

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: **87403007.5**

51 Int. Cl.4: **G21F 9/00**

22 Date de dépôt: **30.12.87**

30 Priorité: **05.01.87 FR 8700017**

43 Date de publication de la demande:  
**13.07.88 Bulletin 88/28**

64 Etats contractants désignés:  
**BE DE FR GB IT**

71 Demandeur: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE  
ATOMIQUE**  
**31/33, rue de la Fédération**  
**F-75015 Paris(FR)**

72 Inventeur: **Bellanger, Gilbert**  
**10, Avenue de la Paix**  
**F-21260 Selongey(FR)**

74 Mandataire: **Mongrédién, André et al**  
**c/o BREVATOME 25, rue de Ponthieu**  
**F-75008 Paris(FR)**

54 **Procédé de décontamination de la surface d'une pièce métallique contaminée par du tritium et dispositif utilisable pour ce procédé.**

57 L'invention a pour objet un procédé de décontamination de la surface d'une pièce métallique contaminée par du tritium et un dispositif utilisable pour mettre en oeuvre ce procédé.

Pour effectuer cette décontamination, on relie la pièce (9) à décontaminer au pôle négatif d'un générateur de courant continu, on met en contact au moins une partie de la surface de cette pièce avec un mélange comprenant de l'eau et un électrolyte, par exemple une solution aqueuse de soude ou d'acide sulfurique, ou de l'eau et un électrolyte solide (3) ; on fait passer un courant électrique entre la pièce (9) et une anode (1) reliée au pôle positif du générateur de courant électrique (5) en appliquant sur la pièce (9) une densité de courant de 10 à 50 mA.cm<sup>2</sup> pour charger cathodiquement d'hydrogène la pièce (9) et remplacer par de l'hydrogène le tritium adsorbé sur la surface de cette pièce.

**EP 0 274 329 A1**

**PROCEDE DE DECONTAMINATION DE LA SURFACE D'UNE PIECE METALLIQUE CONTAMINEE PAR DU TRITIUM ET DISPOSITIF UTILISABLE POUR CE PROCEDE**

La présente invention a pour objet un procédé de décontamination de la surface de pièces métalliques contaminées par du tritium.

De façon plus précise, elle concerne un procédé électrolytique de décontamination, qui permet d'éliminer le tritium présent sur la surface d'une pièce métallique sans modifier le profil de la surface de cette pièce, afin de pouvoir éventuellement la réutiliser.

Ce procédé s'applique en particulier aux petites pièces métalliques de géométrie complexe, aux pièces de grande surface mais de géométrie simple, ainsi qu'aux pièces ayant des zones peu accessibles comme des pièces ayant une géométrie tourmentée.

Parmi les procédés connus actuellement pour assurer la décontamination de pièces contaminées par des matériaux radioactifs, on peut utiliser des procédés électrolytiques tels que ceux décrits dans les brevets français FR-A-2 490 685 et FR-A-2 533 356, et dans le brevet américain US-A-3 515 655.

Dans ces brevets qui utilisent des procédés électrolytiques pour décontaminer des pièces métalliques, on obtient une démétallisation de la surface des pièces, ce qui permet d'extraire les particules radioactives présentes sur cette surface. Ces traitements ont ainsi l'inconvénient d'être destructifs et de modifier le profil de surface des pièces, qui ne peuvent de ce fait être réutilisées directement après traitement. De plus, les procédés décrits dans ces brevets ne concernent pas la décontamination de pièces contaminées par du tritium.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de décontamination de la surface de pièces métalliques contaminées par du tritium, qui permet d'éviter l'inconvénient des procédés décrits ci-dessus. Le procédé, selon l'invention, de décontamination de la surface d'une pièce métallique contaminée par du tritium comprend les étapes suivantes :

- 1° relier la pièce à décontaminer au pôle négatif d'un générateur de courant continu,
- 2° mettre en contact au moins une partie de la surface de la pièce à décontaminer avec un mélange comprenant de l'eau et un électrolyte capable de libérer de l'hydrogène par électrolyse, et
- 3° faire passer un courant électrique entre la pièce à décontaminer et une anode reliée au pôle positif du générateur de courant électrique et en contact avec le mélange comprenant l'eau et l'électrolyte, en appliquant sur la pièce à décontaminer une densité de courant de 10 mA/cm<sup>2</sup> à 50 mA/cm<sup>2</sup>, de préférence de 10 à 25 mA/cm<sup>2</sup>, pour charger cathodiquement d'hydrogène la surface de la pièce à décontaminer et remplacer ainsi par de l'hydrogène le tritium adsorbé sur la surface de la pièce à décontaminer.

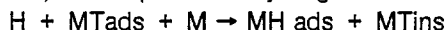
Dans le procédé de l'invention, on utilise des densités de courant faibles qui permettent d'effectuer un chargement cathodique en hydrogène sur la surface de la pièce. Ainsi grâce au choix de densités de courant de 10 à 50 mA/cm<sup>2</sup>, de préférence de 10 à 25 mA/cm<sup>2</sup>, l'hydrogène peut être adsorbé sur la surface de la pièce alors que, dans les procédés de l'art antérieur tel que celui du brevet US-A-3515655, où l'on utilise des densités de courant plus fortes, le dégagement d'hydrogène est très important et favorise la décohésion du métal ; ceci provoque la croissance des cavités et des fissures pour conduire à un arrachement des particules superficielles et à une démétallisation de la pièce traitée.

