



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
21.09.94 Bulletin 94/38

⑤① Int. Cl.⁵ : **G21F 9/00, C23G 1/02**

②① Numéro de dépôt : **90401826.4**

②② Date de dépôt : **26.06.90**

⑤④ **Procédé de dissolution d'oxyde déposé sur un substrat métallique et son application à la décontamination.**

③① Priorité : **27.06.89 FR 8908524**

④③ Date de publication de la demande :
02.01.91 Bulletin 91/01

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
21.09.94 Bulletin 94/38

⑥④ Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑤⑥ Documents cités :
EP-A- 0 071 336
WO-A-84/03170
FR-A- 2 600 203
GB-A- 2 191 329

⑦③ Titulaire : **ELECTRICITE DE FRANCE Service National**
2, rue Louis Murat
F-75008 Paris (FR)

⑦② Inventeur : **NOEL, Didier**
6 résidence Palissy
F-77210 Avon (FR)
Inventeur : **GREGOIRE, Jacques**
40 rue de Gerstheim
F-67100 Strasbourg (FR)

⑦④ Mandataire : **Martin, Jean-Jacques et al**
Cabinet REGIMBEAU
26, Avenue Kléber
F-75116 Paris (FR)

EP 0 406 098 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 a pour objet un procédé de dissolution d'oxyde déposé sur un substrat métallique.

Elle concerne plus particulièrement un procédé de dissolution du type ci-dessus, qui soit susceptible d'être
5 utilisé pour la décontamination de pièces métalliques contaminées lors de leur exposition en zone chaude.

Ce problème est particulièrement ardu et net dans le cas des pièces constitutives de parois ou entrant en contact avec le circuit primaire des générateurs de vapeur de réacteurs nucléaires.

L'essentiel de la radioactivité du circuit primaire, en dehors du coeur, est dû à des produits de corrosion qui se sont activés dans le coeur puis ont été précipités et incorporés dans l'oxyde qui se forme sur les parois
10 du circuit.

Le processus de contamination étant cumulatif, il peut conduire en quelques années dans le circuit primaire à une radioactivité très élevée.

Cette contamination gêne considérablement les opérations de maintenance lors des arrêts à froid, cependant que l'irradiation du personnel nécessite des mesures de protection qui se traduisent par un surcoût économique important.
15

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 lors des arrêts à froid les composants ou les parties du circuit primaire sur lesquelles le personnel doit intervenir.

L'essentiel de la décontamination consiste à éliminer les dépôts formés sur les parois du circuit durant l'utilisation. Ce dépôt est formé principalement d'une couche d'oxyde qui incorpore les produits de corrosion activés ou radioactifs.
20

Cet oxyde, qui peut éventuellement comporter une couche externe peu adhérente, présente une couche interne très compacte et adhérente. Pour décontaminer, il est nécessaire d'enlever cet oxyde interne, de préférence jusqu'au métal.
25

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

Le principe du procédé de décontamination chimique consiste en une dissolution de la couche d'oxyde adhérente, puis en traitement des solutions formées des rejets de faible volume et facilement stockables dans des systèmes de décharge protégés.
30

Par exemple, le document EP-A-0 071 336 décrit un procédé de dissolution d'oxyde, consistant à traiter le dépôt d'oxyde successivement avec :

- 35 - un sel de permanganate en solution acide,
- un agent réducteur formé d'un mélange de nitrate et d'oxalate en solution acide,
- un mélange d'agent réducteur et d'acide complexant.

Le document FR-A-2 600 203 décrit un procédé pour la décontamination de matériaux ayant subi une contamination radioactive, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à mettre directement en contact la surface du matériau contaminé avec une solution d'acide nitrique. HNO_3 dans laquelle est dissous du permanganate de potassium KMnO_4 pendant un temps déterminé, afin de mettre la surface dans un état tel que la contamination radioactive puisse être facilement éliminée, puis à éliminer les éléments radioactifs pendant et/ou après la mise en contact avec l'agent de traitement précité.
40

Les oxydes formés dans les réacteurs à eau pressurisée sont en général très riches en chrome dont l'oxyde et surtout les spinelles sont connus pour être difficile à dissoudre. Pour solubiliser ces oxydes riches en chrome, on propose d'ordinaire d'oxyder le chrome du degré 3 au degré 6 dans un milieu oxydant puis de dissoudre l'oxyde résiduel appauvri en chrome dans une phase réductrice.
45

Les problèmes soulevés par une telle technique sont essentiellement dus à la double contrainte de non dégradation des pièces métalliques qui poursuivront leur fonction au sein de la centrale et de traitement des effluents, après l'attaque.
50

De ce qui précède, et sans être exhaustif, il s'en suit les contraintes suivantes :

Les réactifs utilisés ne doivent pas contenir des éléments qui soient susceptibles d'altérer les propriétés mécaniques des aciers à décaper. C'est le cas notamment du soufre dont la présence peut provoquer une corrosion sous contrainte si cet élément est en trop grande concentration dans le réactif.

Les réactifs utilisés devront être, soit facilement séparables des éléments radioactifs, soit dégradables pour donner des produits aisément séparables des éléments radioactifs.
55

Les réactifs devront être tels que, après traitement, les effluents à stocker en décharge protégée soient en volume aussi faible que possible, ou puissent entrer dans des containers normalisés.

