

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 675 973 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
06.08.1997 Bulletin 1997/32

(51) Int Cl.⁶: **C23G 1/00, G21F 9/00**

(21) Numéro de dépôt: **94902858.3**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR93/01298

(22) Date de dépôt: **23.12.1993**

WO 94/15001 (07.07.1994 Gazette 1994/15)

(54) **PROCEDE DE DISSOLUTION D'OXYDES DEPOSES SUR UN SUBSTRAT METALLIQUE**

VERFAHREN ZUM AUFLÖSUNG VON AUF EINEM METALLSUBSTRAT AUFGESCHIEDENEN
OXYDE

METHOD FOR DISSOLVING OXIDES DEPOSITED ON A METAL SUBSTRATE

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

• **GREGOIRE, Jacques**
F-67100 Strasbourg (FR)

(30) Priorité: **24.12.1992 FR 9215722**

(74) Mandataire: **Des Termes, Monique et al**
Société Brevatome
25, rue de Ponthieu
75008 Paris (FR)

(43) Date de publication de la demande:
11.10.1995 Bulletin 1995/41

(73) Titulaire: **ELECTRICITE DE FRANCE**
92141 Clamart Cedex (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 071 336 **EP-A- 0 242 449**
EP-A- 0 406 098 **WO-A-91/17124**
DD-A- 108 843 **FR-A- 2 590 716**
FR-A- 2 644 618 **GB-A- 1 130 068**
US-A- 3 000 829 **US-A- 3 025 189**
US-A- 3 080 323

(72) Inventeurs:
• **SPYCHALA, Henri**
F-77250 Moret-sur-Loing (FR)
• **NOEL, Didier**
F-77210 Avon (FR)

EP 0 675 973 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

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

Il peut être nécessaire de décontaminer des pièces et notamment des pièces constitutives des parois ou des canalisations du circuit primaire des générateurs de vapeur de réacteurs nucléaires, aussi bien pour les sortir hors de la zone protégée que lors du démantèlement des centrales nucléaires et pour réduire la dosimétrie du personnel intervenant. L'essentiel de la radioactivité du circuit primaire est dû à des produits de corrosion qui se sont activés dans le coeur du réacteur, puis qui ont été précipités et incorporés dans l'oxyde se déposant sous forme de couches successives, sur les parois du circuit. Les matières radioactives sont principalement les 60 Co, 58 Co, 51 Cr, 54 Mn, 59 Fe, 121 Sb, 124 Sb, 110 mAg. Le processus de dépôt est cumulatif et en quelques années, les pièces du circuit primaire présentent une radioactivité très élevée.

La contamination gêne considérablement les opérations de maintenance lors des arrêts à froid, cependant que les irradiations du personnel nécessitent des mesures de protection qui se traduisent par un surcoût économique important. Le problème est particulièrement aigu au niveau de la boîte à eau du générateur de vapeur, partie du circuit primaire dans laquelle les interventions sont les plus longues. Il est donc très important de disposer d'un procédé permettant de décontaminer rapidement des composants ou des parties du circuit primaire sur lequel le personnel doit intervenir, lors des arrêts à froid. La décontamination consiste à éliminer les couches de dépôt formées sur les parois du circuit durant son utilisation. Pour décontaminer, il est nécessaire d'enlever non seulement la couche externe d'oxyde qui est généralement mince et peu adhérente, mais également la couche interne, compacte et fortement adhérente sur les parois métalliques.

Parmi les procédés mécaniques, électrochimiques ou chimiques envisagés, les procédés chimiques sont les plus développés. En effet, les procédés mécaniques tels que le sablage, les jets à haute pression, l'abrasion et les procédés électrochimiques posent des problèmes de mise en oeuvre et de récupération des déchets dans les générateurs de vapeur.

La décontamination chimique consiste à utiliser des solutions chimiques pour dissoudre la couche d'oxyde adhérent sur les parois métalliques, puis à traiter les solutions recueillies, de façon à les concentrer et à n'obtenir que des déchets de faible volume. Ces déchets pourront ensuite être facilement stockés dans des systèmes de décharge adaptés à cet effet, c'est-à-dire protégés et où la radioactivité est contrôlée.

Les oxydes formés sur les parois sont en général très riches en fer et en chrome. Or, l'oxyde de chrome et surtout les spinelles sont difficiles à dissoudre.

On connaît déjà d'après le document EP O 406 098 du 26 juin 1990, un procédé de dissolution d'oxydes comprenant les étapes consistant à réaliser :

- a) une attaque oxydante avec une solution de permanganate de potassium et d'acides sulfurique et nitrique à un pH compris entre 2 et 6, et
- b) une attaque réductrice au moyen d'un réducteur constitué notamment par l'acide ascorbique et d'un agent complexant choisi parmi les polyacides carboxyliques, du type acide oxalique ou acide citrique.

Le procédé comporte éventuellement une étape ultérieure de traitement des effluents obtenus à l'issue des attaques réductrice et oxydante, par passage de ces effluents sur une résine échangeuse de cations.

Ce procédé n'est pas suffisamment efficace pour éliminer complètement les couches d'oxydes déposées sur les parois des canalisations métalliques traitées.

En effet, dès le début de la phase oxydante, le pH s'élève vers des valeurs de 2,8 à 3,2, ce qui rend cette phase oxydante moins efficace. De ce fait, les oxydes de chrome et les spinelles chargés en chrome sont moins solubilisés au profondeur.

