

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 143 177**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **22 12931**

⑤① Int Cl⁸ : **G 21 F 9/28** (2023.01), C 23 G 1/00

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Procédé de dissolution d'oxydes contenant une contamination en argent et cobalt sur un substrat métallique.

②② Date de dépôt : 07.12.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.06.24 Bulletin 24/24.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 13.12.24 Bulletin 24/50.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ELECTRICITE DE FRANCE Société anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *CARRETTE Florence.*

⑦③ Titulaire(s) : *ELECTRICITE DE FRANCE Société anonyme.*

⑦④ Mandataire(s) : *REGIMBEAU.*

FR 3 143 177 - B1



Description

Titre de l'invention : Procédé de dissolution d'oxydes contenant une contamination en argent et cobalt sur un substrat métallique

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne un procédé de dissolution d'oxydes déposés sur un substrat métallique, ce procédé étant destiné plus particulièrement à la décontamination radioactive de pièces métalliques, contaminées lors de leur exposition en zone chaude.

[0002] Elle vise spécifiquement la décontamination radioactive de surfaces métalliques inoxydables, faites d'alliages à base de fer, de nickel ou de cobalt, recouvertes d'oxydes complexes composés essentiellement de fer, de nickel et de chrome et renfermant essentiellement une contamination radioactive en radioisotopes ^{60}Co , ^{58}Co et $^{110\text{m}}\text{Ag}$.

ETAT DE LA TECHNIQUE

[0003] Il peut être nécessaire de décontaminer des pièces et notamment des pièces constitutives des parois ou des tuyauteries du circuit primaire et des circuits auxiliaires des réacteurs nucléaires, aussi bien pour réduire la dosimétrie du personnel intervenant lors des maintenances que pour sortir ces pièces hors de la zone contrôlée.

[0004] L'essentiel de la radioactivité du circuit primaire et des circuits auxiliaires résulte de l'activation, dans le cœur du réacteur, des produits de corrosion mis en solution au cours de l'exploitation. Ils se déposent par précipitation sur les parois des circuits et sont progressivement incorporés dans l'oxyde qui croît en surface des matériaux sur les parois des circuits.

[0005] Les oxydes formés sur les parois des circuits sont généralement composés de deux couches plus ou moins compactes. La couche interne provient de la corrosion directe de la surface métallique. La couche externe s'est quant à elle formée par diffusion d'espèce métalliques au travers de la couche interne et par précipitation ou dépôt de produits de corrosion transportés par le fluide. Elle peut de ce fait présenter un aspect particulière.

[0006] Les circuits des réacteurs à eau sous pression sont recouverts d'oxydes de faibles épaisseurs (entre 1 et 7 μm). La couche interne présente un enrichissement important en chrome (30 à 55 % en poids) ainsi qu'un enrichissement notable en cobalt (0,2 à 0,9 % en poids). Ces valeurs peuvent représenter dix fois la teneur à cœur du matériau. L'oxyde $(\text{Ni}_x\text{C}_y\text{Cr}_z\text{Fe}_{3-x-y-z}\text{O}_4)$ est décrit comme un spinelle substitué ou un mélange $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$. Les matières radioactives sont donc principalement les isotopes ^{60}Co , ^{58}Co , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{122}Sb , ^{124}Sb , $^{110\text{m}}\text{Ag}$.

[0007] Le radioisotope ^{60}Co provient de l'activation du ^{59}Co présent dans les alliages à base de cobalt appelés Stellites ou sous forme d'impureté dans les alliages à base de fer ou

de nickel. Le radioisotope ^{58}Co provient principalement de l'activation du ^{58}Ni des alliages à base de nickel constituant les faisceaux de tubes des générateurs de vapeur des réacteurs à eau sous pression. Le radioisotope $^{110\text{m}}\text{Ag}$ provient particulièrement de la dégradation des grappes de commande du réacteur nucléaire en alliage argent-indium-cadmium qui participent au contrôle de la réaction nucléaire. Il peut provenir aussi de la dégradation de joints Helicoflex® en argent.

- [0008] Le processus de dépôt est cumulatif et en quelques années, les pièces du circuit primaire et des circuits auxiliaires présentent une radioactivité très élevée.
- [0009] La contamination gêne considérablement les opérations de maintenance lors des arrêts à froid. En outre, les irradiations du personnel nécessitent des mesures de protection qui se traduisent par un surcoût économique important. Le problème est particulièrement aigu pour les interventions au niveau des circuits auxiliaires comme le circuit de contrôle chimique et volumétrique, le circuit de refroidissement du réacteur à l'arrêt ou éventuellement le circuit d'échantillonnages. Il est donc très important de disposer d'un procédé permettant de décontaminer rapidement ces circuits ou des parties de ces circuits sur lequel le personnel doit intervenir, lors des arrêts à froid. La décontamination consiste à éliminer les couches d'oxydes complexes formées sur les parois des circuits durant leur utilisation. Pour décontaminer, il est nécessaire d'enlever non seulement la couche externe d'oxyde qui est généralement poreuse et peu adhérente, mais également la couche interne, compacte et fortement adhérente sur les parois métalliques.
- [0010] 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 œuvre et de récupération des déchets dans les circuits.
- [0011] La décontamination chimique consiste à utiliser des solutions chimiques pour dissoudre la couche d'oxydes adhérent sur les parois métalliques, puis à traiter 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 contrôlée.
- [0012] Les oxydes enfermant la contamination sont donc constitués de magnétite, d'hématite (oxydes de fer) et de spinelles complexes de types ferrites de nickel, chromites de fer et de nickel. Ils sont donc en général très riches en fer, nickel et chrome. Or, les spinelles et surtout les oxydes de chrome sont difficiles à dissoudre.
- [0013] On connaît déjà d'après le document EP 0 406 098, un procédé de dissolution d'oxydes comprenant les étapes consistant à réaliser :
- [0014] 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

- [0015] b) une attaque réductrice au moyen d'un réducteur constitué notamment par l'acide ascorbique et d'un agent complexant choisi parmi les polyacides carboxyliques, du type acide oxalique ou acide citrique.
- [0016] Le procédé comporte éventuellement une étape ultérieure de traitement des effluents obtenus à l'issue des attaques oxydante et réductrice, par passage de ces effluents sur une résine échangeuse de cations.
- [0017] Ce procédé n'est pas suffisamment efficace pour éliminer complètement les couches d'oxydes déposées sur les parois des tuyauteries métalliques traitées.
- [0018] 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 en profondeur.
- [0019] Or, la phase réductrice va d'autant moins dissoudre ces oxydes qu'ils sont plus chargés en chrome.
- [0020] 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.
- [0021] 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.
- [0022] 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 évaporateur.
- [0023] 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 sous pression. 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 important qu'en phase réductrice.
- [0024] 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,...)
- [0025] On connaît par ailleurs (FR 2 699 936) un procédé de dissolution d'oxydes comprenant au moins un cycle consistant à :
- [0026] a) Effectuer une attaque oxydante à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'acide nitrique, à un pH compris entre 1,8 et 2,3 et à une température

comprise entre 80 et 85°C, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante ;

