



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **94401729.2**

⑤① Int. Cl.⁶ : **C23G 1/24, C23G 1/19,
G21F 9/00, C23G 1/02**

㉔ Date de dépôt : **27.07.94**

③① Priorité : **29.07.93 FR 9309360**

④③ Date de publication de la demande :
01.02.95 Bulletin 95/05

⑧④ Etats contractants désignés :
BE CH DE ES LI SE

⑦① Demandeur : **FRAMATOME**
Tour Fiat
1, Place de la Coupole
F-92400 Courbevoie (FR)

⑦② Inventeur : **Sala, Béatrice**
16, rue des Passementiers
F-42660 Jonzieux (FR)
Inventeur : **Gelpi, Angel**
14, rue de Versailles
F-75016 Paris (FR)

⑦④ Mandataire : **Fort, Jacques et al**
CABINET PLASSERAUD
84, rue d'Amsterdam
F-75440 Paris Cedex 09 (FR)

⑤④ **Procédé de nettoyage chimique de pièces en matériau métallique.**

⑤⑦ Le procédé de nettoyage est utilisable notamment pour lessiver les faces externes de tubes de générateur de vapeur. On élimine les oxydes métalliques en surface par une complexation (pouvant être précédée d'une réduction), puis on effectue une mise en solution des composés siliceux par une réaction en milieu aqueux d'insertion avec des composés électrophiles ou une réaction en milieu aqueux de condensation avec des alcools ou amines, destinée à affaiblir les liaisons, dans un milieu assurant la complexation de Si(OH)₄.

La présente invention concerne le nettoyage de pièces métalliques sur lesquelles s'est formé un dépôt nuisant aux caractéristiques de la pièce, contenant des oxydes (notamment de l'oxyde de fer sous forme de magnétite), à la suite d'une exposition à l'eau, en phase liquide et/ou vapeur à haute température. Elle concerne plus particulièrement le nettoyage chimique de telles pièces qui ont été exposées à de l'eau à haute température contenant des composés de fer et de silicium, ainsi que d'autres éléments tels que Na, Ca, K, Al, Zn, Cu, As, Sb, Tl, Pb, C, S, Ni, Cr, Sn.

L'invention trouve une application particulièrement importante dans le lessivage de celle des faces des tubes de générateur de vapeur des centrales nucléaires qui est exposée au circuit secondaire, où circule de l'eau contenant des éléments chimiques polluants de diverses origines, provenant par exemple de fuites au condenseur, des résines échangeuses d'ions utilisées pour la déminéralisation, des produits de traitement de l'eau, et de la corrosion d'éléments du circuit secondaire. Des dépôts se forment aussi bien sur les parties droites des tubes d'échange et dans les interstices, notamment entre les tubes et les entretoises réparties le long des tubes et destinées à les maintenir les uns par rapport aux autres ainsi qu'entre les tubes et la plaque tubulaire.

L'invention est toutefois également applicable à toute pièce métallique sur laquelle s'est formé un dépôt comparable à ceux qui interviennent dans de tels échangeurs de vapeur.

On sait depuis longtemps que la formation d'une couche oxydée, généralement sous forme de magnétite, à la surface des tubes d'échange, dégrade les performances de l'échangeur et de plus favorise la corrosion inter-granulaire et l'apparition de fissures sous contrainte. Il est en conséquence courant d'éliminer périodiquement la magnétite par lessivage des tubes. On connaît divers modes agents de nettoyage, agissant généralement par réduction, puis complexation de la magnétite. En particulier, on a utilisé un procédé de nettoyage par réduction à l'aide de N_2H_4 , puis complexation du Fe^{2+} en un composé de Fe^{3+} à l'aide d'éthylène diamine tétraacétique. On ne décrira pas dans la présente demande les divers procédés bien connus qui existent.

Les analyses effectuées sur des échantillons de tubes d'échangeur portant des dépôts ont fait apparaître que la structure de ces dépôts était beaucoup plus complexe qu'on ne l'imaginait. Elles ont en particulier montré que, si le dépôt est majoritairement constitué de magnétite, il peut y avoir, localement, présence de silicates sur un silicoaluminate alvéolaire ayant une structure de gel solide, susceptible de contenir des produits carbonés dans la mesure où cet élément est présent dans le milieu. La couche oxydée de passivation, classiquement élaborée lors de la phase finale de fabrication des tubes d'échange, est détruite sous le silico-aluminate alvéolaire et il s'y substitue une couche relativement épaisse non protectrice. L'analyse a montré que cette couche présente une teneur élevée en chrome et en fer dans le cas habituel où les tubes d'échange sont constitués en l'un des alliages nickel-chrome contenant également du fer et d'autres éléments d'édiction désignés par la marque "INCONEL". Elle est susceptible d'exister également, avec une moindre épaisseur, sous la magnétite dans les parties droites des tubes.

