(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 624 466 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
08.02.2006 Bulletin 2006/06

(21) Numéro de dépôt: **05107043.1**

(22) Date de dépôt: **29.07.2005**

(51) Int Cl.:
G21F 9/28 *(2006.01)* ***G21F 9/30*** *(2006.01)*
C23G 1/14 *(2006.01)* ***C23G 1/02*** *(2006.01)*

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK YU

(30) Priorité: **02.08.2004 FR 0451756**

(71) Demandeur: **S.T.M.I. Société des Techniques en Milieu Ionisant**
F-91196 Gif-sur-Yvette (FR)

(72) Inventeur: **Riviere, Christelle**
91190, Gif sur Yvette (FR)

(74) Mandataire: **Poulin, Gérard et al**
Société BREVATOME
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 Paris (FR)

(54) Procédé de décontamination d'objets en plomb

(57) Procédé de décontamination d'un objet en plomb ou en alliage de plomb, dans lequel on effectue les étapes successives suivantes :

a) on met en contact l'objet avec une solution aqueuse basique ;
a1) on met en contact l'objet avec de l'eau ou une solution de rinçage aqueuse ;
b) on met en contact l'objet avec une solution aqueuse acide ;
b1) on met en contact l'objet avec de l'eau ou une solution de rinçage aqueuse.

EP 1 624 466 A1

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de décontamination, c'est-à-dire d'élimination des contaminants, d'objets en plomb.

[0002] Plus précisément, l'invention concerne un procédé de décontamination d'objets en plomb contaminés par des contaminants radioactifs.

[0003] Le procédé de l'invention s'applique en particulier à la décontamination de briques en plomb, éventuellement revêtues, par exemple éventuellement peintes, qui sont contaminées par des éléments radioactifs.

[0004] Le domaine technique de l'invention peut, de manière générale, être défini comme celui de la décontamination des métaux tels que le plomb, et en particulier celui de la décontamination des surfaces métalliques tels que les surfaces en plomb.

[0005] Le plomb ou les alliages de plomb sous la forme de briques, feuilles, plaques ou autres est très utilisé en tant que matériau de protection, matériau écran dans les installations nucléaires, telles que les centrales nucléaires, les usines de retraitement des déchets radioactifs, les usines de fabrication de combustible nucléaire et les laboratoires où sont mis en oeuvre des matières radioactives.

[0006] Par exemple, des briques, feuilles ou plaques de plomb ou en alliages de plomb peuvent être utilisées pour élever des murs ou cloisons de protection autour de zones radioactives.

[0007] Lorsque les objets en plomb ou en alliages de plomb sont contaminés par la radioactivité, on peut ensuite soit les stocker, soit les traiter pour les décontaminer et éliminer les éléments radioactifs qui se trouvent notamment en surface de ces objets.

[0008] Le stockage du plomb contribue de manière significative à accroître le volume des déchets radioactifs et nécessite des opérations préalables nombreuses et complexes.

[0009] Le traitement visant à éliminer la contamination radioactive d'objets en plomb ou en alliage de plomb peut consister à fondre les objets dans des fours à fusion en vue de leur réutilisation. Ce type de traitement n'est pas utilisable dans le cas des objets, tels que des briques, pourvus d'un revêtement, par exemple dans le cas des briques pourvues d'une ou plusieurs couches de peinture, et/ou dans le cas des briques contaminées par des émetteurs alpha comme l'uranium, le curium, l'américium, et le plutonium.

[0010] La décontamination peut être réalisée par un traitement mécanique, tel que le rabotage ou le brossage ; il s'est avéré que ce type de traitement aboutit à une incrustation plutôt qu'à une élimination de la contamination. En outre, ce traitement mécanique doit être généralement suivi d'une étape de fusion de l'objet en plomb débarrassé de sa contamination de surface car l'objet ne peut être réutilisé tel quel.

[0011] La contamination peut aussi être éliminée par un procédé par voie humide, en mettant en oeuvre un liquide de décontamination. De tels procédés sont décrits par exemple dans le document GB-A-2 284 702, le document US-A-5 591 270, le document US-A-5 678 232, le document US-A-5 340 505, le document GB-A-1 229 395, le document EP-A-0 247 933, le document GB-A-1 458 239, et le document US-A-5 093 072.

[0012] Ces différents procédés permettent de décontaminer des objets en plomb par attaque de la couche d'oxyde à la surface du plomb. Ils ne permettent pas de décontaminer des objets pourvus de revêtements par exemple de couches de peinture. De plus, ces procédés mettent en oeuvre, à haute température, à savoir généralement entre 85°C et 125°C, des acides minéraux et organiques et des agents oxydants complexes, difficiles à retraiter ensuite. La cinétique de la décontamination est très lente et la réaction de précipitation du plomb en solution envisagée dans ces procédés génère des gaz au cours de la réaction.

[0013] Il existe donc un besoin pour un procédé de décontamination d'objets en plomb ou en alliage de plomb qui permette l'élimination efficace et totale des contaminants, quelle que soit la nature, la forme, le nombre et la quantité de ceux-ci.

[0014] Il existe en particulier un besoin par un procédé de décontamination d'objets en plomb ou en alliages de plomb qui assure l'élimination des contaminants radioactifs, quels qu'ils soient et notamment des émetteurs alpha.

[0015] Il existe en outre un besoin pour un procédé de décontamination d'objets en plomb ou en alliages de plomb qui permette la décontamination d'objets en plomb ou en alliages de plomb quel que soit l'état de surface de ceux-ci et qui permette ainsi en particulier la décontamination d'objets pourvus de revêtement ayant une ou plusieurs couches de nature, et/ou d'épaisseur, différentes, sur lesquelles, dans lesquelles, ou entre lesquelles peuvent se trouver des contaminants différents.

[0016] Il existe enfin un besoin pour un procédé qui permette la décontamination d'objets en plomb ou en alliages de plomb et leur réutilisation immédiate à l'issue du procédé sans qu'il soit nécessaire de procéder à une destruction, remise en forme de l'objet, par exemple lors d'une étape de fusion.

[0017] Ce procédé de décontamination doit aussi être simple, rapide, fiable, sûr et comporter un nombre limité d'étapes simples.

