

**PROCEDES DE DECONTAMINATION
PAR PULVERISATION DE GELS
APPLICATION INDUSTRIELLE**

CEA - DCC - CADARACHE

G. Brunel - J.P. Gauchon

Introduction

Dans le cadre du programme nucléaire français, DCC-DSD-SDFMA est chargé des études concernant les déchets de faible et moyenne activité.

Au sein de cette unité, les études dans le domaine de la décontamination visent les objectifs suivants :

- Amélioration de la décontamination en développant lorsque le déchet s'y prête des méthodes permettant d'atteindre des activités résiduelles relativement faible (de l'ordre du Bq/cm² de façon à pouvoir éventuellement recycler les matériaux traités dans les domaines public ou nucléaire.
- Diminuer l'exposition des travailleurs qui assurent le démantèlement ou la maintenance des installations.
- Diminuer les volumes de déchets secondaires générés par l'application d'une méthode de décontamination.
- Faciliter le traitement et le conditionnement de ces déchets secondaires.
- Mettre en application des méthodes dont la mise en oeuvre est rapide et facile.

Parmi toutes les méthodes développées dans nos laboratoires, qu'elles soient chimiques, électrochimiques ou mécaniques, la pulvérisation de gels chargés de réactifs chimiques adaptés à la décontamination nous a paru répondre aux objectifs précédents et nous avons donc développé cette méthode jusqu'au stade industriel sur plusieurs sites nucléaires.

Il s'agit d'une technique qui consiste à pulvériser sur les surfaces à décontaminer des solutions visqueuses, inertes chimiquement qui jouent le rôle de support dynamique, chargées de réactifs chimiques adaptés au type du matériau contaminé et au type de contamination à déplacer.

La pulvérisation de cette solution dont la viscosité est comprise entre 300 et 600 cps a pour résultat de déposer sur la surface à décontaminer un film d'épaisseur limitée. Le temps de contact entre l'agent chimique responsable de la décontamination et le support et par conséquent le temps de réaction et l'érosion sont ainsi contrôlés.

Le matériel de pulvérisation utilisé est du même type que celui utilisé pour la projection de peinture. Le gel décontaminant étant hydrosoluble un simple rinçage permet, après son action, d'éliminer le gel et donc la contamination de la surface. L'étude qui a permis d'optimiser la formulation des gels a nécessité des essais sur des échantillons non actifs au laboratoire où les paramètres tels que l'érosion et la vitesse d'érosion, l'influence de la méthode sur l'état de surface du matériau par mesure de rugosité et l'observation au microscope à balayage électronique.

Des essais sur des échantillons réels contaminés de petite taille ont ensuite été réalisés de manière à déterminer les facteurs de décontamination obtenus et la nature des déchets secondaires produits. Ces échantillons proviennent d'un circuit de refroidissement, d'un réacteur UNGG d'une station de traitement des déchets solides par enrobage dans le bitume. Par ailleurs des essais sur de petites surfaces ont été réalisés sur les parois d'une cellule du DGR/SAP.

La qualification des procédés mis au point au laboratoire s'est effectuée sur les installations à décontaminer et sur des projets pilotes.

Un bilan précis des déchets secondaires a été effectué à la suite de chacune de ces opérations pilotes.

La mise en oeuvre relativement facile de ce procédé et le fait qu'il nécessite une application régulière du gel sur toute la surface à décontaminer convient parfaitement à une mise en oeuvre automatisée (vitesse de pulvérisation régulière, distance entre la buse et la surface) par l'intermédiaire d'un robot par exemple.

Nous avons choisi trois exemples d'application industrielle de ce procédé : la première concerne la décontamination du circuit de refroidissement du réacteur UNGG G2, la deuxième concerne la décontamination de la station d'enrobage dans le bitume et la dernière la décontamination des parois d'une cellule.

I. Décontamination d'une station d'enrobage dans le bitume

La station d'enrobage dans le bitume de la centrale EL4 a permis de conditionner entre 1980 et 1983 environ 150 m³ de concentrats d'évaporation. Cette station a ensuite été décontaminée, puis démontée et transférée sur la centre de Cadarache.