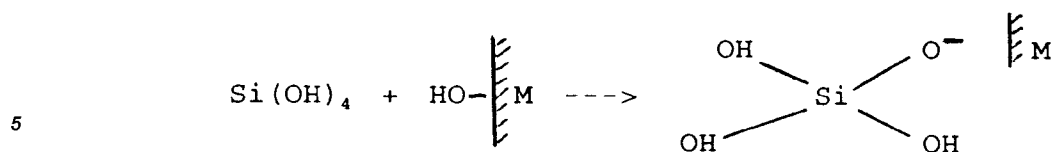
La présente invention vise à fournir un procédé de nettoyage des dépôts susceptibles d'intervenir dans ces conditions. Elle propose dans ce but un procédé de nettoyage chimique de pièces en matériau métallique portant un dépôt comprenant des composés à teneur élevée en silice et d'oxydes métalliques, notamment de magnétite, suivant lequel on élimine les oxydes métalliques en surface par une complexation (pouvant être précédée d'une réduction), puis on effectue une mise en solution des composés siliceux par une réaction en milieu aqueux d'insertion avec des composés électrophiles, ou des hétéropolyacides par exemple, ou une réaction de condensation, notamment avec des alcools ou amines, destinée à affaiblir les liaisons, dans un milieu assurant la complexation de $Si(OH)_4$.

Après lessivage des tubes pour les débarrasser de la magnétite et des composés siliceux, on effectuera en général une opération de repassivation qui peut être effectuée par oxydation superficielle avec séchage et déshydroxylation. On peut notamment utiliser un séchage à une température vers $300^\circ C$ pendant 24 à 48 heures, en atmosphère oxydante sèche.

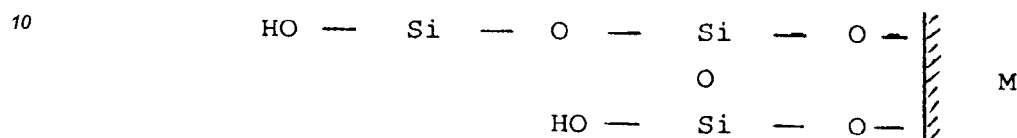
Des caractéristiques secondaires de l'invention sont données dans les sous-revendications.

Avant de décrire davantage des modes possibles d'exécution de l'invention, il peut être utile de résumer le mode de formation le plus probable de composés siliceux dans le dépôt.

La silice à l'état dissous dans une phase aqueuse, sous la forme $Si(OH)_4$, se fixe sur le métal avec intervention des ions OH présents à la surface du métal M, qui ont un effet catalytique. On peut schématiser les réactions sous la forme :



Finalement, il se forme un dépôt comportant des liaisons du type :



15 Dans le réseau du dépôt ainsi constitué peuvent s'insérer des espèces supplémentaires, telles que AlO_4^- , qui donnent un caractère ionique négatif au dépôt de surface. Ce caractère négatif peut se compenser de façon automatique par l'absorption de cations présents dans la phase aqueuse, tels que Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+ , ou de cations provenant de la corrosion de la pièce métallique elle-même.

20 Une caractéristique qui rend les dépôts particulièrement difficiles à arracher est que la liaison Si-O est l'une des liaisons du silicium les plus fortes qui soient, puisqu'elle vient immédiatement après Si-F dans l'ordre des énergies décroissantes.

Le procédé de nettoyage d'un tube commence par l'élimination de la magnétite, par l'un quelconque des procédés connus.

25 La seconde étape consiste en l'élimination des dépôts restants, contenant surtout des composés siliceux, par traitement avec des composés chimiques favorisant la délocalisation des électrons des liaisons Si-O-métal et leur affaiblissement.

Dans la pratique on peut agir :

- 30
- soit par insertion d'éléments provoquant un accroissement du nombre de coordination de la silice, typiquement à l'aide de composés électrophiles,
 - soit par condensation de groupements-OH sur la silice.

Il est avantageux d'utiliser un milieu favorisant la complexation de la silice et évitant que Si(OH)_4 ne revienne vers l'état SiO_2 et ne se refixe sur le métal.

On détaillera maintenant ces deux modes de mise en solution.