En effet, à des densités de courant de 10 à 25 mA/cm<sup>2</sup>, l'hydrogène formé par électrolyse est pour une bonne part adsorbé sur la surface de la cathode ; à des densités de courant de 25 à 50 mA/cm<sup>2</sup>, on obtient simultanément une adsorption de l'hydrogène sur la cathode et un dégagement d'hydrogène gazeux alors qu'à des densités de courant supérieures à 50 mA/cm<sup>2</sup>, on obtient uniquement un dégagement d'hydrogène gazeux.

Ainsi, dans le cas du procédé antérieur décrit dans US-A-3515655, il n'y a pas de chargement cathodique en hydrogène, mais uniquement un dégagement d'hydrogène gazeux qui provoque l'arrachement de particules de métal et des particules radioactives déposées sur la pièce à décontaminer. De plus, il ne s'agit pas de tritium et, avec des particules radioactives autres que le tritium, il n'y aurait aucune décontamination à des densités de courant inférieures à 50 mA/cm<sup>2</sup>, mais uniquement un chargement en hydrogène de la pièce.

Dans l'invention, l'hydrogène est libéré comme dans les procédés de l'art antérieur par la réaction suivante :  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{H} + 2\text{OH}$ , mais la quantité d'hydrogène libérée est plus faible, et celui-ci réagit ensuite avec le tritium adsorbé sur la surface de la pièce selon deux mécanismes qui peuvent être schématisés par les réactions suivantes :

a) - adsorption de l'hydrogène et insertion du tritium dans les couches plus profondes de la pièce :



dans laquelle M représente le ou les métaux constituant la pièce, "ads" signifie adsorbé et "ins" signifie inséré ; et

5 b) - rejet de tritium dans le mélange eau-électrolyte :



dans laquelle M et "ads" ont la signification donnée ci-dessus.

Ces mécanismes réactionnels sont régis par différents paramètres tels que les paramètres électrochimiques comme la densité de courant, la surtension cathodique et la nature de l'électrolyte, la  
10 température et le temps d'électrolyse.

Ainsi, lorsque la surtension cathodique est située à une valeur correcte, on favorise l'adsorption de l'hydrogène, l'écart d'énergie entre H-M et T-M provoque l'insertion du tritium dans la pièce et un rejet de tritium dans l'eau.

En fin d'opération, on obtient une pièce dont la surface est chargée d'hydrogène, un mélange eau-  
15 électrolyte contenant une partie du tritium présent sur la surface de la pièce et du tritium inséré dans les couches plus profondes de la pièce.

Le remplacement du tritium adsorbé sur la surface de la pièce par de l'hydrogène permet de former une barrière d'hydrogène qui bloque la rétrodiffusion du tritium inséré dans la pièce. Ce procédé est ainsi très intéressant, car les couches superficielles de la pièce ne sont pas détériorées et la pièce peut être  
20 recyclée après traitement.

Généralement, le mélange comprenant de l'eau et un électrolyte est constitué par une solution aqueuse d'un électrolyte choisi de façon telle que la solution aqueuse puisse libérer de l'hydrogène par électrolyse. A titre d'exemple, cet électrolyte peut être l'acide sulfurique ou un hydroxyde de métal alcalin comme la soude. De préférence, on utilise la soude car celle-ci retarde le dégagement d'hydrogène. Dans le cas de  
25 l'acide sulfurique, on observe une attaque de métal à partir de 50 mA/cm<sup>2</sup> et la vitesse d'attaque, c'est-à-dire la corrosion, augmente à partir de cette valeur avec la densité de courant.

De préférence, la concentration en électrolyte de la solution est faible pour éviter une corrosion de la pièce à traiter. Ainsi, on utilise généralement, des solutions aqueuses contenant de 0,1 à 1 mol.l<sup>-1</sup> d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de métal alcalin tel que NaOH.

30 On peut, toutefois, utiliser des solutions plus concentrées, mais ceci ne présente pas réellement d'intérêt car les effluents obtenus sont, de plus, difficiles à traiter.

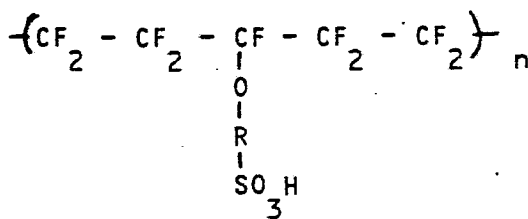
Selon un premier mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, qui est plus particulièrement adapté au traitement de pièces de faibles dimensions, on immerge la pièce à décontaminer dans de l'eau ou dans une solution aqueuse, constituée de préférence par une solution aqueuse d'électrolyte telle que  
35 celles décrites précédemment. Dans ce cas, l'anode peut être immergée également dans l'eau ou la solution aqueuse. Cependant, il est plus avantageux d'utiliser comme anode la cuve contenant l'eau ou la solution aqueuse. Cette cuve peut être réalisée, par exemple, en graphite imprégné de cire de polytétrafluoréthylène qui est résistant à l'attaque chimique et qui est dépourvu de porosité par rapport au graphite pur ; ceci a pour conséquence que l'eau ou la solution aqueuse ne peut traverser la cuve par  
40 capillarité.