L'opération de décontamination à l'échelle industrielle de cette unité a permis de tester la méthode de pulvérisation de gel ainsi que la recirculation et le trempage en bains chimiques.

Une grande partie de la station a été décontaminée par pulvérisation de gels. Les déchets secondaires générés ont été traités et conditionnés dans le bitume.

. Description de la station d'enrobage dans le bitume

La station d'enrobage par le bitume implantée dans un bâtiment du centre de Brennilis était composée :

- d'une cellule de moyenne activité pour le transfert des concentrats,
- d'une cellule faible activité pour le rinçage des fûts,
- d'une cuve de préparation qui permet d'ajuster le pH et d'ajouter les réactifs nécessaires à la fabrication de l'enrobé,
- d'un évaporateur à couche mince du type Luwa et de pompes d'alimentation,
- d'une cellule d'enrobage où s'effectue la coulée dans des fûts et le transfert de ceux-ci.

Caractéristiques de la contamination

La contamination superficielle des équipements varie selon la fonction et l'état de surface du composant, le flux de concentrat, la présence de dépôts d'oxydes, de sels, de graisses...

La proportion relative d'émetteurs gamma présents dans les effluents de décontamination (cuvées 169 et 170) peut être comparée à celle des dernières cuvées de concentrats d'évaporation (159 à 168).

Caractéristiques radiochimiques des cuvées 159 à 170

Emetteurs gamma présents	Cuvées 159 à 168	Cuvée 169	Cuvée 170
137 Cs	34,3 à 86,7 %	77,4 %	82,8 %
60 Co	8,4 à 42,8 %	14,3 %	9,1 %
134 Cs	5,1 à 7,3 %	3,8 %	6,7 %
54 Mn	n.d. 5,7 %	1,3 %	0,3 %
65 Zn	n.d. 17,1 %	3,2 %	1,1 %

L'activité en tritium était voisine pour toutes les cuves de 1 MBq/l, l'activité en émetteurs alpha étant inférieure ou égale à 20 MBq/m³.

On observe une rétention sensible du césium sur les surfaces contaminées, les proportions de ce radioéléments étant voisines de celles trouvées dans les cuvées les plus actives.

On remarque également une précipitation préférentielle dans la partie amont de la station des radionucléides isotopes des éléments de transition.

Réactifs utilisés

Les critères de choix des réactifs ont été de trouver des réactifs utilisables sur l'ensemble des pièces à décontaminer, de tenir compte de la nature des surfaces à décontaminer et de la présence sur certains équipements d'un dépôt d'oxyde de manganèse particulièrement actif.

Pour ces raisons le mélange fluoronitrooxalique a été retenu avec des concentrations dépendant essentiellement du niveau de contamination des pièces à traiter.

- Acide nitrique : 2 à 5 mole/l (5 mole/l est la concentration maximale admissible dans le gélifiant considéré).
- Acide fluorhydrique : 0,05 à 1,6 mole/l.
- Acide oxalique : 0,08 à 0,25 mole/l.

D'une manière systématique 0,2 % de détergent non ionique a été ajouté. (CEMULSOL NP3)

Le gélifiant utilisé (1 à 2 %) pour préparer les gels hydrosolubles est une carboxyméthylcellulose (BLANOSE R7H).

Après décontamination, les gels, les solutions chimiques et les solutions de rinçage étaient envoyées dans la cuve de préparation après complexation des ions fluorures par une solution de nitrate d'aluminium.

Les gels chargés en réactifs chimiques ainsi que l'eau de rinçage ont été pulvérisés à l'aide d'un compresseur "air-less" du même type que ceux utilisés pour la pulvérisation des peintures (Groupes ATLAS COPCO HYDRIC A3) avec une buse à jet plat de 65° (P = 168 bars, Q = 45 l/h).