[0018] Le but de la présente invention est de fournir un procédé de décontamination d'un objet en plomb ou un alliage de plomb qui réponde entre autres aux besoins énumérés ci-dessus, et qui satisfasse aux exigences énumérées plus haut.

[0019] Le but de la présente invention est encore de fournir un procédé de décontamination d'un objet en plomb ou en alliage de plomb qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes des procédés de l'art antérieur, en particulier des procédés par voie liquide.

[0020] Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à la présente invention par un procédé de décontamination d'un objet en plomb ou en alliage de plomb, dans lequel on effectue les étapes successives suivantes :

a) on met en contact l'objet avec une solution aqueuse basique ;
a1) on met en contact l'objet avec de l'eau ou une solution de rinçage aqueuse ;
b) on met en contact l'objet avec une solution aqueuse acide ;
b1) on met en contact l'objet avec de l'eau ou une solution de rinçage aqueuse.

[0021] Les objets en plomb ou en alliage de plomb traités peuvent être pourvus d'un revêtement comprenant une ou plusieurs couches.

[0022] Ce ou ces couches peuvent être en particulier des couches de peinture.

[0023] Lorsque le revêtement comprend plusieurs couches, les couches peuvent différer par leur composition et/ou leur épaisseur et/ou la nature du ou des contaminants se trouvant sur et/ou dans chacune des couches.

[0024] Le procédé selon l'invention s'applique avantageusement au cas où le ou lesdits contaminant(s) sont des éléments radioactifs.

[0025] Le procédé selon l'invention comprend une suite spécifique d'étapes spécifiques, faisant appel à des réactifs spécifiques qui n'est ni décrite, ni suggérée dans l'art antérieur, tel que représenté notamment par les documents mentionnés plus haut.

[0026] De manière étonnante, et du fait de cette suite d'étapes spécifiques, le procédé selon l'invention de décontamination du plomb ou des alliages de plomb résoud les problèmes des procédés de l'art antérieur, en particulier des procédés de décontamination du plomb par voie humide de l'art antérieur. Il répond à l'ensemble des besoins et des exigences énumérés plus haut pour les procédés de décontamination, et il ne présente pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages des procédés de décontamination du plomb de l'art antérieur en particulier des procédés de décontamination par voie humide de l'art antérieur.

[0027] Le procédé selon l'invention est un procédé simple, fiable, peu coûteux, rapide et ayant un nombre limité d'étapes faisant appel à des réactifs facilement disponibles. De même, le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre avec un matériel simple, peu onéreux facilement disponibles. La décontamination, l'élimination des contaminants obtenue avec le procédé selon l'invention est très efficace, quel que soit le substrat, l'objet en plomb ou en alliage de plomb sur lequel il est mis en oeuvre et en particulier quelle que soit la forme, l'état de surface de celui-ci. Le procédé selon l'invention donne en particulier d'excellents résultats sur les objets pourvus d'un revêtement, quelle que soit la nature de celui-ci, et la nature et/ou la composition des couches qui le constitue. Le procédé selon l'invention permet l'élimination très efficace des contaminants quels qu'ils soient et en particulier de tous les contaminants radioactifs. Les effluents générés par le procédé selon l'invention peuvent être régénérés, ce qui limite le volume des effluents, et ils peuvent être facilement traités en fin de procédé par des procédés simples.

[0028] Les avantages et effets surprenants du procédé de l'invention découlent des étapes spécifiques du procédé, de leur succession dans l'ordre indiqué, et des réactifs mis en oeuvre dans chaque étape.

[0029] La solution de l'étape a) est une solution basique qui est généralement choisie parmi les solutions aqueuses de soude et les solutions aqueuses de potasse.

[0030] La solution basique, par exemple la solution aqueuse de soude de l'étape a) a généralement une concentration massique de 0,5 à 90%, de préférence de 30%.

[0031] La mise en contact de l'objet avec la solution basique, par exemple la solution aqueuse de soude, est généralement réalisée à une température de 25 à 90°C, de préférence cette mise en contact est réalisée à chaud, à savoir à une température généralement de 40 à 90°C, par exemple de 60°C.

[0032] On a en effet constaté que l'efficacité du traitement par la solution basique, par exemple par la solution aqueuse de soude était meilleure lorsqu'on opérait à chaud.

[0033] La durée de la mise en contact de l'objet avec la solution basique, par exemple la solution aqueuse de soude, dépend du résultat attendu. S'il s'agit d'un dégraissage de pièces en plomb sans revêtement, la durée de la mise en contact de l'objet avec la solution sera moins importante que dans le cas d'un décapage de revêtement. Dans ce cas, la durée de la mise en contact correspondra à la durée nécessaire au décapage. Cette durée est généralement comprise entre 10 min et 1h20.

[0034] La mise en contact est généralement réalisée par immersion de l'objet à décontaminer dans un bain de la solution basique, par exemple de la solution aqueuse de soude, de préférence agité.

[0035] A l'issue de l'étape a), on effectue un rinçage des objets traités à l'aide d'eau ou d'une solution aqueuse (étape a1)). Ce rinçage permet de laver la surface des objets afin de ne pas polluer la solution acide de l'étape b) par la solution de l'étape a). Ce rinçage a généralement une durée de 5 à 15 minutes. Cette étape de rinçage est ensuite suivie de l'étape b).

[0036] La solution mise en oeuvre dans l'étape b) est une solution aqueuse acide. On peut par exemple utiliser une solution aqueuse d'acide nitrique ou une solution aqueuse d'acide acétique.

[0037] L'acide nitrique est préféré car l'acide nitrique est plus efficace pour solubiliser les contaminants, en particulier, les radioéléments. En effet, en plus de son pouvoir « acide », l'acide nitrique possède un pouvoir

oxydant important contrairement à l'acide acétique. Ce pouvoir oxydant permet d'oxyder les contaminants tels que les radioéléments et de former des composés à forts degrés d'oxydation. Or, il est notamment connu que plus un radioélément est oxydé, plus il est soluble.

[0038] La solution d'acide de l'étape b) dans le cas où il s'agit d'une solution d'acide nitrique a généralement une concentration massique de 0,5% à 90%, de préférence de 30%.

[0039] La solution d'acide de l'étape b) dans le cas où il s'agit d'une solution d'acide acétique a généralement une concentration massique de 0,5% à 90%, de préférence de 30%.

