

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 471 655

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 26010

(54) Réactif et procédé pour la décontamination de systèmes radioactifs.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). G 21 F 9/30; G 21 C 19/30.

(22) Date de dépôt 8 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : EUA, 10 décembre 1979, n° 101.823.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 25 du 19-6-1981.

(71) Déposant : ATOMIC ENERGY OF CANADA LTD, résidant au Canada.

(72) Invention de : William A. Seddon.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Harlé et Léchopiez,
21, rue de La Rochefoucauld, 75009 Paris.

La présente invention concerne la décontamination de surfaces contaminées par des matières radioactives, en particulier des surfaces de refroidissement de réacteurs nucléaires, par contact avec une solution de décontamination en circulation. L'invention concerne également un mélange réactif ou solution réactive de décontamination d'un type nouveau, qui possède une meilleure stabilité et une efficacité prolongée.

On a traité des réacteurs nucléaires comportant des surfaces de refroidissement par eau, sur lesquelles se forment des dépôts radioactifs, avec des solutions réactives de décontamination destinées à supprimer cette contamination superficielle. Habituellement, le traitement entraîne la formation de déchets liquides radioactifs qui sont d'une élimination difficile et coûteuse.

Dans le brevet US 3 272 738, on a décrit la précipitation de produits radioactifs de corrosion de métaux à partir de solutions de EDTA-hydrazine par addition d'acide sulfurique et de ferrocyanure. Dans le brevet US 3 873 362, on a décrit une précipitation semblable de contaminants métalliques radioactifs à l'aide de permanganate, d'oxydes alcalino-terreux ou d'hydroxydes alcalino-terreux. Dans le brevet US 4 162 229, on utilise un sel de cerium IV comme réactif de décontamination.

Dans le brevet US 3 737 373, on décrit l'utilisation d'acide oxalique à 0,1 % de deutérium dans un réfrigérant de réacteur à D₂O pour dissoudre des contaminants. L'irradiation de ce système acide oxalique-contaminants provoque une décomposition des oxalates et une précipitation des substances contaminantes dissoutes qui sont ensuite récupérées par des techniques de filtration et/ou d'échange ionique. Dans ce procédé, l'acide oxalique deutérié est détruit, ce qui nécessite l'addition d'une quantité supplémentaire d'acide contenant du deutérium pour la poursuite de la décontamination. On doit faire commuter cycliquement le réacteur entre des conditions froides sub-critiques et des conditions chaudes critiques.

Le procédé "CAN-DECON", mis au point par la Société "Atomic Energy of Canada Limited" pour la décontamination de réacteurs modérés et refroidis à l'eau lourde qui ont été arrêtés, utilise des solutions diluées permettant de réduire au minimum la corrosion et la dégradation de l'eau lourde. Ce procédé qui produit un volume réduit de déchets solides à évacuer et exige un temps de décontamination relativement court (cf brevet CA 1 062 590), consiste à injecter des réactifs acides sélectionnés de décontamination dans le réfrigérant en circulation pour former une solution réactive diluée, à faire circuler ladite solution pour dissoudre les dépôts puis à la faire entrer en contact avec une résine d'échange cationique qui collecte les cations dissous et qui régénère les réactifs acides en vue de leur recyclage, et à la fin, à éliminer les réactifs en les faisant entrer en contact avec un échangeur anionique pour ramener le réfrigérant dans sa condition initiale (la régénération du réfrigérant est particulièrement importante pour l'eau lourde). Comme réactifs acides appropriés, on peut utiliser de l'acide éthylènediaminetetraacétique (EDTA), de l'acide oxalique, de l'acide citrique, de l'acide nitrilotriacétique et de l'acide thioglycolique.

On a proposé le complexe fer-EDTA comme agent de traitement initial de surface pour des aciers de centrales thermiques (y compris les centrales nucléaires) en vue de créer une couche protectrice de magnétite de bonne qualité.

M. Weber et al (Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 97 (3), 255-264, 1978) ont étudié l'effet d'un rayonnement ionisant sur le système de traitement de surface complexe fer-EDTA + eau et ils ont trouvé que la décomposition radiolytique de ce complexe ferrique peut être diminuée par des additions de méthanol ou d'acide formique.

Récemment on a trouvé que ces mélanges réactifs d'acides organiques utilisés pour la décontamination sont sujets à une radiolyse en cours d'emploi, ce qui provoque leur décomposition pendant des temps variables et par conséquent une perte de leur efficacité de décontamination.

On a observé un épuisement presque complet du EDTA pour des doses de rayonnement d'environ 0,8 à 1 Mrad. L'acide citrique utilisé subissait également un épuisement d'environ 1/3 pour cette dose de rayonnement mais la concentration en
5 acide oxalique restait stable. Dans le procédé CANDU de dé-contamination de réacteur, on a estimé que la dose moyenne de rayonnement est d'environ 0,3 Mrad par heure, ce qui conduit à la disparition de l'EDTA et à une perte substantielle d'efficacité au bout d'environ 3 heures.

10 Conformément à la présente invention, on améliore l'efficacité de réactifs de décontamination à base d'acides organiques et à composants multiples, qui peuvent contenir de l'acide oxalique et qui sont sujets à une décomposition radiolytique, en leur incorporant de l'acide formique en
15 quantité suffisante pour prolonger l'efficacité du mélange.