Or, la phase réductrice va d'autant moins dissoudre ces oxydes qu'ils sont plus chargés en chrome. En conséquence, une plus grande quantité d'oxyde de chrome reste dans ce cas sur les parois, après la phase réductrice, rendant ainsi imparfaite la décontamination.

En outre, l'efficacité du procédé est grandement réduite par la valeur trop élevée du pH de la phase réductrice qui diminue la solubilité des spinelles chargés en chrome.

Enfin, l'emploi d'un agent complexant comme l'acide oxalique constitue une source de pollution importante puisque cet acide reste en partie piégé à l'état de complexes cationiques sur les résines échangeuses de cations, après le traitement des effluents ou dans les boues dans le cas d'un traitement sur évaporateur.

On connaît également d'après la demande de brevet EP-A-0 071 336 un procédé chimique de dissolution d'oxydes riches en chrome, déposés sur les surfaces des structures d'un réacteur à eau pressurisée. Ce procédé comprend trois étapes consistant à réaliser :

EP 0 675 973 B1

- une attaque oxydante à pH 2,5 à l'aide de permanganate de potassium et d'acide nitrique,
- une attaque réductrice à l'aide d'acide oxalique et d'acide nitrique, et
- un autre attaque réductrice à pH 2,5 à l'aide d'acide oxalique, citrique et d'hydroxyde de potassium.

5 Toutefois, dans ce procédé, les attaques oxydante et réductrice sont effectuées à des valeurs de pH trop élevées pour être efficaces. En outre, la deuxième étape du procédé permet simplement de réduire le MnO_4K résiduel et le MnO_2 formé lors de la phase oxydante.

Un tel procédé ne peut être utilisé pour solubiliser des spinelles de fer et de chrome, efficacement.

10 On connaît également d'après le document FR 2 590 716, un procédé de décontamination des parois de réacteurs nucléaires, en particulier des parois du circuit primaire des réacteurs nucléaires à circuit d'eau pressurisée. Ce procédé consiste à augmenter l'efficacité de renouvellement de la solution par l'émission d'ultrasons durant toute la durée des phases oxydante et réductrice. D'ailleurs, l'efficacité des ultrasons apparaît spécialement en phase oxydante où la pénétration de la solution en profondeur joue un rôle plus importante qu'en phase réductrice.

15 Ce procédé présente également un certain nombre d'inconvénients. Seules les surfaces directement au voisinage des sondes à ultrasons sont bien décontaminées. En outre, le positionnement des sondes à ultrasons est délicat à mettre en place. Il peut même être impossible avec certains profils de surface à décontaminer (tuyauteries de petits diamètres, présences de coudes, ...).

En conséquence, l'invention a pour but de résoudre les inconvénients précédemment évoqués.

20 A cet effet, l'invention concerne un procédé de dissolution d'oxydes déposés sur un substrat métallique ne contenant pas d'Inconel.

Selon les caractéristiques de l'invention, ce procédé comprend au moins un cycle consistant à :

- 25 a) effectuer une attaque oxydante à température comprise entre 80 et 85°C, à l'aide d'une solution contenant un anion de permanganate et de l'acide nitrique, à un pH compris entre 1,8 et 2,3, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante,
- b) effectuer une attaque réductrice au moyen d'une solution comprenant un réducteur et de l'acide nitrique, à un pH inférieur à 2 et à une température comprise entre 80 et 85°C.

De façon avantageuse, l'attaque oxydante est réalisée à un pH compris entre 1,8 et 2.

30 Grâce à ces caractéristiques de l'invention, on n'utilise plus aucun agent complexant, ce qui évite une source importante de pollution.

Lorsque le substrat métallique comprend au moins une partie réalisée en Inconel, l'attaque oxydante est effectuée à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium, à un pH supérieur ou égal à 12, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante.

35 L'attaque oxydante est ainsi adaptée en fonction de la nature du substrat.

De préférence, le réducteur est choisi parmi l'acide déshydroascorbique, les aldols, les diacides, les sucres réducteurs ou mieux encore l'acide ascorbique.

De façon avantageuse, l'anion permanganate est introduit sous forme de permanganate de potassium.

40 Grâce à ce procédé et lorsque le substrat ne contient pas d'Inconel, on maintient le pH de la phase oxydante à un niveau suffisamment acide de façon à accroître l'efficacité de la phase oxydante. Le maintien du pH est assuré par l'addition d'acide nitrique. Par ailleurs, au début de chaque cycle, on vérifie que le pouvoir oxydant est toujours voisin de 100% et l'on rajoute de l'anion permanganate en conséquence.

45 Dans la phase réductrice, on abaisse encore le pH pour le maintenir suffisamment acide, à l'aide de l'acide nitrique de façon à dissoudre les oxydes chargés en chrome encore présents au début de ladite phase réductrice. On maintient également le pouvoir réducteur au voisinage de 100% en rajoutant du réducteur, au début de chaque nouveau cycle.