Toutes ces contraintes doivent être appliquées en tenant compte de la taille des dispositifs à décaper, ce qui implique un volume de solution mise en jeu très élevé, et par voie de conséquence, des solutions très diluées pour éviter un stockage trop important des réactifs.

C'est pourquoi, un des buts de la présente invention est de fournir un procédé qui permette de réduire la durée d'attaque ou d'améliorer l'efficacité de l'attaque par rapport aux techniques existantes.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé du type précédent qui évite d'utiliser des composés soufrés en trop grosse concentration.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé dont les réactifs soient aisément retraits pour donner des produits soit purs, soit stockables dans des décharges protégées de manière aisée.

Ces buts et d'autres qui apparaîtront par la suite sont atteints au moyen d'un procédé de dissolution d'oxyde déposé sur un substrat métallique comportant les étapes suivantes :

a) attaque au moyen d'une solution oxydante contenant un anion permanganate à un pH compris entre 2 et 6, de préférence entre 2 et 4, la durée de l'attaque étant choisie de manière que la phase exponentielle soit terminée, la solution oxydante contenant également un ion sulfate à une concentration comprise entre 10^{-2} et 10^{-5} , de préférence entre 10^{-3} et 10^{-4} N ;

b) une attaque réductrice au moyen d'un composé organique facilement dégradable.

Les résultats de l'efficacité des essais sont mesurés par facteur de décontamination après la séquence des étapes a) et b), ce facteur de décontamination sera parfois par la suite noté FD.

Au cours de l'étude qui a mené à la présente invention, il a été montré qu'après un temps d'incubation relativement long, en général compris entre 5 et 15 heures, la cinétique de destruction du réseau d'oxyde devenait très rapide, prenait une allure exponentielle puis repassait par une valeur nulle. Ainsi, les courbes de facteur de décontamination en fonction de la durée de la phase oxydante ont l'allure de la courbe en S classique. La détermination des durées nécessaires pour obtenir la phase dite exponentielle et la durée nécessaire pour obtenir la valeur plateau peuvent aisément être déterminées dans chaque cas particulier. On se place en général à une valeur de durée de phase oxydante, telle qu'il y ait au moins 80, avantageusement au moins 90, de préférence au moins 99 % du facteur de décontamination obtenu pour la valeur du palier.

Cette valeur s'étale en général de 5 à 20 heures. C'est une valeur de cet ordre qui est en général choisie dans les cas d'utilisation industrielle (un jour).

Il est à noter que ce phénomène est difficile à mettre en évidence, car il n'est mesurable qu'indirectement après la phase d'attaque réductrice. En d'autres termes, cet effet n'est que potentiel tant que l'étape réductrice n'a pas été mise en oeuvre.

Ainsi, selon la présente invention, il a été démontré qu'il était préférable d'augmenter la durée de la phase oxydante plutôt que d'augmenter le nombre de cycles ou les autres phases d'attaque. Toutefois, refaire plusieurs fois le cycle jusqu'à obtention du FD désiré reste une solution pour les cas difficiles.

En ce qui concerne les études d'optimisation des conditions de l'attaque oxydante, il a pu en outre être démontré que d'une manière surprenante, l'ion sulfate jouait un rôle catalytique lors de cette étape. C'est pourquoi, bien que la teneur en ions sulfate doive être limitée en raison des normes (qui dépendent des pays) destinées à éviter la corrosion sous contrainte par action du soufre dans l'alliage, il est souhaitable d'utiliser un ion sulfate comme catalyseur de la réaction à des teneurs faibles mais suffisantes pour être catalytiques. Ainsi, il est préférable d'utiliser une concentration en ion sulfate comprise entre 10^{-2} et 10^{-5} , de préférence de 10^{-3} à 10^{-4} M. Le pH est de préférence ajusté à une valeur comprise entre 2,5 et 3,5. Les valeurs les plus acides sont celles qui correspondent à une meilleure attaque des oxydes sans attaque significative du substrat.

Lorsque les quantités d'acide sulfurique sont insuffisantes pour obtenir le pH désiré, le complément peut être fourni par de l'acide nitrique.

Les anions permanganates sont de préférence à une concentration inférieure à 10 g/l et de préférence avantageusement entre 2 et 1/4 de g/l. Il est à noter que la quantité totale d'anions permanganate est calculée de manière à neutraliser, autant que faire se peut, le caractère réducteur de la solution d'attaque de l'étape b). Cette neutralisation tient aussi bien compte des réducteurs forts comme l'acide ascorbique que des réducteurs faibles tels que les acides complexants dont il sera fait question ci-après.

Le permanganate de potassium est la source préférée d'anions permanganates.

La solution de l'attaque b) comporte de préférence, en plus du réducteur, un agent complexant. Les agents complexants préférés sont les di ou polyacides carboxyliques comportant au moins 3 atomes de carbone et au plus 10 atomes de carbone.