On a mis au point une composition réactive de décontamination qui contient du EDTA, de l'acide citrique, de l'acide oxalique et de l'acide formique en quantité suffisante pour augmenter la stabilité et prolonger l'efficacité
20 du mélange lors d'une exposition à un rayonnement ionisant. On a trouvé que l'acide formique réduisait la décomposition de l'acide EDTA et de l'acide citrique et produisait de l'acide oxalique par suite de sa propre radiolyse. En conséquence, l'acide formique altère au minimum la composition
25 réactive. Cette composition réactive est particulièrement avantageuse pour la décontamination lorsqu'on établit une circulation prolongée dans la zone de contamination et les résines d'échange cationique.

En conséquence, l'invention concerne un procédé de
30 décontamination de surfaces comportant des dépôts radioactifs, procédé suivant lequel un mélange réactif contenant des agents acides organiques de décontamination, notamment de l'acide oxalique, est mis en circulation sur la surface contaminée.

35 Selon l'invention on incorpore initialement de l'acide formique au mélange et on maintient la présence de l'acide formique en prévoyant au moins une addition ultérieure

dudit acide.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention seront mis en évidence dans la suite de la description, donnée à titre d'exemple non limitatif, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

La fig. 1 est un graphique donnant la consommation de EDTA en fonction de la dose de rayonnement, pour des solutions CAN-DECON d'un pH de 4,5, en présence de formiate de sodium (courbe I) ou d'acide formique (courbe II) et pour un témoin (courbe III).

La fig. 2 est un graphique semblable donnant la consommation à 85° d'acide citrique (courbe I) et la formation d'acide oxalique (courbe II) en fonction de la dose de rayonnement dans des solutions CAN-DECON d'un pH de 4,5, contenant du formiate de sodium ou de l'acide formique, la courbe III donnant la consommation d'acide citrique d'un témoin.

La fig. 3 est un graphique semblable donnant la décomposition radiolytique de l'EDTA avec du formiate de sodium (courbe I), de l'EDTA et de l'acide citrique sans formiate (courbes II et III), la figure donnant également la production radiolytique de l'acide oxalique en présence de formiate (courbe IV).

La fig. 4 est semblable à la figure 3 et elle représente graphiquement la décomposition de l'EDTA et de l'acide citrique et la production d'acide oxalique en présence d'acide formique (courbes I, II et III), et la décomposition de l'EDTA et de l'acide citrique dans une solution témoin (courbes IV et V).

La fig. 5 est une représentation graphique semblable donnant la décomposition radiolytique de l'EDTA en présence de fer dissous avec et sans acide formique (courbes I et II), la courbe III en trait interrompu représentant la référence (pas de fer et pas d'acide formique).

La fig. 6 représente graphiquement d'une manière semblable la consommation d'EDTA, d'acide citrique et d'acide oxalique en présence de bore seul (courbes I, II, III),

d'EDTA et d'acide citrique en présence de bore et de formiate (courbes IV, V).

La fig. 7 représente graphiquement la décomposition de l'EDTA et d'acide citrique (courbes I et II) en présence 5 d'oxalate ferrique, de sulfate ferreux et de formiate de sodium, en fonction de la dose de rayonnement, la courbe en tirets^sIII représentant la décomposition de l'EDTA d'un témoin.

On voit que la présence d'acide formique ou de formiate diminue ou ralentit la consommation (ou la décomposition) des acides organiques de façon très considérable et prolonge ainsi leur efficacité.

La quantité d'acide formique incorporée initialement peut varier considérablement, et même de petites quantités 10 apportent un certain avantage. D'une manière classique, la quantité d'acide formique ajoutée est comprise entre environ le quart et le double du poids des agents acides organiques de décontamination qui sont sujets à une décomposition radiolytique. Pour le système préféré : EDTA, acide 15 citrique, acide oxalique, acide formique, les proportions pondérales peuvent être respectivement de 1 : (0,6-1,2) : (0,1-1,2) : (0,6-3) mais ces valeurs ne sont pas critiques. Les proportions relatives 1 : 1 : 1 : 1 sont normalement très appropriées. Dans une solution en circulation relative- 20 ment diluée du type CAN-DECON, les concentrations pondérales de ces mêmes quatre composants sont de préférence approxima- 25 tivement de 0,03-0,05 % ; 0,02-0,04 % ; 0,01-0,04 % ; et 0,03-0,15 %. On considère comme souhaitable de maintenir la concentration en acide formique à une valeur égale ou supé- 30 rieure à un minimum d'environ 0,03 % en poids pendant la dé- contamination (en effectuant d'autres additions d'acide for- mique si nécessaire). On peut adopter des concentrations de 35 solution allant jusqu'à la saturation dans des situations autres que des décontaminations du type CAN-DECON dans des réacteurs CANDU (par exemple dans des réacteurs refroidis par eau légère où le réfrigérant peut contenir du bore). Du bore peut également se trouver dans le modérateur ou

réfrigérant à eau lourde dans certaines situations pour contrôler le flux de neutrons.

