



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 412 464 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
30.11.2005 Bulletin 2005/48

(51) Int Cl.7: **C11D 3/02**, C11D 1/72,
C11D 11/00, C11D 17/00,
C23G 1/02, G21F 9/00

(21) Numéro de dépôt: **02764987.0**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2002/002524

(22) Date de dépôt: **16.07.2002**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/008526 (30.01.2003 Gazette 2003/05)

(54) **COMPOSITION DE DEGRAISSAGE UTILISABLE POUR LE DEGRAISSAGE ET/OU LA
DECONTAMINATION DE SURFACES SOLIDES**

ENTFETTUNGSMITTEL ZUM ENTFETTEN UND/ODER DEKONTAMINIEREN DER HARTEN
OBERFLÄCHEN

DEGREASING COMPOSITION USEFUL FOR DEGREASING AND/OR DECONTAMINATING
SOLID SURFACES

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

• **VAUCLAIR, Laetitia**
F-04220 SAINTE TULLE (FR)

(30) Priorité: **17.07.2001 FR 0109519**

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

(43) Date de publication de la demande:
28.04.2004 Bulletin 2004/18

(56) Documents cités:
WO-A-97/35323 **FR-A- 2 781 809**
GB-A- 1 092 868

(73) Titulaires:
• **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**
75752 Paris Cédex 15 (FR)
• **COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES**
NUCLEAIRES
78140 Velizy Villacoublay (FR)

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 198311**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A97, AN 1983-27001K XP002194282 & SU 926 077
A (DEVYATKINA T S), 7 mai 1982 (1982-05-07)

(72) Inventeurs:
• **FOURNEL, Bruno**
F-83560 VINON/VERDON (FR)

EP 1 412 464 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**Domaine technique**

[0001] L'invention se rapporte à une composition de dégraissage, ainsi qu'à un gel et à une mousse de dégraissage qui comprennent ladite composition.

[0002] L'invention se rapporte également à un procédé de dégraissage et/ou de décontamination d'une surface utilisant ladite composition, ledit gel et/ou ladite mousse de dégraissage.

[0003] La présente invention trouve par exemple, mais sans y être limitée, une application dans le dégraissage de surfaces, notamment de surfaces métalliques telles que des appareils, des composants, des sols, etc... d'une usine de retraitement de combustibles nucléaires irradiés. Ces surfaces sont, ou peuvent être, en contact avec une ou plusieurs substances grasses qui peuvent être contaminées. Il est donc nécessaire de nettoyer régulièrement ces surfaces dans un but d'assainissement et/ou de décontamination radioactive.

[0004] Par exemple, une de ces substances est un solvant appelé tributylphosphate (TBP) qui est utilisé dans des cycles d'extraction de métaux radioactifs tels que l'uranium et le plutonium. Au cours de ces cycles d'extraction, ce solvant acquiert une activité radiochimique particulièrement importante, puisqu'il peut contenir jusqu'à quelques dizaines de grammes d'uranium et/ou de plutonium par litre. Ce solvant peut alors devenir un solvant à haute activité (solvant HA) ou un solvant à très haute activité (solvant THA). La présence de ces solvants HA et THA sur certains des composants des usines de retraitement de combustibles irradiés tels que des mélangeurs-décanteurs, des colonnes d'extraction, etc... conduit souvent à la formation de surfaces métalliques particulièrement organophiles qui favorisent des dépôts gras ultérieurs. Ces dépôts gras sont quasiment insensibles aux rinçages par des solutions aqueuses classiques utilisées en retraitement et nécessitent donc un traitement spécifique.

[0005] D'autres substances grasses susceptibles de se trouver sur ces surfaces sont les produits de dégradation du TBP obtenus par radiolyse du solvant, tels que l'acide dibutylphosphorique (HDBP), l'acide monobutylphosphorique (H_2MBP) et les sels et complexes de ces acides avec des métaux tels que l'uranium, le plutonium et les cations métalliques susceptibles d'être présents lors du retraitement des déchets nucléaires et notamment des combustibles irradiés. Ces surfaces peuvent également être contaminées par des oxydes d'uranium et de plutonium ainsi que des composés nitrates de ces éléments.