En outre, comme cela sera détaillé ultérieurement, ce procédé permet d'améliorer le facteur de décontamination F_d de 2,5 à 5 fois par rapport à ce que l'on obtenait avec les procédés de l'art antérieur. Ce facteur de décontamination correspond au rapport des activités mesurées avant et après traitement. Plus précisément, on mesure la quantité d'éléments radioactifs présents dans l'oxyde avant et après décontamination. Ce facteur de décontamination étant augmenté, le procédé de dissolution d'oxydes est efficace en un temps plus court que les procédés de l'art antérieur (ici environ 5 heures de phase oxydante par cycle et 1 à 3 cycles de traitement).

En outre, l'acide nitrique est utilisé à des concentrations telles qu'il n'est pas corrosif face aux substrats métalliques. Enfin, l'utilisation de l'acide nitrique évite l'emploi d'agents complexants dont les inconvénients ont été cités ci-dessus.

55 L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description suivante d'un mode de réalisation de l'invention donné à titre illustratif et non limitatif, cette description étant faite en faisant référence au dessin joint, dans lequel :

- la figure est un schéma illustrant les différentes étapes du procédé de dissolution d'oxydes selon l'invention.

EP 0 675 973 B1

Les substrats sur lesquels les dépôts d'oxydes sont susceptibles de s'effectuer, c'est-à-dire les substrats que l'on trouve dans les circuits primaires sont principalement les aciers inox du type 308 L ou 316 L, l'Inconel 600 et les stellites. Ces substrats peuvent être également réalisés en Inconel 82, en bronze, en cuivre, en graphite, en zircaloy 4 et en titane. Enfin, ces substrats peuvent être des joints d'étanchéité.

L'épaisseur des dépôts est généralement voisine de 1 à 2 um mais peut atteindre 8 à 10 um.

Sur la figure, on a représenté un bac de décontamination 1 dans lequel est placé le substrat métallique devant être traité par le procédé selon l'invention. On a également représenté des bacs de stockage 3 et 5, respectivement, des solutions oxydante et réductrice, un filtre 7 et une résine échangeuse de cations 9. De façon avantageuse, on choisira un filtre de 3 um environ pour la phase oxydante et de 0,45 um environ pour la phase réductrice.

On notera que pour des pièces de faibles dimensions, il est possible d'utiliser le bac de décontamination 1. Par contre pour des pièces de grandes dimensions ou des canalisations, on leur appliquera directement les solutions oxydante ou réductrice.

La solution oxydante contient de préférence environ de 0,5 à 1 g/l d'acide nitrique et de 0,7 à 1 g/l de permanganate de potassium ou mieux encore environ 1 g/l d'acide nitrique et 1 g/l de permanganate de potassium. Cette solution oxydante se trouve donc à un pH compris entre 1,8 et 2,3. Cette solution, initialement à un pH compris entre 1,8 et 2, convient principalement pour les substrats en acier inoxydable ou de manière plus générale pour tous les substrats précédemment évoqués et ne contenant pas d'Inconel.

Pour les substrats réalisés en tout ou partie en Inconel, la solution oxydante est alcaline. Elle contient alors environ entre 0,5 et 1 g/l ou mieux 1 g/l de permanganate de potassium et au moins 1 g/l ou mieux environ 1 g/l d'hydroxyde de sodium. Le pH de cette solution est supérieur ou égal à 12.

La solution réductrice contient un réducteur choisi parmi l'un de ceux précités et de l'acide nitrique. Elle contient de préférence environ entre 0,5 et 1 g/l d'acide nitrique et 0,7 à 2 g/l d'acide ascorbique ou mieux encore 1 g/l d'acide nitrique et 1 g/l d'acide ascorbique. Cette solution réductrice présente un pH inférieur à 2.

Au cours d'un cycle de dissolution d'oxyde, la solution oxydante est chauffée à une température comprise entre 80 et 85°C, de préférence 80°C et elle est injectée par une canalisation 11 dans le bac de décontamination 1. L'attaque oxydante dure environ 5 heures durant lesquelles on maintient le pH soit à des valeurs comprises entre 1,8 et 2,3 et la teneur en permanganate entre 0,7 et 1 g/l dans le cas d'une attaque acide, soit à des valeurs supérieures ou égales à 12 dans le cas d'une attaque alcaline, de façon que l'efficacité de la phase oxydante soit maximale.

De façon avantageuse, dans le cas de l'attaque oxydante acide, on maintient le pH entre 1,8 et 2. En effet, le pH influence directement la cinétique de la réaction. Plus le pH est faible et plus la cinétique de la réaction est rapide. Or, les pores du métal à traiter ont tendance à être obturés par le MnO₂ formé au cours de la réaction. Donc plus la réaction est rapide et plus le métal peut être traité avant que ses pores ne soient obturés. En pratique, on commence généralement l'attaque oxydante à pH 1,8 et on termine à pH 2, puisque le pH a tendance à s'accroître au cours de la réaction.

A l'issue de cette première attaque oxydante, la solution oxydante est récupérée et acheminée par l'intermédiaire d'une canalisation 13 vers le filtre 7, avant d'être réintroduite dans le bac de stockage 3 de solution oxydante par une canalisation 15.

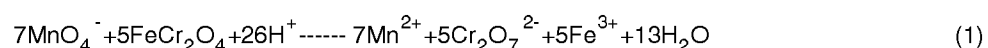
Ensuite, la solution réductrice est chauffée à une température comprise entre 80 et 85°C, de préférence 80°C, puis elle est injectée dans le bac de décontamination 1. Cette attaque réductrice est maintenue pendant environ 5 heures et l'on rajoute éventuellement de l'acide nitrique afin de maintenir le pH toujours inférieur à 2 et de l'acide ascorbique pour maintenir un pouvoir réducteur vis-à-vis du fer III équivalent à une teneur en acide ascorbique comprise entre 0,7 et 1 g/l.

