



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 344 228 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
15.11.2006 Bulletin 2006/46

(21) Numéro de dépôt: **01999687.5**

(22) Date de dépôt: **04.12.2001**

(51) Int Cl.:
G21F 9/00 ^(2006.01) **C23G 1/10** ^(2006.01)
C23G 1/20 ^(2006.01) **C23G 1/19** ^(2006.01)
C23G 1/24 ^(2006.01) **C23G 1/08** ^(2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2001/003821

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2002/046497 (13.06.2002 Gazette 2002/24)

(54) **PROCEDE DE DISSOLUTION DES SOLIDES FORMES DANS UNE INSTALLATION NUCLEAIRE**

VERFAHREN ZUR AUFLÖSUNG VON DES IN KERNKRAFTANLAGEN ANFALLENDEN
FESTSTOFFEN

METHOD FOR DISSOLVING SOLIDS FORMED IN A NUCLEAR INSTALLATION

(84) Etats contractants désignés:
DE FR GB

(30) Priorité: **04.12.2000 FR 0015674**

(43) Date de publication de la demande:
17.09.2003 Bulletin 2003/38

(73) Titulaires:
• **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**
75015 Paris (FR)
• **COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES**
NUCLEAIRES
78140 Velizy Villacoublay (FR)

(72) Inventeur: **MAGNALDO, Alastair**
F-30330 CONNAUX (FR)

(74) Mandataire: **Poulin, Gérard et al**
Société BREVATOME
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 071 336 **BE-A- 1 002 593**
FR-A- 2 601 379 **US-A- 5 071 582**

• **BOSHOLM J: "ENTFERNUNG**
EISENOXIDHALTIGER BELAEGE AUS
DAMPFERZEUGERN VON
DRUCKWASSERREAKTOREN" KERNTECHNIK,
CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, vol. 58,
no. 1, 1 février 1993 (1993-02-01), pages 37-39,
XP000381017 ISSN: 0932-3902

EP 1 344 228 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention a trait à un procédé de dissolution des solides formés dans une installation nucléaire.

[0002] Il s'agit en particulier des solides qui se sont formés sur les parois des appareils et tuyauteries, ou qui se sont accumulés au fond des appareils d'une usine de traitement de combustible nucléaire, ou des cuves de stockage des effluents liquides issus notamment du retraitement.

[0003] Ces solides se forment sur les parois des appareils, cuves, récipients, canalisations et tuyauteries, sous la forme de couches d'entartrage, ou s'accumulent au fond des appareils, cuves et autres récipients sous la forme de dépôts solides.

[0004] Ces solides sont constitués essentiellement des formes cristallines suivantes :

- molybdate de zirconium et molybdate mixte de zirconium et de plutonium,
- phosphate de zirconium,
- phosphomolybdate de césium,
- phosphate de plutonium,
- oxydes de molybdène, zirconium et plutonium,
- phosphate de fer,
- sulfate de baryum.

[0005] Ces solides sont à l'origine de l'accumulation de plutonium et de radio-contaminants tels que Am, Cs, Sb, Cm sous forme de précipités insolubles et sont responsables de l'encroûtement des appareils et du bouchage de tuyauteries plongeantes.

[0006] Un exemple des éléments majoritaires hors oxygène pouvant se trouver dans un précipité est donné dans le tableau I.

Tableau I

Elément	% massique
Mo	10
Zr	17
P	10

[0007] Ces éléments ne sont pas labiles : la décontamination de ces dépôts nécessite la dissolution totale des solides.

[0008] Ces éléments ne peuvent pas être repris par des solutions aqueuses acides de la solution dont les précipités sont issus (par exemple pour des solutions d'acide nitrique) car leur solubilité est faible.

[0009] Par exemple la solubilité d'un composé de molybdate de zirconium est inférieure à 0,2 g/l dans l'acide nitrique 4N.

[0010] Les seuls acides forts dans lesquels ces solides sont solubles tels que les acides halogénés et les acides à base de soufre et phosphore présentent des risques trop importants vis-à-vis de la corrosion [1 à 3] ou ne sont pas adaptés aux procédés d'extraction.