[0006] Il est donc nécessaire de décontaminer ces surfaces pour retirer non seulement les substances grasses mais aussi les produits contaminants, en particulier les produits radioactifs.

Etat de la technique antérieure

[0007] Le document FR-A-2 781 809 [1] décrit des compositions de dégraissage qui peuvent être utilisées pour dégraisser une surface métallique ayant été en contact avec un solvant tel que le TBP et/ou ses dérivés HDBP et H_2MBP et leurs sels et complexes, qui comprend un milieu basique tel que la soude, associé à deux tensioactifs non ioniques.

[0008] Cette composition de dégraissage utilise ainsi un milieu basique qui favorise une attaque chimique des graisses à éliminer par la réaction classique de saponification. La présence dans ce milieu des deux tensioactifs permet de diminuer la concentration en soude et d'améliorer l'étalement de la solution.

[0009] Cependant, l'emploi d'un milieu basique présente l'inconvénient, dans le domaine nucléaire, de conduire à la formation d'hydroxydes des métaux radioactifs, en particulier d'hydroxyde de plutonium, qui risque de se redéposer sur la surface métallique. De ce fait, il est nécessaire de réaliser des traitements complémentaires de solubilisation de ces hydroxydes, par exemple par des traitements acides.

[0010] Par ailleurs, la présence de soude dans les effluents conduit à une gestion délicate de ceux-ci et à une augmentation des volumes de solution nécessaires à l'assainissement des équipements nucléaires.

[0011] De plus, la soude présente l'inconvénient d'être peu compatible avec les matrices vitreuses de conditionnement des déchets ultimes issus du retraitement des combustibles nucléaires.

Exposé de l'invention

[0012] La présente invention a précisément pour objet une composition de dégraissage qui permet d'éliminer les inconvénients mentionnés ci-dessus, grâce à l'utilisation d'un milieu acide.

[0013] Selon l'invention, la composition liquide de dégraissage comprend une solution aqueuse d'un acide inorganique, contenant :

- au moins un premier tensioactif non ionique émulsionnant constitué par un alcool gras polyéthoxylé, et
- au moins un second tensioactif non ionique mouillant constitué par un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde

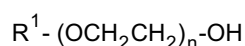
de propylène.

[0014] Ainsi, l'originalité de cette composition réside dans l'utilisation d'un acide inorganique, solvant qui est peu ou pas employé en détergence.

[0015] Dans cette composition, on utilise de l'acide nitrique qui fait partie des acides utilisés dans les installations de retraitement de combustibles nucléaires. La concentration en acide nitrique de la solution aqueuse est choisie de façon à pouvoir dissoudre dans celle-ci des quantités suffisantes des premier et second tensioactifs non ioniques. Généralement, la concentration en acide nitrique de la solution aqueuse est de 0,1 à 5 mol. L⁻¹.

[0016] Les tensioactifs utilisés sont solubles dans la solution d'acide nitrique et sont choisis de façon à permettre une solubilisation élevée du TBP, tout en conduisant à une solution ayant une température de trouble appropriée et un effet moussant contrôlé.

[0017] Le premier tensioactif non ionique émulsionnant est un alcool gras polyéthoxylé, répondant par exemple à la formule :



dans laquelle n est un nombre entier allant de 2 à 20, et R¹ est une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, ayant 9 à 18 atomes de carbone.

[0018] De préférence, n est un nombre entier allant de 6 à 15 et R¹ est un groupe alkyle de 11 à 13 atomes de carbone.

[0019] A titre d'exemple de tensioactif de ce type, on peut citer le produit commercialisé par Goldschmidt (France) sous le nom REWOPAL X 1207 L. Il comporte statistiquement 6 à 15 motifs oxyéthylénés par molécule et une chaîne carbonée comportant statistiquement 11 à 13 atomes de carbone. Ce tensioactif non ionique possède une valeur de balance hydrophile-lipophile (HLB) élevée, de 12,5.