[0040] La mise en contact de l'objet issu de l'étape de rinçage a1) après l'étape a), avec la solution acide, par exemple d'acide nitrique ou d'acide acétique est généralement réalisée à température ambiante à savoir de 15 à 30°C, de préférence de 20 à 25°C. En effet, lors de l'étape b), un chauffage n'est pas nécessaire pour la mise en oeuvre du procédé.

[0041] L'efficacité de la décontamination réalisée dans cette étape est très élevée à température ambiante, ce qui permet d'éviter d'avoir recours à un chauffage et entraîne une économie d'énergie.

[0042] La durée de la mise en contact de l'étape b) dépend du résultat attendu exprimé par exemple en terme de facteur de décontamination.

[0043] Plus la durée d'immersion de l'objet est importante, et plus la décontamination est importante, notamment le facteur de décontamination est important. Généralement, la durée de la mise en contact est de 15 min à 1 heure, de préférence de 30 min.

[0044] La mise en contact de l'objet issu de l'étape de rinçage a1) après l'étape a) est généralement réalisée par immersion de l'objet dans un bain de la solution acide par exemple d'acide acétique ou d'acide nitrique.

[0045] Il n'est pas nécessaire d'avoir recours à une agitation du bain d'acide à la différence du bain de soude.

[0046] Il est avantageux d'utiliser un panier pour plonger, immerger, les objets tels que les briques, contaminés dans le bain d'acide par exemple d'acide nitrique ou d'acide acétique, on pourra opérer de même lors de l'étape a) et des étapes de rinçage a1) et b1).

[0047] Avantageusement, on peut envisager une recirculation en boucle fermée de la solution basique et/ou de la solution acide formant les bains, avec éventuellement récupération des déchets, résidus, issus notamment du revêtement éventuel dont étaient pourvus les objets tels que les briques. Cette récupération peut se faire par exemple par écrémage ou filtration.

[0048] Dans le cas de contaminants radioactifs la recirculation des solutions d'acide peut être réalisée jusqu'à saturation en activité des solutions.

[0049] Obligatoirement, à l'issue de l'étape b) on effectue un rinçage (étape b1)) des objets traités tels que les briques, par exemple à l'aide d'eau ou d'une solution aqueuse. Ce rinçage permet de mettre un terme à la réaction d'attaque du plomb.

[0050] Ce rinçage a généralement une durée de 5 à 15 minutes.

[0051] Il est généralement suivi d'une étape de séchage.

[0052] D'autres avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

[0053] L'invention concerne un procédé de décontamination, c'est-à-dire un procédé pour éliminer les contaminants d'un objet en plomb ou en alliage de plomb.

[0054] Par objet en plomb ou alliages de plomb, on entend généralement au sens de l'invention un objet comprenant en majorité du plomb ou un alliage de plomb.

[0055] Généralement le plomb ou l'alliage de plomb constitue au moins une surface dudit objet.

[0056] Les objets traités par le procédé de l'invention sont généralement constitués totalement de plomb ou d'un alliage de plomb, c'est-à-dire que ce sont des objets massifs éventuellement pourvus d'un revêtement.

[0057] Les alliages de plomb peuvent être choisis par exemple parmi les alliages plomb-étain, plomb-baryum, et étain-plomb-antimoine.

[0058] L'objet traité par le procédé de l'invention peut avoir une forme quelconque. Il pourra s'agir par exemple d'une brique, d'une plaque, d'une feuille ....

[0059] L'objet traité par le procédé selon l'invention peut comprendre un revêtement à la surface du plomb ou de l'alliage de plomb, et ce revêtement peut comprendre une ou plusieurs couches, par exemple de une à une dizaine de couches ou à quelques dizaines de couches, par exemple 20, 30, 50.

[0060] Le ou lesdites couches peuvent être des couches de peinture, par exemple de peinture acrylique, glycérophtalique, alkyde uréthane, époxydique, ...

[0061] Dans le cas où le revêtement comprend plusieurs couches, celles-ci peuvent différer par leur composition et/ou leur épaisseur et/ou la nature du contaminant se trouvant sur et/ou dans chacune des couches.

[0062] Ainsi, le revêtement peut comporter plusieurs couches de peinture et la contamination peut se trouver à la surface de la couche supérieure et/ou entre les couches et/ou dans les couches. Il est en effet courant qu'un revêtement comprenne plusieurs couches de peinture dans le cas, par exemple, où pour fixer la contamination sur un mur peint contaminé, on recouvre la couche de peinture contaminée par une autre couche.

[0063] De manière générale, il est à noter que les contaminants se trouvent principalement à la surface des objets, tels que les briques de plomb ou d'alliages de plomb ou en sub-surface.

[0064] En principe, il ne peut y avoir de migration des contaminants, tels que les radioéléments dans le plomb qui est un matériau massif et non poreux.

[0065] Les contaminants peuvent être de natures diverses, mais le procédé selon l'invention s'applique de préférence à l'élimination des contaminants qui sont des éléments radioactifs, émetteurs α, β et γ ; l'invention permet notamment d'éliminer les contaminants qui sont des émetteurs alpha tels que l'uranium, le curium, l'améri-

cium et le plutonium.

[0066] D'autres contaminants qui pourraient être éliminés par le procédé de l'invention sont notamment les graisses et les dépôts d'oxydes présents à la surface du métal.

[0067] La première étape du procédé selon l'invention est la mise en contact de l'objet avec une solution aqueuse basique, par exemple une solution aqueuse de soude.

[0068] Cette étape peut être définie généralement, simplement comme un traitement de surface de l'objet tel que la brique, et cette attaque basique a divers effets selon que l'on procède au traitement d'objets non revêtus, par exemple de briques non peintes, ou au traitement d'objets revêtus, par exemple de briques revêtues par une ou plusieurs couches de peinture.

[0069] Dans le cas des objets non revêtus, ce traitement assure le dégraissage de la surface par la solution basique, par exemple la solution aqueuse de soude ; il est de préférence réalisé à chaud et il permet d'éliminer les contaminants de surface, par exemple certains radioéléments qui sont solubles dans les milieux basiques. Si les contaminants sont des radioéléments, cette première étape constitue en fait une décontamination légère.

[0070] Dans le cas des objets revêtus qui sont par exemple pourvus d'une ou plusieurs couches de peinture, le traitement par la solution basique, par exemple la solution aqueuse de soude, permet de décaper, dégrader ce revêtement, par exemple cette ou ces couches de peinture.