Dans ce mode de mise en oeuvre du procédé, on peut traiter simultanément plusieurs pièces en les disposant dans un panier conducteur de l'électricité relié au pôle négatif d'un générateur de courant continu.

45 Selon un second mode de mise en oeuvre du procédé, plus spécialement adapté au traitement de pièces de grandes dimensions, on réalise l'électrolyse en utilisant la méthode d'électrolyse dite "au tampon".

Dans ce cas, on déplace sur la surface de la pièce un ensemble comprenant l'anode et un électrolyte solide et l'on fait circuler de l'eau entre l'anode, l'électrolyte solide et la surface de la pièce à décontaminer.

L'électrolyte solide peut être constitué par un polymère conducteur ionique ionisable par l'eau ou par  
50 une solution aqueuse. On peut utiliser par exemple l'acide perfluorosulfonique de formule :



5  
10 dans laquelle R représente un radical organique et n est un nombre de polymérisation, qui est ionisable par de l'eau pure.

Ce mode de mise en oeuvre du procédé est avantageux car il permet d'éliminer l'utilisation d'agents chimiques en solution qui sont responsables de la corrosion ainsi que les problèmes de retraitement d'effluents. Par ailleurs, il permet de décontaminer des zones fortement tritiées par rapport aux autres et d'atteindre des zones peu accessibles par un autre traitement. Enfin, il est adapté à la réalisation d'une décontamination "in situ" et il fournit peu de déchets tritiés.

Dans ce second mode de mise en oeuvre du procédé, l'anode peut être réalisée comme précédemment par du graphite imprégné ou non de cire de polytétrafluoréthylène.

15  
20 Généralement, pour réaliser la décontamination selon ce second mode de mise en oeuvre du procédé, on utilise un ensemble qui comporte à la fois l'anode et l'électrolyte solide, et qui est muni de moyens pour faire circuler de l'eau ou une solution aqueuse entre l'anode, l'électrolyte solide et la pièce à décontaminer.

Aussi, l'invention a également pour objet un dispositif de traitement électrolytique de la surface d'une pièce métallique, qui comprend un corps creux en matériau conducteur de l'électricité relié à l'un des pôles d'un générateur de courant électrique, le corps creux étant pourvu d'au moins un orifice de sortie de liquide sur lequel est appliqué un élément poreux et perméable en matériau conducteur de l'électricité, un électrolyte solide appliqué sur la surface externe de l'élément poreux et perméable, des moyens pour déplacer le corps creux sur la surface de la pièce à traiter de façon telle que l'électrolyte solide soit en contact avec la pièce, et des moyens pour introduire un liquide dans le corps creux et le faire circuler par l'orifice de sortie entre l'élément poreux et perméable en matériau conducteur de l'électricité et la surface de la pièce à traiter.

25  
30 Le corps creux, qui dans le procédé de l'invention constitue l'anode du dispositif, peut être réalisé en graphite imprégné de cire de polytétrafluoréthylène, et l'élément poreux et perméable peut être constitué par un feutre de graphite. L'électrolyte solide appliqué sur la surface externe de l'élément poreux peut être réalisé comme précédemment en polymère conducteur ionique, ionisable par l'eau ou une solution aqueuse, par exemple en acide sulfonique carboxylique perfluoré.

35  
40 Selon une variante de ces modes de mise en oeuvre du procédé de l'invention, plus spécialement adapté au traitement de pièces de faibles dimensions ayant une géométrie tourmentée, on peut déplacer sur la surface des pièces à décontaminer qui sont immergées dans de l'eau, un ensemble comportant l'anode et l'électrolyte solide. Dans ce cas, l'ensemble anode-électrolyte solide peut être constitué par une pièce en graphite munie sur l'une de ses faces d'un feutre de graphite revêtu extérieurement d'électrolyte solide, par exemple de polymère solide conducteur ionique.

Selon une variante du second mode, on peut aussi utiliser un "sandwich" anode-électrolyte solide-cathode. Dans ce cas, le dispositif comprend en outre un élément cathodique en noir de palladium et/ou nickel dans lequel l'hydrogène peut diffuser, ledit élément étant appliqué sur l'électrolyte solide de façon que l'hydrogène ayant diffusé dans ledit élément, soit implanté directement dans la pièce à décontaminer. Dans cette variante, la face cathodique de l'électrolyte solide peut être revêtue successivement de noir de palladium par imprégnation et de nickel sur une épaisseur de 250 microns. Le noir de palladium peut être déposé à partir de sels de palladium en solution aqueuse, le nickel peut être déposé ensuite par métallisation par voie chimique ou par pulvérisation cathodique puis par électrolyse d'un sel de nickel.

45  
50 Dans cette variante, l'hydrogène diffuse dans la cathode en nickel. L'hydrogène atomique est récupéré sur la face opposée et est implanté directement sur la pièce à décontaminer qui se trouve accolée à ce montage.

Dans cette variante, on peut aussi utiliser un "sandwich" anode-électrolyte solide-cathode dans lequel le noir de Pd et/ou de Ni qui constituent l'élément d'adsorption cathodique sont imbriqués dans les couches sous-jacentes de l'électrolyte solide. Cette imbrication a l'avantage d'augmenter la surface d'adsorption de l'hydrogène cathodique sur la pièce à décontaminer.