[0020] En milieu nitrique 5 M, sa solubilité est de plusieurs dizaines de grammes à 25°C, par exemple de l'ordre de 80 g.L⁻¹. En milieu nitrique plus concentré, par exemple 15 M, la solubilité est plus faible, de l'ordre de 10 g.L⁻¹.

[0021] Le second tensioactif non ionique mouillant utilisé dans la composition de l'invention, permet de réduire la moussabilité du système tensioactif et d'augmenter la capacité de micellisation du système tensioactif ; il est choisi dans la famille des copolymères blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène. Ces tensioactifs non ioniques sont connus pour leurs bonnes propriétés mouillantes et ils présentent en outre un point de trouble, ce qui permet de fixer une température de trouble au-delà de laquelle le système devient parfaitement non moussant, en ajustant leur concentration dans la composition. Cette propriété est intéressante en termes de sûreté car elle fournit un moyen simple de maîtriser un moussage intempestif lors de l'application à l'échelle industrielle.

[0022] Le dégraissage d'une surface consiste notamment à solubiliser dans les micelles formées par l'association des tensioactifs dans la solution aqueuse, la (les) substance (s) présente (s) sur la surface à dégraisser. Ces micelles sont formées notamment avec l'alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé et contiennent la (les) substance(s) grasse (s) solubilisée (s) .

[0023] Les micelles sont des particules dynamiques qui se forment et se désagrègent sans cesse dans la solution. Lorsque la concentration d'un des tensioactifs de la composition selon l'invention est trop faible, notamment par rapport à la quantité de substance(s) grasse(s) à dissoudre, les micelles peuvent se dissocier et libérer la (les) substance(s) grasse(s) qui se redépote(nt) alors sur les surfaces dégraissées. La dissociation des micelles est visible et se traduit par la formation d'un trouble dans la solution. Cette dissociation peut se produire lorsque la composition selon l'invention est saturée en substance(s) grasse(s), et/ou à partir d'une certaine température.

[0024] La saturation de la composition selon l'invention par une substance grasse peut être mise en évidence par une mesure du "point de trouble" de cette composition. Le point de trouble est exprimé en degrés Celsius (°C). Le point de trouble d'un tensioactif non ionique correspond à une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile, et ceci se traduit, si la température du point de trouble est atteinte, par la séparation de phases; c'est-à-dire la démixtion du tensioactif.

[0025] Si le point de trouble arrive à température ambiante, cela peut entraîner un redépôt de la substance grasse sur les surfaces dégraissées, à température ambiante. Il est donc préférable que le point de trouble de la composition soit supérieur à la température utilisée pour le dégraissage, par exemple environ 20°C, lorsque le dégraissage est effectué à température ambiante ou une température supérieure à 20°C. Un point de trouble élevé traduit par ailleurs une capacité élevée de dissolution d'une substance grasse. La mesure du point de trouble permet donc notamment de mesurer l'efficacité de dégraissage de la composition selon l'invention. Cette efficacité de dégraissage peut également être mesurée par une mesure de la mouillabilité de cette surface.

[0026] Selon l'invention, on choisit la concentration du second tensioactif mouillant de la composition pour obtenir un point de trouble supérieur à la température à laquelle sera effectué le dégraissage.

[0027] Selon l'invention, le second tensioactif mouillant est de préférence constitué par un copolymère bloc d'oxyde

d'éthylène et d'oxyde de propylène comprenant de 1 à 8 motifs oxyde d'éthylène et de 3 à 12 motifs oxyde de propylène.

[0028] A titre d'exemple d'un copolymère bloc de ce type utilisable dans l'invention, on peut citer le produit commercialisé par Rhodia sous le nom ANTAROX FM 33. Celui-ci présente une solubilité dans l'acide nitrique concentré (15 M) à 20°C, de 3,0 à 3,5 g.L⁻¹.