[0011] Un des procédés de l'art antérieur dissout une partie de ces solides par deux opérations successives : à savoir une attaque en milieu basique par la soude suivie d'une reprise des solides par l'acide nitrique. L'attaque à la soude permet la solubilisation d'ions à forte oxolation comme le molybdène, mais précipite les autres ions, dont les plus gênants sont le zirconium et le plutonium, par formation d'hydroxydes à structure macromoléculaire [4]. De ce fait, la pénétration de l'attaque basique dans les couches d'entartrage est très limitée par la re-précipitation de ces composés.

[0012] L'emploi de la soude est également pénalisant pour l'exploitant car la présence possible de plutonium dans les dépôts requiert à tout moment de garantir la sûreté-criticité du procédé de rinçage en s'assurant d'une non accumulation du plutonium sous forme hydroxylée et nécessite une réacidification rapide des solutions alcalines afin d'éviter la formation irréversible d'oxyde de plutonium hydraté [4].

[0013] Ainsi, l'efficacité des rinçages basiques est volontairement limitée, contraignant l'exploitant à effectuer, pour un résultat comparable, plusieurs cycles attaque à la soude - reprise à l'acide nitrique.

[0014] Cette contrainte induit donc un temps d'intervention plus grand et un volume d'effluents à recycler important.

[0015] Un autre procédé utilise l'eau oxygénée en milieu nitrique. L'attaque des solides non contaminés permet une solubilisation des précipités inférieure à 10 g/l. Cependant, la structure des solides, sous forme de dépôt ou accumulation induit une cinétique lente d'attaque par rapport à la cinétique de décomposition de l'eau oxygénée en milieu irradiant. L'eau oxygénée en milieu nitrique ne permet pas de solubiliser plus de 4 g/l de précipité avec ses radio-contaminants quelle que soit la température d'attaque.

[0016] Le document EP-A1-71336 décrit un procédé de dissolution des dépôts d'oxyde sur les surfaces structurales de réacteurs nucléaires. Ce procédé comprend trois étapes: une première étape pour enlever le chrome du dépôt avec une solution d'un sel de permanganate en milieu acide, une seconde étape de réduction des permanganates et du dioxyde de manganèse restants avec une solution comprenant de l'acide nitrique ($1,7 \text{ g.dm}^{-3} = 0,027 \text{ mol.l}^{-1}$) et d'acide oxalique ($1,4 \text{ g.dm}^{-3} = 0,0155 \text{ mol.l}^{-1}$) et une troisième étape de dissolution du dépôt restant.

[0017] Il existe donc un besoin pour un procédé de dissolution, et notamment pour un milieu ou réactif de dissolution qui ne présente pas les inconvénients mentionnés ci-dessus des procédés de l'art antérieur liés essentiellement aux milieux ou réactifs de dissolution qu'ils mettent en oeuvre.

[0018] Un tel procédé de dissolution devrait utiliser en lieu et place des réactifs utilisés jusqu'alors un milieu réactif de dissolution qui apporte une solution aux problèmes indiqués ci-dessus et qui satisfasse certains des critères suivants :

- suppression du contre ion sodium, élément difficilement compatible avec la gestion actuelle des effluents par vitrification ;
- gain sur l'amélioration des cinétiques de désagrégation du solide, en particulier à température ambiante afin de pouvoir rincer les appareils à ciel ouvert et avoir ainsi une durée d'intervention réduite au minimum ;
- diminution du nombre d'opérations de rinçage et réduction du volume d'effluents à retraiter.;
- maintien sous forme ionique non colloïdale ou hydroxylé du plutonium des solutions de rinçage.

[0019] Le but de l'invention est de fournir un procédé de dissolution des solides formés dans les appareils et tuyauteries d'une installation nucléaire qui réponde entre autres aux besoins indiqués ci-dessous et qui satisfasse certains des critères et exigences mentionnés plus haut, en particulier, pour ce qui concerne le milieu de dissolution.

[0020] Le but de l'invention est encore de fournir un procédé de mise en oeuvre de dissolution des solides formés dans les appareils et tuyauteries d'une installation nucléaire qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des procédés de l'art antérieur et qui apporte une solution aux problèmes des procédés de l'art antérieur.