35

Mise en solution aqueuse par insertion et accroissement du nombre de coordination de la silice

Cette approche utilise le fait qu'on peut obtenir des composés solubles au sein du réseau siliceux de la couche à détruire en y insérant :

- 40
- OH^- en milieu alcalin, pour former Si(OH)_4 ,
 - F^- en milieu acide, pour former notamment SiF_6^{2-} .

En principe, on pourrait utiliser divers acides et bases fortes. Mais la concentration requise soulève un problème de corrosion de la plupart des supports métalliques à nettoyer. C'est notamment le cas des tubes en "Inconel". En revanche sont utilisables les systèmes insaturés ayant des propriétés électrophiles, parmi

45

lesquels on peut citer :

1°/ les systèmes insaturés conjugués tels que :

- les groupements phényle substitués, par exemple mono-, di-, triphényl,
- certains groupements à plusieurs noyaux benzéniques.

2°/ Les composés insaturés N-oxyde, tels que :

50

2.a) Hydroxypyridine :

2 polyvinylpyridine,

1 hydroxypyridine,

2 hydroxypyridine - 1 oxyde.

De façon générale, on peut utiliser les composés ou systèmes comportant des groupements électrophiles

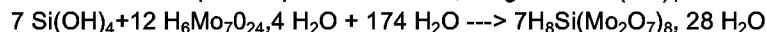
55

tels que :



Ces composés seront utilisés en phase aqueuse, avec une teneur en composés d'insertion et une température de traitement choisies en fonction des composés. De façon générale, on a intérêt à travailler à la température la plus élevée compatible avec la stabilité physique ou chimique des composés.

Il est avantageux d'ajouter à la phase aqueuse un produit complexant et on peut notamment utiliser dans ce but des hétéropolyacides et leurs sels, en particulier des molybdates alcalins. On peut citer l'heptamolybdate d'ammonium qui, en milieu acide de pH compris entre 1 et 5, réagit avec Si(OH)_4 :



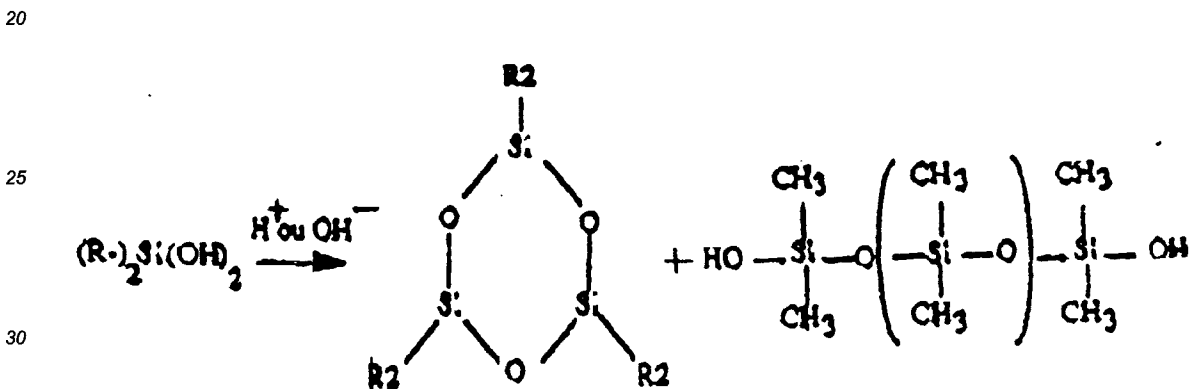
La silice est ainsi maintenue à l'état de coordination +6 et sa repolymérisation est évitée.

Pour maintenir un pH entre 1 et 5, on peut ajouter de l'acide borique. Des ions F^- peuvent être ajoutés pour favoriser la dissolution de la silice.

Mise en solution aqueuse par condensation des groupements OH sur la silice

Cette approche, qui revient à une estérification, utilise le fait que les composés de silicium ayant des fonctions silanol Si-OH plus acides que les alcools R-OH (R étant un radical carboné, habituellement alkyl) donnent des liaisons hydrogène fortes qui provoquent des condensations au sein de la couche, en milieu acide ou basique, c'est-à-dire en présence d'ions H^+ ou OH^- . C'est notamment le cas de beaucoup de composés organosiliciques.

Une réaction représentative est du genre :



où R et R2 désignent des radicaux carbonés, généralement alkyl comme R.

On constate que la silice passe notamment à l'état de polysiloxane. Les composés finalement obtenus sont fluides, même à basse température, dans la mesure où les éléments de dépôt n'ont pas un nombre excessif d'atomes de carbone et ne conduisent pas à des chaînes trop longues.

De nombreux composés organiques permettent d'obtenir de telles réactions de condensation.