[0029] Dans la composition de dégraissage de l'invention, la proportion de chacun des tensioactifs est déterminée en fonction des critères suivants :

- la température de trouble de la composition,
- la moussabilité de la composition, et
- la capacité de solubilisation du TBP.

[0030] Par ailleurs, on choisit de préférence des concentrations telles que la concentration totale en tensioactifs de la composition soit située dans la gamme allant de 1 à 20 g.L⁻¹.

[0031] Il est également préférable que la quantité du (des) premiers(s) tensioactif(s) soit supérieure à celle du (des) second(s) tensioactif(s). Généralement, le rapport massique du(des) premier(s) tensioactif(s) émulsionnant (s) au (x) second (s) tensioactif (s) mouillant(s) est de 2 à 10, de préférence d'environ 4. De façon préférée, dans ce cas le second tensioactif mouillant préféré est présent à 2g/L, et le premier tensioactif émulsionnant est présent à 8g/L.

[0032] Dans certains cas, on peut ajouter à la composition de dégraissage de l'invention un troisième tensioactif constitué par exemple par un ester phosphorique, en vue de diminuer la moussabilité du système tensioactif.

[0033] Cet ester phosphorique peut répondre à la formule C₅H₁₇OOP(OR²)₂ dans laquelle R² est un groupe hydrocarboné de 4 à 10 atomes de carbone.

[0034] A titre d'exemple de troisième tensioactif de ce type, on peut citer le produit commercialisé par Quarré Chim sous le nom VICTAWET 12. Il peut être présent dans la composition à une concentration de 0,1 à 3 g.L⁻¹, par exemple de 0,5 g.L⁻¹.

[0035] Conformément à l'invention, on peut aussi diminuer la moussabilité du système tensioactif en ajoutant à la composition 0 à 0,5 g.L⁻¹ de phosphate de tributyle (TBP) pour profiter du pouvoir antimoussant élevé dû à l'hydrophobie de la molécule de TBP.

[0036] En effet, l'effet antimoussant maximal du TBP est observé pour des valeurs très inférieures à la concentration maximale de TBP solubilisable dans la composition de l'invention.

[0037] On peut donc utiliser le TBP à des concentrations très faibles comme agent antimousse pour des applications très ponctuelles liées à des moussages intempestifs lors de l'application du traitement, notamment lors du transfert des compositions liquides dans les organes de pompage de l'usine. Il peut être également intégré dès la fabrication de la composition. Cette solution présente l'avantage, dans le cas d'une application au retraitement nucléaire, de ne pas nécessiter l'ajout d'un additif chimique de composition différente de ceux déjà présents dans les équipements.

[0038] La composition liquide de dégraissage de l'invention est particulièrement intéressante car elle permet d'assurer la solubilisation simultanée des graisses (TBP, HDBP, H₂MBP ainsi, a priori que les complexes U et Pu de DBP et MBP) et des oxydes en particulier les oxydes d'uranium ou de plutonium ainsi que des composés nitrates issus de ces éléments et insolubles en milieu soude. Elle permet aussi d'assurer la solubilisation des éventuels produits de corrosion de la surface métallique, en réalisant le traitement en une seule étape.

[0039] La composition liquide de dégraissage de l'invention peut être utilisée sous cette forme et mise en oeuvre de diverses manières, par exemple sous la forme de bains de trempage ou par aspersion.

[0040] On peut aussi utiliser la composition liquide de dégraissage de l'invention sous la forme d'une mousse en l'associant à une phase gazeuse. Dans ce cas, on peut ajouter à la mousse un ou plusieurs additifs choisis parmi ceux décrits dans FR-A-2 679 458 [2]. La mousse comme le liquide de dégraissage peuvent être utilisés pour le dégraissage et/ou la décontamination d'une surface, en mettant en contact la surface avec la mousse ou le liquide pour extraire dans celui-ci les produits contaminant cette surface.