- [0027] 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.
- [0028] Un à trois cycles de traitement peuvent être réalisés successivement jusqu'à atteindre l'efficacité ciblée.
- [0029] Or, lors des décontaminations avec ce type de procédé, les stellites, alliages à base cobalt fréquemment présents dans les réacteurs nucléaires, sont particulièrement sensibles à la corrosion en raison de leur composition chimique et de leur structure métallurgique particulière. En effet, on note une corrosion généralisée notable après un seul cycle de traitement avec ce procédé, même si un pH de 2,5 est choisi pour diminuer l'agressivité acide du milieu. Les stellites ne comportant qu'une couche de dépôt semblent être plus attaqués que ceux comportant deux couches de dépôt en raison d'une dilution plus importante en fer.
- [0030] Les stellites ont donc à l'issue de ce procédé un état de surface incompatible avec un retour en l'état en exploitation.
- [0031] Le terme stellite est l'appellation commerciale de l'alliage à base cobalt de la société CABOR Inc.
- [0032] La robinetterie nucléaire comporte de nombreuses portées d'étanchéité et de guidage en alliages durs à base cobalt de type stellite. Ce matériau est employé pour son excellente résistance à l'usure, sa dureté élevée et une bonne résistance à la corrosion dans les conditions de fonctionnement des tranches.
- [0033] Le stellite est un alliage à base cobalt déposé sur les portées d'étanchéité de robinetterie par différents procédés de soudage. Le métal d'apport se trouve initialement sous forme de poudre ou de baguette. Lors du dépôt de la première passe par des procédés thermiques, un mélange est opéré entre une fine couche de métal support, de l'acier inoxydable, et le métal d'apport, le stellite. Une modification de la composition chimique du matériau déposé est alors constatée. Suivant l'apport énergétique du mode de dépôt (chalumeau, Tungstène Inert Gas (TIG), électrode) et la profondeur de métal support mis en fusion, le phénomène de mélange des deux métaux est plus ou moins marqué. De plus, la nature différente des matériaux mis en contact entraîne une dilution d'éléments métalliques (principalement le fer) au niveau de la zone frontière.
- [0034] Plusieurs passes peuvent être nécessaires pour obtenir en surface un stellite déposé identique en composition au stellite d'apport en poudre ou baguette. On observe donc au sein du dépôt un gradient de concentrations des différents éléments. En cas de défaut de fabrication ou d'usure mécanique du matériau, le stellite présente en surface une composition chimique très différente de celle du mélange d'apport.

[0035] Afin de garantir certaines propriétés mécaniques et leur tenue à la corrosion pendant l'exploitation, une composition chimique particulière est exigée sur les dépôts de stellites grades 6 et 12. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 1 suivant.

[0036] [Tableaux1]

Alliage	Ni	Co	Cr	C	Si	Fe	Mo
Stellite Gr 6	<3	Balance (Bal.)	26-32	0,9-1,2	<2,0	<3,0	<1,0
Stellite Gr 12	>3	Bal.	26-32	1,2-1,7	<2,0	<3,0	<1,0

[0037] Tableau 1 : Composition chimique des stellites grades 6 et 12

[0038] Quatre zones de composition chimique différente doivent être considérées au sein des portées de stellites :

- le métal de base en acier inoxydable,
- la Zone Affectée Thermiquement (ZAT) du métal de base.

[0039] Cette fine épaisseur d'acier inoxydable subit une forte élévation de température lors du dépôt de stellite (jusqu'à 680°C). Elle peut alors se trouver sensibilisée à la corrosion intercrystalline,

- la zone de dilution du stellite. Le stellite présente dans cette zone une teneur excessive en fer qui favorise la corrosion et des teneurs basses en carbone et chrome,
- le stellite dans sa composition nominale.

[0040] Les deux dernières zones mentionnées peuvent être observées au sein d'une même passe de dépôt ou recouvrir plusieurs passes.

[0041] Les modes de dépôt utilisés conduisent, lors de la fabrication des portées stellitées, à la fusion du métal d'apport. Le stellite possède ainsi une microstructure de refroidissement dendritique à partir de cette phase liquide.

[0042] Les dendrites de solidification sont une solution riche en cobalt, de structure Cubique à Faces Centrées (CFC) avec une fine précipitation de carbures de type M_7C_3 (où M est principalement du chrome mais également du fer et du tungstène). La structure dendritique est plus grossière dans le dépôt chalumeau que dans le dépôt plasma.

[0043] Une solution solide eutectique entoure ces dendrites. Elle est également à base cobalt, de structure CFC et enrichie en tungstène. Une précipitation grossière de carbures de type M_7C_3 et de type $M_{23}C_6$ est observée. Cette précipitation est favorisée dans les stellites initialement riches en carbone. La précipitation des carbures entraîne une consommation importante de chrome dans la zone interdendritique et plus précisément dans la zone périphérique des carbures. Alors que la concentration nominale en chrome du stellite est supérieure à 26 %, les zones périphériques des carbures

peuvent présenter des teneurs en chrome inférieures à 12 %. Le matériau est à ces endroits vulnérable aux phénomènes de corrosion en perdant son caractère inoxydable.

[0044] Une teneur excessive en fer provenant du métal support peut également être rencontrée dans la zone de dilution. Ce fer se concentre essentiellement dans l'eutectique. Il favorise également la précipitation des carbures lors de la solidification et génère une déchromisation de l'eutectique par dilution du chrome. Cette zone est alors sujette à des réactions de corrosion.

[0045] Les procédés de dépôts influent sur la microstructure et les propriétés des stellites. Les deux principaux défauts alors rencontrés sont la surcarburation et la dilution excessive qui augmentent le risque de corrosion du matériau.

[0046] D'autres défauts apparaissent sur les dépôts de stellites de robinetterie au cours du fonctionnement. Ces défauts sont principalement la corrosion généralisée et la fissuration.

[0047] La corrosion généralisée commence par une disparition de la matrice eutectique sans affecter les gros carbures. Les zones appauvries en chrome, en périphérie des carbures eutectiques, sont principalement attaquées. Le phénomène se poursuit par le déchaussement des gros carbures et la présence finale des seules dendrites. Celles-ci finissent par se déliter et conduisent à la disparition totale du stellite.