55 A titre d'exemple, on peut obtenir cette structure "sandwich" en imprégnant le polymère conducteur d'un composé ionique de Ni ou de palladium qui ne soit pas un complexe anionique, par exemple NiCl<sub>2</sub> ou

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , et en trempant ensuite le polymère dans une solution de diméthyl aminoborane à 25% et à 85°C. Dans ces conditions, ce composé organique se décompose en donnant naissance à de l'hydrogène atomique à l'intérieur du polymère, et cet hydrogène réduit chimiquement les cations  $\text{Pd}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$  à l'état de métal finement divisé dans les premières couches sous-jacentes du polymère.

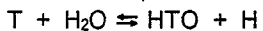
5 Les pièces qui peuvent être décontaminées par le procédé de l'invention peuvent être réalisées en différents métaux et alliages à condition de choisir l'électrolyte et les conditions d'électrolyse de façon à éviter une corrosion du matériau.

A titre d'exemple, le procédé peut s'appliquer au traitement de pièces en acier inoxydable ou en alliages de cuivre, par exemple en laiton.

10 Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre à la température ambiante, mais on peut aussi opérer à des températures supérieures, car la température joue un rôle important sur l'insertion du tritium dans les couches profondes de la pièce. En effet, la quantité de H ou T adsorbée diminue avec la température au cours de l'électrolyse. De même, la diffusion de H ou T dans la cathode augmente avec la température ; une légère rétrodiffusion existe, mais la majorité de H ou T reste bloqué dans la métal et ce  
15 blocage devient encore plus important au retour à la température ambiante.

Aussi, on opère de préférence, à des températures supérieures à la température ambiante tout en évitant les risques de corrosion, par exemple à des températures de 25 à 100°C, en particulier à 80°C.

Dans le procédé de l'invention, la durée d'électrolyse constitue également un paramètre important, car elle agit sur la quantité de tritium éliminée. Toutefois, dans le premier mode de mise en oeuvre du procédé,  
20 où les pièces sont immergées dans de l'eau ou dans une solution aqueuse, on obtient au bout d'un certain temps un équilibre entre la concentration en tritium dans l'eau ou la solution aqueuse et la concentration en tritium dans la pièce à traiter. En effet, ceci correspond à la réaction suivante :



Aussi, si dans ce premier mode de mise en oeuvre du procédé, on veut obtenir un taux de  
25 décontamination plus important, il est nécessaire de réaliser successivement plusieurs cycles de décontamination sur la même pièce en utilisant pour chaque cycle une nouvelle solution aqueuse ou une nouvelle charge d'eau.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit d'exemples de mise en oeuvre du procédé, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- 30 - la figure 1 est une courbe représentant l'évolution du taux de décontamination en fonction de la durée du traitement,  
- la figure 2 est un diagramme représentant l'évolution de l'activité superficielle en tritium d'une pièce en fonction du nombre de cycles de décontamination,  
- la figure 3 représente de façon schématique un ensemble anode-électrolyte mobile, utilisable dans  
35 le second mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, et  
- la figure 4 représente également de façon schématique l'ensemble anode-polymère électrolyte solide-cathode en noir de palladium et nickel mobile, utilisable dans le cas d'implantation d'hydrogène atomique de diffusion.

40 Les exemples qui suivent se rapportent au traitement de décontamination de pièces en acier inoxydable ou en laiton contaminées par du tritium.

### EXEMPLE 1

45 Dans cet exemple, on réalise la décontamination superficielle de pièces en acier inoxydable en utilisant le premier mode de mise en oeuvre du procédé, c'est-à-dire l'immersion des pièces dans une solution aqueuse contenant 1 mol.l<sup>-1</sup> de NaOH, placée dans une cuve chauffée en graphite imprégné de cire de polytétrafluoréthylène qui constitue l'anode du dispositif. On opère avec une densité de courant appliquée sur la surface des pièces de 10 mA.cm<sup>2</sup>, à une température de 80°C, et on réalise l'électrolyse pendant  
50 une durée de 2h.

A la suite de ce traitement, on détermine le taux de décontamination (TD) en tritium qui correspond au rapport de l'activité superficielle en tritium de la pièce avant traitement sur l'activité superficielle de la pièce après traitement. On détermine également la perte d'épaisseur de la pièce.

55 On effectue ensuite 12 cycles identiques de traitement en utilisant pour chaque cycle une nouvelle solution aqueuse de NaOH, et on détermine le taux de décontamination (TD) en tritium après ces 12 cycles.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 1 qui suit où l'on a indiqué également les conditions du traitement électrolytique.

EXEMPLE 2

Dans cet exemple on traite des pièces en laiton comme dans l'exemple 1 mais en utilisant une solution aqueuse contenant 1 mol.l<sup>-1</sup> d'acide sulfurique au lieu de la solution aqueuse de NaOH. Comme précédemment, on détermine le taux de décontamination et la perte d'épaisseur de la pièce après un cycle de traitement. Les résultats obtenus sont également donnés dans le tableau 1.

EXEMPLE 3

Dans cet exemple on étudie l'influence de la durée d'électrolyse sur le taux de décontamination obtenu. On réalise l'électrolyse dans les conditions de l'exemple 1 sur des pièces en acier inoxydable, et on mesure l'activité surfacique de la pièce en fonction de la durée d'électrolyse réalisée toujours dans la même solution.

Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 1 qui représente l'augmentation du taux de décontamination superficielle (TD) en fonction de la durée d'électrolyse (en heures). Au vu de cette figure, on remarque que le taux de décontamination TD n'augmente pratiquement plus après deux heures, en raison de l'équilibre qui s'établit entre la concentration en tritium de la solution et la concentration en tritium de la pièce, comme on l'a vu précédemment.

EXEMPLE 4

Dans cet exemple, on réalise la décontamination de différentes pièces en acier inoxydable en utilisant les conditions d'électrolyse de l'exemple 1, et des cycles de traitement d'une durée de deux heures.

On réalise successivement plusieurs cycles de traitement sur cinq pièces constituées par une bille (pièce n°1), un flasque (pièce n°2), une bride (pièce n°3), une tige (pièce n°4), et un autre flasque (pièce n°5), et on détermine après chaque cycle l'activité superficielle en tritium des pièces (en microCi.cm<sup>-2</sup>).

Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 2 qui représente l'évolution de l'activité superficielle des pièces en fonction du nombre de cycles de traitement.

Les courbes 1, 2, 3, 4 et 5 se rapportent respectivement aux pièces n° 1, 2, 3, 4 et 5.

On remarque que, dans tous les cas, l'activité surfacique de la pièce décroît avec le nombre de cycles de traitement.

EXEMPLE 5

Cet exemple illustre l'utilisation de la méthode dite "au tampon" pour réaliser la décontamination de pièces en acier inoxydable.

Dans cet exemple, on utilise le dispositif représenté schématiquement sur la figure 3 qui comprend une anode constituée par un cylindre creux 1 en graphite imprégné de cire de polytétrafluoréthylène pourvu à sa base d'un orifice de sortie 1a sur lequel est appliqué un élément poreux et perméable 2 en feutre de graphite et un film 3 de polymère conducteur ionique solide, constitué d'acide perfluorosulfonique, le feutre et le film 3 étant fixés sur le cylindre 1 par des moyens appropriés, non représentés sur le dessin.

Le cylindre creux en graphite 1 est également muni d'un autre orifice 1b d'introduction de liquide par lequel on peut faire circuler de l'eau dans le cylindre creux anodique, l'eau s'écoulant ensuite par l'orifice 1a à travers le feutre de graphite 2 et le film 3 de polymère conducteur ionique. Le cylindre creux en graphite peut être relié au pôle positif du générateur de courant électrique 5 et il peut être déplacé dans les trois directions de l'espace par tout moyen approprié, par exemple par un automate de laboratoire 7.

Ce dispositif peut être utilisé pour décontaminer la pièce plane 9 qui est reliée au pôle négatif du générateur 5 de courant électrique. Dans ces conditions, on déplace le cylindre creux en graphite 1 pour l'amener au contact de la pièce de façon à faire circuler l'eau dans le cylindre en graphite 1 à travers le feutre de graphite 2 et le film de polymère conducteur ionique 3 sur la surface de la pièce. On déplace et on règle la vitesse et le mode de déplacement de l'ensemble sur la pièce 9 de façon à obtenir une décontamination satisfaisante.

A titre d'exemple, on a utilisé un dispositif de ce type pour décontaminer une plaque en acier inoxydable en utilisant une densité de courant sur la plaque de 10 mA.cm<sup>-2</sup> à 50 mA.cm<sup>-2</sup> et une vitesse de déplacement du cylindre creux de 40 cm.min<sup>-1</sup>.

La durée totale pour réaliser la décontamination d'une plaque de 10 cm<sup>2</sup> ayant une longueur de 10 cm est obtenue en une heure.

On détermine alors le taux de décontamination en tritium de la surface de la pièce et sa perte d'épaisseur comme précédemment. Les résultats obtenus et les conditions de traitement sont donnés dans le tableau 2 qui suit.

On remarque ainsi que l'on peut obtenir un bon taux de décontamination avec une perte d'épaisseur négligeable.

Dans ce type de dispositif, la température à laquelle on opère est supérieure à la température ambiante en raison de l'effet Joule obtenu par électrolyse.

#### EXEMPLE 6

Il s'agit d'une variante de l'exemple 5, dans laquelle on utilise la propriété de diffusibilité de l'hydrogène atomique dans une cathode de nickel. On utilise le dispositif représenté schématiquement sur la figure 4, qui est identique à celui de la figure 3 mais sur lequel on a ajouté une cathode 4 en noir de palladium et nickel de 250 μm, se trouvant entre le film en polymère conducteur ionique et la plaque à décontaminer. Ce dispositif est muni d'un orifice 1c d'évacuation de l'eau contenue dans le cylindre creux 1.

A titre d'exemple, on a utilisé un dispositif de ce type pour décontaminer une plaque en acier inoxydable en utilisant une densité de courant sur la plaque de 20 mA.cm<sup>2</sup>, une température d'électrolyte comprise entre 60 et 80°C et une vitesse de déplacement du cylindre creux de 40 à 200 cm.min<sup>-1</sup>. Le nombre total de cycles pour réaliser la décontamination d'une plaque de 10 cm<sup>2</sup>, ayant une longueur de 10 cm est de 700.

On détermine de la même façon le taux de décontamination en tritium de la surface de la pièce. Dans ce cas, celle-ci ne subit pas de perte d'épaisseur, et des matériaux dégradables à la polarisation cathodique et aux électrolytes peuvent être utilisés : alliage d'aluminium et de cuivre. Les résultats obtenus et les conditions de traitement sont donnés dans le tableau 3 qui suit.