[0021] Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention par un procédé de dissolution des solides formés dans les appareils et tuyauteries d'une installation nucléaire dans lequel on met en contact lesdits solides avec une solution aqueuse de dissolution choisie parmi les solutions aqueuses d'ions carbonate de concentration supérieure ou égale à 0,3M, les solutions aqueuses d'ions bicarbonate, et les solutions aqueuses d'un mélange d'acide nitrique et d'un acide polycarboxylique choisi parmi l'acide oxalique et les triacides.

[0022] Le procédé de l'invention met en oeuvre les solutions aqueuses dont l'utilisation pour dissoudre des solides formés dans les appareils et tuyauteries d'une installation nucléaire, n'a jamais été ni mentionnée, ni suggérée dans l'art antérieur.

[0023] Le procédé de l'invention répond à l'ensemble des besoins indiqués plus haut ; en particulier, le milieu de dissolution choisi parmi les solutions aqueuses énumérées ci-dessus satisfait à tous les critères et toutes les exigences pour un tel milieu de dissolution.

[0024] En outre, avantageusement, la mise en contact est réalisée généralement à température modérée à savoir par exemple de 20 à 60 ou 80°C, de préférence à température ambiante, par exemple 20 - 25°C.

[0025] La mise en contact est relativement courte, même pour aboutir à une dissolution totale des solides. Elle sera, par exemple, d'une durée de 1 à 24 heures suivant la forme physique et la quantité des composés à dissoudre.

[0026] De manière plus détaillée, le procédé de l'invention a aussi trait à un procédé de dissolution des solides formés dans les appareils et tuyauteries d'une installation nucléaire.

[0027] Par solides formés, on entend les solides formés qui ne sont pas le résultat d'un procédé normal réalisé dans ces installations, c'est-à-dire qu'il s'agit de solides indésirables, non souhaitables, parasites qui se forment dans les installations du fait notamment des réactions secondaires (non souhaitées) qui s'y déroulent ou des fluides qui y circulent.

[0028] Par installation nucléaire, on entend toute installation qui utilise, traite, fabrique des radioéléments sous quelque forme que se soit,

[0029] Il pourra s'agir par exemple d'une centrale nucléaire de production d'énergie, d'une installation de production de combustible nucléaire, ou de préférence d'une usine de retraitement de combustibles nucléaires.

[0030] Par appareils, on entend tous les types d'appareils que peuvent compter les installations mentionnées plus haut : il pourra s'agir par exemple d'appareils de séparation, d'appareils de dissolution, de désorption, de concentration, de dénitrification, de clarification, de transfert de solutions, cannes de bullage, cannes de mesure ou buses.

[0031] Le terme "appareils" comprend aussi les cuves, réservoirs, bacs, bassins, enceintes de stockage de réactifs, ou d'effluents liquides par exemple d'effluents liquides issus du retraitement.

[0032] Par "tuyauteries", on entend toutes les tuyauteries et canalisations de transfert de fluides qui peuvent se rencontrer dans les installations décrites plus haut.

[0033] Les solides que l'on cherche à éliminer, à dissoudre, dans le procédé de l'invention sont des précipités normalement insolubles qui sont généralement formés sur les parois des appareils et tuyauteries sous la forme de couches d'entartrage ou accumulés au fond des appareils sous la forme de dépôts solides.

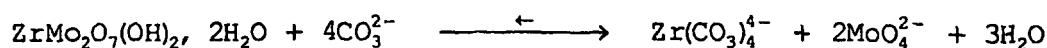
[0034] La mise en contact avec la solution de dissolution, selon l'invention, peut être réalisée de différentes façons en mode continu ou discontinu ("batch"). Par exemple, on peut faire circuler en continu une solution sur les dépôts et/ou couches à éliminer, en rinçant les parois des appareils et tuyauteries avec la solution. Dans le cas des dépôts situés au fond des appareils, on peut remplir ces appareils avec la solution et la laisser agir le temps nécessaire à la dissolution des solides.