Les complexants ont de préférence des groupements qui en permettent la destruction par le permanganate. Parmi de tels groupements, on peut citer les groupements alcools, notamment lorsque ces derniers sont vicinaux entre eux ou vicinaux d'autres fonctions telles que la fonction cétone ou carboxylique. Comme autre fonction susceptible de faciliter la dégradation par le permanganate, on peut citer les fonctions cétones et aldéhydes.

Selon les règles de la complexation, il est préférable que ces acides forment un cycle à cinq, six ou sept atomes avec le cation qu'ils sont censés complexer.

Il est à noter que les acides comportant des fonctions aminées comme l'acide éthylène diamine tétraacétique (E.D.T.A.) qui sont à éviter dans la mesure du possible, en raison de difficultés qu'ils occasionnent lors du retraitement, n'apportent guère d'avantages dans le procédé selon l'invention et leur emploi peut être évité de ce fait.

Pour sa part, l'acide oxalique, bien qu'il soit un bon complexant, est de préférence à éviter lors de l'attaque, car il facilite l'attaque du substrat lui-même.

Bien que d'autres di ou polyacides hydroxylés donnent de bons résultats, un des acides préférés est l'acide citrique.

L'agent réducteur est choisi de préférence de manière à ce qu'il soit complètement dégradé par une attaque permanganate ou à l'ozone. Ce réducteur doit également être actif vis-à-vis des éléments oxydés lors de la première étape, ou auparavant. L'acide ascorbique et l'acide déshydroascorbique sont des réducteurs donnant de bons résultats. Comme réducteurs donnant également de bons résultats, on peut citer les sucres présentant des liaisons aldéhydes.

La concentration de ces éléments est de l'ordre de 0,1 à 10 g/l d'acide ascorbique. De préférence, aux alentours de 1 à 2 g/l d'acide ascorbique. Lorsque l'on utilise d'autres réducteurs que l'acide ascorbique, on utilise les mêmes valeurs que précédemment en faisant la transposition pour qu'il y ait autant d'équivalents que lors de l'utilisation de l'acide ascorbique.

A la suite des deux étapes a) et b), les deux solutions d'attaque sont mélangées en une étape e). Cette étape est menée de préférence de manière que les composés organiques de l'attaque réductrice soient détruits par les réactifs d'oxydation de l'attaque oxydante, le permanganate étant de préférence, quasi totalement transformé en ions manganoux (Mn^{++}).

Lorsque cela ne sera pas le cas, et que les composés organiques seront en excès, il sera possible d'utiliser des réactifs oxydants tels que le permanganate lui-même, mais également des réactifs du type ozone pour détruire les composés organiques.

Lorsque le permanganate est en excès il est possible de le détruire par des composés organiques réducteurs dont l'excès est facilement éliminable par distillation à basse température ou par dégradation thermique à basse température également. Dans certains cas, on peut également utiliser de l'eau oxygénée.

La réaction de cette destruction mutuelle des solutions oxydantes et réductrices est menée de préférence à une température de 50°C à 100°C, de préférence entre 60 et 80°C.

L'étape e) est avantageusement suivie d'une étape f) d'élimination des cations présents dans la solution. Cette étape est avantageusement menée au moyen d'une résine échangeuse d'anions. Elle peut toutefois être également menée par un simple échangeur cationique, soit en phase liquide, soit sur support solide.

Les groupements actifs des résines les plus efficaces sont les résines complexantes, telles que par exemple les résines hydroxydiphosphoniques, amino-phosphoniques, iminodiacétiques, maloniques etc. Toutefois si l'on désire que ces résines puissent être brûlées, il est souhaitable que ces résines ne comportent que des groupements contenant du carbone, de l'oxygène ainsi que de l'hydrogène.

Les résines sulfoniques donnent des résultats satisfaisants.

Ces résines sont à squelette polystyrénique avec réticulation au moyen de divinylbenzène.

Avantageusement, les solutions issues des étapes a) et b) peuvent être soumises à un échange de cations avant leur mélange au cours de l'étape c) pour la solution d'attaque issue de a) et de l'étape d) pour la solution d'attaque issue de b).

Au cours de l'étude qui a menée à la présente invention, il a été montré que la réactivité des deux solutions d'attaque issues respectivement de a) et de b) était fortement améliorée par cet échange de cations qui semble potentialiser notamment le pouvoir oxydant des solutions issues de a).

Il a été montré de manière surprenante que cet échange des cations et notamment l'absorption du potassium, ou éventuellement des autres ions corrélés à l'ion permanganate, permettait d'éviter la précipitation bioxyde de manganèse, ce qui évite d'avoir à éliminer un nouvel effluent solide.

La solution issue de l'étape d) peut être partiellement ou de manière intermittente recyclée vers l'étape d'attaque réductrice b) envisagée.

Ce recyclage peut être remplacé par une attaque réductrice dans laquelle la résine est maintenue en suspension.

Après destruction des derniers composés organiques résiduels, il est possible de rejeter comme eau épurée ou de recycler l'eau ayant servi à cette opération de dépollution.

Il convient de noter que tout ce procédé peut être mis en oeuvre avec d'autres techniques propres à améliorer le facteur de décontamination, c'est-à-dire le taux de dissolution des matériaux activés. Ainsi, l'utilisation d'ultra-sons selon une technique connue en elle-même permet d'améliorer significativement les rendements.