#### EXEMPLE 7

Dans cet exemple, on utilise le premier mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention pour traiter une pièce de dimensions moyennes en acier inoxydable ayant une géométrie tourmentée constituée par une vanne dont l'orifice est très contaminé par du tritium. La pièce est disposée dans une cuve contenant de l'eau et l'on introduit dans l'orifice à décontaminer un ensemble anode-électrolyte solide constitué par un crayon de graphite recouvert d'un feutre de graphite et d'un film de polymère solide conducteur ionique.

On réalise l'électrolyse avec une densité de courant de 10 mA.cm<sup>2</sup>, pendant deux heures la température obtenue par effet Joule dû à l'électrolyse. En fin d'opération, on détermine le taux de décontamination en tritium de la surface de la pièce et sa perte d'épaisseur en micromètres. Les résultats obtenus et les conditions de traitement sont donnés dans le tableau 4.

L'invention ne se limite aucunement aux modes de réalisation envisagés ou décrits ci-dessus. En particulier, on peut utiliser pour la méthode d'électrolyse dite au tampon des appareillages classiques tels que ceux décrits dans les brevets français FR-A-2 490 685 et FR-A-2 533 356. On peut également utiliser d'autres matériaux pour la réalisation des anodes utilisées dans le procédé de l'invention, ainsi que d'autres matériaux comme électrolyte solide qui peuvent être associés à de l'eau ou à des solutions aqueuses appropriées. Par ailleurs, lorsque l'on met en oeuvre la méthode d'électrolyse dite au tampon, on peut utiliser des électrolytes en solution aqueuse, par exemple une solution de soude ou d'acide sulfurique.

TABLEAU 1

EX.	Electrolyte	Tempé- rature	Durée du cycle	Densité de courant (mA.cm <sup>-2</sup> )	Perte d'épaisseur ( $\mu$ m) après 1 cycle	TD après 1 cycle	TD après 12 cycles
1	NaOH	80°C	2	10	$10^{-2}$	10	$10^4$
(acier inox)	1 mol.l <sup>-1</sup>						
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
(laitons)	1 mol.l <sup>-1</sup>	80°C	2	10	$10^{-1}$	10	/

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

TABLEAU 2

EX. 5	Electrolyte	Vitesse de balayage	Longueur de la pièce traitée	Temps (heure)	Densité de courant (mA.cm <sup>-2</sup> )	Perte d'épaisseur (μm)	TD
(matériau traité)							
acier	H <sub>2</sub> O + acide	40cm.min	10 cm	1	10	négligeable	10
inox	perfluoro-sulfonique				à 50		

TABLEAU 3

EX.6 matériau traité	Electrolyte	Cathode	Vitesse de balayage	Longueur de la pièce traitée	nombre de cycles	température de l'électro- lyte	densité de courant	perte d'épaisseur	T.D.
acier inox	H <sub>2</sub> O + acide per- fluorosul- fonique	noir de palla- dium et nickel 250 μm	40 à 200 cm.mn <sup>-1</sup>	10 cm	700	60 à 80°C	20mA.cm <sup>-2</sup>	0	5

TABLEAU 4

5

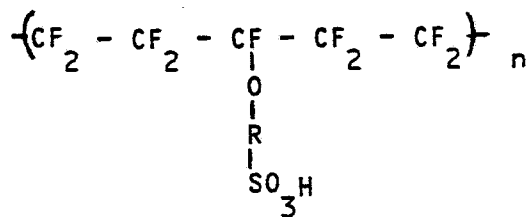
EX. 7	Electrolyte	Temps (heure)	Densité de courant (mA.cm <sup>-2</sup> )	Perte d'épaisseur (μm)	TD
(maté- riau traité)					
acier	H <sub>2</sub> O + acide perfluoro- sulfonique	2	10	10 <sup>-2</sup>	10
inoxy- dable					

25

### Revendications

1. Procédé de décontamination de la surface d'une pièce métallique contaminée par du tritium, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
  - 1° relier la pièce à décontaminer au pôle négatif d'un générateur de courant continu,
  - 2° mettre en contact au moins une partie de la surface de la pièce à décontaminer avec un mélange comprenant de l'eau et un électrolyte capable de libérer de l'hydrogène par électrolyse, et
  - 3° faire passer un courant électrique entre la pièce à décontaminer et une anode reliée au pôle positif du générateur de courant électrique et en contact avec le mélange comprenant l'eau et l'électrolyte, en appliquant sur la pièce à décontaminer une densité de courant de 10 mA/cm<sup>2</sup> à 50 mA/cm<sup>2</sup> pour charger cathodiquement d'hydrogène la surface de la pièce à décontaminer et remplacer ainsi par de l'hydrogène le tritium adsorbé sur la surface de la pièce à décontaminer.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange comprenant l'eau et l'électrolyte est constitué par une solution aqueuse d'hydroxyde de métal alcalin ou d'acide sulfurique.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le mélange comprenant l'eau et l'électrolyte est constitué par une solution aqueuse de soude.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'anode est réalisée en graphite imprégné de cire de polytétrafluoréthylène.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on immerge la pièce à décontaminer dans l'eau ou la solution aqueuse.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'anode est constituée par une cuve contenant le mélange eau-électrolyte.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'électrolyte est un électrolyte solide.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'électrolyte solide est un polymère conducteur ionique.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'électrolyte solide est l'acide perfluorosulfonique de formule :

55



5

dans laquelle R représente un radical organique et n est un nombre de polymérisation.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'on déplace sur la surface de la pièce un ensemble comprenant l'anode et l'électrolyte solide, et en ce que l'on fait circuler de l'eau ou une solution aqueuse entre l'anode, l'électrolyte solide et la surface de la pièce à décontaminer.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la pièce à décontaminer est en acier inoxydable ou en alliage de cuivre.