Dans ces mélanges réactifs de décontamination, lors d'une exposition à un rayonnement ionisant, on a trouvé que 5 la décomposition radiolytique de l'acide formique provoquait la formation d'une certaine quantité d'acide oxalique ainsi que de H₂ et de CO₂. Ces gaz peuvent être éliminés dans une phase de dégazage, comme cela est fréquemment utilisé en pratique pour la régénération du réfrigérant en vue d'un réemploi. Cet acide oxalique supplémentaire est bénéfique. L'acide 10 oxalique initial est lui-même sujet à une décomposition radiolytique (à un degré moindre que certains des autres acides) mais habituellement on obtient globalement un gain en acide oxalique lors d'une radiolyse du mélange. L'acide 15 formique ne provoque pas de dégradation isotopique importante du réfrigérant dans le cas d'un modérateur ou réfrigérant à eau lourde.

Les agents de décontamination à base d'acides organiques peuvent contenir de l'acide oxalique et classiquement 20 un ou plusieurs des acides suivants : EDTA, acide citrique, acide nitrilotriacétique et acide thioglycolique. On a trouvé que des mélanges d'EDTA, d'acide citrique et d'acide oxalique donnaient satisfaction pour la décontamination de réfrigérants de réacteurs à eau lourde en utilisant 25 les principes CAN-DECON. L'addition d'hydrazine s'est avérée avantageuse dans certaines applications. On peut utiliser dans d'autres systèmes, par exemple dans des réacteurs refroidis par eau légère, d'autres mélanges tels que ceux 30 contenant de l'acide ascorbique ou de l'acide acétique ou bien d'autres acides mentionnés ci-dessus.

Dans un mode d'application préféré de la présente invention, on ajoute le mélange d'acides organiques au réfrigérant d'un réacteur arrêté et on fait circuler les réactifs de décontamination sous la forme d'une solution 35 entrant en contact avec les surfaces à décontaminer jusqu'à ce que les composants radioactifs soient dissous, la solution de réfrigérant passe ensuite dans une colonne contenant

une résine d'échange cationique (sous la forme H^+ ou D^+) et au travers de filtres servant à éliminer les cations radioactifs et les solides en suspension. La solution étant ensuite recyclée. Il peut être souhaitable d'effectuer une ou 5 plusieurs additions supplémentaires d'acide formique dans une phase intermédiaire. Lorsque la décontamination désirée a été obtenue, on fait passer la solution au travers de résines d'échange cationique et d'échange anionique en vue d'arrêter les métaux dissous et les anions, plus particulièrement 10 les anions d'acides organiques, ce qui ramène le réfrigérant dans la condition normale. Lorsqu'il existe des anions borate, certains ou la totalité des échangeurs anioniques doivent être saturés par l'acide borique pour faire en sorte qu'une concentration suffisamment élevée en ions 15 borate soit maintenue pendant chaque phase de la décontamination. Il peut également être avantageux d'effectuer une opération de dégazage pour enlever les produits gazeux de radiolyse avant le recyclage du réfrigérant.

Les résines d'échange ionique sont chargées jusqu'à 20 une condition aussi proche que possible de leur capacité maximale, et, normalement, les résines d'échange cationique et les résines d'échange ionique mixtes (qui sont devenues hautement radioactives) sont déchargées sous la forme de déchets solides. De tels déchets solides sont plus commodément 25 évacués que des déchets liquides et ils posent moins de problèmes pour l'environnement. Lorsqu'on utilise dans la décontamination un modérateur ou réfrigérant à eau lourde, les résines d'échange ionique sont converties sous les formes D^+ et OD^- en vue d'éviter une diminution de la teneur 30 en deutérium.

Les exemples suivants sont donnés seulement à titre 35 d'illustration de l'invention et ils n'ont aucun effet limitatif sur celle-ci. A titre expérimental, on a utilisé un réactif de décontamination standard se composant d'EDTA, de monohydrate d'acide citrique et de dihydrate d'acide oxalique en solution aqueuse, avec des concentrations respectives de 0,04 (1,37) ; 0,03 (1,43) ; et 0,03 (2,38) % en poids

(les nombres entre parenthèses exprimant des mmol.l^{-1}).

Pour des essais à effectuer en l'absence de métaux dissous, on a réglé le pH à 4,5 (plage normale de travail) par addition de LiOH. Toutes les solutions ont été irradiées dans des seringues en verre de 50 ml en utilisant une source de rayonnement au Co⁶⁰ de la marque "Gammacell 220" (marqué déposée) sous une intensité nominale de $1,67 \times 10^{19} \text{ eV.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ($16 \text{ krad}.\text{min}^{-1}$). On a constaté que la température de la solution augmentait dans l'appareil Gammacell avec la dose absorbée mais on a atteint une valeur stable de 42°C après une dose d'environ 2 Mrad (2 heures). Pour un essai d'irradiation à 85°C, on a immergé les seringues dans un bain d'eau à commande thermostatique, l'intensité de rayonnement tombant à $1,3 \times 10^{19} \text{ eV.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ($12,5 \text{ krad}.\text{min}^{-1}$). On a séparé les composants acides du réactif et on les a analysés par chromatographie gazeuse après estérification avec BF₃ dans du méthanol. Les concentrations de fer dissous (mesurées sous la forme Fe²⁺ et Fe³⁺) ont été analysées par spectrophotométrie. Les solutions contenant du fer dissous ont été stockées dans l'obscurité pour empêcher une décomposition photolytique des acides.

Exemple 1.