. Décontamination des principaux éléments

- Cellule faible activité et circuit avec la cuve de préparation

L'assainissement s'est déroulé en plusieurs étapes :

- grattage et aspiration des déchets solides,
- rinçage préliminaire du plancher, des flancs de cellule à l'aide d'eau chaude
- pulvérisation sur l'ensemble de la cellule de 3 litres de gels
- après rinçage, une deuxième pulvérisation a été réalisée.

La décontamination de la cellule FA et du circuit a produit 280 litres d'effluent acide.

- Cellule moyenne activité et circuit de liaison avec la cuve de préparation

Cinq pulvérisations de gels ont été nécessaires pour obtenir une activité résiduelle proche du bruit de fond des appareils de mesure.

- . deux pulvérisations de gels fluonitrooxalique
- . un dégraissage par un gel alcalin (soude 5 mol/l)
- . deux séquences de décontamination par un gel acide

La décontamination de la cellule MA et du circuit de liaison a produit 485 litres d'effluent acide (27 l de gels, 30 l de solution et 428 l d'eau de rinçage).

- Cuve de préparation et d'alimentation

La décontamination des parties externes des tubes (18 m²), du bac (10 m²) et de la partie latérale interne du bac (5,6 m²) a nécessité 3 pulvérisations de gels fluonitrooxalique soit 20 litres ainsi que 200 litres d'eau de rinçage).

- Sols et enceintes de protections biologiques

Les sols ont été décontaminés après grattage et aspiration des déchets solides par 100 litres en 3 séquences d'une solution oxalonitrique (H₂ C₂ O₄ 0,1 mol/l - HNO₃ 2 mol/l - Tensioactif 0,5 %).

La décontamination des protections biologiques a été réalisée par trempage dans l'acide nitrique 7 mol/l. La vitesse de dissolution du plomb dans ce milieu étant de 45 μm/h.

L'acide nitrique et l'eau de rinçage sont renouvelés toutes les dix séquences soit toutes les 4 tonnes de plomb traitées.

Au total, 14 bains ont conduit à la production de 4,2 m³ d'effluents acides (1,68 m³ d'acide nitrique et 2,52 m³ d'eau de rinçage). Ces effluents ont été neutralisés par 1,18 m³ de soude : nous avons produit 147 litres de boues.

Après décontamination l'activité résiduelle des briques ne devait pas dépasser 3,7 Bq/cm². Sur les 115 tonnes de plomb décontaminés, 2 tonnes seulement n'ont pu être ramenées à 3,7 Bq/cm² : leur activité résiduelle était comprise entre 3,7 Bq/cm² et 37 Bq/cm².

Bilan de l'opération d'assainissement

- Réactifs utilisés - Déchets liquides produits

Les quantités de réactifs utilisées sont données dans le TABLEAU n° 2 montrent que la décontamination des protections biologiques, des cuves et de leur bac de rétention a consommé 90 % de la totalité des réactifs utilisés alors que 10 % seulement proviennent de la pulvérisation de gels.

Par ailleurs le tableau n° 2 qui donne les quantités d'effluents produits pour chaque type ou méthode de décontamination montre que les effluents produits par le rinçage des gels ont une salinité 4 fois plus faible que les solutions chimiques et 5 fois plus faible que les effluents produits par la décontamination du plomb.

TABLEAU 2

Estimation pour chaque type de décontamination
des effluents produits et des déchets utilisés
(Volume total d'effluents produits : 7,216 m³)

POSTE CONCERNE	Gels chargés en réactifs	Solutions Chimiques	Décon. Pb en bain
Solutions (ou gels) chargés en réactifs %	0,9	5,7	23,3
Eau de rinçage %	8,7	6,7	34,9
Soude de neutralisation %	0,4	3,1	16,3
Effluent obtenu % (l)	10 (721)	15,5 (1119)	74,5 (5376)
<u>REACTIFS UTILISES</u> (mol)			
Acide nitrique	276	1030	11760
Acide fluorhydrique	20,5	401,5	-
Acide oxalique	5,5	78,7	-
Nitrate d'aluminium	11	214	-
Soude	315	2230	11760
SALINITE TOTALE (eq/l)	0,44	1,99	2,19
Estimation des surfaces (m ²) ou des longueurs (m) de tuyauteries décontaminées	150 à 200 m ²	Sols 70 m ² Acier inox 20 m ² Tuyauteries 50 m	392 m ²

Ces chiffres mettent en évidence le caractère économique de la décontamination par des gels surtout lorsqu'on sait que chaque surface a subi 2 à 3 séquences de pulvérisation.