[0071] La solution basique par exemple la solution aqueuse de soude, a une concentration massique généralement de 0,5 à 90%, de préférence de 30%.

[0072] La mise en contact de l'objet tel qu'une brique peut être réalisée de différentes manières, par exemple par pulvérisation, enduction de la solution ou autres. Mais dans un mode de réalisation préféré, cette étape d'attaque basique est effectuée en plongeant, immergeant, l'objet dans un bain de la solution basique, par exemple de la solution aqueuse de soude. Cette manière de faire est particulièrement simple, fiable et facile à mettre en oeuvre avec un appareillage simple et peu coûteux.

[0073] Ce bain est généralement placé dans un bac à revêtement adéquat, par exemple en Téflon® , et d'un volume suffisant pour que l'objet à traiter soit totalement immergé, plongé, dans la solution basique, par exemple la solution aqueuse de soude.

[0074] La mise en contact de l'objet avec la solution basique, par exemple la solution aqueuse de soude, est généralement réalisée à une température de 25 à 90°C, de préférence cette mise en contact est réalisée à chaud, à savoir à une température généralement de 40 à 90°C, par exemple de 60°C.

[0075] La durée de la mise en contact de l'objet avec la solution basique, par exemple la solution aqueuse de soude, est généralement de 10 min à 1h20 minutes. Cette durée correspond à la durée du décapage ou du dégraissage souhaité.

[0076] Une température plus élevée que la température ambiante, par exemple une température de 60°C, a pour effet d'augmenter la vitesse de dégradation du revêtement, par exemple de la peinture, dont sont pourvus les objets. Le choix d'une telle température qui est, par exemple, la température du bain où l'objet est immergé, est un bon compromis entre une durée de décapage raisonnable, à savoir généralement de 10 min à 1h20 et une température de bain acceptable d'un point de vue de la sécurité.

[0077] Lorsqu'on utilise un bain de la solution de mode, celui-ci est de préférence agité, par exemple avec un agitateur mécanique, pour assurer une homogénéité de l'attaque.

[0078] En outre, l'utilisation d'un panier pour plonger les objets, tels que les briques, dans le bain est judicieux car il permet une manutention aisée et en toute sécurité et une agitation uniforme du bain.

[0079] On peut envisager une recirculation en boucle fermée de la solution aqueuse basique, par exemple de la solution aqueuse formant le bain de soude, à partir du bain, avec récupération, séparation, par exemple par écrémage ou par filtration des déchets, résidus provenant notamment de la dégradation, du revêtement éventuel, dont était pourvu l'objet, par exemple la brique.

[0080] En effet, une même solution basique reste efficace pour un certain nombre de traitements, après quoi le bain doit être changé, ou la concentration en produit basique, par exemple en soude, doit être réajustée.

[0081] La recirculation de la solution basique, par exemple de la solution aqueuse de soude, pourrait être aussi envisagée par exemple jusqu'à une valeur d'activité radiologique de la solution entraînant un débit de dose au contact des cuves, trop important, ou jusqu'à carbonatation totale de la soude avec formation de carbonate de sodium et d'eau et consommation de l'ion hydroxyde actif OH^-.

[0082] Suite à l'étape a), on effectue un rinçage (étape a1)) de l'objet avec de l'eau ou une solution aqueuse.

[0083] Ce rinçage est généralement réalisé pendant une durée de 5 à 15 minutes.

[0084] Ce rinçage peut être réalisé en immergeant l'objet dans un bain de rinçage constitué d'eau, par exemple d'eau distillée, ou d'une solution aqueuse. On peut réaliser les opérations successives d'attaque basique a) et de rinçage a1) plusieurs fois.

[0085] A l'issue du traitement basique, par exemple par une solution aqueuse de soude, tel qu'il a été décrit ci-dessus, et après rinçage à l'aide d'eau ou d'une solution aqueuse, on procède conformément à l'invention à un traitement acide, c'est-à-dire que l'on met en contact l'objet issu de l'étape a), ayant subi l'attaque basique, et ayant en outre été rincé lors de l'étape a1) avec une solution acide telle qu'une solution aqueuse d'acide nitrique ou une solution aqueuse d'acide acétique.

[0086] Comme pour l'attaque basique, l'attaque acide a divers effets selon que l'on procède au traitement d'objets non revêtus ou desquels un revêtement éventuel a

été totalement éliminé par l'attaque basique ; ou bien au traitements d'objets comprenant encore en totalité ou en partie un revêtement tel qu'un revêtement d'une ou plusieurs couches de peinture qui n'a pas été éliminé en totalité par le traitement d'attaque basique.

[0087] Ce traitement permet en fait dans les deux cas de décaper la surface du plomb ou de l'alliage de plomb, c'est-à-dire d'éliminer une couche de surface sur une épaisseur limitée généralement de quelques microns.

[0088] Pour les objets encore pourvus en totalité ou en partie d'un revêtement tel que de la peinture, ce traitement permet la dégradation du revêtement et/ou le soulèvement du revêtement par solubilisation du plomb ou de l'alliage de plomb situé sous le revêtement.

[0089] Pour les objets non pourvus d'un revêtement, par exemple non peints, ce traitement a pour effet de solubiliser les contaminants, par exemple les radioéléments solubles en phase acide (il est à noter que la majorité des radioéléments alpha est soluble en phase acide) et/ou de solubiliser le plomb ou l'alliage de plomb pour en extraire les contaminants tels que les radioéléments qui s'y trouvent.

[0090] Comme on l'a déjà indiqué plus haut, la contamination se trouve principalement à la surface des briques de plomb ou en sous-surface, c'est-à-dire dans une couche d'une épaisseur limitée, généralement d'une épaisseur de un à quelques microns par exemple jusqu'à 10 microns. En solubilisant la surface du plomb, les contaminants vont donc se retrouver en solution dans l'acide sous forme d'acétate de plomb (cas du bain d'acide acétique) ou de nitrate de plomb (cas du bain d'acide nitrique).