On a procédé à la décomposition radiolytique (consommation) de l'EDTA à une concentration de 0,04 % en poids dans la solution de réactif de décontamination standard en présence de 10 mmol.l^{-1} de formiate de sodium ou 25 mmol.l^{-1} d'acide formique à un pH de 4,5 et aux températures de l'appareil Gammacell. Pour cette valeur du pH, l'acide formique se présente en prédominance (85 %) sous la forme de l'ion-formiate. Les résultats sont indiqués graphiquement sur la figure 1. Sur cette figure 1, la courbe en trait interrompu permet une comparaison avec la consommation d'EDTA en l'absence d'acide formique ou formiate.

L'addition d'acide formique/formiate améliore nettement la stabilité radiolytique /l'EDTA dans ces solutions. La dose nécessaire pour la consommation de 50 % d'EDTA

augmente d'environ 6 à 15 fois dans des solutions contenant de 10 à 25 mmol.l⁻¹ d'acide formique/formiate. Les taux de décomposition initiale correspondent respectivement à G (-EDTA)=0,30 et 0,03 molécule / 100 eV. Sur les graphiques, 5 les lignes en pointillé représentent les pentes initiales à partir desquelles on a calculé ces valeurs de G (-EDTA). Ces valeurs peuvent être comparées avec la valeur G (-EDTA) = 2,3 obtenue en l'absence d'acide formique ou formiate.

Sur la figure 2, on a mis en évidence les effets 10 correspondants sur l'acide citrique et sur l'acide oxalique en opérant dans les mêmes conditions, la ligne en trait interrompu représentant la consommation d'acide citrique en l'absence de formate/acide formique. Par comparaison avec les résultats obtenus en l'absence d'acide formique/ formiate 15 la consommation d'acide citrique est réduite d'environ 10 fois avec G (-citrique) = 0,05 \pm 0,015, tandis que l'acide oxalique (échelle de droite) est effectivement produit en cours de radiolyse avec un taux G (oxalique) = 1,0 \pm 0,1.

Exemple 2.

20 On a produit une décomposition radiolytique d'EDTA et de l'acide citrique dans la solution de réactif d'essai en opérant à 85°C et avec un pH de 4,5. Les résultats sont indiqués sur le graphique de la figure 3. La concentration en acide oxalique n'a pas été affectée pour des doses 25 $\leq 4,7 \times 10^{22}$ eV.l⁻¹ ($\leq 0,75$ Mrad). En l'absence et en la présence de 10 mmol.l⁻¹ de formate de sodium, on a obtenu respectivement les courbes I et II qui montrent l'effet sur l'EDTA. La courbe IV (échelle de droite) fait ressortir une production résultante d'acide oxalique dans lesdites conditions et en la présence de 10 mmol.l⁻¹ de formate de sodium. 30 Dans cette dernière solution, l'acide citrique est resté relativement non affecté pour des doses $\leq 14 \times 10^{22}$ eV.l⁻¹ ($\leq 2,2$ Mrad).

La figure 4 donne les résultats obtenus dans une 35 expérience semblable respectivement en l'absence et en la présence de 10 mmol.l⁻¹ d'acide formique. Bien que les deux graphiques ne concordent pas parfaitement, on constate que

- 1' /EDTA et l'acide citrique ont été tous deux protégés et que de l'acide oxalique a été produit pour des doses dépassant ~ 1 Mrad. Sur les deux graphiques des figures 3 et 4, on a obtenu à une température de 85°C, une consommation d'EDTA à un degré à peu près égal au double de celle qu'on a observée pour une température inférieure ou égale à 42°C.

Exemple 3.

On a produit une décomposition de l'EDTA à 85°C dans les mêmes solutions réactives contenant du fer dissous avec et sans acide formique. On avait préparé ces solutions contenant du fer dissous en faisant chauffer les solutions réactives désaérées à 85°C en présence d'acier au carbone préoxydé, d'acier du type "Inconel 600" (marque déposée), et d'acier inoxydable type 410, jusqu'à un pH de 4,5. On avait préparé des métaux oxydés en leur faisant subir un traitement en autoclave à 300°C dans des solutions aqueuses dont le pH a été réglé à 10,5 par addition de LiOH. Ce pré-traitement de dissolution simulait une phase initiale de décontamination, mais en l'absence de rayonnement.

20 Les teneurs en fer et les pH sont donnés par le tableau ci-dessous :

Symbole	Fe^{2+}	Fe^{3+}	pH	Acide formique
	(ppm)			mmol.l^{-1}
O	190	100	4,5	---
25 Δ	180	80	4,5	---
■	195	90	4,5	---
+	210	80	4,5-5,2	---
▽	385	90	4,5	10
X	390	70	4,5	10
30 ●	380 ± 20	110 ± 25	$4,3-4,4$	10
■	490 ± 30	235 ± 35	4,2	20

On voit que, dans les solutions contenant 10 mmol.l^{-1} d'acide formique, la teneur totale en fer dissous à un pH de 4,5 a augmenté, passant d'environ 260 à 290 ppm jusqu'à 480 ± 25 ppm sous la forme de Fe^{2+} , la concentration en Fe^{3+} restant

inchangée et égale à 80 ± 10 ppm. Le doublement de la concentration en acide formique jusqu'à 20 mmol.l^{-1} a encore augmenté la teneur en fer dissous jusqu'à environ 725 ppm, la teneur en Fe^{3+} montant jusqu'à 235 ± 35 ppm. Les résultats sont indiqués sur la figure 5. La ligne en trait interrompu donne les résultats de la figure 4, concernant l'EDTA sans intervention de fer ni d'acide formique. On n'a pas observé de décomposition d'acide citrique pour des doses de rayonnement ne dépassant pas 4 Mrad.

