide nitrique et 1 g/l de permanganate de potassium.

10 8. Procédé de dissolution d'oxydes selon les revendications 3 et 5, caractérisé en ce que la solution oxydante contient environ entre 0,5 et 1 g/l de permanganate de potassium et au moins 1 g/l d'hydroxyde de sodium.

15 9. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 8, caractérisé en ce que la solution oxydante contient environ 1 g/l de permanganate de potassium et 1 g/l d'hydroxyde de sodium.

20 10. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 4, caractérisé en ce que la solution réductrice contient environ 0,5 à 1 g/l d'acide nitrique et 0,7 à 2 g/l d'acide ascorbique.

11. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 10, caractérisé en ce que la solution réductrice contient environ 1 g/l d'acide nitrique et 1 g/l d'acide ascorbique.

25 12. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que les durées respectives de l'attaque oxydante et de l'attaque réductrice sont d'environ 5 heures.

30 13. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la température des phases oxydante et réductrice est voisine de 80°C.

35 14. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'avant un nouveau cycle, la solution réductrice déjà utilisée est traitée

séparément sur une résine échangeuse de cations (9), afin de recueillir sur celle-ci les éléments radioactifs et d'abaisser le pH.

5 15. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'issue du dernier cycle de traitement, les solutions oxydante et réductrice sont mélangées et traitées sur évaporateur.

10 16. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'issue du dernier cycle de traitement, les solutions oxydante et réductrice sont mélangées et traitées sur une résine échangeuse de cations.