[0041] La formulation peut être utilisée sous forme de mousse et être mise en circulation pour le nettoyage d'enceinte. Elle peut également être pulvérisée à l'aide d'un applicateur par exemple un canon à mousse. La formulation proposée ainsi que les proportions indiquées sont compatibles avec une utilisation du produit sous forme de mousse. On se placera cependant dans le domaine supérieur des concentrations indiquées pour les deux principaux tensioactifs. La moussabilité du système peut être également renforcée ou altérée par ajout de produits tiers comme par exemple ceux décrits dans la référence [2]. Ainsi, une déstabilisation pourra être obtenue par ajout d'Amonyl 675 SB commercialisé par SEPPIC (sulfo bétaine) jusqu'à 1,5% en masse. A l'inverse, la stabilité de la mousse peut être renforcée par l'ajout d'un viscosant par exemple de la gomme de xanthane dans des proportions massiques inférieures à 0,2%. La mise en oeuvre de la mousse peut aussi être réalisée comme il est décrit dans les références [2] et [3].

[0042] Dans le cas d'une mousse, la mise en contact peut être réalisée par mise en circulation de la mousse dans l'enceinte. On peut aussi pulvériser la mousse à l'aide d'un applicateur, par exemple un canon à mousse, ou encore utiliser les techniques décrites dans les documents FR-A-2 679 458 [2] et FR-A-2 773 725 [3] pour générer et appliquer

la mousse.

[0043] Selon l'invention, on peut encore utiliser la composition de dégraissage sous la forme de gel, en lui ajoutant un agent viscosant inorganique approprié tel que l'alumine ou la silice.

[0044] Dans ce cas, le gel peut être appliqué sur la surface à décontaminer à l'aide d'un applicateur, par exemple au pinceau ou par pulvérisation à l'aide d'une lance. On peut aussi utiliser les techniques de décontamination décrites dans les documents FR-A-2 695 839 [4], FR-A-2 656 949 [5] et FR-A-2 717 709 [6].

[0045] Ainsi, on peut appliquer le gel sur la surface à décontaminer par projection au pistolet, par trempage et égouttage, par emballage ou encore au moyen d'un pinceau. Il peut être ensuite éliminé de la surface en le décollant par un simple rinçage à l'eau, par exemple au moyen d'un jet d'eau. De préférence, on applique le gel par projection au pistolet, par exemple sous une pression (compresseur AIRLESS) au niveau de l'injecteur allant de 500 à 1000 N. cm⁻².

[0046] Aussi l'invention a également pour objet un procédé de décontamination et/ou de dégraissage d'une surface qui consiste à mettre en contact la surface avec une composition liquide, une mousse ou un gel conforme à l'invention, pour extraire dans cette composition, cette mousse ou ce gel, les produits contaminant cette surface.

[0047] Ces produits contaminants peuvent être un ou plusieurs des produits suivants : le phosphate de tributyle (TBP), l'acide dibutylphosphorique (HDBP), l'acide monobutylphosphorique (H₂MBP) et leurs sels et complexes d'uranium, de plutonium et de métaux radioactifs, et les oxydes et nitrates d'uranium et de plutonium.

[0048] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit d'exemples de réalisation, donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés.

Brève description des dessins

[0049] La figure 1 est un diagramme illustrant l'évolution de la solubilité apparente du TBP, S_{TBP} (en g.L⁻¹) en fonction de la concentration en acide nitrique du milieu (mol.L⁻¹), dans le cas d'une solution d'acide nitrique seule et dans le cas d'une composition de dégraissage conforme à l'invention constituée de HNO₃ contenant 8 g.L⁻¹ de REWOPAL et 2 g.L⁻¹ d'ANTAROX.

[0050] La figure 2 est un diagramme illustrant à titre comparatif l'évolution de la solubilité apparente du TBP, S_{TBP} (en g.L⁻¹) en fonction de la concentration en NaOH (mol.L⁻¹) d'une composition comportant les mêmes tensioactifs aux mêmes concentrations que la composition de la figure 1, en remplaçant HNO₃ par NaOH.