10 Avant irradiation mais après réaction avec le métal préoxydé, la concentration initiale en acide oxalique a diminué d'environ 75 %, cela étant apparemment dû à la formation d'un précipité d'oxalate ferreux. Une radiolyse avec des doses ne dépassant pas 5 Mrad ne diminue pas la concentration en acide oxalique et, dans certains cas, on a enregistré une augmentation (l'effet n'étant pas très reproducible). L'exposition initiale au métal préoxydé a également réduit la teneur en EDTA d'environ 10 % en présence de 10 mmol.l^{-1} d'acide formique et d'environ 30 % en son absence.

15 20 On a obtenu un effet protecteur, imputable à l'acide formique, sur la décomposition non-radiolytique de l'EDTA pendant la dissolution initiale du métal, ce qui a procuré un avantage supplémentaire. La concentration en acide citrique est restée stable.

25 Ces essais effectués avec du fer dissous ont montré que le fer (en prédominance Fe^{2+}) empêchait également dans une certaine mesure la décomposition radiolytique^{de} l'EDTA et de l'acide citrique. Cet effet est encore amélioré par l'acide formique, mais il s'est pas formé d'acide oxalique 30 en quantités comparables à celles des exemples 1 et 2. L'effet global observé dans cet exemple avec l'acide formique et le fer dissous a consisté en une amélioration de la protection de l'EDTA et de l'acide citrique, avec une certaine réduction de la concentration initiale en acide oxalique imputable à une précipitation. L'acide formique a aussi manifestement aidé à la dissolution du fer.

Exemple 4.

Dans des réacteurs à eau légère, on ajoute du bore pour contrôler le flux de neutrons à la fois en marche normale et pour arrêter le réacteur. L'influence du bore, éventuellement existant, sur la radiolyse du mélange réactif d'essai contenant de l'acide formique est importante en ce qui concerne l'application de la présente invention à de tels réacteurs.

La décomposition de l'acide EDTA, de l'acide citrique et de l'acide oxalique a été effectuée comme auparavant mais en présence de :

- (a) 6000 ppm de bore (ajouté sous la forme de H_3BO_3) ; et
- (b) 2000 ppm de bore et 10 mmol.l^{-1} de formiate de sodium.

Les résultats sont indiqués sur la figure 6. On a constaté que l'effet protecteur du formiate était comparable à celui obtenu en l'absence de bore (figures 1 et 2). Bien que la consommation initiale d'acide oxalique (non indiquée) dans les solutions à 2000 ppm de bore et formiate ait semblé augmenter par comparaison aux solutions à 6000 ppm de bore, cet effet a été équilibré par une production radiolytique compensatoire, ce qui se traduit par le fait qu'on n'a détecté aucune décomposition globale après irradiation à des doses d'environ 4 Mrad.

Exemple 5.

La figure 7 montre la décomposition d'EDTA et d'acide citrique dans les mêmes solutions initiales contenant en plus $90 \text{ ppm}/Fe^{3+}$ sous forme d'oxalate ferrique, 45 ppm de Fe^{2+} sous la forme de sulfate ferreux et 10 mmol.l^{-1} de formiate de sodium. On n'a pas détecté de consommation ou de production résultante d'acide oxalique pour des doses ne dépassant pas 4 Mrad. En conséquence, l'efficacité de décontamination du mélange était encore bonne après une radiolyse sous une dose de 4 Mrad.

Exemple 6.

Pour déterminer si l'addition d'acide formique a une influence sur la corrosion d'acier au carbone dans le système et sur la décontamination de cet acier, on a effectué des essais en utilisant la solution d'essai standard à 0,1 % en poids avec et sans 0,046 % en poids d'acide formique en opérant à une température de 85°C. On a utilisé une boucle de contrôle comprenant une section d'épuration par échange ionique. On a effectué des essais de corrosion sur des échantillons d'acier au carbone qui ont été décapés et dégraissés (et certains recouverts initialement d'un film d'oxyde comme dans l'exemple 3). Des essais de décontamination ont été effectués en utilisant des échantillons d'acier au carbone qui ont été dégraissés et exposés à un rayonnement dans le réacteur pendant huit semaines pour les rendre radioactifs. Egalement, pour les essais de décontamination, on a ajouté une feuille d'acier au carbone recouverte initialement d'un film d'oxyde dans la boucle de contrôle pour créer dans la solution des concentrations en fer se rapprochant des valeurs typiques CAN-DECON. Avant chaque essai, on a purgé la boucle de contrôle avec de l'azote et l'eau utilisée a été désoxygénée.

Les essais de corrosion ont montré qu'il n'existant aucune différence importante en ce qui concerne la vitesse de corrosion de l'acier au carbone sous l'effet de l'acide formique. Les vitesses de corrosion mesurées ont donné des valeurs comprises entre 0,12 et 0,18 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour les échantillons décapés et comprises entre 0,15 et 0,25 $\mu\text{m}/\text{h}$ pour les surfaces recouvertes initialement d'un film d'oxyde.