La figure 1 représente un schéma de principe de l'ensemble d'un système de décontamination dans une mise en oeuvre particulière pour une pompe primaire de réacteur à eau pressurisée.

Sur cette figure, est représenté un bac de décontamination 1, un bac de stockage intermédiaire de la solution oxydante 2, un bac de stockage intermédiaire de solution réductrice 3, un bac de stockage des eaux de rinçage et de destruction des réactifs 4, un filtre 5 dont le passant est avantageusement d'environ 3 μm . Une résine cationique, c'est-à-dire échangeuse de cations 6, et un système de vannes de circuits et de pompes qui permet de faire circuler les différentes solutions d'un bac à un dispositif, des dispositifs à un bac et de bac à bac.

En fonctionnement, ce système comporte les différentes opérations suivantes :

- chauffage de l'eau désionisée à 80°C dans le bac 1 ;
- injection des réactifs oxydants dans le bac 1, mélange avec l'eau désionisée et réaction avec pièce à décontaminer pour constituer la première phase oxydante ; simultanément à cette opération, l'eau désionisée pour la phase réductrice est chauffée également à 80°C dans le bac 3 ;
- Après réaction, la solution intermédiaire oxydante est transférée vers le bac de stockage intermédiaire tout en étant maintenu à 80°C ;
- l'eau chaude pour la phase réductrice est transférée du bac 3 vers le bac 1, cependant que les réactifs réducteurs sont également injectés dans le bac 1 et qu'on laisse le réactif réagir avec les pièces à décontaminer ; une fois la réaction faite, la solution réductrice est transférée vers son bac de stockage provisoire 3 ou la solution est maintenue à 80°C. La radio-activité résiduelle est alors mesurée afin de déterminer si un deuxième cycle doit avoir lieu ; dans l'affirmative, on transfère la solution oxydante déjà utilisée après avoir contrôlé son pH et sa concentration en KMnO_4 du bac de stockage intermédiaire 2 vers le bac de décontamination 1 afin de réaliser la deuxième phase d'oxydation ;
- une fois celle-ci terminée, on transfère la solution oxydante du bac de décontamination 1 vers le bac de stockage provisoire 2 avec maintien à 80°C ;
- on réalise ensuite le transfert de la solution réductrice déjà utilisée après éventuelle vérification de l'état des réactifs du bac de stockage intermédiaire 3 vers le bac de décontamination 1 pour réaliser la deuxième phase de réduction ; une fois celle-ci terminée, on transfère la solution réductrice vers le bac de stockage provisoire 3 en maintenant à 80°C ;
- on rince à l'eau chaude 80°C les pièces dans le bac de décontamination à partir d'eau de rinçage stockée dans le bac 4 et chauffée dans ce dernier ;
- puis on réalise un deuxième rinçage à l'eau froide. Ces deux rinçages sont après éventuelle mise en contact avec une résine cationique envoyées vers le circuit de contrôle et de rejet des effluents de l'îlot nucléaire. Pendant ce temps, on transfère la solution oxydante stockée dans le bac 2 vers le bac 4 en faisant passer la solution au travers du filtre et de la résine, puis on fait la même opération avec la solution réductrice stockée dans le bac 3. On laisse réagir les deux solutions l'une sur l'autre, puis les deux solutions sont traitées par passage sur filtre et sur résine. Les effluents décontaminés sont rejetés après avoir vérifié que le niveau d'activité résiduelle l'autorisait. Il est à noter que de manière surprenante, le mélange des solutions oxydantes et réductrices après élimination des cations permet de détruire totalement la solution oxydante résiduelle et ce sans précipitation de MnO_2 . Les meilleures conditions pour réaliser cette opération de mélange et de destruction mutuelle sont d'une température de 60 à 80°C en un pH initial au plus égal à 3,5. L'opération de mélange fait remonter le pH.

Si l'acide ascorbique et l'acide citrique ou leur produit de dégradation restent dans la solutions, ils peuvent être détruits par injection d'un oxydant fort tel que par exemple le persulfate de sodium à la température de 80°C. L'effluent est ensuite amené à un pH de 7, avec par exemple de l'ammoniac puis dirigé vers les réservoirs de circuit de contrôle et de rejet des effluents de l'îlot nucléaire.

Le procédé est particulièrement bien adapté aux aciers inoxydables et notamment à ceux rassemblés dans le tableau suivant :

				C	Cr	Ni	Mo	Co	W
	aciers inoxydables	Z3 CN	18-10	0,03	18	10	--	--	--
5		Z6 CN	18-10	0,06	18	10	--	--	--
		Z3 CND	17-12	0,03	17	12	2,5	--	--
		Z6 CND	17-12	0,06	17	12	2,5	--	--
10		Z3 CND	17-12	0,03	20	10	2,5	--	--
	alliages de base nickel	alliage 600	0,1-0,3	14-17	72	--	--	--	--
15	alliages de base cobalt comme le stellite			0,9-1,4	26-32	3	1	60	4

20 Exemples 1 à 19

Protocole opératoire des différents exemples :

25 Les essais ont été réalisés pour des pièces de pompe primaire en acier 18, 10. Les essais ont été réalisés dans des réacteurs en verre, en général sous ultra-sons au moyen de sondes dont la puissance a été adaptée (25 watts/litre) de manière à être transposable aux opérations industrielles. La procédure comporte deux phases à 80°C : une phase d'oxydation dans une solution KMnO_4 1 g/l acidifiée à pH 3 ou 2,5 par H_2SO_4 et/ou HNO_3 . Une phase de réduction dans un mélange d'acides organiques pH3 (acide ascorbique 0,5 à 1 g/l + acide citrique 0,5 g/l + acide oxalique 0 à 0,5 g/l).