[0091] Si l'on résume les différents modes d'action du procédé sur les objets revêtus, par exemple sur les briques peintes, et sur les objets non revêtus, par exemple sur les briques non peintes, on peut dire que dans le cas des objets revêtus, la première phase d'attaque basique permet de décaper partiellement ou en totalité le revêtement tel que la peinture et de solubiliser partiellement ou en totalité les contaminants tels que les radioéléments présents, tandis que la deuxième phase d'attaque acide permet de décaper les revêtements, tels que les peintures non dégradées en solution basique, par réaction chimique ou soulèvement dû à la dissolution du plomb situé sous la peinture, et de solubiliser en totalité les contaminants tels que les radioéléments.

[0092] La solution d'acide lorsqu'il s'agit d'une solution d'acide nitrique a généralement une concentration massique de 0,5 à 90%, de préférence de 30%. Il s'est avéré qu'une telle concentration était un bon compromis, assurant une durée de trempage réduite et permettant notamment d'atteindre le facteur de décontamination souhaité.

[0093] La solution d'acide lorsqu'il s'agit d'une solution d'acide acétique a généralement une concentration massique de 0,5 à 90%, de préférence de 30%. Il s'est avéré qu'une telle concentration était un bon compromis, assurant une durée de trempage réduite et permettant notamment d'atteindre le facteur de décontamination souhaité.

[0094] Il est à noter, comme on l'a déjà indiqué plus haut, que l'acide nitrique est l'acide préféré car il possède à la fois des propriétés acides et oxydantes.

[0095] La mise en contact de l'objet, tel qu'une brique, peut être réalisée de différentes manières, par exemple par pulvérisation, enduction de la solution ou autre. Mais dans un mode de réalisation préféré, cette étape d'attaque acide est effectuée en plongeant, immergeant, l'objet dans un bain de la solution acide, de manière analogue à ce qui a été décrit pour l'attaque basique.

[0096] De préférence, cette mise en contact par immersion a lieu dans un autre récipient, bac où a eu lieu l'attaque basique. On peut utiliser le même récipient mais, dans ce cas, le récipient doit être rincé avant sa réutilisation.

[0097] La mise en contact de l'objet avec la solution acide, par exemple d'acide nitrique ou acétique, est généralement réalisée à température ambiante, à savoir de 15 à 30°C, de préférence de 20 à 25°C. Au contraire de l'étape a), il n'est pas nécessaire d'avoir recours à un chauffage de la solution acide. De même, il n'est pas nécessaire de mettre en oeuvre une agitation du bain de solution d'acide nitrique ou acétique, mais l'utilisation d'un panier pour plonger les objets, tels que les briques dans le bain, est judicieux car il permet une manutention aisée en toute sécurité.

[0098] La durée totale de l'étape d'attaque acide est généralement de 15 min à 60 min, de préférence de 30 min.

[0099] De même que pour la solution basique, par exemple la solution aqueuse de soude, on peut envisager une recirculation de la solution d'acide à partir du bain avec récupération, séparation, par exemple par écrémage ou par filtration des déchets, résidus provenant de la dégradation du revêtement éventuel dont était pourvu l'objet, par exemple la brique.

[0100] Une même solution d'acide ne reste en effet efficace que pour un certain nombre de traitements, après quoi le bain doit être changé.

[0101] La recirculation de la solution d'acide pourrait être ainsi envisagée, par exemple jusqu'à une valeur d'activité radiologique de la solution entraînant un débit de dose au contact des cuves trop important.

[0102] A l'issue de l'étape d'attaque acide, on effectue un rinçage (étape b1)) de l'objet avec de l'eau ou une solution aqueuse.

[0103] En effet, le rinçage des agents après le traitement acide est obligatoire car sinon la réaction d'attaque du plomb continue.

[0104] Le rinçage est généralement réalisé pendant une durée de 5 à 15 min. Le rinçage peut être réalisé en immergeant l'objet dans un bain de rinçage constitué d'eau ou d'une solution aqueuse.

[0105] On peut répéter les opérations successives d'attaque acide et de rinçage plusieurs fois, jusqu'à obtenir le facteur de décontamination souhaité ; chaque at-

taque acide étant réalisée avec le même acide ou des attaques acides successives étant réalisée avec des acides différents. La durée totale des attaques acide b) et des étapes de rinçage b1) est telle que décrite ci-dessus.

[0106] A l'issue de l'étape de rinçage b1), on peut effectuer une étape de séchage, mais cette étape n'est pas obligatoire.

[0107] A l'issue du séchage, l'objet peut être récupéré et réutilisé, c'est là un des avantages du procédé selon l'invention, que de permettre une réutilisation des objets à la fin du procédé sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à une opération de refusion ou autre.

[0108] Le traitement des effluents générés par le procédé se fait de diverses façons selon qu'il s'agisse des effluents issus de l'étape de traitement basique ou bien des effluents issus du traitement acide.

[0109] Après le traitement basique, le bain est constitué par une solution de soude (NaOH) et par exemple des peaux de peinture non solubles et/ou de phtalates et de radioéléments solubles ou insolubles. Les phtalates sont de petites molécules solubles issues de la saponification de la peinture glycérophtalique. Il semblerait que la peinture glycérophtalique soit la plus utilisée sur les sites nucléaires.

[0110] Tout d'abord, on peut séparer les « peaux » de peinture de la solution de soude par filtration ou centrifugation. Dans le cas du décapage de peinture glycérophtalique, il est important de séparer le plus tôt possible les « peaux » de peinture contaminées de la solution afin de limiter la formation de phtalates et d'éviter de consommer du produit actif (les ions hydroxydes).

[0111] Dans le cas de la formation de phtalates (saponification de la peinture glycérophtalique), on peut les précipiter sous forme d'acide phtalique peu soluble, après ajustement du pH (pH acide). On peut aussi envisager une précipitation des phtalates par ajout de calcium.

[0112] Après le traitement acide, et dans le cas de l'utilisation d'un bain d'acide acétique, le bain est constitué par de l'acide acétique CH_3COOH, des radioéléments solubles ou insolubles et de l'acétate de plomb soluble (Pb^{2+} $(CH_3COO^-)_2$).

[0113] Après le traitement acide, et dans le cas de l'utilisation d'un bain d'acide nitrique, le bain est constitué par de l'acide nitrique (HNO_3), des radioéléments solubles ou insolubles et du nitrate de plomb soluble ($Pb(NO_3)_2$).

[0114] Les traitements concernent la présence de plomb en solution.