[0048] Les sollicitations mécaniques peuvent également engendrer des fissures traversant à la fois l'eutectique et les dendrites. On observe une fracturation des gros carbures de la phase eutectique.

[0049] Le document FR 2 699 936 décrit également un procédé de dissolution d'oxydes comprenant au moins un cycle consistant à :

[0050] a) effectuer une attaque oxydante à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium, à un pH supérieur ou égal à 12 et à une température comprise entre 80 et 85°C, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante ;

[0051] 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.

[0052] Toutefois, ce procédé n'est indiqué comme utilisable que dans le cas où le substrat métallique sur lequel il est appliqué comprend au moins une partie réalisée en Inconel®. De plus, les facteurs de décontamination obtenus sont inférieurs à ceux du procédé utilisant une phase oxydante acide. En outre la littérature et le retour d'expérience (REX) des décontaminations internationales montrent que les procédés fonctionnant en milieu alcalin ont des résultats plus faibles que ceux mettant en œuvre une phase oxydante acide.

[0053] Enfin, les stellites sont plus sensibles à la corrosion que l'Inconel®. L'homme du

métier serait donc amené à penser que l'attaque oxydante et/ou l'acidité de l'attaque réductrice du procédé pourrait provoquer la corrosion de ce type de matériau, le rendant incompatible avec une application du procédé en milieu industriel.

- [0054] En effet, l'Inconel® grâce à sa composition chimique (teneur en chrome > 12% et sa base nickel) présente une bonne résistance à la corrosion. Ce n'est pas le cas des stellites en raison de la possible présence dans ses zones interdendritiques de faibles teneurs en chrome (< 12%) qui peuvent subir des dégradations. Ceci est d'autant plus vrai que, en raison de la diminution de l'efficacité d'un tel procédé par rapport au même procédé ayant une phase oxydante acide, deux ou trois cycles risquent d'être nécessaires pour obtenir une efficacité convenable. Ceci induit la production d'une quantité importante d'effluents contaminés dont le traitement ultérieur est extrêmement plus long.
- [0055] De plus, pour que le procédé de dissolution d'oxydes ait une efficacité convenable, la durée de l'attaque oxydante doit être d'au moins 5H00 et la durée de l'attaque réductrice doit être d'au moins 5H00, pour chaque cycle.
- [0056] Le procédé décrit dans le document FR 2 699 936 permet de dissoudre des oxydes contenant une double contamination en cobalt $^{60}\text{Co}/^{58}\text{Co}$ et en argent $^{110\text{m}}\text{Ag}$ mais il ne peut pas être appliqué sur des substrats métalliques comprenant au moins une partie en stellite car le stellite se dégrade fortement dans les solutions de décontamination utilisées dans ce procédé.
- [0057] Le document FR 2 850 673 décrit également un procédé de dissolution d'oxydes comprenant au moins un cycle consistant à :
- [0058] a) effectuer une attaque oxydante à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium à un pH compris entre 9 et 13 avantageusement 12, et à une température supérieure à 60°C, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante.
- [0059] 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 supérieure à 60°C.
- [0060] Toutefois, ce procédé n'est indiqué comme utilisable que dans le cas où le substrat métallique sur lequel il est appliqué comprend au moins une partie réalisée en stellite et ne comprend pas d'Inconel®. Ce procédé permet de décontaminer de manière industrielle un tel substrat métallique sans que la corrosion du stellite ne soit trop importante. Toutefois, pour que le procédé de dissolution d'oxydes ait une efficacité convenable, la durée de l'attaque oxydante doit être de 8H00 et la durée de l'attaque réductrice doit être de 5H00 pour chaque cycle. De plus, pour que la décontamination ait une efficacité convenable, deux ou trois cycles de ce procédé doivent être réalisés, induisant la production d'une quantité importante d'effluents contaminés.
- [0061] Par ailleurs, le procédé de dissolution d'oxydes décrit dans le document FR 2 850 673

permet d'extraire les matières radioactives ^{60}Co , ^{58}Co , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{122}Sb , ^{124}Sb à l'exclusion du $^{110\text{m}}\text{Ag}$ qui est un nucléide métastable, ne pouvant être dissous en milieu oxydant basique, ou en milieu réducteur acide.

- [0062] En fonction du niveau de contamination en $^{60}\text{Co}/^{58}\text{Co}$ ou en $^{110\text{m}}\text{Ag}$ sur l'ensemble des circuits ou boucles de circuits en acier inoxydable et stellites à décontaminer, le procédé tel que décrit dans le document FR 2 850 673 est habituellement appliqué dans le cas d'une contamination majoritaire en $^{60}\text{Co}/^{58}\text{Co}$ et le procédé tel que décrit dans le document FR 2 699 936 est habituellement appliqué dans le cas d'une contamination majoritaire en $^{110\text{m}}\text{Ag}$.
- [0063] Dans ce contexte, il est nécessaire d'améliorer l'efficacité des procédés de décontamination chimiques de surface de composants ou de parties du circuit primaire ou des circuits auxiliaires du réacteur nucléaire tout en préservant l'innocuité des solutions de décontamination vis-à-vis des surfaces/composants à décontaminer.
- [0064] Il y a donc un intérêt à ce que l'on puisse proposer un procédé unique capable de solubiliser des oxydes contenant une double contamination $^{60}\text{Co}/^{58}\text{Co}$ et $^{110\text{m}}\text{Ag}$ sur des substrats métalliques, de préférence comprenant à la fois de l'acier inoxydable et des stellites, tout en :
- [0065] - préservant l'intégrité des matériaux du substrat métallique afin que ces matériaux puissent être maintenus en exploitation (critères de moindre corrosion à respecter),
- [0066] - produisant le moins possible d'effluents à traiter et de déchets à gérer, et tout en
- [0067] - agissant sur des temps relativement courts, car ces opérations de décontamination sont effectuées lorsque le réacteur nucléaire est à l'arrêt. Ces opérations de décontamination doivent durer le moins de temps possible afin de permettre au plus vite le redémarrage du réacteur.
- [0068] Un objectif de la présente invention est de remédier au moins en partie aux inconvénients de l'art antérieur évoqués ci-dessus.

OBJET DE L'INVENTION

- [0069] Un des buts de la présente invention est de fournir un procédé capable d'enlever une double contamination en argent et cobalt présente sur un substrat métallique, de préférence comprenant à la fois de l'acier inoxydable et des stellites, sans dégrader ledit substrat métallique.
- [0070] Un des buts de la présente invention est d'améliorer l'efficacité d'au moins une des attaques par rapport aux techniques existantes, de fournir un procédé qui permette de réduire les durées d'attaque, ou de réduire la quantité d'effluents durant la décontamination de circuit.
- [0071] Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé dont les réactifs soient aisément retraits pour donner des produits soit purs, soit stockables dans des décharges protégées de manière aisée.