30 Les principaux paramètres étudiés ont été le temps d'oxydation et de réduction, l'effet du pH et de la nature de l'acide de la solution oxydante, l'influence du nombre de cycles, de la présence d'ultrasons et l'absence d'acide oxalique dans la phase réductrice.

35 Les échantillons contaminés proviennent, en 2 lots séparés, d'une tôle de Centrale de Tihange. Les deux lots ont des activités sensiblement distinctes. L'hétérogénéité a été attribuée à une différence de zone de prélèvement.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I suivant :

40

45

50

55

**TABEAU I. CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS DES ESSAIS DE DECONTAMINATION
EFFECTUES A 80°C**

N°	REPERE INITIAL	NOMBRE CYCLES	CONDITIONS EXPERIMENTALES							RESULTATS				ACTIVITE DU MATERIAU***
			PHASE OXYDANTE		PHASE REDUCT		COMPOSIT.	T(h)	U	S	PHASE OXYDANTE		F.D	
			pH	H2SO4 g/l	HNO3 g/l	T(h)					0	N		
1	1	1	3	0.05	-	20	17	*			>190	644	-	1
2	20					5	*			>190	439	-		
3	15					5	*			175	470	-		
4	15					3	*			>55	482	3500	2	
5	10					5	*			9,3	265	-		
6	10		5	*			1,8	150	-	1				
7	10		3	*	A #		>55	465	4830					
8	5		5	*			19,3	435	4760					
9	5		5	*			8,9	85	10320	2				
10	3		5	*			5	171	9450					
11	5	5	*			>55	672	4630						
12	5	0.2	*			17,5	555	5490						
13	5	0.13	*	A #		>55	745	6950						
14	5	0.13	*	---(**)---		>55	>390	5830	2					
15	10	0.2	*			25	510	3770						
16	3	0.05	*			>55	470	6427						
17	3	0.2	*	A #		>55	813	6310	2					
18	3	0.2	*			>55	780	7410						
19	20	-	*	B #		>190	468	-						

COMPOSITION DE LA PHASE REDUCTRICE

* MILIEU A : ACIDES ASCORBIQUE 0,5 g/l + CITRIQUE 0,5 g/l + OXALIQUE 0,5 g/l

* MILIEU B: ACIDES ASCORBIQUE 1g/l + CITRIQUE 0,5 g/l

** DECONTAMINATION SANS CHANGER DE BAIN, AVEC DESTRUCTION

IN SITU DU KMnO4 PAR DE L'ACIDE OXALIQUE

*** ACTIVITE DU MATERIAU : 1--->DDD 100 mrem/h

2--->DDD 30 mrem/h

La comparaison des différents essais 1 à 10 montre que toute chose égale par ailleurs, la durée de la phase oxydante est très importante alors que la durée de la phase réductrice ne joue que peu de rôle, dès lors qu'elle est supérieure à 3 heures. On s'aperçoit que à partir de 10 heures d'attaque en phase oxydante, le facteur de décontamination commence à devenir très élevé et ce avec un seul cycle.

L'examen des exemples 11 à 15 en comparaison avec ceux de 1 à 10 permet de prouver que le pH joue un rôle que le pH de 2,5 donne les résultats sensiblement meilleurs à ceux du pH 3 et cela sans qu'il y ait une augmentation significative de la corrosion du métal (cf. teneur en chrome et en fer).

Effet de la nature de l'anion associé à l'acide

La comparaison des essais 11 et 12 permet de montrer que l'ion sulfate est plus efficace que l'ion nitrate. L'essai 13 montre qu'il est possible de cumuler les avantages des deux en utilisant un mélange de nitrate d'acide nitrique et d'acide sulfurique, tout en évitant de pénaliser le procédé par les teneurs en soufre trop élevées qui seraient contraires aux spécifications concernant les produits chimiques utilisés en réacteur à eau pressurisée.

Effet de la durée de la phase oxydante

La comparaison des essais 10 et 16 d'une part, et des essais 12, 15, 17 et 18 d'autre part, montre sans ambiguïté l'effet très favorable de 2 cycles cumulés, même si la durée de ceux-ci est courte. Toutefois il convient de noter qu'en augmentant la seule phase oxydante on obtient en un seul cycle des résultats quasiment aussi bons sinon meilleurs qu'avec deux cycles (cf. exemple 7 avec l'exemple 16 où l'on obtient des résultats similaires pour une même durée totale).

Effet des ultrasons

La comparaison des essais 5 et 6 montre que les ultrasons ont un effet très favorable.