On n'a également pas constaté de diminution de la contamination et de l'épuration obtenues lors de la présence d'acide formique. Bien que ces essais aient été effectués en l'absence de radiolyse, l'acide formique aurait provoqué, dans des conditions radiolytiques comme indiqué précédemment, un prolongement de l'efficacité et des performances d'un mélange donné.

D'autres essais effectués avec l'EDTA, mélangé à de

l'acide formique, ont fait ressortir un effet de protection et une prolongation de l'efficacité du mélange. Après irradiation, on a constaté que ce mélange contenait une certaine quantité d'acide oxalique et pouvait être utilisé dans une 5 opération de décontamination avec recirculation dans certains systèmes.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Composition de réactif de décontamination dans laquelle l'acide oxalique est un composant désiré, contenant des agents de décontamination à base d'acide organique qui sont sujets à une décomposition radiolytique, caractérisée en ce qu'elle contient de l'acide formique en quantité suffisante pour prolonger l'efficacité desdits agents de décontamination, ledit acide formique produisant également une certaine quantité d'acide oxalique lors d'une exposition du mélange à un rayonnement ionisant.
2. Composition de réactif selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une certaine quantité d'acide éthylènediaminetetraacétique (EDTA).
3. Composition de réactif selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle contient :
 - (a) EDTA ;
 - (b) acide citrique ;
 - (c) acide oxalique ; et
 - (d) acide formique,
- 20 les proportions pondérales relatives approximatives entre (a), (b), (c) et (d) étant respectivement de 1:(0,6-1,2) : (0,1-1,2) : (0,6-3).
4. Composition de réactif selon la revendication 3, caractérisée en ce que les proportions pondérales relatives sont d'environ 1:1:1:1.
5. Composition de réactif selon la revendication 3 ou 4, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'une solution dans de l'eau normale ou de l'eau lourde.
6. Composition de réactif selon la revendication 5, caractérisée en ce que les concentrations pondérales de (a), (b), (c) et (d) en solution sont approximativement de 0,03-0,05 % ; 0,02-0,04 % ; 0,01-0,04 % et 0,03-0,15 %.
7. Solution de réactif selon la revendication 5, caractérisée en ce que le solvant contient du bore.
- 35 8. Procédé de décontamination d'un réacteur nucléaire ou de ses composants, suivant lequel on fait circuler une solution aqueuse de réactif de décontamination au contact des

surfaces à décontaminer en présence d'un rayonnement ionisant, ladite solution contenant des agents de décontamination à base d'acides organiques et comprenant de l'acide oxalique, procédé caractérisé en ce qu'on introduit initialement 5 de l'acide formique dans la solution de réactif et en ce qu'on maintient la présence de l'acide formique en effectuant au moins une addition ultérieure dudit acide.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'acide formique est maintenu à une concentration 10 minimale en solution d'environ 0,03 % en poids par des additions dans la solution de réactif en circulation.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le solvant réactif est de l'eau légère ou de l'eau lourde et en ce que la solution contient également du bore.