La solution réductrice récupérée après le passage dans le bac de décontamination 1 est acheminée vers le filtre 7 et la résine échangeuse de cations 9 puis vers le bac de stockage 5, par une canalisation 17.

La radioactivité résiduelle du substrat est alors mesurée afin de déterminer si un deuxième cycle est nécessaire ; dans l'affirmative on répète les opérations qui viennent d'être décrites non sans avoir vérifié le pH et les pouvoirs oxydant ou réducteur des solutions utilisées.

Les oxydes présents sur les substrats à traiter sont constitués d'un spinelle composé de fer, de chrome et de nickel. Le spinelle de nickel se solubilisant bien en milieu réducteur, nous ne considérerons que le cas du spinelle de chrome (mélange de chromite de fer et de magnétite).

La réaction chimique d'oxydation en milieu acide, sur un substrat en inox recouvert d'oxydes chargés en chromite de fer, est la suivante :



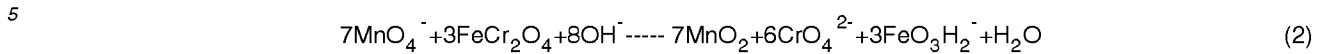
Cette réaction d'oxydation permet de solubiliser le chrome.

La cinétique de cette réaction est favorisée par les ions H⁺, ce qui justifie la diminution du pH de la phase oxydante

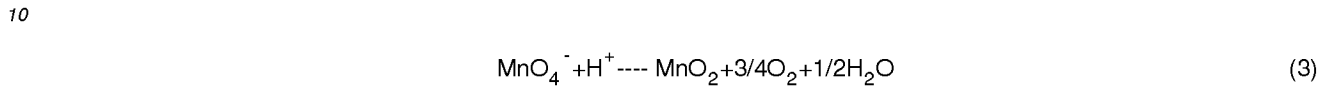
EP 0 675 973 B1

du nouveau procédé.

Sur un substrat, en Inconel, l'oxydation s'effectue de préférence en milieu alcalin et la réaction chimique est la suivante :



Pour ces deux types d'oxydation, on a formation de MnO_2 , soit directement en milieu alcalin, soit indirectement en milieu acide, à partir de l'oxydation de l'eau catalysée par les ions Mn^{2+} , selon la réaction suivante :



15 Le MnO_2 formé a tendance à se déposer sur les parois et à limiter dans le temps l'efficacité de la phase oxydante. Il est donc nécessaire de démarrer l'attaque oxydante à pH faible de façon à avoir une attaque rapidement efficace et à pouvoir limiter à environ 5 ou 6 heures la durée de cette phase. Dans l'art antérieur, les phases oxydantes duraient environ 15 heures, car la phase oxydante était moins efficace au début de l'attaque.

20 En phase réductrice, on observe une réduction du spinelle de surface ne contenant plus de chromite de fer (FeCr_2O_4) et également d'une partie de celui situé en profondeur qui en contient encore à un faible pourcentage, c'est dans ce cas que l'abaissement du pH de la phase réductrice, préconisé dans la présente invention prend tout son intérêt, permettant la solubilisation du chrome résiduel.

25 La décontamination des solutions oxydantes et réductrices s'effectue au moyen d'une résine cationique 9. La phase oxydante permet de récupérer environ 10% des matières radioactives tandis que la phase réductrice permet d'en récupérer environ 90%. En conséquence, c'est surtout cette dernière solution qui pourra être décontaminée sur la résine 9, éventuellement après chaque cycle. La résine échangeuse de cations permet également d'abaisser le pH. La solution oxydante ne sera décontaminée qu'après le dernier cycle sur une résine échangeuse de cations.

On notera que pour des raisons économiques, les résines 9 et 18 sont généralement formées par une seule et même résine.

30 Lors du dernier cycle et après le passage des solutions oxydante et réductrice sur les résines échangeuses de cations 9 et 18, on a retenu sur ces résines les matières radioactives et les cations. Les solutions oxydante et réductrice sont alors extraites de leur bac de stockage 3 et 5 respectif et acheminées par des canalisations 19 vers un bac de mélange 21. Après traitement du mélange sur résine échangeuse de cations ou évaporateur, la solution finale obtenue n'est plus radioactive et présente une faible DCO conforme aux normes en vigueur en matière de pollution, ce qui permet son élimination vers les installations de rejet du site.

35 Par ailleurs, les résines échangeuses de cations 9 et 18 sur lesquelles sont concentrés les éléments radioactifs sont soit transférées vers les réservoirs de stockage de résines usées du site, puis traitées par le procédé PRECED (marque déposée), soit conditionnées dans des fûts appropriés et traitées par le procédé COMET (marque déposée). Ces deux procédés consistent à mélanger les résines échangeuses d'ions à un polymère qui une fois solidifié assure la stabilité du mélange.

40 Il est également possible de traiter les solutions après leur mélange par les installations d'évaporation du site. On obtient alors un concentrat de sels qui une fois séchés sont stockés dans des fûts en béton.

Divers essais ont été effectués afin de prouver l'efficacité du procédé selon l'invention.