- On peut effectuer une dilution pour acceptation dans les unités de traitement des effluents sur les sites nucléaires où la limite en plomb en solution est fixée ;
- On peut réaliser une précipitation du plomb sous forme de sulfure de plomb stable : après ajout de soude jusqu'à un pH neutre et ajout de sulfure de sodium (Na_2S), le plomb (les ions Pb^{2+}) est précipité sous forme de sulfure de plomb stable. Par filtration, le précipité est séparé de la solution et cette dernière peut alors être traitée par les unités de traitement des effluents sur les sites nucléaires ;
- On peut enfin faire une précipitation du plomb sous forme d'hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2$, en milieu basique. Il est toutefois préférable de précipiter le plomb sous forme de sulfure plutôt que sous forme d'hydroxyde car le sulfure de plomb est le composé le plus stable ;
- Des traitements séparés par type de solutions (basique, acide) ont été décrits ci-dessus mais on peut aussi mélanger les deux types de solutions acide et basique et ajuster le pH jusqu'à un pH neutre. Les phtalates sont ainsi précipités. Cette précipitation peut être améliorée par ajout de calcium. La précipitation du plomb en solution, sous forme de sulfure de plomb PbS, s'effectue ensuite par ajouts d'ions sulfures S^{2-} à pH neutre.

[0115] L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatifs.

Exemples

[0116] Dans les exemples suivants, on réalise la décontamination par le procédé selon l'invention de briques en plomb peintes et non peintes, dans le but de diminuer le niveau de décontamination des briques de plomb d'un niveau moyen de contamination de l'ordre de 300 Bq/cm^2 jusqu'à 0,4 Bq/cm^2 en émetteurs alpha. Les essais sont réalisés avec douze briques de plomb :

- quatre de ces briques sont des « petites » briques peintes de 100 x 100 x 150 mm, la masse estimée d'une brique est de 5,6 kg, ces briques sont numérotées 1, 5, 11 et 12 ;
- deux de ces briques sont des « grandes » briques peintes de 200 x 150 x 60 mm, la masse estimée d'une brique est de 20,4 kg, ces briques sont numérotées 3 et 7 ;
- quatre de ces briques sont des « petites » briques non-peintes de 100 x 100 x 50 mm, la masse estimée d'une brique est de 5,6 kg, ces briques sont numérotées 2, 6, 13 et 14 ;
- deux de ces briques sont des « grandes » briques non-peintes de 200 x 150 x 60 mm, la masse estimée d'une brique est de 20,4 kg, ces briques sont numérotées 4 et 8.

[0117] Il est à noter que dans les exemples, comme dans le reste de la description, on entend par « brique peinte » une brique peinte sur au moins une face.

[0118] L'épaisseur de la peinture des briques des exemples est de quelques 1/10ème de mm à quelques mm.

[0119] Ces briques présentent une activité surfacique moyenne de 300 Bq/cm^2, essentiellement due à des

émetteurs alpha (U, ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu, et Am).

[0120] Les essais sont réalisés dans un sas étanche équipé d'une sorbonne, on dépose dans ce sas un chariot à roulette sur lequel sont placés :

- un bain « téflonisé » chauffant d'un volume de 26 L destiné à recevoir les solutions de soude ou d'acide et muni d'un agitateur mécanique ;
- une cuve en acide inoxydable de 31 L destiné au rinçage des briques.

[0121] Une bonbonne de récupération des effluents constitués par les bains usagés est également prévue.

[0122] Les effluents sont pompés directement dans les cuves pour être envoyés dans la bonbonne par un raccord flexible.

[0123] On prépare en vue des essais 40 L de solution aqueuse de soude à 30 % massique et 30 L d'une solution aqueuse d'acide nitrique à 30 % massique.

[0124] La solution de rinçage est constituée par 12 L d'eau distillée.

Exemple 1 :

[0125] Dans cet exemple on décrit la première partie des essais consacreés au décapage et au dégraissage des briques par le bain de soude.

[0126] Les briques sont traitées par lots de deux briques comprenant chaque fois une brique peinte et une brique non peinte. Le même bain de rinçage sert pour les quatre lots de deux briques.

[0127] Les briques sont placées dans un panier grillagé en acier inoxydable qui est introduit dans le bain téflonisé de 26 L. Les briques peuvent être totalement immergées dans le bain de la solution de soude.

[0128] Le bain est agité au moyen d'un agitateur à pales et il est thermostaté à 60°C.

[0129] Lorsque la peinture a totalement disparu de la brique peinte ou que le temps maximum est écoulé, on transfère délicatement en procédant à un égouttage léger, le panier grillagé contenant les briques dans le bain de rinçage pendant par exemple 15 minutes.

[0130] On retire ensuite le panier grillagé contenant les briques du bain de rinçage et on sèche les briques au moyen de papier absorbant.

[0131] En résumé, les opérations effectuées par lot de deux briques, à savoir briques 1 et 4 ; briques 2 et 3 ; briques 5 et 8 ; briques 6 et 7 ; briques 11 et 12 ; briques 13 et 14 sont les suivantes :

- frottis sur chacune des briques ;
- attaque basique des briques pendant une durée de 45 minutes pour les briques 13 et 14, de 1 heure pour les briques 1, 4, 5 et 8, de 1h15 pour les briques 2, 3, 6 et 7 et 1h20 pour les briques 11 et 12 ;
- rinçage des briques pendant une durée de 15 minutes ;
- séchage des briques ;
- frottis sur chacune des briques.

Exemple 2 :

[0132] Dans cet exemple, on décrit la deuxième partie des essais, consacrée à l'étude de l'attaque des briques, soit par un bain d'acide nitrique, soit par un bain d'acide acétique tels que préparés plus haut.

[0133] Les briques traitées sont les briques 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13 et 14 décrites plus haut.

[0134] Les briques sont traitées une par une.

[0135] Les essais d'attaques acides sont réalisés à température ambiante et sans agitation.

[0136] On dépose une brique ayant déjà subi l'attaque basique par la soude dans le panier en acier inoxydable grillagé qui est introduit dans le bain téflonisé de 26 L. La brique doit être totalement immergée dans le bain de la solution acide.