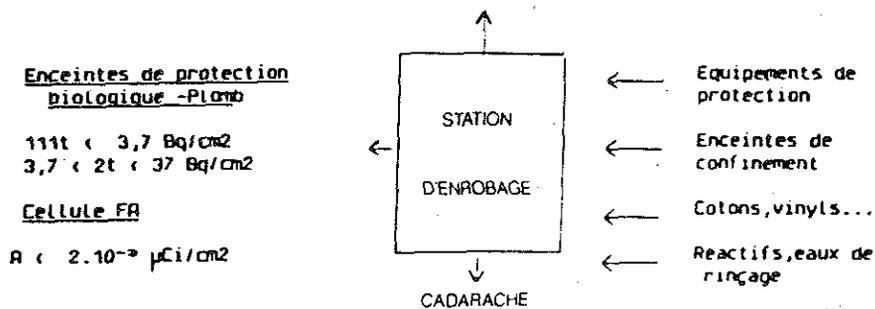
- Déchets solides

Les déchets solides produits par la décontamination et le démontage de l'installation sont donnés dans le TABLEAU 3.

TABLEAU 3

Déchets faible activité (m3)			Déchets moyenne activité
Doses au contact	Compactables	Non compactables	Déchets divers (=1 rad/h)
0-5	12,075	5,375	.425l Enrobé Bitume: 600 t
6-10	2,475	2,125	
11-50	1,625	2,275	
51-100	1	1,325	
101-200	0	0,65	

CENTRE de STOCKAGE de la MANCHE



Nature des colis	Masse (t)	Volume (m3)	Activités radiochimiques
3 conteneurs DV29 (matériels)	45	96	Frottis (3,7 Bq/cm ²
2 cubitainers LR32	5,5	5,4	Activité Bq/l: 134+137Cs (370 60Co :1650
2 fûts d'oxyde de plomb	0,150 (66% Pb)	=0,1	5mrad/h au contact
1 Savoyarde	15	40	Inactif

Faible activité

déchets compactables	17,2 m3
déchets non compactables	11,8 m3

Moyenne activité

déchets non compactables enrobé réalisé avec les effluents de décontamination	425 litres 600 litres
---	--------------------------

Au cours de cette opération, 45 tonnes d'équipements récupérables (AR < 3,7 Bq/cm²) ont été rapatriés sur Cadarache ainsi que 15 tonnes de pièces inactives.

Par ailleurs sur les 113 tonnes de plomb, 56 tonnes ont été décontaminées en un seul trempage, 2 tonnes ont subi 3 trempages ce qui conduit à :

111 t : activité résiduelle inférieure à 3,7 Bq/cm²
2 t : 3,7 < AR < 37 Bq/cm²

L'activité résiduelle surfacique de la cellule FA était après décontamination de $2 \cdot 10^{-3}$ Bq/cm² sur les parois et $5 \cdot 10^{-4}$ au fond.

La décontamination avant son démontage de la station de bitumage de Brennilis a permis d'appliquer à l'échelle industrielle la technique de pulvérisation de gels.

Les bilans effectués par rapport à ceux d'autres techniques plus classiques (trempage, circulation) montre que cette technique est la plus intéressante économiquement vu le faible volume de réactifs mis en jeu et la faible quantité de déchets secondaires générés.

II. Décontamination du circuit de refroidissement CO₂ d'un réacteur UNGG

Dans le cadre du déclassement du réacteur UNGG G2 à Marcoule, la méthode de pulvérisation de gels chargés en réactifs chimiques a été choisie pour la décontamination du circuit de refroidissement CO₂.

En effet, des essais au laboratoire sur des échantillons du circuit à décontaminer ont permis de comparer plusieurs procédés de décontamination : trempage en bains chimiques, pulvérisation de gels, jet haute pression, tampon électrolytique, pulvérisation d'abrasifs.

A la suite de ces essais, la pulvérisation de gels a été choisie comme méthode principale de décontamination des circuits CO₂.

Une deuxième série d'essais, sur des plaques de 50 cm de côté a permis de parachever le choix des réactifs à incorporer dans les gels et d'évaluer précisément le bilan de la décontamination échelle 1. Au cours de cette étape, le facteur de décontamination obtenu a été déterminé et le traitement des déchets secondaires a été étudié.

Enfin une troisième étape a permis de qualifier la méthode sur le site au cours d'un essai échelle 1 au cours duquel 11 m de tuyauteries de 1,6 m de diamètre ont été décontaminés.

- Décontamination de plaques 50 cm X 50 cm provenant de tuyauterie du circuit CO₂

Les essais ont été réalisés à partir d'un gel contenant une solution sulfophosphorique. Le TABLEAU 4 donne la localisation des échantillons sur lesquels les essais ont été faits ainsi que la méthode de découpe utilisée, le découpage au moyen de chalumeau ou de torche à plasma provoquant des coulures et fixant la contamination dans la zone de coupe.

TABLEAU 4

Echantillons prélevés sur le circuit CO₂

ZONE DU CIRCUIT CO ₂	NUMERO DE L'ECHANTILLON	TYPE DE DECOUPE
ZONE CHAUDE PARTIE EST	EP1	TORCHE AU PLASMA
	EP2	TORCHE AU PLASMA
	EP3	TORCHE AU PLASMA
	EM1	MEULE
	EM2	MEULE
	EM3	MEULE
ZONE CHAUDE PARTIE OUEST	OC1	CHALUMEAU
	OC2	CHALUMEAU
	OM1	MEULE
	OM2	MEULE
ZONE FROIDE	M1	MEULE
	M2	MEULE
	M3	MEULE
	M4	MEULE
	C1	CHALUMEAU
	C2	CHALUMEAU
	C3	CHALUMEAU
	P1	TORCHE AU PLASMA
	P2	TORCHE AU PLASMA
	P3	TORCHE AU PLASMA

L'activité initiale de ces plaques est principalement due au cobalt 60 qui représente environ 95 % de l'activité totale.

trois types de gels ont été étudiés. Il s'agit :

- . Gel soude (masse volumique 1)
Soude 3 mol/l + agent gélifiant 18 % en poids.
- . Gel soude permanganate (masse volumique 1)
Soude 3 mol/l - KMnO₄ (3 mol/l) - Agent gélifiant 18 % en poids.
- . Gel sulfophosphorique (masse volumique 1,28)
H₂ SO₄ (3 mol/l) + H₃ PO₄ (3 mol/l)
Agent gélifiant 16 % en poids - Détergent 0,2 % en poids

Le rinçage de chacune des plaques (à l'exception de la plaque P2) a été fait par un nettoyeur haute pression à 150 bars. Le volume nécessaire au rinçage est d'environ 28 l/m² mais l'utilisation du compresseur airless pour le rinçage donne de 8 à 10 l/m² d'effluent.

Les résultats de la décontamination sont donnés dans le TABLEAU n° 5. L'activité initiale des pièces traitées était de l'ordre de 30 Bq/cm² pour la partie froide et 100 Bq/cm² pour la partie chaude.

TABLEAU 5

Résultats des essais de décontamination

Pièce	Nature du gel	Masse de gel(g/cm ²)	Volume d'eau de rinçage (l/m ²)	Activité initiale et après le gel (Bq/cm ²)
M3	2	192	20,0	23,1
	2	200	20,0	0,4 < 0,1
M2	1	161	28,0	40,6
	2	172	27,6	1,9 0,4
C1	2	196	28,4	40,0
	2	163	18,8	0,9 0,2
P3	2	162	26,0	37,1
	2	135	24,4	0,9 0,4
EM2	2	300	20,0	89,3
	2	220	20,0	7,3 0,5
OM1	1A	132	20,4	116,2
	2	240	22,0	58,7
	2	240	30,8	0,3 < 0,1

Les résultats de décontamination sont donnés dans le TABLEAU n° 6 ; ils montrent que l'activité résiduelle est inférieure à 0,4 Bq/cm² sur la partie froide et 0,5 Bq/cm² sur la partie chaude.

TABLEAU 6

Résultats des essais sur l'installation

Valeurs moyennes sur les 3 tronçons

Masse de gel acide pulvérisé : 24 kg (435 g/m²)
 Masse de gel alcalin pulvérisé : 17 kg (310 g/m²)

Activité initiale : 100 Bq/cm²

Valeurs par tronçon

Tronçon	TEMPS DE PULVERISATION Minutes				VOLUME D'EFFLUENTS (l)			ACTIVITE RESIDUELLE des PIECES Bq/cm ²
	GEL BASIQ.	RINCA. GEL BASIQ.	GEL ACIDE	RINCA. GEL ACIDE	RINCA. GEL BASIQ.	RINCA. GEL ACIDE	MELAN.	(Co60+Cs137)
1 3 m	3	20	3	25	16	45	91 * 28 %	< 0,2
2 3,5 m	4	30	4	35	50	75	125 * 36 %	< 0,1
3 4,4 m	6	35	6	55	110	70	180 * 45 %	< 0,1

- Traitement des effluents produits

Les essais de traitement des effluents ont été étudiés sur le mélange des effluents basiques et acides, il s'agit :

- d'un traitement par la chaux et le nitrate ferrique (précipitation des phosphates)
- d'un traitement par la chaux et le nitrate de baryum (précipitation des sulfates)
- d'une simple neutralisation
- d'une neutralisation et ajout de précipité préformé de ferrocyanure de nickel (PPFNI)

Les résultats obtenus montrent que, compte tenu de l'activité de départ relativement faible, une simple neutralisation conduit, après séparation des boues, à un surnageant de 1000 Bq/l en partant d'un effluent à 8000 Bq.g.

- Essais sur site

Un essai de décontamination a été réalisé sur une portion de circuit de refroidissement CO₂ de 10 mètres de longueur environ suivant le mode opératoire :

- a) Pulvérisation d'un gel alcalin de composition
 - NaOH : 3 mol/l
 - Géifiant alcalin (16 %) à 60 minutes
 - Temps de contact 30 minutes
- b) Rinçage à l'eau à l'aide du même groupe de pulvérisation
- c) Pulvérisation d'un gel acide dont la composition est :
 - H3 PO4 3 mol/l
 - H2 SO4 3 mol/l
 - Silice (16 %)
 - Cemulsol FM 33 (0,2 %)
 - Temps de contact : 30 à 60 minutes
- d) Rinçage
- e) Mélange des effluents (neutralisation à la soude)

Ce test s'est déroulé sur une portion de tuyauteries de 10,9 m de longueur et de 1,6 mètre de diamètre ce qui représente une surface de 55 m² environ.

Le tableau 6 dans lequel on trouve les résultats de décontamination sur site montre que les résultats prometteurs obtenus au laboratoire sont confirmés à l'échelle industrielle.

Conclusion

La mise au point des procédés de décontamination doit tenir compte des critères techniques à atteindre (efficacité, facilité de mise en oeuvre, volume réduit de déchets secondaires faciles à traiter) mais aussi des propriétés particulières de la contamination déposée (nature du support, forme de la contamination, histoire du matériau).

Nous avons montré par ces deux exemples d'application industrielle de pulvérisation de gels en décontamination que nous avons affaire à un procédé qui remplissait les critères considérés et qu'il est donc possible de décontaminer de grandes surfaces au moyen de cette technique qui, de plus, présentait l'avantage d'être facilement mise en oeuvre au moyen d'un robot dans le but de limiter l'exposition du personnel au cours de l'opération de décontamination.