15 12. Dispositif de traitement électrolytique de la surface d'une pièce métallique, caractérisé en ce qu'il comprend un corps creux (1) en matériau conducteur de l'électricité relié à l'un des pôles d'un générateur de courant électrique (5), le corps creux étant pourvu d'au moins un orifice de sortie (1a) de liquide sur lequel est appliqué un élément poreux et perméable (2) en matériau conducteur de l'électricité, un électrolyte solide (3) appliqué sur la surface externe de l'élément poreux et perméable, des moyens (7)  
20 pour déplacer le corps creux sur la surface de la pièce à traiter de façon telle que l'électrolyte solide soit en contact avec la pièce (9), et des moyens (1b) pour introduire un liquide dans le corps creux et le faire circuler par l'orifice de sortie entre l'élément poreux et perméable en matériau conducteur de l'électricité et la surface de la pièce à traiter.

13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que le corps (1) est en graphite imprégné de  
25 cire de polytétrafluoréthylène.

14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, caractérisé en ce que l'élément poreux et perméable (2) est un feutre de graphite.

15. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que l'électrolyte solide (3) est un polymère conducteur ionique.

30 16. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un élément cathodique (4) en noir de palladium et/ou nickel dans lequel l'hydrogène peut diffuser, ledit élément étant appliqué sur l'électrolyte solide (3) de façon que l'hydrogène ayant diffusé dans ledit élément soit implanté directement dans la pièce à décontaminer.

17. Dispositif selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'élément d'adsorption cathodique est  
35 imbriqué dans l'électrolyte solide (3).

18. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 16 et 17, caractérisé en ce que l'élément cathodique (4) a une épaisseur d'environ 250µm.