[0035] Comme on l'a déjà mentionné au début de la présente description, la nature des solides est variable, les composés ou formes cristallines qui peuvent rentrer dans la composition de ces solides sont choisis, par exemple, parmi :

- le molybdate de zirconium et le molybdate mixte de zirconium et de plutonium,
- les phosphates de zirconium et gels associés,
- le phosphomolybdate de césium,
- le phosphate de plutonium,
- les oxydes de molybdène, zirconium et de plutonium,
- le phosphate de fer,
- le sulfate de baryum.

[0036] Le procédé selon l'invention est tout aussi efficace, quel que soit le constituant principal des solides.

[0037] La solution aqueuse mise en oeuvre dans le procédé de l'invention peut être choisie parmi les solutions d'ions carbonate de concentration supérieure ou égale à 0,3 M. L'ion carbonate à ces concentrations agit par la formation majoritaire d'ions chargés solubles de tétracarbonate de zirconium et de plutonium suivant, par exemple, la réaction ci-dessous pour le molybdate de zirconium :



[0038] Les études antérieures relatives à l'utilisation de cet ion pour cet usage se sont soldées par des échecs car les concentrations en ions carbonate utilisées qui étaient dans tous les cas inférieures à 0,3M favorisaient les formes de zirconium et de plutonium di-carbonates insolubles [5 à 8].

[0039] Ainsi, dans les études antérieures, la formation d'hydroxydes de zirconium et de plutonium accompagnait la dissolution par exemple de molybdate mixte de zirconium et de plutonium. Il n'était absolument pas prévisible que le fait d'utiliser, selon l'invention, une concentration en ions carbonates supérieure ou égale à 0,3 M pouvait conduire à la formation de composés solubles du zirconium et donc à une dissolution complète des solides.

[0040] La concentration en ions carbonate dans la solution aqueuse sera de préférence de 0,4M à la limite de solubilité dans l'eau du sel carbonate (dont l'ion est issu). Cette limite varie en fonction du carbonate utilisé et de la température, elle est généralement de 2 M à 20°C à 3,4 M à 30°C, par exemple pour le carbonate de sodium, à titre d'exemple elle est d'environ 3M à 25°C pour le carbonate de sodium.

[0041] La solubilité des éléments du solide à dissoudre varie linéairement avec la concentration initiale d'ions carbonate jusqu'à la concentration maximale d'ions carbonate (environ 3 mol/l pour le carbonate de sodium dans l'eau à 25°C). La solubilité du molybdate de zirconium est de 315 g/l à 25°C pour une concentration de carbonates de 3 mol/l et le rapport molaire carbonate initial/Zr dissous est en général de 4 à 5 par exemple.

[0042] Le volume de solution de dissolution utilisée pour dissoudre les solides varie selon la concentration de la solution utilisée mais elle est généralement de 3 ml à 100 ml par gramme de solides, par exemple pour une solution 1 M de carbonate elle est de 10 à 30 ml par gramme.

[0043] Selon un autre avantage du procédé de l'invention, le plutonium issu des solides dissous est stable sur des périodes qui dépassent la semaine dans la solution de dissolution d'ions carbonate, en présence des autres éléments dissous. Sa concentration est par exemple d'environ 8 g/l en milieu carbonate 1M. Comme pour le zirconium, les complexes carbonatés chargés sont responsables de cette stabilité.

[0044] Le sel dont sont issus les ions carbonate est généralement choisi parmi les ions de métaux alcalins tels que le sodium et le potassium, les ions de métaux alcalino terreux et les ions ammonium.

[0045] Le carbonate de sodium est préféré mais l'utilisation de sels différents tels que les carbonates de potassium ou d'ammonium peut donner des résultats identiques tout en limitant les possibilités de coprécipitation du zirconium à chaud (60°C). En outre, la solubilité des radio-contaminants autres que le plutonium, peut être augmentée par un choix approprié du contre-ion. Ainsi, par exemple, le contre-ion potassium permet de solubiliser les formes basiques de l'antimoine.