Role de l'acide oxalique dans la phase réductrice

La comparaison des essais 19 et 2 (tableau I) montre qu'on peut supprimer sans inconvénient l'acide oxalique de la phase réductrice. Or cet acide est responsable d'une grande partie de la corrosivité de la solution réductrice. Sa suppression est donc intéressante.

- la figure 2 est réalisée à partir des données des exemples 1 à 19. Elle montre le phénomène d'incubation lors de l'étape oxydante du procédé. En effet, est représenté pour les deux échantillons, l'échantillon basse activité et l'échantillon haute activité, le facteur de décontamination en fonction du temps de la phase a) de l'attaque oxydante. Les volumes d'ordonnées sont donnés à gauche pour la courbe de gauche et à droite pour la courbe de droite.

Exemple 20 :Traitement des effluents :

Les solutions issues des essais précédents sont filtrées sur deux filtres de 19 cartouches de longueur 475 mm et de porosité 3 μ m à un débit de 0,5 m³/heure. Cette opération est réalisée aussi bien sur les solutions oxydantes que sur les solutions réductrices.

Après filtration, ces solutions sont passées sur 80 l d'une résine échangeuse de cations à groupement sulfonique 2,2 eq./l vendue sous la marque Duolite C 20 au débit volumique maximum de 7 volumes par volume et par heure (soit donc 7 volumes du lit par heure ou selon la notation anglo-saxonne 7 V/V/h) soit un débit maximum de 0,5 m³/heure. Ce passage sur résine permet d'éliminer la totalité de l'activité soluble des solutions oxydantes et réductrices (Co⁵⁸, Co⁶⁰, Mn⁵⁴, etc.) ainsi que le potassium soluble de la solution oxydante et les métaux solubilisés (fer, chrome, nickel) de la solution réductrice. Une résine permet une élimination de 140 g de fer et de environ 1 Ci d'activité.

Les solutions oxydantes et réductrices décationnées sont mélangées et réagissent l'une sur l'autre à une température comprise entre 60 et 80°C, ce qui permet de détruire totalement la solution oxydante résiduelle et ce sans précipitation du bioxyde de manganèse. Le mélange des deux solutions reste à un pH inférieur ou égal à 3,5 environ. L'acide ascorbique et l'acide citrique résiduels sont après dosage détruits par injection d'une quantité suffisante de persulfate de sodium à une température de 80°C.

Un nouveau passage sur résine permet d'éliminer la totalité du manganèse ainsi produit dans l'étape de destruction des solutions oxydantes et réductrices.

Revendications

1. Procédé de dissolution d'oxyde déposé sur un substrat métallique caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) attaque au moyen d'une solution oxydante contenant un anion permanganate à un pH compris entre 2 et 6, de préférence entre 2 et 4, la durée de l'attaque étant comprise entre 5 et 20 heures, la solution oxydante contenant également un ion sulfate à une concentration comprise entre 10^{-2} et 10^{-5} , de préférence entre 10^{-3} et 10^{-4} N ;
- 5 b) une attaque réductrice au moyen d'un composé organique facilement dégradable.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le pH de la solution d'attaque a) est compris entre 2,5 et 3,5.
- 10 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait qu'au moins une des attaques a) et b) est réalisée sous ultra-sons.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la teneur en manganèse de la solution d'attaque a) est au plus égale à 10 g/l, de préférence entre 2 et 1/4 g/l.
- 15 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'ion permanganate est introduit sous forme de permanganate de potassium.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la solution de l'attaque b) comporte en outre un agent complexant.
- 20 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que ledit complexant est choisi dans le groupe constitué par les polyacides carboxyliques comportant au plus des atomes de carbone et présentant au moins de préférence une fonction hydroxyle ou aminée.
- 25 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que ledit composé facilement dégradable est choisi dans le groupe constitué par l'acide ascorbique, l'acide déshydroascorbique, les aldols, les di-acides et les sucres réducteurs.
- 30 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il comporte en outre une étape e) de mélange de la solution issue de l'étape a) et de la solution issue de l'étape b).
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape f) de traitement de la solution issue de l'étape e) par élimination des éléments présents dans la solution sous forme cationique.
- 35 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que l'étape f) est réalisée par passage de la solution issue de l'étape e) sur un lit de résine échangeuse de cations.
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que ledit procédé comporte une étape supplémentaire c) d'élimination des cations présents dans la solution issue de l'étape a), ladite étape c) prenant place avant l'étape e).
- 40 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, prises séparément, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape supplémentaire d) d'élimination des cations de la solution issue de l'étape b), de préférence au moyen d'une résine échangeuse de cations.
- 45 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que la solution issue de l'étape d) est partiellement ou de manière intermittente recyclée vers l'étape b).
- 50 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape d'élimination des traces organiques dans la solution issue de l'étape f).

Patentansprüche

- 55 1. Verfahren zur Auflösung eines auf einem Metallsubstrat abgeschiedenen Oxids, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Stufen umfaßt:
- a) Aufschluß (Angriff) mit einer oxidierenden Lösung, die ein Permanganat-Anion enthält, bei einem pH-Wert zwischen 2 und 6, vorzugsweise zwischen 2 und 4, wobei die Dauer des Aufschlusses (An-

griffs) zwischen 5 und 20 h liegt und die oxidierende Lösung außerdem ein Sulfation in einer Konzentration zwischen 10^{-2} und 10^{-5} , vorzugsweise zwischen 10^{-3} und 10^{-4} N enthält; und
b) reduzierender Aufschluß (Angriff) mit einer leicht abbaubaren organischen Verbindung.

- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Aufschlußlösung (a) zwischen 2,5 und 3,5 liegt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Aufschlüsse (a) und (b) unter Ultraschall durchgeführt wird.
- 10 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Mangangehalt der Aufschlußlösung (a) höchstens 10 g/l beträgt, vorzugsweise zwischen 2 und 1/4 g/l liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Permanganation in Form von Kaliumpermanganat eingeführt wird.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufschlußlösung (b) außerdem einen Komplexbildner enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der genannte Komplexbildner ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Polycarbonsäuren, die höchstens 10 Kohlenstoffatome und vorzugsweise mindestens eine Hydroxylamin- oder Aminfunktion aufweisen.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die genannte leicht abbaubare Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Ascorbinsäure, Dehydroascorbinsäure, Al-dolen, Disäuren und reduzierenden Zuckern.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es außerdem eine Stufe (e) umfaßt, in dem die Lösung aus der Stufe (a) und die Lösung aus der Stufe (b) miteinander gemischt werden.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Stufe (f) umfaßt, in der die Lösung aus der Stufe (e) behandelt wird durch Eliminierung der Elemente, die in kationischer Form in der Lösung vorhanden sind.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe (f) durchgeführt wird durch Laufenlassen der Lösung aus der Stufe (e) über ein Bett aus einem Kationenaustauscherharz.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte Verfahren eine Zusätzliche Stufe (c) umfaßt, in dem die in der Lösung aus der Stufe (a) vorhandenen Kationen eliminiert werden, wobei die Stufe (c) vor der Stufe (e) durchgeführt wird.
- 40 13. Verfahren nach einem der jeweils einzeln genommenen Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es eine zusätzliche Stufe (d) umfaßt, in dem die Kationen der Lösung aus der Stufe (b), vorzugsweise mit Hilfe eines Kationenaustauscherharzes, eliminiert werden.
- 45 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung aus der Stufe (d) teilweise oder intermittierend in die Stufe (b) recycliert wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Stufe zur Eliminierung der organischen Spuren aus der Lösung der Stufe (f) umfaßt.

50

Claims

- 55 1. Process for dissolving oxide deposited on a metal substrate characterized in that it comprises the following steps:
 - a) attack by means of an oxidizing solution containing a permanganate anion at a pH of between 2 and 6, preferably between 2 and 4, the duration of the attack being between 5 and 20 hours, the oxidizing solution also containing a sulphate ion at a concentration of between 10^{-2} and 10^{-5} , preferably between

10^{-3} and 10^{-4} N;

b) a reducing attack by means of an easily degradable organic compound.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the pH of the attack solution a) is between 2.5 and 3.5.
3. Process according to one of Claims 1 or 2, characterized in that at least one of the attacks a) and b) is carried out under ultrasonic sound.
4. Process according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the manganese content of the attack solution a) is at most 10 g/l and preferably between 2 and 1/4 g/l.
5. Process according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the permanganate ion is introduced in the form of potassium permanganate.
6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that the attack solution b) also contains a complexing agent.
7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the said complexing agent is chosen from the group comprising polycarboxylic acids containing at most ten carbon atoms and having preferably at least one hydroxyl or amine function.
8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the said easily degradable compound is chosen from the group comprising ascorbic acid, dehydroascorbic acid, the aldols, the diacids and the reducing sugars.
9. Process according to one of Claims 1 to 8, characterized in that it also comprises a step e) for mixing the solution resulting from step a) and the solution resulting from step b).
10. Process according to one of Claims 1 to 9, characterized in that it comprises a step f) for treating the solution resulting from step e) by removal of the elements present in the solution in cation form.
11. Process according to one of Claims 1 to 10, characterized in that step f) is carried out by passing the solution resulting from step e) over a bed of cation exchange resin.
12. Process according to one of Claims 1 to 11, characterized in that the said process comprises a supplementary step c) for removing the cations present in the solution resulting from step a), said step c) taking place before step e).
13. Process according to one of Claims 1 to 12 taken individually, characterized in that it comprises a supplementary step d) for removing the cations from the solution resulting from step b), preferably by means of a cation exchange resin.
14. Process according to Claim 13, characterized in that the solution resulting from step d) is partially or intermittently recycled to step b).
15. Process according to one of Claims 1 to 14, characterized in that it comprises a step for removing organic traces from the solution resulting from step f).