Essai 1 : mesures du facteur de décontamination (Fd) :

45 On a mesuré le facteur de décontamination Fd de plusieurs substrats du type acier inoxydable ou Inconel, en effectuant des mesures de la radioactivité avant et après un traitement donné. Ces traitements ont été effectués avec diverses solutions oxydante et réductrice, à des concentrations différentes et à des pH différents. Les résultats sont donnés dans le tableau 1 ci-dessous.

50

55

Tableau 1

n°	substrat	oxydante	solution	pH	réductrice	solution	pH	avant	après	radioactivité	Fd = RAV/RAP
:	(concentration) :	(concentration) :	oxy.	initial	(concentration) :	initial	réd.	traitement(RAV) :	traitement(RAP) :	(mR/h)	(mR/h)
1	acier	KMnO4 : 1 g/l	1,8 à 2	AA : 1 g/l	NO3H : 1 g/l	1,8 à 2	18	1,2	15		
2	acier	KMnO4 : 1 g/l	1,8 à 2	AA : 1 g/l	NO3H : 1 g/l	1,8 à 2	1700 cps	135 cps	13		
3	acier	KMnO4 : 1 g/l	2 à 2,3	AA : 1 g/l	NO3H : 1 g/l	1,8 à 2	47	4	12		
4	acier	KMnO4 : 1 g/l	2 à 2,3	AA : 1 g/l	NO3H : 1 g/l	1,8 à 2	62	8	8		
5*	inconel	KMnO4 = 1 g/l	> 12	AA : 1 g/l	NO3H : 0,5 g/l	2	3,6	0,5	7,2		

mR/h = millirem/h cps = coups par seconde

Le pH augmente car les phases oxydantes et réductrices sont consommées d'ion H+

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

(suite tableau 1)

6	acier	$KMnO_4 = 1 \text{ g/l}$	AA : 1 g/l	2	41	7	5,9
	inoxydable	$NO_3H = 0,2 \text{ g/l}$	$NO_3H = 0,5 \text{ g/l}$				
7	acier	$KMnO_4 = 1 \text{ g/l}$	AA : 1 g/l	2	17	2,6	6,5
	inoxydable	$NO_3H = 0,2 \text{ g/l}$	$NO_3H = 0,5 \text{ g/l}$				
8	acier	$KMnO_4 = 1 \text{ g/l}$	AA : 1 g/l	2	70 cps	15 cps	4,6
	inoxydable	$NO_3H = 0,2 \text{ g/l}$	$NO_3H = 0,5 \text{ g/l}$				
9	acier	$KMnO_4 = 1 \text{ g/l}$	AA : 1 g/l	2,8	11,5	4,65	2,5
	inoxydable	$NO_3H = 0,2 \text{ g/l}$	AC : 1 g/l				
10	acier	$KMnO_4 = 1 \text{ g/l}$	AA : 1 g/l	2,8	33	14,1	2,3
	inoxydable	$NO_3H = 0,2 \text{ g/l}$	AC : 1 g/l				
11	acier	$KMnO_4 = 1 \text{ g/l}$	AA : 1 g/l	2,8	40	15	2,7
	inoxydable	$NO_3H = 0,2 \text{ g/l}$	AC : 1 g/l				

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

(suite tableau 1)

12*	: inonel	: $KMnO_4$: 1 g/l	:	: $NaOH$: 1 g/l	:	: AA : 1 g/l	:	: 2,9	:	: 3,6	:	: 3,2	:	: 1,12
	:	:	:	: >12	:	: AC : 0,2 g/l	:	:	:	:	:	:	:	:
13	: acier	: $KMnO_4$: 1 g/l	:	: NO_3H : 0,2 g/l	:	: AA : 1 g/l	:	: 2,9	:	: 10	:	: 5,5	:	: 1,8
	: inoxydable	: NO_3H : 0,2 g/l	:	: 2,5 à 2,8	:	: AC : 0,2 g/l	:	:	:	:	:	:	:	:
14	: acier	: $KMnO_4$: 1 g/l	:	:	:	: AA : 1 g/l	:	: 2,9	:	: 28	:	: 18	:	: 1,5
	: inoxydable	: NO_3H : 0,2 g/l	:	: 2,5 à 2,8	:	: AC : 0,2 g/l	:	:	:	:	:	:	:	:

AA = acide ascorbique

AC = acide citrique monohydraté

Les essais 3, 4, 13 et 14 ont été réalisés avec des substrats recouverts de dépôts importants. Les essais 13 et 14 correspondent au procédé décrit dans le document EP 406 098 où le pH des solutions oxydante et réductrice était élevé.

* Les essais 5 et 12 correspondent au troisième cycle de décontamination d'échantillons en Inconel dont les deux premiers cycles ont été réalisés par le procédé décrit dans le document EP 406 098.

EP 0 675 973 B1

Au vu des résultats de ce tableau 1, on constate premièrement que la valeur du pH de la phase réductrice est extrêmement importante puisqu'à chaque fois que le pH est de l'ordre de 2,8, (voir notamment les essais 9 à 14), les résultats de facteur de décontamination sont faibles, c'est-à-dire inférieurs à 2,7. Au contraire, lorsqu'on utilise la solution réductrice selon l'invention et que l'on maintient le pH à des valeurs voisines de 2, voire inférieures à 2, les valeurs du facteur de décontamination sont nettement supérieures, c'est-à-dire qu'elles sont comprises entre 4,6 et 15 pour les essais 1 à 8.

De plus, on constate que lorsque le pH de la phase oxydante est en outre, maintenu à des valeurs comprises entre 2 et 2,3, (ce qui est le cas des deux essais 3 et 4), le facteur de décontamination est meilleur. Ce facteur de décontamination est encore meilleur lorsque le pH de la phase oxydante est compris entre 1,8 et 2, comme cela est le cas des deux essais 1 et 2.

Ces résultats prouvent la nette amélioration du procédé de dissolution des oxydes selon l'invention comparés à ceux de l'art antérieur.

Essai 2 : mesures des quantités de chrome et de fer en phase réductrice :

Après avoir effectué un cycle de traitement en utilisant des solutions oxydante et réductrice variées avec divers concentrations en réactif et pH, sur des substrats en acier inoxydable de 3,4 cm² et de même provenance, on a mesuré les teneurs en Cr et en Fer dissous dans la solution réductrice. On a également mesuré le facteur de décontamination. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

n° des essais	solution oxydante (concentration)	pH oxy.	solution réductrice (concentration)	pH réd.	Fd	Cr ppm	Fer ppm	Cr/Fer
1	KM _n O ₄ : 1 g/l NO ₃ H : 0,2 g/l	2,5	AA : 1 g/l AC : 1 g/l	2,8	2,6	1,1	7,6	0,14
2	KM _n O ₄ : 1 g/l NO ₃ H : 0,2 g/l	2,5	AA : 1 g/l AC : 1 g/l	2,8	4	1,4	10,7	0,13
3	KM _n O ₄ : 1 g/l NO ₃ H : 0,2 g/l	2,5	AA : 1 g/l AC : 1 g/l	2,8	3,8	1,4	10,6	0,13
4	KM _n O ₄ : 1 g/l NO ₃ H : 0,5 g/l	2 à 2,2	AA : 1 g/l NO ₃ H : 0,8 g/l	1,9	9,35	3,8	8	0,48
5	KM _n O ₄ : 1 g/l NO ₃ H : 0,5 g/l	2 à 2,2	AA : 1 g/l NO ₃ H : 0,8 g/l	1,9	7,9	3,1	6,6	0,47

AA : acide ascorbique

AC : acide citrique monohydraté

Les essais numéros 4 et 5 correspondant au procédé selon l'invention montrent que le rapport Cr/fer est nettement augmenté par rapport au procédé de l'art antérieur. Ceci signifie que l'abaissement du pH dans la phase réductrice a

permis de solubiliser des oxydes encore chargés en chrome présents en phase réductrice et qui ne l'auraient pas été à un pH plus élevé.

Essai 3 : mesures de corrosion du substrat :

Enfin, on a effectué des tests sur un acier inoxydable, de norme 304 L, afin d'étudier l'effet de corrosion de diverses solutions oxydante et réductrice utilisées, et notamment celles selon l'invention. Les résultats sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Essai n°	Oxydation	Composition de la phase réductrice	pH de la solution réductrice	Perte d'épaisseur (en microns)	
				5h	20h
1	non préoxydé	1,5 g/l acide ascorbique 1 g/l acide citrique	2,7	-	7,5.10 ⁻⁴
2	préoxydé 15 h à pH = 2,6	1,5 g/l acide ascorbique 1 g/l acide citrique	2,7	0,014	0,018
3	préoxydé 15 h à pH = 2,6	1 g/l acide oxalique 1 g/l acide citrique 1 g/l acide ascorbique	2	0,048	0,048
4	préoxydé 15 h à pH = 2	1 g/l acide oxalique 1 g/l acide citrique 1 g/l acide ascorbique	2	0,097	0,098
5	préoxydé 15 h à pH = 2	1,5 g/l acide ascorbique 0,5 g/l acide nitrique	2	0,025	0,027
6	préoxydé 15 h à pH = 2	1 g/l acide ascorbique 1 g/l acide nitrique	1,8	0,016	0,016

EP 0 675 973 B1

Les essais numéros 5 et 6 correspondent à ceux effectués par le procédé selon l'invention. On constate que la perte d'épaisseur mesurée en microns, au bout de 5 heures est très faible comparé à ce que l'on pouvait obtenir dans les essais 3 et 4 correspondant au procédé de l'art antérieur décrit dans la demande de brevet EP 0 406 098. Cette tendance se confirme également après 20 heures puisque la perte d'épaisseur n'évolue pratiquement pas.

L'abaissement du pH de la phase réductrice n'a donc pas augmenté la corrosion des substrats.

Attaque du substrat (inox en Inconel) : inocuité due à l'acide nitrique en milieu réducteur.

La teneur en chrome de l'inox et de l'Inconel étant supérieure à 12%, en milieu aqueux une couche passive se crée, formée d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de chrome, avec des liaisons sous forme de pont.

Les composés ainsi créés sont relativement stables et protecteurs vis-à-vis des ions NO_3^- et H^+ .

Par contre, la présence d'autres acides générant des ions tels que SO_4^{2-} , Cl^- ou $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ pourrait détruire cette couche par formation de complexes solubles d'où l'attaque généralisée du substrat par les ions H^+ .

La corrosion du métal de base en phase réductrice dépend toutefois de l'oxydation préalable. Dans tous les cas, elle reste très faible (valeur maxi de 0,1 μm en 20h) et n'évolue de façon significative que pendant les premières heures.

Revendications

1. Procédé de dissolution d'oxydes déposés sur un substrat métallique ne contenant pas d'Inconel, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un cycle consistant à :
 - a) effectuer une attaque oxydante à une température comprise entre 80 et 85°C, à l'aide d'une solution contenant un anion de permanganate et de l'acide nitrique, à un pH compris 1,8 et 2,3, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante,
 - b) effectuer une attaque réductrice au moyen d'une solution comprenant un réducteur et de l'acide nitrique, à un pH inférieur à 2 et à une température comprise entre 80 et 85°C.
2. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'attaque oxydante est réalisée à un pH compris entre 1,8 et 2.
3. Procédé de dissolution d'oxydes déposés sur un substrat métallique comprenant au moins une partie réalisée en Inconel, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un cycle consistant à :
 - a) effectuer une attaque oxydante à l'aide d'une solution comprenant un anion permanganate et de l'hydroxyde de sodium, à un pH supérieur ou égal à 12, ce pH étant maintenu pendant toute la durée de l'attaque oxydante,
 - b) effectuer une attaque réductrice au moyen d'une solution comprenant un réducteur et de l'acide nitrique, à un pH inférieur à 2 et à une température comprise entre 80 et 85°C.
4. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce que le réducteur est l'acide ascorbique.
5. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce que l'anion permanganate est introduit sous forme de permanganate de potassium.
6. Procédé de dissolution d'oxydes selon les revendications 1 et 5, caractérisé en ce que la solution oxydante contient environ entre 0,5 et 1 g/l d'acide nitrique et entre 0,7 et 1 g/l de permanganate de potassium.
7. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 6, caractérisé en ce que la solution oxydante contient environ 1 g/l d'acide nitrique et 1 g/l de permanganate de potassium.
8. Procédé de dissolution d'oxydes selon les revendications 3 et 5, caractérisé en ce que la solution oxydante contient environ entre 0,5 et 1 g/l de permanganate de potassium et au moins 1 g/l d'hydroxyde de sodium.
9. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 8, caractérisé en ce que la solution oxydante contient environ 1 g/l de permanganate de potassium et 1 g/l d'hydroxyde de sodium.
10. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 4, caractérisé en ce que la solution réductrice contient

EP 0 675 973 B1

environ 0,5 à 1 g/l d'acide nitrique et 0,7 à 2 g/l d'acide ascorbique.

- 5
11. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 10, caractérisé en ce que la solution réductrice contient environ 1 g/l d'acide nitrique et 1 g/l d'acide ascorbique.
12. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que les durées respectives de l'attaque oxydante et de l'attaque réductrice sont d'environ 5 heures.
- 10
13. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la température des phases oxydante et réductrice est voisine de 80°C.
14. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce qu'avant un nouveau cycle, la solution réductrice déjà utilisée est traitée séparément sur une résine échangeuse de cations (9), afin de recueillir sur celle-ci les éléments radioactifs et d'abaisser le pH.
- 15
15. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce qu'à l'issue du dernier cycle de traitement, les solutions oxydante et réductrice sont mélangées et traitées sur évaporateur.
- 20
16. Procédé de dissolution d'oxydes selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce qu'à l'issue du dernier cycle de traitement, les solutions oxydante et réductrice sont mélangées et traitées sur une résine échangeuse de cations.

Patentansprüche

- 25
1. Verfahren zur Auflösung von Oxiden, die an einem metallischen Substrat, welches kein Inconel enthält, abgeschieden sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mindestens einen Zyklus umfaßt, bestehend aus:
- 30
- a) Durchführen eines oxidierenden Angriffs bei einer Temperatur zwischen 80 und 85 °C mittels einer Lösung, die ein Permanganatanion und Salpetersäure enthält, bei einem pH zwischen 1,8 und 2,3, wobei dieser pH während der gesamten Dauer des oxidierenden Angriffs beibehalten wird,
- b) Durchführen eines reduzierenden Angriffs mittels einer Lösung, die ein Reduktionsmittel und Salpetersäure umfaßt, bei einem pH von weniger als 2 und bei einer Temperatur zwischen 80 und 85 °C.
- 35
2. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der oxidierende Angriff bei einem pH zwischen 1,8 und 2 durchgeführt wird.
- 40
3. Verfahren zur Auflösung von Oxiden, die an einem metallischen Substrat, welches mindestens einen aus Inconel gefertigten Teil umfaßt, abgeschieden sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mindestens einen Zyklus umfaßt, bestehend aus:
- 45
- a) Durchführen eines oxidierenden Angriffs mittels einer Lösung, die ein Permanganatanion und Natriumhydroxid umfaßt, bei einem pH größer oder gleich 12, wobei dieser pH während der gesamten Dauer des oxidierenden Angriffs beibehalten wird,
- b) Durchführen eines reduzierenden Angriffs mittels einer Lösung, die ein Reduktionsmittel und Salpetersäure umfaßt, bei einem pH von weniger als 2 und bei einer Temperatur zwischen 80 und 85 °C.
- 50
4. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Reduktionsmittel Ascorbinsäure ist.
5. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Permanganatanion in Form von Kaliumpermanganat eingebracht wird.
- 55
6. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach den Ansprüchen 1 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oxidierende Lösung ungefähr zwischen 0,5 und 1 g/l Salpetersäure und zwischen 0,7 und 1 g/l Kaliumpermanganat enthält.

EP 0 675 973 B1

7. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oxidierende Lösung ungefähr 1 g/l Salpetersäure und 1 g/l Kaliumpermanganat enthält.
- 5 8. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach den Ansprüchen 3 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oxidierende Lösung ungefähr zwischen 0,5 und 1 g/l Kaliumpermanganat und mindestens 1 g/l Natriumhydroxid enthält.
9. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oxidierende Lösung ungefähr 1 g/l Kaliumpermanganat und 1 g/l Natriumhydroxid enthält.
- 10 10. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die reduzierende Lösung ungefähr 0,5 bis 1 g/l Salpetersäure und 0,7 bis 2 g/l Ascorbinsäure enthält.
11. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die reduzierende Lösung ungefähr 1 g/l Salpetersäure und 1 g/l Ascorbinsäure enthält.
- 15 12. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dauer des oxidierenden Angriffs und des reduzierenden Angriffs jeweils ungefähr 5 Stunden beträgt.
13. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur der oxidierenden und reduzierenden Phasen nahe bei 80 °C liegt.
- 20 14. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor einem neuen Zyklus die bereits verwendete reduzierende Lösung getrennt an einem Kationenaustauscherharz (9) behandelt wird, um an diesem die radioaktiven Elemente zu sammeln und den pH-Wert abzusenken.
- 25 15. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß am Ende des letzten Behandlungszyklus die oxidierenden und reduzierenden Lösungen vermischt und in einem Verdampfer behandelt werden.
- 30 16. Verfahren zur Auflösung von Oxiden nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß am Ende des letzten Behandlungszyklus die oxidierenden und reduzierenden Lösungen vermischt und an einem Kationenaustauscherharz behandelt werden.

35 **Claims**

1. Process for dissolving oxides deposited on a metal substrate, not containing Inconel, characterized in that it comprises at least one cycle consisting of:
- 40 a) performing an oxidizing action at a temperature between 80 and 85°C with the aid of a solution containing a permanganate anion and nitric acid, at a pH between 1.8 and 2.3, said pH being maintained throughout the oxidizing action,
b) performing a reducing action by means of a solution incorporating a reducing agent and nitric acid, at a pH below 2 and at a temperature between 80 and 85°C.
- 45 2. Process for dissolving oxides according to claim 1, characterized in that the oxidizing action is performed at a pH between 1.8 and 2.
3. Process for dissolving oxides deposited on a metal substrate having at least one part made from Inconel, characterized in that it comprises at least one cycle consisting of a) performing an oxidizing action with the aid of a solution incorporating a permanganate anion and sodium hydroxide, at a pH equal to or higher than 12, said pH being maintained throughout the duration of the oxidizing action and b) performing a reducing action by means of a solution containing a reducing agent and nitric acid at a pH below 2 and a temperature between 80 and 85°C.
- 50 4. Process for dissolving oxides according to claim 1 or 3, characterized in that the reducing agent is ascorbic acid.
- 55 5. Process for dissolving oxides according to claim 1 or 3, characterized in that the permanganate anion is introduced in the form of potassium permanganate.

EP 0 675 973 B1

6. Process for dissolving oxides according to claims 1 and 5, characterized in that the oxidizing solution contains approximately 0.5 to 1 g/l of nitric acid and approximately 0.7 to 1 g/l of potassium permanganate.
- 5 7. Process for dissolving oxides according to claim 6, characterized in that the oxidizing solution contains approximately 1 g/l of nitric acid and 1 g/l of potassium permanganate.
8. Process for dissolving oxides according to claims 3 and 5, characterized in that the oxidizing solution contains approximately between 0.5 and 1 g/l of potassium permanganate and at least 1 g/l of sodium hydroxide.
- 10 9. Process for dissolving oxides according to claim 8, characterized in that the oxidizing solution contains approximately 1 g/l of potassium permanganate and 1 g/l of sodium hydroxide.
10. Process for dissolving oxides according to claim 4, characterized in that the reducing solution contains approximately 0.5 to 1 g/l of nitric acid and 0.7 to 2 g/l of ascorbic acid.
- 15 11. Process for dissolving oxides according to claim 10, characterized in that the reducing solution contains approximately 1 g/l of nitric acid and 1 g/l of ascorbic acid.
12. Process for dissolving oxides according to claim 1, 2 or 3, characterized in that the respective durations of the oxidizing action and the reducing action last approximately 5 hours.
- 20 13. Process for dissolving oxides according to claim 1, 2 or 3, characterized in that the temperature of the oxidizing and reducing phases is approximately 80°C.
- 25 14. Process for dissolving oxides according to claim 1 or 3, characterized in that prior to a new cycle, the already used reducing solution is separately treated on a cation exchange resin (9), in order to collect thereon the radioactive elements and lower the pH.
- 30 15. Process for dissolving oxides according to claim 1 or 3, characterized in that at the end of the final treatment cycle, the oxidizing and reducing solutions are mixed and treated on an evaporator.
- 35 16. Process for dissolving oxides according to claim 1 or 3, characterized in that at the end of the final treatment cycle, the oxidizing and reducing solutions are mixed and treated on a cation exchange resin.
- 40
- 45
- 50
- 55