[0072] Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'un procédé de dissolution d'oxyde déposé sur un substrat métallique en stellite.

[0073] La présente invention concerne donc un procédé de dissolution d'oxydes déposés sur un substrat métallique, de préférence un substrat métallique comprenant à la fois de l'acier inoxydable et des stellites, caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes suivantes consistant à :

- a. Effectuer, pendant une durée inférieure à 2H00, une attaque oxydante acide à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'acide nitrique, à une température comprise entre 78 et 82°C, à un pH compris entre 2 et 3, de préférence à un pH de 2,5, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante.
- b. Optionnellement, effectuer un rinçage avec de l'eau déminéralisée acidifiée avec de l'acide nitrique, à un pH compris entre 2 et 3, de préférence de 2,5, à une température supérieure ou égale à 50°C,
- c. Effectuer, pendant une durée comprise entre 3H00 et 5H00, une attaque réductrice acide au moyen d'une solution comprenant un réducteur et de l'acide nitrique, à un pH inférieur ou égal à 2, et à une température comprise entre 78 et 82°C,
- d. Optionnellement, effectuer au moins un rinçage avec de l'eau déminéralisée, à une température supérieure ou égale à 50°C,
- e. Effectuer, pendant une durée comprise entre 5H00 et 8H00, de préférence de 5H00, une attaque oxydante basique à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium à un pH compris entre 9 et 13 avantageusement 12, et à une température comprise entre 78 et 82°C, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante.
- f. Effectuer, pendant une durée comprise entre 3H00 et 5H00, de préférence de 3H00, une attaque réductrice acide 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 78 et 82°C.
- g. Optionnellement, effectuer un rinçage avec de l'eau déminéralisée, à une température supérieure ou égale à 50°C,
- h. Effectuer, pendant une durée comprise entre 5H00 et 8H00, de préférence de 5H00, une attaque oxydante basique à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium à un pH compris entre 9 et 13 avantageusement 12, et à une température comprise entre 78 et 82°C, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante.
- i. Effectuer, pendant une durée comprise entre 3H00 et 5H00, de préférence de 3H00, une attaque réductrice acide 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 78 et 82°C.

j. Optionnellement, effectuer au moins un rinçage avec de l'eau déminéralisée, à une température supérieure ou égale à 50°C.

- [0074] Avantagement, les étapes sont réalisées de e) à j) puis de a) à d) ou sont réalisées dans l'ordre, de a) à j).
- [0075] Avantagement, lorsque les étapes a) à j) sont réalisées dans l'ordre, i.e. lorsque les étapes sont réalisées dans l'ordre suivant a), b), c), d), e), f), g), h), i) et j), l'étape j) est effectuée.
- [0076] Avantagement, lorsque les étapes sont réalisées a) à j), les étapes b) et j) sont effectuées.
- [0077] Avantagement, lorsque les étapes sont réalisées de e) à j) puis de a) à d), l'étape d) est effectuée. Avantagement, lorsque les étapes sont réalisées de e) à j) puis de a) à d), les étapes b) et d) sont effectuées.
- [0078] Avantagement, les étapes b) et j) sont effectuées lorsque les étapes a) à j) sont réalisées dans l'ordre.
- [0079] Avantagement, la durée de l'attaque oxydante acide à l'étape a) est de 1H00.
- [0080] Avantagement, la durée de l'attaque oxydante basique à l'étape e) et à l'étape h) est de 5H00.
- [0081] Avantagement, la durée de l'attaque réductrice acide à l'étape c) est de 5H00.
- [0082] Avantagement, la durée de l'attaque réductrice acide à l'étape f) et/ou à l'étape i) est de 5H00.
- [0083] Avantagement,
- [0084] - l'attaque oxydante acide de l'étape a) est effectuée à une température de 80°C, et/ou
- [0085] - l'attaque réductrice acide de l'étape c) est effectuée à une température de 80°C, et/ou
- [0086] - l'attaque oxydante basique de l'étape e) est effectuée à une température de 80°C, et/ou
- [0087] - l'attaque réductrice acide de l'étape f) est effectuée à une température de 80°C, et/ou
- [0088] - l'attaque oxydante basique de l'étape h) est effectuée à une température de 80°C, et/ou
- [0089] - l'attaque réductrice acide de l'étape i) est effectuée à une température de 80°C. Avantagement, la solution employée à l'étape a) comprenant un anion permanganate et de l'acide nitrique, a un pH compris entre 2 et 3, et de préférence a un pH de 2,5.
- [0090] Avantagement, la solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium employée à l'étape e) et/ou h), a un pH de 12.

- [0091] Avantageusement, à l'étape a), la solution comprenant un anion permanganate et de l'acide nitrique a une concentration en anion permanganate comprise entre 0,8 g/l et 1,2 g/l, de préférence a une concentration en anion permanganate de 1 g/l. Avantageusement, l'anion permanganate de la solution employée à l'étape a) comprenant un anion permanganate et de l'acide nitrique, est le permanganate de potassium.
- [0092] Avantageusement, à l'étape e) et/ou à l'étape h), la solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium a une concentration en anion permanganate comprise entre 0,8 g/l et 1,4 g/l, de préférence a une concentration en anion permanganate de 1 g/l. Avantageusement, l'anion permanganate employé à l'étape e) et/ou à l'étape h) est le permanganate de potassium.
- [0093] Avantageusement, à l'étape c) et/ou à l'étape f) et/ou à l'étape i), la solution comprenant un réducteur et de l'acide nitrique, a une concentration en réducteur comprise entre 0,8 g/l et 1,4 g/l, de préférence a une concentration en réducteur de 1 g/l. Avantageusement, le réducteur employé à l'étape c) et/ou à l'étape f) et/ou à l'étape i) est l'acide ascorbique.
- [0094] Avantageusement, la solution employée à l'étape c) et/ou à l'étape f) et/ou à l'étape i), comprenant un réducteur et de l'acide nitrique, a un pH de 1,8.
- [0095] Avantageusement, l'eau déminéralisée utilisée lors du rinçage à l'étape b) et/ou d) et/ou g) a une température de 80°C.
- [0096] Avantageusement, l'eau déminéralisée utilisée lors du au moins un rinçage à l'étape j) a une température de 80°C.
- [0097] Avantageusement, l'anion permanganate est introduit à l'étape a) et/ou à l'étape e) et/ou à l'étape h), sous forme de permanganate de potassium.
- [0098] Avantageusement, le réducteur à l'étape c) et/ou à l'étape f) et/ou à l'étape i) est de l'acide ascorbique.
- [0099] Avantageusement, lorsque les étapes a) à j) sont réalisées dans l'ordre, l'étape j) est réalisée jusqu'à ce que l'eau de rinçage présente un seuil de conductivité inférieur ou égal à 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$, de préférence inférieur ou égal à 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- [0100] Avantageusement, lorsque les étapes sont réalisées de e) à j) puis de a) à d), l'étape d) est réalisée jusqu'à ce que l'eau de rinçage présente un seuil de conductivité inférieur ou égal à 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$, de préférence inférieur ou égal à 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Définitions

- [0101] Dans la présente invention, on entend désigner par « débit de dose » la grandeur qui mesure l'impact effectif des particules et rayons radioactifs sur le corps humain. Le débit de dose peut être individuel, pour un intervenant exposé. Le débit de dose peut être collectif auquel cas il représente la somme des doses individuelles reçues par un

groupe spécifique d'intervenants exposés. Selon les législations et règles des pays, le débit de dose, qu'il soit individuel ou collectif est une grandeur limite à ne pas dépasser.