Un certain nombre d'entre eux seront maintenant énumérés à titre d'exemples.

1°/ Beaucoup de composés organiques ayant une ou plusieurs fonctions alcool, éventuellement couplées avec des insaturations, sont utilisables. On peut notamment citer les alcools méthylique, éthylique et butylique. Ces alcools peuvent être utilisés dans une très large plage de concentration, comprise entre 5 et 95 %. Toutefois on utilisera généralement une concentration comprise entre 5 et 30%.

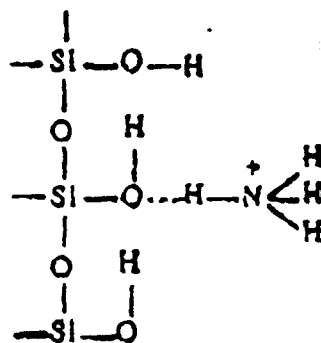
Le cis 2 butène 1-4 diol à 20 % favorise une désaggrégation du réseau siliceux du gel.

2°/ De nombreuses amines peuvent également être utilisées, ainsi que leurs sels solubles. On peut notamment citer des amines aromatiques et les sels solubles des amines tertiaires, en particulier les sels d'ammonium.

Plus généralement, on recherchera des amines donnant naissance à des groupements de la forme :

5

10



où --- désigne une liaison H

15

Une fois la couche à base de silice détruite, il est en général nécessaire de repasser le métal de base. Cela peut être fait de façon classique par oxydation avec séchage et déshydroxylation. Le séchage-oxydation peut être réalisé à 290-300°C pendant 24 à 48 heures avec balayage d'un gaz oxydant sec, par exemple constitué d'air sec ou d'air enrichi en oxygène.

On donnera maintenant quelques exemples de mise en oeuvre de l'invention sur des éprouvettes.

20

Les éprouvettes traitées étaient constituées par un tronçon en "Inconel" portant diverses couches ; en particulier, la plupart portant une couche d'environ 100 µm de magnétite et, dans certaines zones, un revêtement siliceux surmonté d'une couche de magnétite.

Exemple 1 : Condensation par les phénols (mono, di, tri)

25

De façon générale, ces composés sont utilisables sous forme de solution aqueuse ammoniacale avec ou sans fluorure d'ammonium ayant un rôle d'insertion.

30

On a notamment utilisé des solutions à 1 mole par litre d'ammoniaque, 20 à 300 g/l de phénol de 0 à 100 g/l de fluorure d'ammonium NH₄F, pour des essais sur des éprouvettes en Inconel préalablement recouvertes de gel d'aluminosilicate et sur des échantillons provenant de générateur de vapeur de centrale nucléaire française comportant des dépôts de magnétite et d'alumino-silicate.

35

Les températures utilisées ont varié de 80 à 150°C de manière à obtenir la meilleure dissolution sans corroder le métal de base. Par exemple, un essai a consisté à placer la solution et l'éprouvette, déjà débarrassée de la magnétite, dans un réacteur contenant un agitateur magnétique. Le réacteur a été chauffé à 100°C et les vapeurs dégagées ont été condensées dans une colonne et retournées au réacteur. Au bout de six heures, l'éprouvette a été rincée dans une solution 1 M de NH₃ à chaud, pendant 15 à 20 minutes, puis rincée dans l'éthanol avec agitation ultrasonique et enfin séchée à l'air comprimé.

40

D'autres essais ont été réalisés en réacteur de verre pour les températures inférieures à 100°C et en autoclave pour les essais à température supérieure à 100°C. Les durées d'essai ont varié entre 2 h et 6 h. Le phénol, le pyrocathécol et le pyrogallol ont donné de bons résultats. Le pyrocathécol était utilisé à une teneur de 300 g à 25 g/l, entre la température d'ébullition et 150°C, avec et sans fluorure d'ammonium, pendant une durée de 4 h à 5 h.

L'observation en microscopie électronique à balayage a montré que la couche siliceuse avait été éliminée.

Des résultats similaires ont été obtenus avec d'autres composés similaires, par exemple le 1,2,3 triphénol.

45

Exemple 2 : Condensation par l'éthanol avec complexation par le molybdate

50

On a préparé une solution à 20 % d'éthanol, 10 g par litre d'acide borique et 100 g par litre de molybdate d'ammonium dans l'eau distillée. La solution a encore été placée dans un réacteur et maintenue à 80°C pendant sept heures. L'éprouvette a ensuite été rincée dans l'éthanol avec application d'ultrasons, puis séchée à l'air comprimé. L'observation en microscopie électronique a encore révélé que la couche de silice avait été détruite.