[0046] Les avantages de l'ion carbonate comme réactif de dissolution sont nombreux. En effet, à température ambiante et à saturation de molybdate mixte de zirconium et de plutonium, il ne se forme pas de solides avec ces éléments, donc

il n'y a pas de limite quant à la quantité d'ions carbonate dans les appareils.

[0047] L'efficacité d'attaque par l'ion carbonate à température ambiante sur des couches épaisses est bien meilleure que la soude diluée. Il n'est pas obligatoire de faire suivre le rinçage carbonate d'un rinçage acide pour solubiliser le plus de matière possible. Avantageusement, à l'issue de l'étape de mise en contact, on ajoute à la solution aqueuse de dissolution contenant les ions carbonate, une solution acide ; de préférence une solution d'acide nitrique.

[0048] La destruction de l'ion carbonate est totale après une telle acidification de la solution de dissolution par exemple par de l'acide nitrique.

[0049] A titre de comparaison, le procédé de dissolution à la soude 1M suivi d'une reprise acide, permet de ne solubiliser qu'au maximum 20 g/l de précipité.

[0050] La solution de dissolution aqueuse peut également être choisie parmi les solutions aqueuses d'ions bicarbonate, ou hydrogénocarbonate, la concentration de ces solutions est généralement de 0 à 2 M en ions bicarbonate.

[0051] La solution de dissolution aqueuse peut enfin être choisie parmi les solutions aqueuses comprenant un mélange d'acide nitrique et d'un acide polycarboxylique choisi parmi l'acide oxalique et les triacides.

[0052] La concentration en acide nitrique dans cette solution est généralement de 0,05 à 1 M, et la concentration en acide polycarboxylique dans cette solution est généralement de 0,3 à 1 M.

[0053] L'acide polycarboxylique qui est mis en oeuvre est donc, selon l'invention, choisi généralement parmi l'acide oxalique et les triacides tels que l'acide citrique. L'acide oxalique est préféré.

[0054] Le mélange d'acides oxalique et nitrique agit par formation, lorsque la concentration en oxalate est suffisamment élevée (supérieure à 0,5 M), de complexes oxalates chargés solubles du zirconium et du plutonium **[9]**.

[0055] La dissolution des solides par le mélange d'acides oxalique et nitrique est au moins aussi efficace que la soude et ne conduit pas, sous certaines conditions à la formation d'espèces solides de zirconium et de plutonium, par exemple lorsque la concentration en ions oxalate est suffisamment importante (supérieure ou égale à environ 0,5 M).

[0056] La solubilité du molybdate de zirconium par ce milieu peut être attribuée par analogie avec le plutonium à la

formation de complexes chargés d'oxalate de zirconium, $Zr(C_2O_4)_3^{2-}$ ou $Zr(C_2O_4)_4^{4-}$ empêchant sa condensation.

[0057] La concentration d'ions oxalates doit de préférence être suffisamment importante (supérieure ou égale à environ 0,5 M) et la concentration d'acide nitrique suffisamment faible (inférieure ou égale à 1 M) pour limiter la formation de complexes neutres susceptibles de précipiter.

[0058] Elle est limitée par la solubilité de l'acide oxalique qui est d'environ 0,8M dans l'acide nitrique 1M.

[0059] Comme pour les carbonates, il n'est pas nécessaire de faire suivre ce rinçage par un rinçage nitrique.

[0060] La dissolution est effectuée à température de 20 à 80°C, par exemple de 60°C et la solution résultante de la dissolution est stable à 25°C.

[0061] L'avantage majeur supplémentaire de ce réactif est l'absence de contre-ion.

[0062] Dans le cas où l'on utilise dans le procédé de l'invention une solution aqueuse d'un mélange d'acide nitrique et d'un acide polycarboxylique choisi selon l'invention, l'étape de mise en contact peut être avantagement suivie d'une étape de destruction des acides de la solution de dissolution par oxydation par exemple dans les conditions suivantes : acidité nitrique de 3 N en présence de Mn^{2+} à 0,01 M à 100°C.

[0063] L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre indicatif et non limitatif.

EXEMPLES

[0064] Dans les exemples qui suivent, on montre l'efficacité des solutions de dissolution mises en oeuvre dans le procédé de l'invention en réalisant les expériences de mesure de la solubilité dans le cas du molybdate de zirconium.