- [0102] On entend par « facteur de réduction de débit de dose », connu sous le sigle FRDD, le rapport de la valeur du débit de dose avant décontamination sur la valeur du débit de dose après décontamination. Ce facteur de réduction de dose permet d'évaluer l'efficacité d'un procédé de décontamination, notamment d'un procédé de dissolution d'oxydes. Un procédé de décontamination présentant un FRDD d'environ 10, de préférence de 10 présente une efficacité convenable. Un procédé de décontamination présentant un FRDD de 10 signifie que 90 % de la contamination ont été retirés.
- [0103] Par « durée d'attaque », on entend selon l'invention le temps pendant lequel l'attaque est effectuée, et ce que l'attaque soit une attaque oxydante acide, une attaque réductrice ou une attaque oxydante basique. La durée de l'attaque correspond au temps compris entre la mise en circulation dans le circuit à décontaminer, des réactifs chimiques, à la température de consigne et la vidange du circuit à décontaminer.
- [0104] Le procédé de dissolution d'oxyde déposé sur un substrat métallique selon l'invention comporte les étapes suivantes consistant à :
- a. Effectuer, pendant une durée inférieure à 2H00, une attaque oxydante acide à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'acide nitrique, à une température comprise entre 78 et 82°C, à un pH compris entre 2 et 3, de préférence à un pH de 2,5, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante,
 - b. Optionnellement, effectuer un rinçage avec de l'eau déminéralisée acidifiée avec de l'acide nitrique, à un pH compris entre 2 et 3, de préférence de 2,5, à une température supérieure ou égale à 50°C,
 - c. Effectuer, pendant une durée comprise entre 3H00 et 5H00, une attaque réductrice acide au moyen d'une solution comprenant de l'acide nitrique et un réducteur, tel que de l'acide ascorbique, à un pH inférieur ou égal à 2, et à une température comprise entre 78 et 82°C,
 - d. Optionnellement, effectuer au moins un rinçage avec de l'eau déminéralisée, à une température supérieure ou égale à 50°C,
 - e. Effectuer, pendant une durée comprise entre 5H00 et 8H00, de préférence de 5H00, une attaque oxydante basique à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium à un pH compris entre 9 et 13 avantageusement 12, et à une température comprise entre 78 et 82°C, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante,
 - f. Effectuer, pendant une durée comprise entre 3H00 et 5H00, de préférence de 3H00, une attaque réductrice acide 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 78 et 82°C,
- g. Optionnellement, effectuer un rinçage avec de l'eau déminéralisée, à une température supérieure ou égale à 50°C,
 - h. Effectuer, pendant une durée comprise entre 5H00 et 8H00, de préférence de 5H00, une attaque oxydante basique à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium à un pH compris entre 9 et 13 avantageusement 12, et à une température comprise entre 78 et 82°C, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante,
 - i. Effectuer, pendant une durée comprise entre 3H00 et 5H00, de préférence de 3H00, une attaque réductrice acide 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 78 et 82°C,
 - j. Optionnellement, effectuer au moins un rinçage avec de l'eau déminéralisée, à une température supérieure ou égale à 50°C.
- [0105] Chacune des étapes du procédé, sera détaillée ci-après.
- [0106] Les étapes a), b), c) et d) du procédé selon l'invention, visent à enlever spécifiquement la contamination en ^{110m}Ag présente sous forme d'argent métallique sur la surface interne des parois et des canalisations des circuits à décontaminer, étant entendu que les étapes b) et d) sont optionnelles.
- [0107] Les étapes e), f) et g) du procédé selon l'invention, visent à fragiliser la couche d'oxydes en surface des matériaux et à enlever essentiellement la contamination en $^{58/60}\text{Co}$ de la surface interne des parois et des canalisations des circuits à décontaminer, étant entendu que l'étape g) est optionnelle.
- [0108] Les étapes h), i) et j) du procédé selon l'invention, permettent de poursuivre, d'une part, la fragilisation de la couche d'oxydes en surface des matériaux et, d'autre part, la dissolution de la contamination en ^{58}Co et/ou en ^{60}Co dans les solutions de décontamination, étant entendu que l'étape j) est optionnelle.
- [0109] Le procédé selon l'invention comprend une étape, i.e. l'étape a) où l'attaque oxydante acide est effectuée à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'acide nitrique, à une température comprise entre 78 et 82°C, à un pH compris entre 2 et 3, de préférence à un pH de 2.5, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante. L'étape a) selon l'invention permet de solubiliser facilement et rapidement l'argent métallique, i.e. la contamination en ^{110m}Ag , présent sur la surface interne des parois et des canalisations des circuits à décontaminer. L'anion permanganate, jouant le rôle d'oxydant, est avantageusement du permanganate de potassium. La concentration en oxydant, i.e. en permanganate de potassium, est avantageusement comprise entre 0,8 g/l et 1,2 g/l, et est idéalement de 1 g/l.