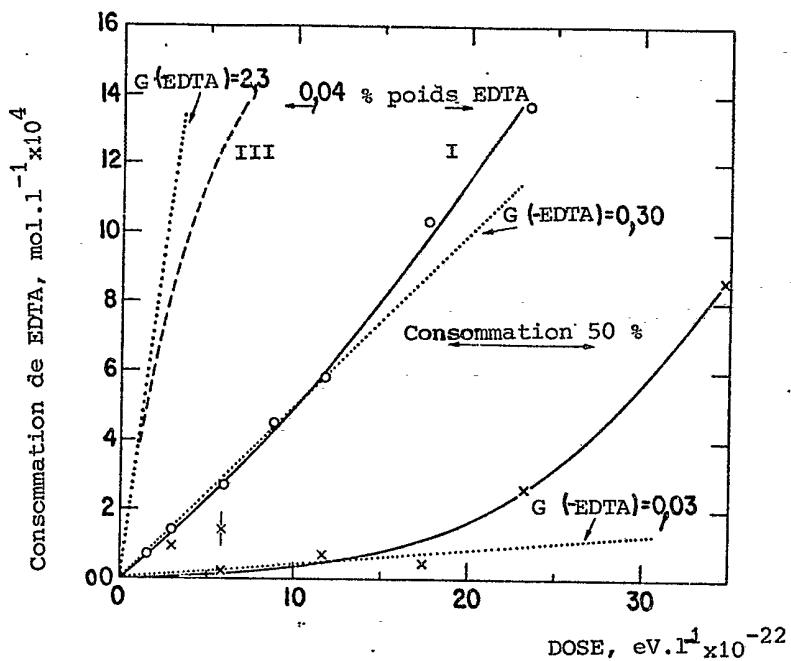


FIG. 1

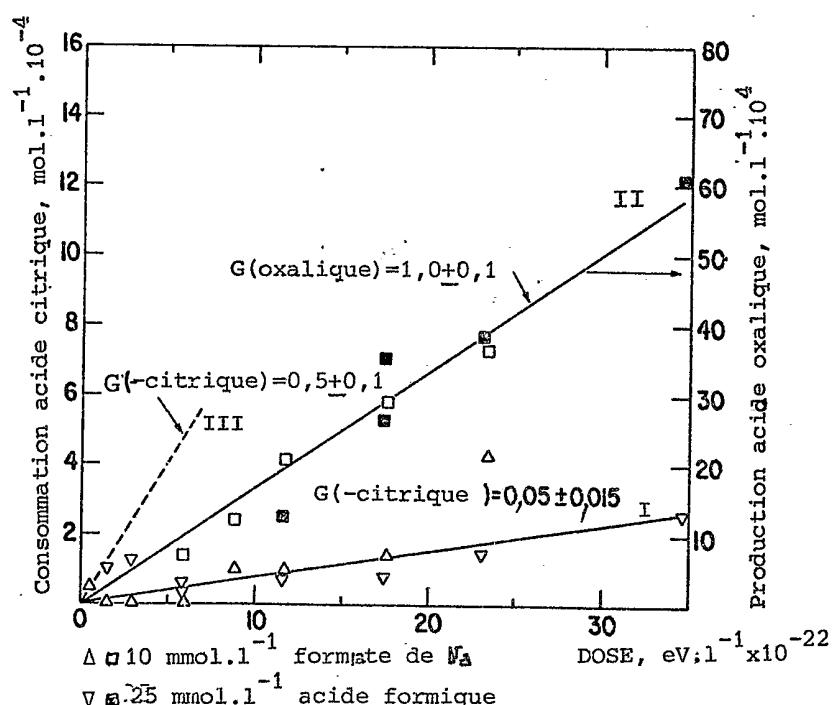


FIG. 2

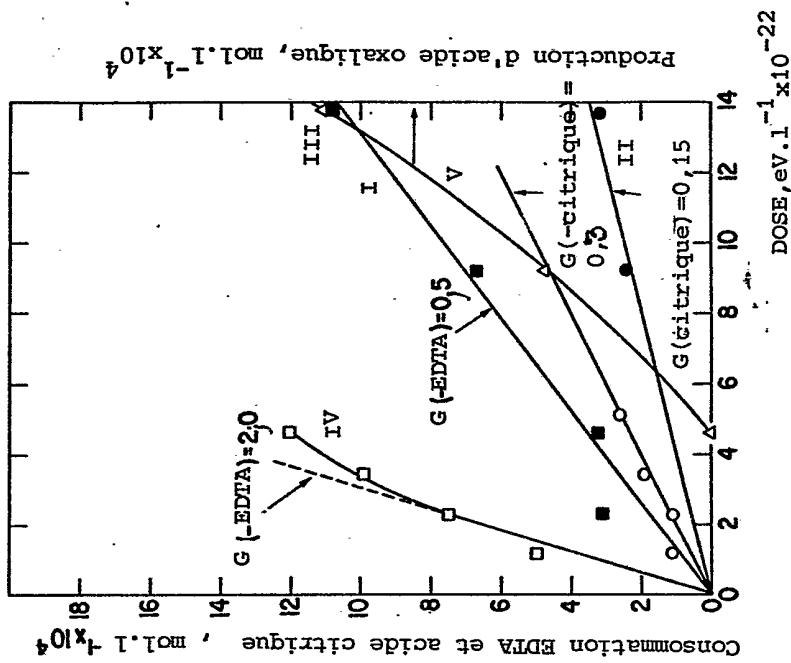


FIG. 4

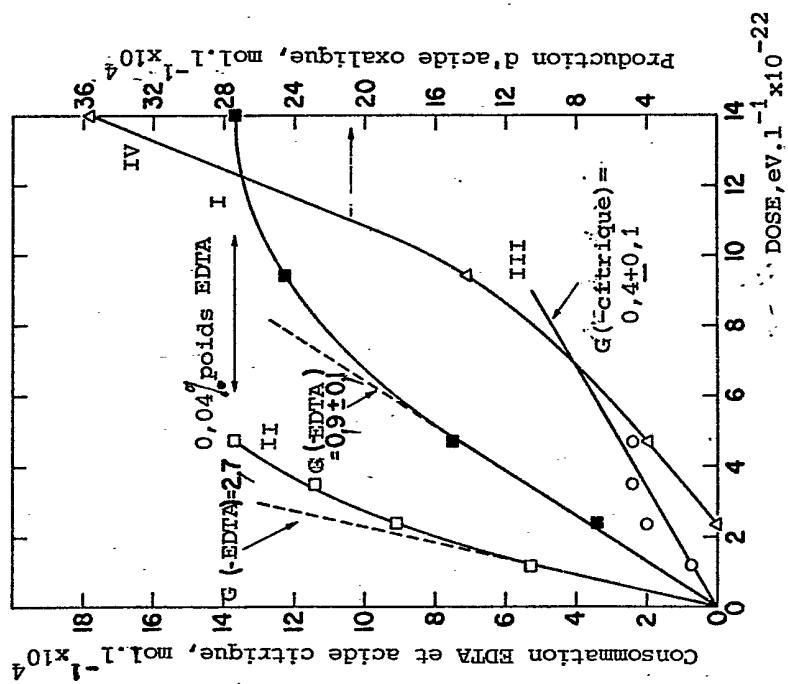