Exemple 1

[0065] Des cristaux initiaux de molybdate de zirconium ont été produits par précipitation douce à 80°C à partir d'une solution de molybdène (VI) à 5 g/l et de zirconium (IV) à 2,5 g/l dans l'acide nitrique 3 N. Le précipité filtré est lavé à l'acide nitrique 1 N, séché à 40°C, puis conservé quelques jours dans un dessiccateur. Les cristaux sont caractérisés par DX et analyse thermogravimétrique. Aucun composé autre que le molybdate de zirconium de formule chimique $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ n'est détecté.

[0066] Un gramme de cristaux de molybdate de zirconium est disposé dans un ballon agité par barreau magnétique.

[0067] Une solution de carbonate de sodium 1 M obtenue par la dissolution de sels de carbonate de sodium est ajoutée à la température de 20°C avec un débit de 1 ml/heure par une pompe doseuse. Grâce à une optode placée dans le ballon, un spectrophotomètre mesure la turbidité de la solution constituée du mélange de cristaux de molybdate de zirconium et de la solution de carbonate de sodium à 20°C. Le volume de solution ajouté pour parvenir à une turbidité

nulle est relevé soit $10,4 \pm 0,1$ ml dans les conditions expérimentales données ci-dessus. La masse initiale divisée par le volume ajouté est 96 ± 1 g/l : c'est une valeur majorante de la solubilité en grammes par litre. Une valeur minorante est obtenue par analyse d'une solution identique saturée en solide. A cette fin, 1,5 grammes de cristaux de molybdate de zirconium sont mis dans un ballon contenant 10 ml de carbonate de sodium 1 M à la température de 20°C. Le tout est agité par un barreau magnétique. Au bout de 10 heures, la solution est filtrée avec un filtre de porosité 0,3 μ m. Le filtrat est séché pendant 6 jours à 40°C jusqu'à obtenir une stabilisation de la masse (la masse varie de moins de 2 % sur une journée de séchage). La différence de masse avant et après contact divisée par le volume de la solution donc 94 ± 2 g/l dans cet exemple, est un minorant de la solubilité. La solubilité du molybdate de zirconium dans le carbonate de sodium 1 M à 20°C est donc estimée entre 92 et 97 g/L.

Exemple 2

[0068] La même expérience est réalisée cette fois avec un mélange d'acides nitrique-oxalique à 60°C.

[0069] Des mélanges d'acides nitrique et oxalique aux molarités respectives entre 0,3 M et 1 M et de 0,8 M sont obtenus par la dissolution de cristaux d'acide oxalique dans l'acide nitrique. La même démarche expérimentale décrite ci-dessus dans le cas de l'ion carbonate est appliquée. La solubilité du molybdate de zirconium à 60°C est située entre 30 et 40 g/l quel que soit l'acide nitrique.

REFERENCES

[0070]

- [1] P. FAUVET and G.P. LEGRY, "Corrosion aspects in reprocessing technology", CEA/CONF/11294,
- [2] J. SCHMUCK, "Comportement à la corrosion du zirconium dans la chimie",
- [3] M.A. NAGUIRE and T.L. YAU, "Corrosion-electrochemical properties of zirconium in mineral acids", NACE, 1986,
- [4] Gmelin, Transurane D1, page 134,
- [5] J. Dervin, Fauchere, J., "Etude en solution et à l'état solide des carbonates complexes de zirconium et d'hafnium", Revue de Chimie Minérale, vol. 11(3), pp. 372, 1974,
- [6] H. Nitsche, Silva, R.J., "Investigation of the Carbonate Complexation of Pu(IV)", Radiochimica Acta, vol. 72, pp. 65-72, 1996,
- [7] T. Yamaguchi, Sakamoto, Y., "Effect of the Complexation on Solubility of Pu(IV) in Aqueous Carbonate System", Radiochimica Acta, vol. 66/67, pp. 9-14, 1994,
- [8] E.N. Rizkalla, Choppin, G.R., "Solubilities and Stabilities of Zirconium Species in Aqueous Solutions", BMI/ONWI/C-37, TI88 013295,
- [9] O.J. Wick, "Plutonium handbook : a guide to the technology", chap. 13, page 450, vol. 1 Gordon et Breach.