- [0110] L'étape a) selon l'invention est effectuée pendant une durée inférieure à 2H00, de préférence pendant une durée de 1H00, afin de préserver les matériaux en stellites. En effet, l'argent métallique, tout comme l'argent oxydé, se dissout très rapidement dans un milieu oxydant acide. Effectuer l'attaque oxydante pendant une durée de 1H00 permet avantageusement de préserver les matériaux en stellites ainsi que les joints métalliques flexibles, tels que les joints en argent, notamment de type Helicoflex®, encore utilisés pour assurer l'étanchéité grâce à la déformation de leur structure dans les réseaux de canalisation, dans le domaine du nucléaire. Le fait d'utiliser une solution comprenant un anion permanganate et de l'acide nitrique à un pH compris entre 2 et 3, de préférence à un pH de 2.5 permet à la fois de solubiliser facilement et rapidement l'argent métallique, i.e. la contamination en ^{110m}Ag , présent sur la surface interne des parois et des canalisations des circuits à décontaminer et de préserver les matériaux en stellites ainsi que les joints métalliques flexibles présents dans ces canalisations des circuits à décontaminer.
- [0111] L'étape b) selon l'invention est optionnelle et est avantageusement effectuée après l'étape a). Elle comprend un rinçage avec de l'eau déminéralisée acidifiée avec de l'acide nitrique, à un pH compris entre 2 et 3, de préférence de 2,5, et ce, à une température supérieure ou égale à 50°C. L'étape b) selon l'invention est avantageusement effectuée avec de l'eau déminéralisée à une température de 80°C ; cela permet d'optimiser le rinçage des espèces métalliques dissoutes dont particulièrement la contamination en argent. L'eau déminéralisée est avantageusement acidifiée à un pH compris entre 2 et 3, de préférence de 2,5, par tout moyen approprié, de préférence par ajout d'acide nitrique dans l'eau déminéralisée. Ce rinçage avec de l'eau déminéralisée, à un pH compris entre 2 et 3, de préférence de 2,5, permet d'éviter la précipitation d'ions Ag^+ résiduels, et ainsi de faciliter l'élimination de l'argent métallique solubilisé. L'étape b), bien qu'optionnelle est recommandée.
- [0112] L'étape c) selon l'invention est avantageusement effectuée après l'étape b) lorsque cette dernière est effectuée. Elle comprend la réalisation, pendant une durée comprise entre 3H00 et 5H00, d'une attaque réductrice acide au moyen d'une solution comprenant de l'acide nitrique et un réducteur, tel que de l'acide ascorbique, à un pH inférieur ou égal à 2, de préférence de 1,8, et à une température comprise entre 78 et 82°C, de préférence à une température de 80°C. La durée de la phase réductrice acide de l'étape c) selon l'invention est, de préférence, de 5H00. Le réducteur est avantageusement de l'acide ascorbique. La concentration en réducteur de l'étape c), de préférence la concentration en acide ascorbique, est avantageusement comprise entre 0,8 et 1,4 g/l et est idéalement de 1 g/l.
- [0113] Avantageusement, l'agent réducteur est choisi de préférence de manière à ce qu'il soit complètement dégradé par une attaque permanganate. Ce réducteur doit également être

actif vis-à-vis des éléments oxydés lors de l'étape a) étape. L'acide ascorbique est un réducteur donnant de bons résultats.

- [0114] L'étape c) permet de solubiliser les dépôts d'oxyde de manganèse qui se sont formés durant l'attaque oxydante acide de l'étape a). Durant l'étape c), certains oxydes, dont notamment les oxydes à base de fer et de nickel tels que la magnétite, l'hématite et la ferrite de nickel, présents en surface des matériaux et renfermant la contamination en ⁵⁸Co/⁶⁰Co commence à se solubiliser.
- [0115] L'étape d) selon l'invention est optionnelle, elle est avantagement effectuée après l'étape c). Elle comprend au moins un rinçage avec de l'eau déminéralisée, et ce, à une température supérieure ou égale à 50°C, de préférence à une température de 80°C. L'étape d) selon l'invention est avantagement effectuée avec de l'eau déminéralisée à une température de 80°C ; cela permet d'optimiser le rinçage des espèces métalliques dissoutes, de la contamination et le reste de réactifs de la solution de décontamination. Le moyen utilisé pour effectuer le rinçage de l'étape d) est avantagement choisi en fonction de la boucle de décontamination créée par l'ensemble des circuits ou des portions de circuits à décontaminer, notamment de la présence sur l'ensemble de ces circuits ou portions de circuits à décontaminer, de canalisations difficilement vidangeables.
- [0116] L'attaque oxydante basique de l'étape e) et/ou de l'étape h) est effectuée à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium à un pH compris entre 9 et 13, avantagement à un pH de 12, et à une température comprise entre 78 et 82°C, de préférence à une température de 80°C. L'attaque oxydante basique de l'étape e) et/ou h) est maintenue à un pH compris entre 9 et 13, avantagement à un pH de 12, pendant toute la durée de l'attaque oxydante. L'anion permanganate, jouant le rôle d'oxydant, est avantagement du permanganate de potassium. La concentration en oxydant, i.e. en permanganate de potassium, lors de l'étape e) et/ou de l'étape h) est avantagement comprise entre 0,8 g/l et 1,4 g/l et est idéalement de 1 g/l.
- [0117] La durée des attaques oxydantes basiques selon l'invention, i.e. des étapes e) et/ou h), est comprise entre 5H00 et 8H00, de préférence est environ de 5 heures. La durée des attaques oxydantes basiques selon l'invention ne peut être supérieure à 8H00 afin d'éviter toute corrosion du substrat métallique durant l'attaque. Ceci représente un net avantage, notamment un gain de temps, par rapport au procédé de dissolution d'oxydes déposés sur un substrat métallique en stellite tel que décrit dans la demande FR 2 850 673 où l'attaque oxydante durait 8H00.
- [0118] L'attaque oxydante basique de l'étape e) et/ou h) permet notamment de dissoudre les oxydes de chrome présents sur la surface des parois et des canalisations des circuits à décontaminer. La dissolution des oxydes de chrome peut être suivie pendant toute la

durée de l'attaque oxydante basique de l'étape e) et/ou h) via la réalisation d'analyses périodiques de chrome en solution. Durant l'attaque oxydante basique de l'étape e) et/ou h), la teneur en chrome dans la solution va augmenter jusqu'à atteindre un plateau ; ce plateau indique qu'il n'y a plus de chrome capable d'être dissous par l'attaque oxydante basique, i.e. qu'il n'y a plus d'oxydes de chrome présents sur la surface des parois et des canalisations des circuits en cours de décontamination ou que la solution est saturée en chrome avec l'atteinte d'un équilibre entre le chrome passé en solution et le chrome encore présent dans les oxydes de la surface des parois. Avantagement, la durée de l'attaque oxydante basique de l'étape e) et/ou h), peut être fixée en fonction de la dissolution des oxydes de chrome ; l'attaque oxydante basique est, de préférence, arrêtée lorsque la teneur en chrome dans la solution atteint ledit plateau.

[0119] L'attaque réductrice acide de l'étape f) et/ou i) est effectuée, pendant une durée comprise entre 3H00 et 5H00, de préférence de 3H00, 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 78 et 82°C. Le réducteur peut être de l'acide ascorbique. La concentration en réducteur, de préférence en acide ascorbique, est avantagement comprise entre 0,8 et 1,4 g/l et est idéalement de 1 g/l.