FIG. 3

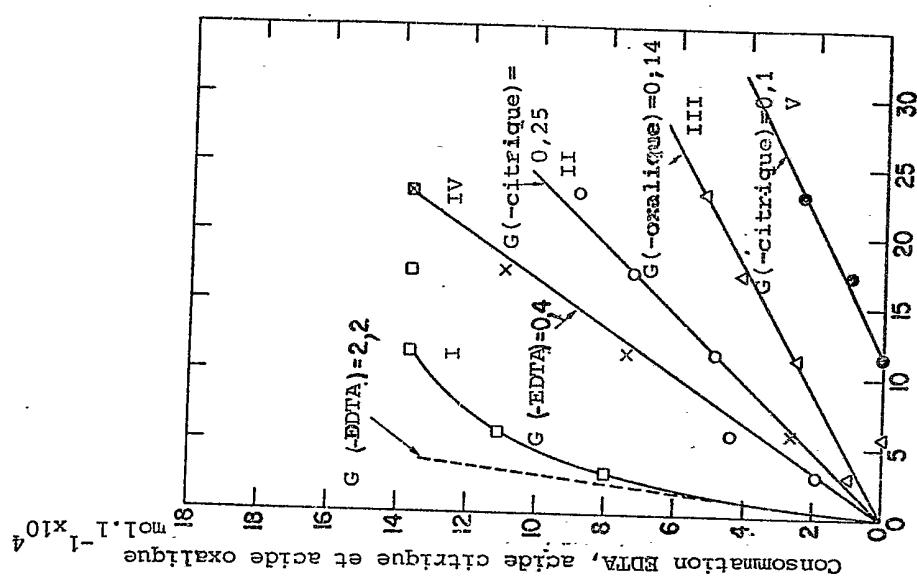


FIG. 6

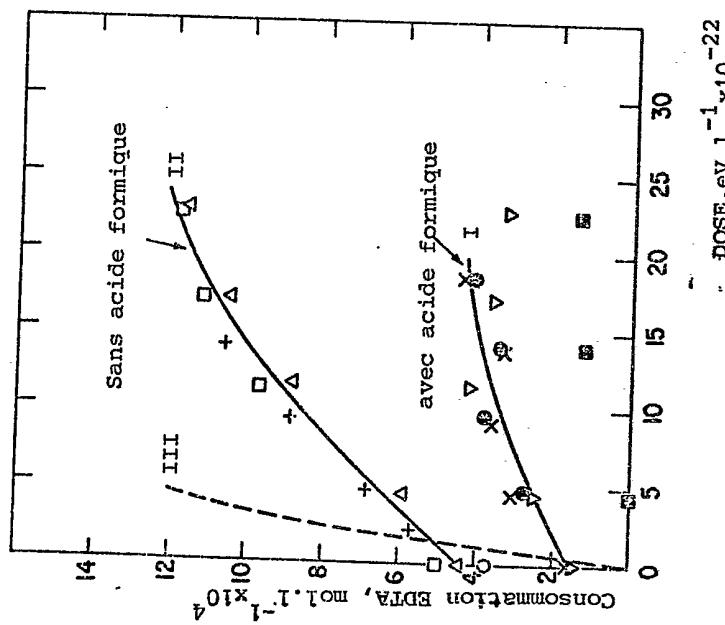


FIG. 5

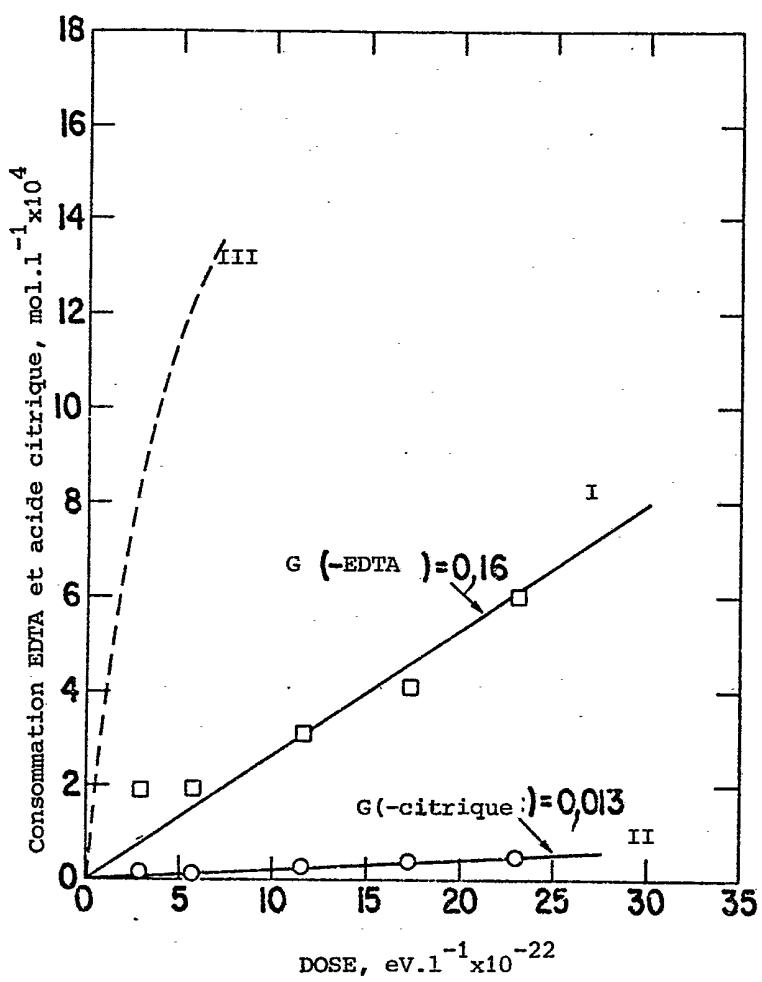


FIG. 7