Revendications

1. Procédé de dissolution des solides formés dans les appareils et tuyauteries d'une installation nucléaire, dans lequel on met en contact lesdits solides avec une solution aqueuse de dissolution choisie parmi les solutions aqueuses d'ions carbonate de concentration supérieure ou égale à 0,3 M ; les solutions aqueuses d'ions bicarbonates ; et les solutions d'un mélange d'acide nitrique et d'un acide polycarboxylique choisi parmi l'acide oxalique et les triacides, dans lesquelles la concentration en acide nitrique est de 0,05 à 1 M et la concentration en acide polycarboxylique est de 0,3 M à 1 M.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la mise en contact est réalisée à une température de 20°C à 80°C pendant une durée de 1 à 24 heures.
3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la solution aqueuse de dissolution est une solution d'ions carbonate.
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la concentration en ions carbonate de la solution aqueuse de dissolution est de 0,3 M à la limite de solubilité dans l'eau du sel carbonate dont l'ion est issu.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, dans lequel l'ion carbonate est issu d'un sel choisi parmi les carbonates de métaux alcalins tels que le sodium et le potassium, les carbonates de métaux alcalino-terreux et les carbonates d'ammonium.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel à l'issue de la mise en contact, on ajoute à la solution aqueuse de dissolution une solution acide, de préférence une solution d'acide nitrique.
- 5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, dans lequel le volume de solution de dissolution est de 3 ml à 100 ml par g de solides.
8. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la solution aqueuse de dissolution est une solution d'ions bicarbonate à une concentration de 0 à 2 M.
- 10 9. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la solution aqueuse de dissolution est une solution aqueuse comprenant un mélange d'acide nitrique et d'un acide polycarboxylique choisi parmi l'acide oxalique et les triacides.
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'acide polycarboxylique est l'acide citrique.
- 15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, dans lequel à l'issue de la mise en contact les acides de la solution de dissolution sont détruits par oxydation.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le ou les composé(s) qui entrent dans la composition des solides à dissoudre sont choisis parmi :
20
 - le molybdate de zirconium et le molybdate mixte de zirconium et de plutonium ;
 - les phosphates de zirconium et gels associés ;
 - le phosphomolybdate de césium ;
 - le phosphate de plutonium ;
 - 25 - les oxydes de molybdène, zirconium et de plutonium ;
 - le phosphate de fer ;
 - le sulfate de baryum.

30 Claims

1. Method of dissolving the solids formed in the apparatus and pipework of a nuclear plant, in which said solids are brought into contact with an aqueous dissolving solution chosen from aqueous solutions of carbonate ions having a concentration of greater than or equal to 0.3 M, aqueous solutions of bicarbonate ions, and solutions of a mixture
35 of nitric acid and of a polycarboxylic acid chosen from oxalic acid and triacids, in which the nitric acid concentration is 0.05 to 1 M and the polycarboxylic acid concentration is 0.3 to 1 M.
2. Method according to claim 1, in which contacting is carried out at a temperature of 20°C to 80°C for a time of 1 to 24 hours.
- 40 3. Method according to claim 1, in which the aqueous dissolving solution is a carbonate ion solution.
4. Method according to claim 3, in which the carbonate ion concentration of the aqueous dissolving solution is from 0.3 M at the solubility limit in water of the carbonate salt from which the ion derives.
- 45 5. Method according to either of claims 3 and 4, in which the carbonate ions derive from a salt chosen from carbonate of alkali metals such as sodium and potassium, carbonates of alkaline-earth metals and ammonium carbonates.
6. Method according to any one of claims 3 to 5, in which, after the contacting step, an acid solution, preferably a nitric acid solution, is added to the aqueous dissolving solution.
- 50 7. Method according to any one of claims 3 to 6, in which the volume of dissolving solution is from 3 ml to 100 ml per g of solids.
- 55 8. Method according to claim 1, in which the aqueous dissolving solution is a bicarbonate ion solution with a concentration of 0 to 2 M.
9. Method according to claim 1, in which the aqueous dissolving solution is an aqueous solution comprising a mixture

of nitric acid and of a polycarboxylic acid chosen from oxalic acid and triacids.