[0120] L'attaque réductrice acide de l'étape f) et/ou i) permet notamment de dissoudre les oxydes de nickel et/ou de fer présents sur la surface des parois et des canalisations des circuits à décontaminer. Durant l'attaque réductrice acide, notamment lors de l'étape f) et/ou i), la teneur en nickel et/ou en fer dans la solution va augmenter jusqu'à atteindre un plateau ; ce plateau indique qu'il n'y a plus de nickel et/ou de fer capable d'être dissous par l'attaque réductrice, i.e. qu'il n'y a plus d'oxydes de nickel et/ou de fer présents sur la surface des parois et des canalisations des circuits en cours de décontamination ou que la solution est saturée en fer et/ou nickel avec l'atteinte d'un équilibre entre le fer et/ou le nickel passés en solution et le fer et/ou le nickel encore présents dans les oxydes de la surface des parois. Avantagement, la durée de l'attaque réductrice acide de l'étape f) et/ou i), peut être fixée en fonction de la dissolution des oxydes de fer et/ou de nickel ; l'attaque réductrice acide est, de préférence, arrêtée lorsque la teneur en fer et/ou en nickel dans la solution atteint ledit plateau. La durée de la phase réductrice acide de l'étape f) et/ou i) est avantagement comprise entre 3H00 et 5H00.

[0121] Ceci représente un net avantage, notamment un gain de temps, par rapport au procédé de dissolution d'oxydes déposés sur un substrat métallique en stellite tel que décrit dans FR 2 850 673 où, pour dissoudre les oxydes de fer et/ou de nickel présents sur la surface des parois et des canalisations à décontaminer, l'attaque réductrice était réalisée sur une durée d'au minimum 5H00.

[0122] La durée de la phase réductrice acide de l'étape f) et/ou i) selon l'invention est préférée-

rentiellement de 5H00.

- [0123] L'étape g) selon l'invention est optionnelle, elle est avantageusement effectuée après l'étape f). Elle comprend un rinçage par tout moyen approprié, de préférence avec de l'eau déminéralisée, et ce, à une température supérieure ou égale à 50°C, de préférence à une température de 80°C. L'étape g) selon l'invention est avantageusement effectuée avec de l'eau déminéralisée à une température de 80°C ; cela permet d'optimiser le rinçage des espèces métalliques dissoutes, de la contamination et le reste de réactifs de la solution de décontamination.
- [0124] L'étape j) selon l'invention est optionnelle ; elle est avantageusement effectuée après l'étape i). Elle comprend au moins un rinçage avec de l'eau déminéralisée, et ce, à une température supérieure ou égale à 50°C, de préférence à une température de 80°C. L'au moins un rinçage effectué à l'étape j) permet de s'assurer que les contaminations solubilisées, initialement présentes sur les parois des circuits ainsi que les réactifs chimiques utilisés pour solubiliser les contaminations aient bien été éliminés.
- [0125] Avantageusement, une mesure de conductivité de l'eau de rinçage obtenue à l'issue de l'étape j) lorsque les étapes a) à j) sont réalisées dans l'ordre, ou une mesure de conductivité de l'eau de rinçage obtenue à l'issue de l'étape d) lorsque les étapes sont réalisées de e) à j) puis de a) à d) permet de s'assurer du niveau de propreté des parois et des canalisations des circuits et de s'assurer que les réactifs utilisés pour décontaminer ont été éliminés. La présence de réactifs, utilisés dans ce procédé, pourrait être néfastes et poser problème lors du redémarrage du réacteur ou lors de l'exploitation de ce dernier. La mesure de conductivité de l'eau de rinçage est le critère qui permet de garantir que l'on a éliminé les réactifs chimiques du circuit.
- [0126] Un seuil de conductivité est avantageusement prédéfini, et est de préférence, inférieure ou égale à 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$, idéalement inférieure ou égale à 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Lorsque la conductivité mesurée est supérieure à ce seuil de conductivité, la décontamination des parois et des canalisations des circuits n'est pas suffisante ; un autre rinçage avec de l'eau déminéralisée doit être réalisée, de préférence à température ambiante, ou à une température supérieure ou égale à 50°C, préférentiellement à une température de 80°C. L'étape j) selon l'invention peut être réitérée autant de fois que nécessaire, et ce, jusqu'à ce que la mesure de la conductivité de l'eau de rinçage obtenue à l'issue du dernier rinçage de l'étape j) ou d) soit inférieure au seuil de conductivité fixé.
- [0127] Lorsque la conductivité mesurée est inférieure à ce seuil de conductivité, les parois et les canalisations des circuits sont considérés comme décontaminés et donc propres.
- [0128] De manière avantageuse, lorsque les substrats métalliques tels que les parois et/ou les canalisations des circuits à décontaminer présentent en surface une contamination en $^{110\text{m}}\text{Ag}$ et au moins une contamination en ^{58}Co et/ou en ^{60}Co , le procédé selon une première variante de l'invention comprend dans l'ordre les étapes a), b), c), d), e), f),

g), h), i) et j), étant entendu que l'étape j) est réalisée et que les étapes g), b) et d) de rinçage sont optionnelles.

- [0129] De manière avantageuse, lorsque les substrats métalliques tels que les parois et/ou les canalisations des circuits à décontaminer présentent en surface une contamination en ^{58}Co et/ou en ^{60}Co , de préférence présentent principalement en surface une contamination en ^{58}Co et/ou en ^{60}Co , i.e. de préférence présentent en surface une contamination comprise entre 80% et 100% en ^{58}Co et/ou en ^{60}Co , le procédé selon une seconde variante de l'invention comprend dans l'ordre suivant les étapes e), f), g), h), i), j), a), b), c) et d), de préférence comprend dans l'ordre suivant les étapes e), f), h), i), j), a), b) et c), d) étant entendu que les étapes g), j) et b) de rinçage sont optionnelles.
- [0130] L'étape b) selon la première et/ou la seconde variante de l'invention permet de bien enlever facilement par rinçage les ions argent solubilisés pour qu'ils ne reprécipitent pas lors de la phase réductrice acide suivante.
- [0131] L'étape d) selon la première et/ou la seconde variante de l'invention permet d'enlever facilement par rinçage les contaminants solubilisés lors des étapes a) et/ou c).
- [0132] L'étape g) selon la première et/ou la seconde variante de l'invention permet d'enlever facilement par rinçage les contaminants solubilisés lors des étapes e) et/ou f) comme explicité ci-dessus.
- [0133] Le procédé selon la première ou la seconde variante de l'invention présente de nombreuses étapes de rinçage optionnelles. Le fait de s'affranchir de plusieurs étapes de rinçage permet de réduire la quantité d'effluents produits qui sont ultérieurement traités par des procédés coûteux, et ce, sans remettre en question l'efficacité de la décontamination. Par ailleurs, le procédé selon la première ou la seconde variante de l'invention permet de décontaminer efficacement les parois et canalisations de circuits sur une période temporelle réduite. Dans ce contexte, les temps de maintenance pour décontamination des centrales nucléaires est réduit induisant une optimisation de la production électrique.
- [0134] Le procédé de décontamination selon l'invention présente avantageusement un FRDD d'environ 10, de préférence de 10 ; il arbore ainsi une efficacité convenable.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de dissolution d'oxydes déposés sur un substrat métallique, de préférence un substrat métallique comprenant à la fois de l'acier inoxydable et des stellites, caractérisé en ce que ledit procédé comprend les étapes suivantes consistant à :