On décrira maintenant un mode possible de mise en oeuvre de l'invention pour le nettoyage chimique de la face externe des tubes d'un générateur de vapeur pour réacteur à eau sous pression.

55

La première phase du procédé est destinée à éliminer la magnétite présente sur les tubes et les plaques entretoises.

Le circuit secondaire du générateur de vapeur est rempli d'eau dont la température est augmentée, par exemple par circulation d'eau à haute température dans le circuit primaire. Les réactifs (EDTA) sont injectés dans l'eau de remplissage portée au pH habituel pour le lessivage de la magnétite. L'eau chargée de réactifs

est mise en circulation, à un débit qui sera souvent d'environ de 150 m³ par heure pour un générateur de vapeur type de centrale nucléaire, pour entraîner la magnétite des plaques entretoises. Il est avantageux d'injecter également un débit d'azote destiné à activer l'effet de la solution dans les interstices entre les tubes et les plaques entretoises.

5 La seconde étape, d'élimination des composés siliceux, peut faire immédiatement suite à la première dans la mesure où les produits utilisés pour l'insertion ou la condensation, choisis parmi ceux mentionnés ci-dessus, sont compatibles avec les produits utilisés au cours de la première phase. En cas d'incompatibilité, le circuit secondaire du générateur de vapeur est vidangé, puis rempli de nouveau et réchauffé. Les composants d'insertion ou de condensation, destinés à éliminer le dépôt siliceux par solubilisation, sont injectés. La solution
10 est mise en circulation avec injection d'azote pour favoriser la solubilisation dans les interstices. Après destruction de la couche et passage des silicates en solution, le générateur est vidangé.

La passivation peut être effectuée par remplissage d'eau, mise en température et injection de bulles d'oxygène pour amener le potentiel d'oxydation mesuré à l'électrode au calomel saturé, au-dessus de 350 mV. Enfin, le générateur de vapeur peut être vidangé et séché avant stockage.

15

Revendications

1. Procédé de nettoyage chimique de pièces en matériau métallique portant un dépôt d'oxyde de fer sur une
20 couche de composés à teneur élevée en silice, suivant lequel on élimine les oxydes métalliques en surface par une complexation (pouvant être précédée d'une réduction), puis on effectue une mise en solution des composés siliceux par une réaction en milieu aqueux d'insertion avec des composés électrophiles ou des hétéropolyacides ou une réaction en milieu aqueux de condensation avec des alcools ou amines, destinée à affaiblir les liaisons, dans un milieu assurant la complexation de Si(OH)₄.
- 25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les composés électrophiles appartiennent au groupe comprenant les systèmes insaturés électrophiles, les systèmes insaturés conjugués et les composés insaturés N-oxyde.
- 30 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les systèmes insaturés conjugués comprennent des groupements phényles substitués.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on maintient en solution les composés siliceux en ajoutant au milieu des composés de complexation de Si(OH)₄.
- 35 5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que les dits composés sont choisis parmi les molybdates.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les sels sont des sels d'ammonium.
- 40 7. Procédé selon la revendication 1, et 4 à 6, caractérisé en ce que les systèmes insaturés conjugués contiennent des groupements appartenant aux composés organiques ayant au moins une fonction alcool, ou une fonction amine, ou leurs sels solubles.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on utilise une amine aromatique ou le sel d'ammonium d'une telle amine.
- 45 9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par une étape finale de repassivation par oxydation et déshydroxylation.

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 1729

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 191 (C-182) (1336) 20 Août 1983 & JP-A-58 092 499 (NIPPON NOYAKU) 1 Juin 1983 * abrégé *	1	C23G1/24 C23G1/19 G21F9/00 C23G1/02
X	DE-A-34 31 101 (NEUHAUSEN H.) * page 2 *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 242 (C-438) (2689) 7 Août 1987 & JP-A-62 050 489 (KAWASAKI STEEL) 5 Mars 1987 * abrégé *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 4, no. 173 (C-32) (655) 29 Novembre 1980 & JP-A-55 109 498 (ICHIROU KUDOU) 22 Août 1980 * abrégé *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	US-A-3 013 909 (PANCER G. P.)		C23G G21F
A	US-A-4 729 855 (MURRAY A. P.)		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 118 (C-226) (1555) 31 Mai 1984 & JP-A-59 029 093 (DORYOKURO KAKUNENRYO KAIHATSU) 16 Février 1984 * abrégé *		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15 Novembre 1994	Examinateur Torfs, F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 01.82 (P04C02)