40

45

50

55

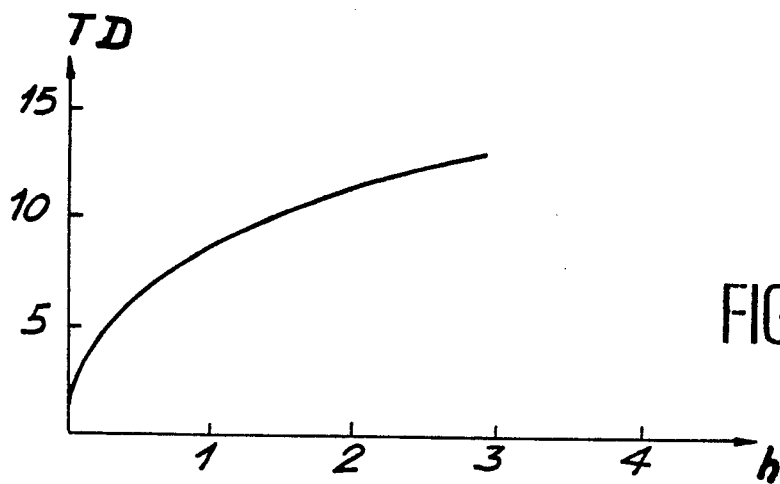


FIG. 1

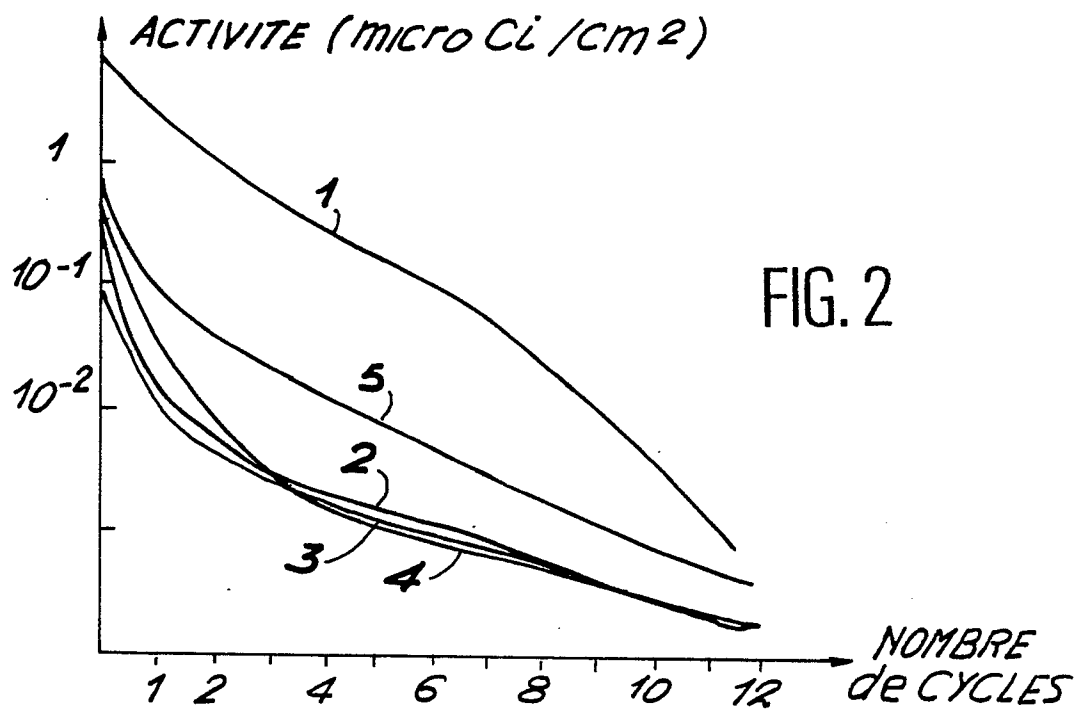


FIG. 2

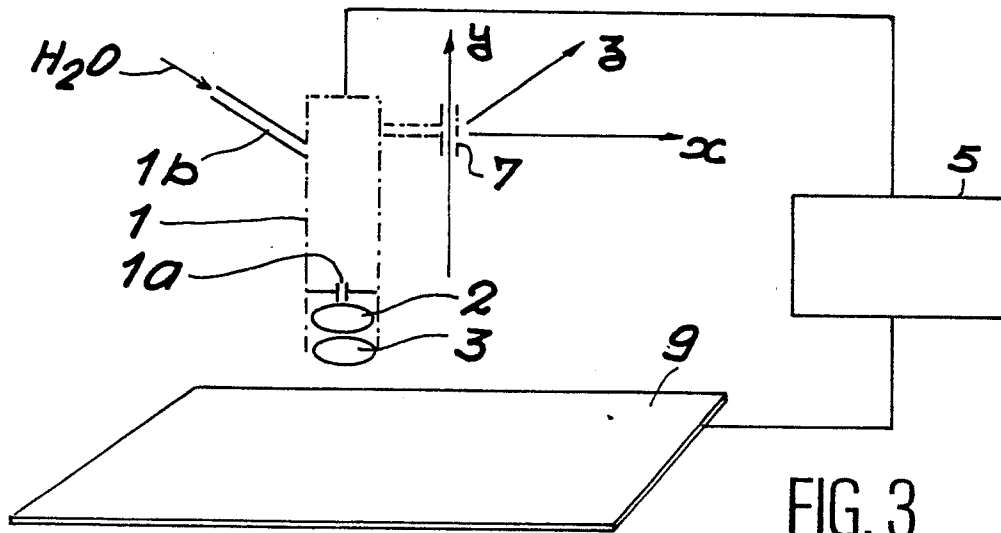
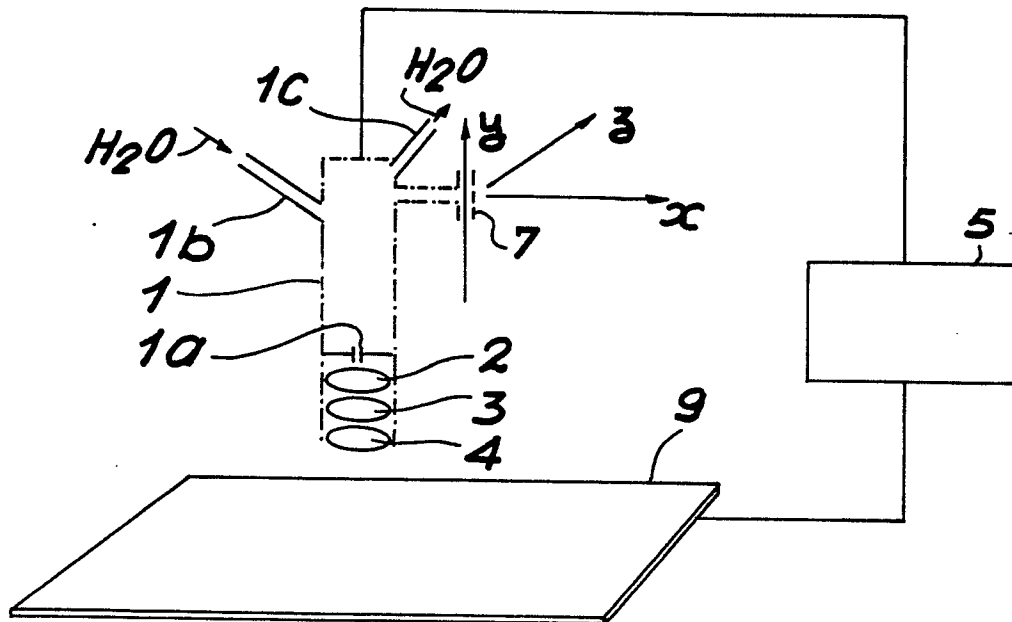


FIG. 3

FIG. 4





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.4)
A, D	US-A-3 515 655 (RAVIV) * Revendications 1,3 * ---	1	G 21 F 9/00
A, D	FR-A-2 533 356 (DALIC) * Revendications 10-13 * ---	12-17	
A	FR-A-1 481 593 (HOECHST) * Résumé, points 1,2a,2c * ---	7,8,10	
A	EP-A-0 144 036 (KRAFTWERK UNION) * Revendications 1,8; figure 1 * ---	1,10-12	
A	US-A-3 957 597 (MARONI) * Revendications 1,6 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			G 21 F C 25 F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 07-03-1988	Examineur NICOLAS H.J.F.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>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</p> <p>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 ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (PO402)