- a. Effectuer, pendant une durée inférieure à 2H00, une attaque oxydante acide à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'acide nitrique, à une température comprise entre 78 et 82°C, à un pH compris entre 2 et 3, de préférence à un pH de 2,5, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante.
- b. Optionnellement, effectuer un rinçage avec de l'eau déminéralisée acidifiée avec de l'acide nitrique, à un pH compris entre 2 et 3, de préférence de 2,5, à une température supérieure ou égale à 50°C,
- c. Effectuer, pendant une durée comprise entre 3H00 et 5H00, une attaque réductrice acide au moyen d'une solution comprenant un réducteur et de l'acide nitrique, à un pH inférieur ou égal à 2, et à une température comprise entre 78 et 82°C,
- d. Optionnellement, effectuer au moins un rinçage avec de l'eau déminéralisée, à une température supérieure ou égale à 50°C,
- e. Effectuer, pendant une durée comprise entre 5H00 et 8H00, de préférence de 5H00, une attaque oxydante basique à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium à un pH compris entre 9 et 13, avantageusement 12, et à une température comprise entre 78 et 82°C, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante.
- f. Effectuer, pendant une durée comprise entre 3H00 et 5H00, de préférence de 3H00, une attaque réductrice acide 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 78 et 82°C.
- g. Optionnellement, effectuer un rinçage avec de l'eau déminéralisée, à une température supérieure ou égale à 50°C,
- h. Effectuer, pendant une durée comprise entre 5H00 et 8H00, de préférence de 5H00, une attaque oxydante basique à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium à un pH compris entre 9 et 13, avantageusement 12, et à une température comprise entre 78 et 82°C, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante.

i. Effectuer, pendant une durée comprise entre 3H00 et 5H00, de préférence de 3H00, une attaque réductrice acide 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 78 et 82°C.

j. Optionnellement, effectuer au moins un rinçage avec de l'eau déminéralisée, à une température supérieure ou égale à 50°C.

- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les étapes sont réalisées de e) à j) puis de a) à d) ou sont réalisées dans l'ordre de a) à j).
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que :
- lorsque les étapes a) à j) sont réalisées dans l'ordre, l'étape j) est effectuée, ou
 - lorsque les étapes sont réalisées de e) à j) puis de a) à d), l'étape d) est effectuée.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les étapes b) et j) sont effectuées lorsque les étapes a) à j) sont réalisées dans l'ordre.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la durée de l'attaque oxydante acide à l'étape a) est de 1H00.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la durée de l'attaque oxydante basique à l'étape e) et à l'étape h) est de 5H00.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la durée de l'attaque réductrice acide à l'étape c) est de 5H00.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la durée de l'attaque réductrice acide à l'étape f) et/ou à l'étape i) est de 5H00.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que :
- l'attaque oxydante acide de l'étape a) est effectuée à une température de 80°C, et/ou
 - l'attaque réductrice acide de l'étape c) est effectuée à une température de 80°C, et/ou
 - l'attaque oxydante basique de l'étape e) est effectuée à une température de 80°C, et/ou
 - l'attaque réductrice acide de l'étape f) est effectuée à une température de 80°C, et/ou

- l'attaque oxydante basique de l'étape h) est effectuée à une température de 80°C, et/ou
- l'attaque réductrice acide de l'étape i) est effectuée à une température de 80°C.

- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution employée à l'étape a) comprenant un anion permanganate et de l'acide nitrique, a un pH compris entre 2 et 3, et de préférence a un pH de 2,5.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium employée à l'étape e) et/ou h), a un pH de 12.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, à l'étape a), la solution comprenant un anion permanganate et de l'acide nitrique a une concentration en anion permanganate comprise entre 0,8 g/l et 1,2 g/l, de préférence a une concentration en anion permanganate de 1 g/l.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, à l'étape e) et/ou à l'étape h), la solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium a une concentration en anion permanganate comprise entre 0,8 g/l et 1,4 g/l, de préférence a une concentration en anion permanganate de 1 g/l.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, à l'étape c) et/ou à l'étape f) et/ou à l'étape i), la solution comprenant un réducteur et de l'acide nitrique, a une concentration en réducteur comprise entre 0,8 g/l et 1,4 g/l, de préférence a une concentration en réducteur de 1 g/l.
- [Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution employée à l'étape c) et/ou à l'étape f) et/ou à l'étape i), comprenant un réducteur et de l'acide nitrique, a un pH de 1,8.
- [Revendication 16] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'eau déminéralisée utilisée lors du rinçage à l'étape b) et/ou d) et/ou g) a une température de 80°C.
- [Revendication 17] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'eau déminéralisée utilisée lors du au moins un rinçage à l'étape j) a une température de 80°C.
- [Revendication 18] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'anion permanganate est introduit à l'étape a) et/ou à

l'étape e) et/ou à l'étape h), sous forme de permanganate de potassium.

[Revendication 19]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le réducteur à l'étape c) et/ou à l'étape f) et/ou à l'étape i) est de l'acide ascorbique.

[Revendication 20]

Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que :

- lorsque les étapes a) à j) sont réalisées dans l'ordre, l'étape j) est réalisée jusqu'à ce que l'eau de rinçage présente un seuil de conductivité inférieur ou égal à 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$, de préférence inférieur ou égal à 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ou
- lorsque les étapes sont réalisées de e) à j) puis de a) à d), l'étape d) est réalisée jusqu'à ce que l'eau de rinçage présente un seuil de conductivité inférieur ou égal à 25 $\mu\text{S}/\text{cm}$, de préférence inférieur ou égal à 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

FR 2 850 673 A1 (ELECTRICITE DE FRANCE
[FR]) 6 août 2004 (2004-08-06)

FR 2 699 936 A1 (ELECTRICITE DE FRANCE
[FR]) 1 juillet 1994 (1994-07-01)

EP 0 406 098 A1 (ELECTRICITE DE FRANCE
[FR]) 2 janvier 1991 (1991-01-02)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT