

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **81402073.1**

(51) Int. Cl.³: **G 21 F 9/00**

(22) Date de dépôt: **23.12.81**

(30) Priorité: **31.12.80 FR 8027977**

(43) Date de publication de la demande:
07.07.82 Bulletin 82/27

(84) Etats contractants désignés:
BE DE GB IT

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

(72) Inventeur: **Aubouin, Guy**
14, rue des Bergers
F-38170 Seyssins(FR)

(72) Inventeur: **Aude, Georges**
15 bis, Avenue du Bourcet
F-38240 Meylan(FR)

(72) Inventeur: **De Tassigny, Christian**
96, Rivoire de la Dame
F-38360 Sassenage(FR)

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

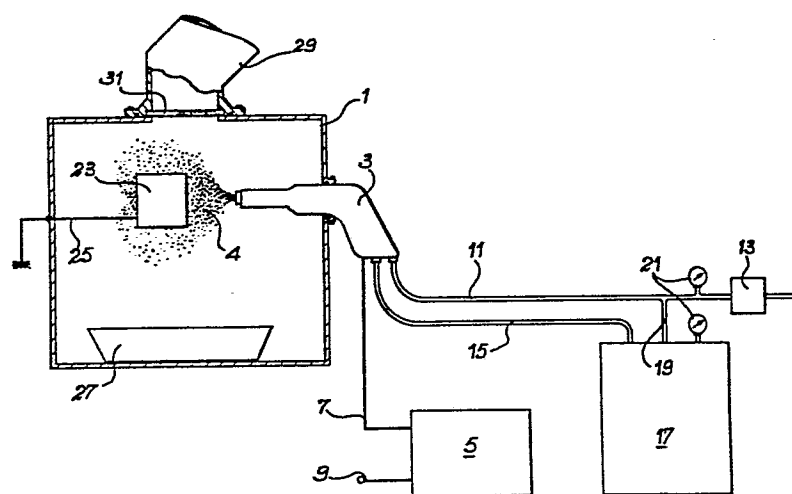
(54) **Procédé de fixation de la contamination radioactive sur des matériaux ou des déchets contaminés et son application.**

(57) L'invention a pour objet un procédé de fixation de la contamination radioactive sur des matériaux ou des déchets afin d'assurer le transfert des matériaux en toute sécurité ou de les conditionner lorsque ceux-ci ont une faible activité

Selon ce procédé on projette sur la pièce de matériau contaminé (23), à l'aide d'un pistolet électrostatique (3), au moins une couche d'une résine polymérisable à la température ambiante, par exemple d'une résine époxyde, d'une résine polyester, d'une résine vinylique ou un mélange de résine thermodurcissable et de résine thermoplastique.

EP 0 055 671 A1

./...



La présente invention a pour objet un procédé permettant de fixer la contamination radioactive sur des matériaux ou des déchets pollués ainsi que son application.

5 La manipulation et le conditionnement des déchets radioactifs posent de nombreux problèmes de sécurité. Il est connu de conditionner les déchets radioactifs, en vue de leur stockage, dans des résines thermodurcissables en enrobant lesdits déchets dans des résines
10 polyesters ou époxydiques. Ces procédés s'appliquent aussi bien aux poudres, aux liquides organiques, aux résines échangeuses d'ions qu'aux objets de dimensions importantes. Les brevets français et les certificats d'addition 2.129.836,73/17974 , 2.251.081, 2.273.350, 2.361.725,
15 2.361.724 au nom du demandeur décrivent ces techniques.

Néanmoins, dans le cas des objets de très grandes dimensions, comme cela se produit lors du démantèlement des installations nucléaires, c'est-à-dire lors du démontage, en vue de leur stockage, des parties
20 d'installations nucléaires contaminées, des précautions très importantes doivent être prises afin de fixer la contamination sur les pièces pour éviter de contaminer les locaux successifs où ces pièces séjourneront durant les diverses phases du processus de conditionnement.

25 La présente invention apporte une solution à ce problème de transfert et de manipulation d'objets contaminés. Le procédé, objet de l'invention, est d'une mise en oeuvre aisée, d'un prix de revient peu élevé et apporte une très grande sûreté.

30 Plus précisément l'invention a pour objet un procédé de fixation de la contamination radioactive de matériaux contaminés, caractérisé en ce que l'on projette, à l'aide d'un pistolet électrostatique, au moins une couche de résine polymérisable à la température
35 ambiante sur les matériaux contaminés.

L'application du pistolet électrostatique, qui crée un champ électrique entre la buse portée à un potentiel élevé et le matériau porté à la masse, permet à ce dernier d'attirer les particules de résine chargées électriquement et d'enrober totalement ledit matériau. L'utilisation du champ électrique créé présente un triple avantage :

- a) économie de matière ;
- b) les pièces à revêtir sont souvent télémanipulées. Le fait que les particules de résine suivent les lignes de champ, diminue beaucoup le nombre de télémanipulations, ce qui conduit à une exploitation plus simple que dans le cas d'une projection classique ;
- c) les pertes en matière étant minimales, les filtres en exploitation dans les cellules de démantèlement où on utilise ce procédé, se colmateront plus lentement que dans le cas d'une projection classique.

En ce qui concerne l'équipement mis en oeuvre (alimentation THT, pistolet ...) les éléments concourant à la sécurité d'utilisation sont les suivants :

- La THT (60 à 90 Kv) a un débit limité à une valeur très faible (60 à 150 μ A suivant les types de pistolet) ; l'énergie contenue dans l'étincelle qui se produirait entre buse et masse est de ce fait très faible.

Seule la buse est portée à la THT, le corps du pistolet étant lui-même à la masse. L'expérience montre d'ailleurs que le contact direct de la buse par un opérateur ne présente aucun danger.

- Le matériau ou déchet est mis à la masse par contact avec son support, lui-même à la masse ; les charges électriques portées par la résine s'écoulent ainsi à la masse, évitant tout risque de création d'une charge électrostatique qui pourrait amorcer une étincelle. Il a été vérifié que, même si le support est superficiellement recouvert d'une couche correspondant à trente pulvérisations, la qualité de la mise à la masse du déchet n'est pas compromise.

Parmi les résines utilisables on peut envisager les résines époxydiques, les résines polyesters, les résines vinyliques, les mélanges de résines thermodurcissables et thermoplastiques.

A titre d'exemple, on peut citer la peinture époxyde commercialisée sous la marque "RIVEPOX ELECTROSTATIQUE 80088" associée à son "Durcisseur 80057".

Des diluants, pour ajuster la viscosité, peuvent être additionnés aux résines. Selon les conditions opératoires, plein air ou locaux fermés, ces diluants seront choisis inflammables ou pas.

A titre d'exemple de diluants, on peut citer le mélange de 1.1.2 trichloro, 1.2.2 trifluoroéthane et de 1.1.1 trichloroéthane, les dérivés cétoniques et les diluants E 3 et SC 1 commercialisés par la Société BLANCOMME. Ces diluants sont choisis en fonction de leurs propriétés, en particulier de leur point éclair, de leur viscosité et de leur résistivité pour obtenir un mélange susceptible d'être projeté par un pistolet électrostatique.

Des adjuvants peuvent aussi être incorporés aux résines. A titre d'adjuvants, on peut utiliser des métaux en poudre, par exemple, de la poudre d'aluminium, de la poudre de zinc, etc., des oxydes métalliques tels que les oxydes de zinc, de fer, d'aluminium, de titane etc., des sels comme le carbonate de calcium, des fibres par exemple des fibres de verre, de carbone, de bore etc. ... et des billes minérales par exemple des billes de verre ou de silice.

Dans tous les cas, on sélectionne les additifs utilisés et on règle leur quantité de façon que le mélange de résine qui sera projeté par le pistolet électrostatique, présente :

- une viscosité convenable , par exemple de l'ordre de 30 s à 20°C lorsqu'on la mesure par écoulement en coupe Ford n° 4 ;
- une constante diélectrique qui permette la charge des particules;
- une résistivité appropriée qui dépend du type de pistolet utilisé, par exemple une résistivité de 1 à 100 MΩ .cm. ;
- une volatilité compatible avec un temps de séchage et de polymérisation de l'ordre de 60 min à la température ambiante ;
- un point éclair supérieur à 21 °C ; et
- une bonne compatibilité (corrosion) avec les matériaux contaminés à traiter.

Toute peinture électrostatique présentant les caractéris-

B. 7484.3 MDT

tiques précitées peut être utilisée dans le procédé de l'invention, par exemple des résines époxy - phénoliques et époxy - aminoplastes, des esters de résines époxydes et d'acides gras et des résines époxydes modifiées par des polyamines ou par des diisocyanates.

5 Les peintures peuvent être projetées sous forme liquide dans un solvant ou sous la forme de poudre.

Selon une première application du procédé de l'invention, la fixation de la contamination a lieu uniquement pour assurer un transfert des matériaux en toute sécurité.

10 Dans ce cas, on dépose en une ou plusieurs passes une couche fine de résine sur le matériau. Ce dépôt peut avoir lieu en cellule blindée ou à l'air libre selon l'activité. Après dépôt, le matériau est transporté et conditionné par tous moyens connus, comme par exemple celui décrit dans le brevet français pour "Procédé
15 de stockage de déchets radioactifs solides de grandes dimensions".

Selon une deuxième application de l'invention, utilisable notamment pour des pièces de faible activité, la fixation de la contamination sert en même temps de conditionnement définitif. Dans ce cas, il convient de prévoir un nombre convenable de passes afin
20 d'assurer un revêtement de résine suffisamment épais. La résine est appliquée pure ou mélangée à une charge inerte.

Les propriétés de fixation de la contamination ont été déterminées par comparaison de frottis effectués sur des surfaces témoins souillées par une contamination labile, avant et après
25 projection.

La ou les couches adhèrent parfaitement après polymérisation à la surface du déchet, ne cassent ni se s'écaillent si le déchet subit une déformation mécanique après revêtement, et résistent à la chute.

30 Généralement, l'équipement de projection électrostatique est composé d'un pistolet dont la buse de projection est alimentée :
- en THT (60 à 90 Kv) à très faible débit (60 à 150 μ A suivant le type de pistolet), et
- en mélange à projeter, à partir d'un réservoir, maintenu à une
35 pression d'air de 0,5 à 6 bars, suivant le type de pistolet.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, donnée bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé

5 qui représente une installation pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention.

Sur cette figure, on voit que l'installation comprend une enceinte fermée 1 constituée par une sorbonne à l'intérieur de laquelle on peut introduire un pistolet de projection électrostatique 3, par exemple un
10 pistolet de type Stataire commercialisé par la Société SAMES, sous la référence MRV 96.

La buse du pistolet électrostatique 3 est alimentée en courant électrique par un générateur 5 qui
15 fournit par le conducteur 7 une haute tension (90k-volt) avec un courant d'environ 0,1 milliampère, et qui est relié au secteur par le conducteur 9.

Le pistolet 3 est alimenté par ailleurs en air comprimé par la conduite 11 munie d'un manomètre
20 détendeur réglable 13, et en résine par la conduite 15 reliée à un réservoir de résine 17 lui-même alimenté en air comprimé par la conduite 19. Des manomètres 21 permettent de contrôler la pression dans les divers circuits de l'installation. A l'intérieur de la sorbonne 1,
25 on peut disposer la pièce 3 de matériau contaminé sur un support et la relier à la masse par 25. Un récipient 27 est disposé en dessous de la pièce 23 pour recueillir les gouttes de résine en excès susceptibles de s'écouler de la pièce 23 lors de l'opération de projection. A sa
30 partie supérieure, la sorbonne 1 est reliée à un conduit 29 muni d'une grille 31 afin d'assurer la ventilation à l'intérieur de la sorbonne 1 et renouveler l'air.

La buse du pistolet 3 est choisie en fonction de la forme des pièces de matériau contaminé à traiter
35 et elle peut projeter soit un jet arrondi 4 qui est approprié pour le traitement de pièces de forme complexe, soit un jet plat pour les pièces de grande surface.

Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, on dispose la pièce 23 de matériau contaminé à traiter dans la sorbonne 1 et on alimente le pistolet électrostatique 3, d'une part, en courant électrique et, d'autre
5 part, en résine en maintenant dans le réservoir 17 une pression d'air de 0,5 à 6 bars. Ainsi, on projette la résine sur la surface externe de la pièce 23 et les gouttes de résine en excès sont récupérées dans le récipient 27.

10 Les exemples suivants illustrent le procédé de l'invention.

Exemple 1. -

Cet exemple est destiné à déterminer le rendement de la fixation de la résine.

15 Il a été réalisé dans une hotte pourvue d'une ventilation ($1.500 \text{ m}^3/\text{heure}$, dépression 45 mm/m), le générateur très haute tension (THT) fonctionne sous 90 Kv et fournit un courant de 0,10 mA.

- a) Sur une pièce de grande surface (2 m^2) on projette
20 49 g de résine époxydique "03FTI" commercialisée par la Société BLANCOMME. On recueille sur le filtre 0,96 g de résine. Pour cette géométrie de pièce 98 % de la résine projetée est donc fixée sur la pièce qui est revêtue d'une couche de résine d'environ $24 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur.
- 25 b) Sur des pièces de formes diverses (grilles, tubes, plaques etc. ...) on projette 56 g de résine et on recueille sur le filtre 3,1 g. Pour cette géométrie de pièces le rendement est de 94,5 %.

Exemple 2. -

30 Cet exemple est destiné à montrer l'efficacité du procédé.

On prépare trois plaques d'acier oxydé sur lesquelles on dépose des solutions identiques contenant chacune 240 μCi de ^{137}Cs .

35 Après séchage, on laisse intacte la première plaque qui servira de témoin.

Sur la deuxième plaque on dépose une couche de résine (25 à 30 μm environ).

Sur la troisième plaque on fixe deux couches de résine (50 à 60 μm environ).

- 5 Après séchage on fait un frottis humide sur les trois plaques. Les résultats obtenus figurent dans le tableau ci-après.

10	Plaques testées	Activité γ en μCi	Facteur de fixation
15	Première (témoin)	8,1	$\begin{matrix} > 184 \\ > 47 \end{matrix} > 8\ 600$
	Seconde (1 couche)	$4,4 \cdot 10^{-2}$	
	Troisième (2 couches)	$9,4 \cdot 10^{-4}$	

Exemple 3. -

- 20 Cet exemple montre l'efficacité du procédé lorsqu'on dépose la peinture en couche épaisse.

On prépare trois plaques d'acier dégraissé et l'on recouvre la première plaque d'une couche de peinture en poudre projetée électrostatiquement qui est constituée par la peinture époxydique commercialisée par la Société BLANCOMME sous la référence 95 KT 17 Blancopoudre brun-rouge.

- 25 On poursuit la projection pendant 20 secondes et on effectue le durcissement à chaud à une température de 180°C. On obtient ainsi une couche dont l'épaisseur est de 700 microns.

On dépose sur la deuxième plaque deux couches de peinture en réalisant deux projections successives, ce qui permet d'obtenir une épaisseur totale de 1 mm.

- 35 Sur la troisième plaque, on projette successivement trois couches de peinture et l'on obtient ainsi une épaisseur totale de 1,5 mm.

On précise que l'opération de dégraissage des plaques a pour but de faciliter l'accrochage de la couche épaisse de peinture. Cependant, on pourrait remplacer cette opération de dégraissage par le dépôt sur les plaques d'une couche de peinture primaire, ce qui permet également d'assurer l'accrochage de la peinture déposée ensuite en couche épaisse.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fixation de la contamination radioactive, caractérisé en ce que l'on projette, à l'aide d'un pistolet électrostatique, au moins une couche d'une résine polymérisable à la température ambiante sur
5 les matériaux contaminés.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les résines polymérisables à la température ambiante sont choisies dans le groupe constitué des résines époxydiques, des résines polyesters, des résines
10 vinyliques, des mélanges de résines thermodurcissables et thermoplastiques.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'au moins un diluant est ajouté à la résine polymérisable.

15 4. Procédé selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce qu'au moins un adjuvant est ajouté à la résine.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'adjuvant est l'oxyde de fer ou l'oxyde
20 de zinc.

6. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 à la fixation de la contamination pour assurer le transport des matériaux contaminés.

25 7. Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 à la fixation de la contamination pour en assurer le conditionnement et le stockage.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0055671

Numéro de la demande

EP 81 40 2073

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	<u>FR - A - 2 019 776</u> (GIKEN KOGYO) * Revendication 1 *	1,4	G 21 F 9/00
	--		
A	<u>DE - A - 1 801 578</u> (TEHAB) * Revendication 1 *	1,4	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
			G 21 F
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			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 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
☒ Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			8. membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 29-03-1982	Examineur NICOLAS