- on laisse la brique de 15 min à 1 heure dans le bain acide suivant le niveau de décontamination souhaité ;
- on transfère délicatement après égouttage le panier grillagé contenant la brique dans la cuve de rinçage pour la rincer ;
- on attend par exemple 10 minutes ;
- on sèche la brique au moyen de papier absorbant ;
- on réalise un frottis aux fins d'analyse sur la brique ;
- on remet la brique dans le panier grillagé, puis dans le bain « téflonisé » contenant la solution acide si le temps d'attaque n'a pas permis d'atteindre le niveau de décontamination souhaité. Les phases d'attaque acide et de rinçage sont renouvelées tant que le niveau de décontamination n'a pas été atteint.

[0137] En résumé, les opérations effectuées sur chacune des briques sont les suivantes :

- préparation du bain d'acide (nitrique pour les briques 1, 2, 3, 4, 11 et 12 et acétique pour les briques 5, 6, 7, 8, 13 et 14) ;
- attaque acide d'une brique pendant 15 minutes ;
- rinçage d'une brique pendant 10 minutes ;
- séchage ;
- frottis.

[0138] Les étapes successives de frottis, attaque acide, et rinçage sont réalisées quatre fois, la durée totale de l'attaque acide est donc de 1 heure, et la durée totale de rinçage est de 40 minutes.

Exemple 3

[0139] Dans cet exemple, on décrit les résultats des traitements d'attaque basique réalisés sur toutes les briques. Rappelons que ce traitement consistait à plonger les briques dans un bain d'hydroxyde de sodium (soude) à 30% massique à une température de 60°C jusqu'à dé-

capage de la peinture et au maximum pendant 1h20.

Résultats visuels sur les briques peintes

[0140] Le décapage de la peinture sur les six briques peintes est efficace (car 100 % de la peinture est retiré) et rapide (la durée maximale du bain est de 1 h 20).

[0141] A la fin du traitement, on récupère les « peaux » de peinture dans le bain. Les « peaux » de peintures peuvent continuer à se dégrader dans le bain si elles ne sont pas extraites. Le seul inconvénient est la consommation de soude qui ne sert plus au décapage de la peinture mais à la dégradation des « peaux » (formation de composés dégradés solubles).

[0142] En conclusion, les peintures présentes sur les briques de plomb sont décapées par la solution basique à chaud, quelles que soient l'épaisseur (de quelques $1/10^{ème}$ de mm à quelques mm) et le vieillissement de la peinture.

Résultats radiologiques

[0143] L'état radiologique des briques après traitement basique est déterminé en réalisant des frottis papier sur les briques de plomb, puis en les analysant sur un banc de comptage.

[0144] Exemples de briques peintes : pour les briques peintes 1 et 12, l'activité surfacique, après traitement basique, est inférieure à la limite de détection (0,027 Bq/cm^2) .

[0145] La brique peinte 12 a été plongée dans un bain de soude « neuf » alors que la brique 1 a été plongée dans un bain de soude qui avait déjà servi à traiter deux briques. Or, on observe que l'efficacité du traitement est la même dans les deux cas. On peut donc envisager par la suite de recycler le bain de soude et d'utiliser le même bain pour traiter plusieurs briques. D'un point de vue théorique, il est certain que la concentration du bain en soude est suffisamment importante pour que la consommation de produit actif soit négligeable au cours d'un seul trempage. On peut même penser que le bain de soude sera plus vite altéré par carbonation à l'air que par consommation par réaction avec la peinture.

[0146] Quant à la brique peinte 11, le traitement basique a permis de décaper la totalité de la peinture, mais l'activité surfacique reste toutefois supérieure à la limite de détection. Dans ce cas, soit la contamination résiduelle est incrustée dans le plomb et ne peut donc pas être retirée par traitement basique, soit, les radioéléments présents à la surface de cette brique de plomb ne sont pas solubles en phase basique.

[0147] Exemple d'une brique non peinte : l'activité surfacique de la brique 4 non peinte, après traitement basique, est inférieure à la limite de détection. Les radioéléments présents à la surface de la brique de plomb 4 sont solubles en phase basique, à chaud.

[0148] On peut conclure des résultats relatifs à l'activité surfacique des briques que le traitement par bain basique à chaud est très efficace sur les briques peintes et non peintes, par attaque de la peinture et/ou par dissolution des radioéléments.

[0149] Par ailleurs, les analyses radiologiques sur les peintures confirment la présence des radioéléments à la surface ou entre les couches de peinture.

Exemple 4

[0150] Dans cet exemple, on décrit les résultats du traitement acide.

[0151] Rappelons que toutes les briques ont subi la deuxième phase du traitement. Deux bains différents ont été testés : bain d'acide nitrique et bain d'acide acétique. Les briques 1, 2, 3, 4, 11, 12 ont été plongées dans un bain d'acide nitrique à 30 % à température ambiante pendant une durée maximale de 1 h 00. Les briques 5, 6, 7, 8, 13 et 14 ont été plongées dans un bain d'acide acétique à 30 % à température ambiante pendant une durée maximale de 1 h 00.

Résultats visuels sur les briques

[0152] L'aspect de la surface des briques de plomb avant et après traitement acide n'a pas changé.

[0153] La phase d'attaque acide est utile pour retirer les contaminants de la surface du plomb et pour décaper les peintures résistantes à la phase d'attaque basique.

Résultats radiologiques

[0154] L'état radiologique des briques après traitement acide est déterminé en réalisant des frottis papier sur les briques de plomb, puis en les analysant sur banc de comptage.

[0155] L'activité surfacique des briques 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12, 13, 14 après attaque basique et avant attaque acide (acide nitrique ou acide acétique) est inférieure à la limite de détection du banc de comptage, à savoir 0,027 Bq/cm^2. Donc, tous les contaminants ont été retirés de la surface du plomb après la phase basique. L'attaque acide sur ces briques attaque seulement la surface du plomb.

[0156] Seules les briques 7 et 11 sont au-dessus de la limite de détection, après l'attaque basique.

[0157] Par exemple, la brique 11 qui était peinte a été totalement décapée par le bain basique mais l'activité surfacique résiduelle restait importante.

[0158] L'attaque par l'acide nitrique a eu pour effet, après une durée comprise entre 15 et 30 minutes d'abaisser l'activité surfacique jusqu'à la limite de détection. Dans ce cas, il apparaît donc que la dissolution de la surface du plomb a conduit au relarguage en solution des contaminants. Etant donnée la durée du bain nécessaire à la solubilisation des radioéléments, on peut penser que ces derniers n'étaient pas très incrustés dans le plomb (au maximum quelques μm). On peut aussi noter que la plupart des radioéléments émetteurs α sont plus

solubles en solution acide qu'en solution basique, d'où l'utilité du traitement par solution acide.

[0159] En principe, l'acide nitrique est plus efficace que l'acide acétique pour solubiliser les radioéléments.

Paramètres du procédé

[0160] Les incertitudes du procédé d'attaque acide résidaient dans le volume de gaz (H_2) généré par l'attaque du plomb. Or, le traitement par l'acide n'est pas violent. Etant donné le faible dégagement gazeux (aucun bullage n'a été observé), les briques peuvent être traitées simultanément par lots de plusieurs briques.

Synthèse des résultats

[0161] Dans le cas des briques peintes, la première phase d'attaque basique permet de décaper partiellement ou en totalité la peinture et de solubiliser partiellement ou en totalité les radioéléments présents. La deuxième phase d'attaque acide permet de décaper les peintures non dégradées en solution basique (par réaction chimique ou soulèvement dû à la dissolution du plomb situé sous la peinture) et de solubiliser en totalité les radioéléments.

Revendications

1. Procédé de décontamination d'un objet en plomb ou en alliage de plomb, dans lequel on effectue les étapes successives suivantes :

   a) on met en contact l'objet avec une solution aqueuse basique ;
   a1) on met en contact l'objet avec de l'eau ou une solution de rinçage aqueuse ;
   b) on met en contact l'objet avec une solution aqueuse acide ;
   b1) on met en contact l'objet avec de l'eau ou une solution de rinçage aqueuse.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'objet est pourvu d'un revêtement comprenant une ou plusieurs couches.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le ou lesdites couches sont des couches de peinture.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, dans lequel le revêtement comprend plusieurs couches, qui diffèrent par leur composition et/ou leur épaisseur et/ou la nature du ou des contaminants se trouvant sur et/ou dans chacune des couches.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel lesdits contaminants sont des éléments radioactifs.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution aqueuse basique de l'étape a) est choisie parmi les solutions aqueuses de soude et les solutions aqueuses de potasse.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution aqueuse basique, par exemple la solution aqueuse de soude de l'étape a), a une concentration massique de 0,5 à 90%, de préférence de 30%.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la mise en contact de l'objet avec la solution aqueuse basique est réalisée à une température de 25 à 90°C, de préférence de 40°C à 90°C, par exemple de 60°C.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la durée de la mise en contact de l'objet avec la solution basique, par exemple de la solution aqueuse de soude est de 10 minutes à 1 heure 20 minutes

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la mise en contact de l'objet avec la solution basique, par exemple la solution aqueuse de soude, est réalisée par immersion de l'objet dans un bain, de préférence agité, de la solution basique.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel on fait recirculer en boucle fermée la solution aqueuse basique, par exemple la solution aqueuse de soude, formant le bain.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution aqueuse acide de l'étape b) est choisie parmi les solutions aqueuses d'acide nitrique et les solutions aqueuses d'acide acétique.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la solution de l'étape b) est une solution d'acide nitrique à une concentration massique de 0,5 à 90%, de préférence de 30%.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel la solution de l'étape b) est une solution d'acide acétique à une concentration massique de 0,5 à 90%, de préférence de 30%.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la mise en contact de l'objet avec la solution acide, par exemple la solution aqueuse d'acide nitrique ou d'acide acétique, est réalisée à température ambiante.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la durée de la mise en contact de l'objet avec la solution acide, par exemple la solution aqueuse d'acide nitrique ou d'acide acétique est de 15 minutes à 60 minutes, de préférence de 30 minutes.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la mise en contact de l'objet avec la solution acide par exemple la solution d'acide nitrique ou acétique est réalisée par immersion de l'objet dans un bain de la solution d'acide nitrique ou acétique.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel on fait recirculer en boucle fermée la solution acide, par exemple la solution aqueuse d'acide nitrique ou d'acide acétique, formant le bain.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape a1) et l'étape b1) ont une durée de 5 à 15 minutes.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape b1) est suivi d'une étape de séchage.

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 05 10 7043

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	US 5 093 072 A (GUY ET AL) 3 mars 1992 (1992-03-03) * colonne 1, ligne 47 - colonne 4, ligne 13; revendications 1,2 * -----	1,5-13, 15-20	G21F9/28 G21F9/30 C23G1/14 C23G1/02
A,D	US 5 340 505 A (HANULIK ET AL) 23 août 1994 (1994-08-23) * colonne 2, ligne 20 - colonne 6, ligne 44 * -----	1-20	
A,D	US 3 669 758 A (CHARLES R. KONECNY) 13 juin 1972 (1972-06-13) * colonne 2, ligne 35 - colonne 6, ligne 75 * -----	1-20	
A,D	US 5 678 232 A (D'MUHALA ET AL) 14 octobre 1997 (1997-10-14) * le document en entier * -----	1-20	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)

G21F
C23G
G21C

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
Munich	16 novembre 2005	Lohberger, S

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
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

4

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO. EP 05 10 7043

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits members sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-11-2005

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5093072 A	03-03-1992	EP 0404928 A1	02-01-1991
		FR 2641895 A1	20-07-1990
		WO 9008385 A1	26-07-1990
US 5340505 A	23-08-1994	CA 2054234 A1	27-04-1992
		CA 2054236 A1	27-04-1992
		CH 682023 A5	30-06-1993
		CS 9103253 A3	17-06-1992
		DE 59104768 D1	06-04-1995
		EP 0483053 A1	29-04-1992
		ES 2071278 T3	16-06-1995
		FI 914870 A	27-04-1992
		HU 69460 A2	28-09-1995
		JP 4285898 A	09-10-1992
		RU 2029400 C1	20-02-1995
US 3669758 A	13-06-1972	BE 729801 A	15-09-1969
		CH 516652 A	15-12-1971
		DE 1913402 A1	13-11-1969
		ES 364950 A1	01-01-1972
		FR 2007345 A5	09-01-1970
		GB 1229395 A	21-04-1971
		NL 6904161 A	23-09-1969
		SE 352110 B	18-12-1972
US 5678232 A	14-10-1997	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82