10. Method according to claim 9, in which the polycarboxylic acid is citric acid.

5 11. Method according to either of claims 9 and 10, in which, after the contacting step, the acids of the dissolving solution are destroyed by oxidation.

12. Method according to any one of claims 1 to 11, in which the compound or compounds involved in the composition of the solids to be dissolved is/are chosen from:

10

- zirconium molybdate and mixed zirconium plutonium molybdate;
- zirconium phosphates and associated gels;
- cesium phosphomolybdate;
- plutonium phosphate;
- 15 - molybdenum, zirconium and plutonium oxides;
- iron phosphate; and
- barium sulphate.

20 Patentansprüche

1. Verfahren zur Auflösung (zum Aufschluss) von Feststoffen, die sich in den Einrichtungen (Apparaturen) und in den Rohrleitungen einer Kernkraftanlage gebildet haben, bei dem man die genannten Feststoffe mit einer wässrigen Aufschluss- bzw. Auflösungs-Lösung in Kontakt bringt, ausgewählt aus der Gruppe der wässrigen Lösungen von Carbonationen mit einer Konzentration von $\geq 0,3$ M; der wässrigen Lösungen von Bicarbonationen; und der Lösungen einer Mischung von Salpetersäure und einer Polycarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe Oxalsäure und Tricarbonsäuren (Trisäuren), in denen die Konzentration an Salpetersäure 0,05 bis 1 M beträgt und die Konzentration an Polycarbonsäure 0,3 bis 1 M beträgt.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Inkontaktbringen bei einer Temperatur von 20 bis 80 °C für eine Zeitdauer von 1 bis 24 h durchgeführt wird.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die wässrige Aufschluss- bzw. Auflösungs-Lösung eine Lösung von Carbonationen ist.

35

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die Konzentration an Carbonationen in der wässrigen Aufschluss- bzw. Auflösungs-Lösung in dem Bereich von 0,3 M bis zur Löslichkeitsgrenze in Wasser des Carbonatsalzes, dessen Ion freigesetzt worden ist, liegt.

40

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 und 4, bei dem das Carbonation aus einem Salz stammt, das ausgewählt wird aus der Gruppe der Carbonate von Alkalimetallen wie Natrium und Kalium, der Carbonate von Erdalkalimetallen und der Ammoniumcarbonate.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, bei dem man zu Beginn des Inkontaktbringens mit der wässrigen Aufschluss- bzw. Auflösungs-Lösung eine Säurelösung, vorzugsweise eine Salpetersäurelösung, zugibt.

45

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, bei dem das Volumen der Aufschluss- bzw. Auflösungs-Lösung 3 bis 100 ml pro g Feststoff beträgt.

50

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die wässrige Aufschluss- bzw. Auflösungs-Lösung eine Lösung von Bicarbonationen in einer Konzentration von 0 bis 2 M ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die wässrige Aufschluss- bzw. Auflösungs-Lösung eine wässrige Lösung ist, die eine Mischung aus Salpetersäure und einer Polycarbonsäure, ausgewählt aus der Gruppe Oxalsäure und der Tricarbonsäuren (Trisäuren), umfasst.

55

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die Polycarbonsäure Citronensäure ist.

EP 1 344 228 B1

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 und 10, bei dem die Säuren der Aufschluss- bzw. Auflösungs-Lösung zu Beginn des Inkontaktbringens durch Oxidation zerstört werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem die Verbindung(en), welche in die Zusammensetzung der aufzulösenden Feststoffe eindringt (eindringen), ausgewählt werden aus der Gruppe:

- Zirkoniummolybdat und gemischtes Zirkonium- und Plutoniummolybdat;
- Zirkoniumphosphate und damit kombinierte Gele;
- Cäsiumphosphomolybdat;
- Plutoniumphosphat;
- Oxide von Molybdän, Zirkonium und Plutonium;
- Eisenphosphat;
- Bariumsulfat.