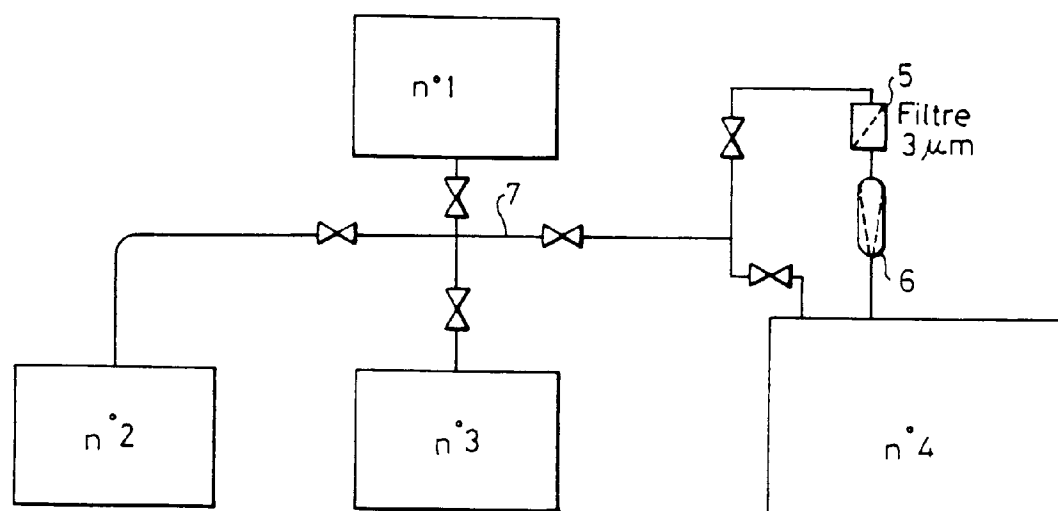
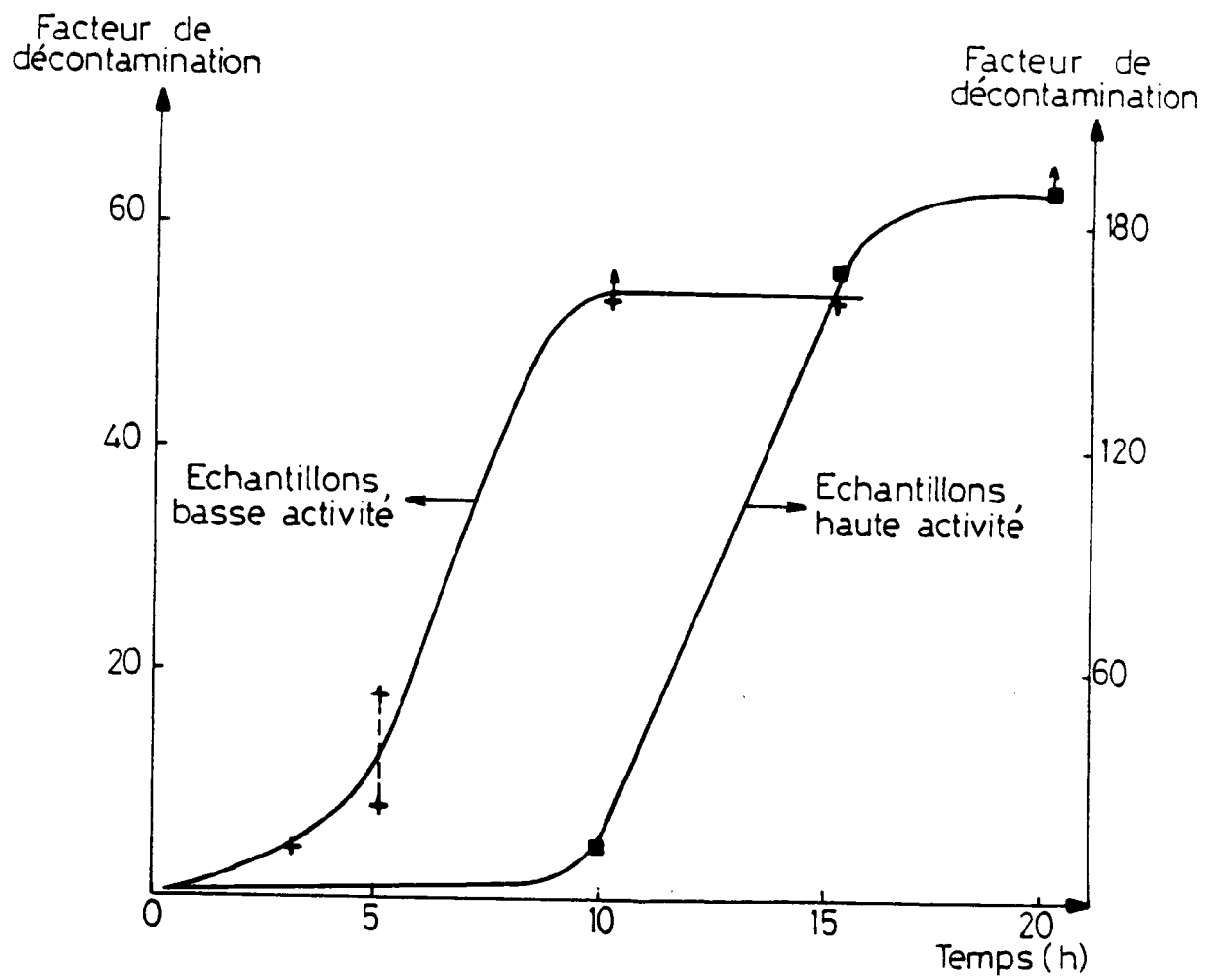


FIG.1

FIG.2