[0051] Les figures 3 et 4 sont des courbes illustrant les cinétiques de dégraissage d'une composition de dégraissage de l'invention en milieu nitrique 1 M (figure 3) et d'une composition de dégraissage de l'invention en milieu nitrique 5 M (figure 4), soit l'évolution de l'angle de contact $A_c(^{\circ})$ en fonction de la durée de trempage $t(s)$.

[0052] La figure 5 est un histogramme illustrant l'effet des compositions de dégraissage de l'invention et l'effet d'une solution d'acide nitrique pure ou d'une solution de soude pure sur la décontamination en amérium de surfaces métalliques, exprimée en activité surfacique ²⁴¹Am (Bq/cm²) avant et après décontamination.

Exemple 1 : Solubilisation apparente de TBP

[0053] Dans cet exemple, on étudie l'influence de la concentration en acide nitrique d'une composition de dégraissage de l'invention comprenant 8 g.L⁻¹ du premier tensioactif, REWOPAL X1207 L, et 2 g.L⁻¹ du second tensioactif ANTAROX FM 33.

[0054] On réalise donc des essais de solubilisation du TBP dans des solutions d'acide nitrique dont les concentrations en acide nitrique varient de 0,5 à 5 M, qui contiennent les quantités données ci-dessus de tensioactifs, en ajoutant du TBP dans la composition jusqu'à l'apparition d'un trouble persistant.

[0055] A titre comparatif, on effectue le même essai de solubilisation du TBP dans des solutions d'acide nitrique seul ayant des concentrations en HNO₃ allant de 0,5 à 5 mol.L⁻¹.

[0056] Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 1, qui illustre l'évolution de la solubilité apparente S_{TBP} (en g.L⁻¹) en fonction de la concentration en HNO₃ (en mol.L⁻¹).

[0057] On remarque ainsi que dans les deux cas la solubilité apparente maximale est observée pour une concentration en acide de l'ordre de 1 mol.L⁻¹, et que le gain dû à l'apport des tensioactifs dans la composition de l'invention est d'un facteur 12 par rapport au milieu nitrique seul.

[0058] L'apport des tensio-actifs se situe au niveau de leur capacité à éliminer des dépôts hydrophobes des surfaces solides grâce à leurs propriétés mouillantes et émulsionnantes. Or, la présence de ces dépôts d'origine organique même en faible quantité peut nuire de manière considérable aux traitements classiques à caractère hydrophile en leur interdisant l'accès à l'ensemble des surfaces contaminées. Le choix du TBP comme référence se justifie car celui-ci constitue le dépôt le plus hydrophobe susceptible d'être rencontré dans une usine de retraitement de combustibles nucléaires.

[0059] Le TBP est solubilisé dans les micelles formées par l'association des tensio-actifs dans la composition. Ces

micelles apparaissent pour des concentrations en tensioactifs supérieures à la concentration micellaire critique (CMC). Le cœur hydrophobe de la micelle agit comme microréacteur permettant la solubilisation de solvants organiques. La solubilité apparente résultant de l'incorporation de la matière organique dans les micelles est alors très supérieure à la solubilité vraie du TBP dans le milieu de référence, comme il ressort de la figure 1.

[0060] Sur la figure 2, on a représenté à titre comparatif les résultats obtenus lorsqu'on utilise les mêmes tensioactifs dans un milieu basique constitué par de la soude, la concentration en REWOPAL étant de 8 g.L⁻¹ et la concentration d'ANTAROX étant de 2 g.L⁻¹.

[0061] Sur cette figure 2, on a représenté l'évolution de la solubilité apparente du TBP S_{TBP} (en g.L⁻¹) en fonction de la concentration en NaOH (en mol.L⁻¹).

[0062] Dans ce cas, on voit que la solubilité apparente du TBP est beaucoup moins élevée que dans le cas du milieu acide nitrique, les tensioactifs utilisés ne permettent donc pas en milieu NaOH d'améliorer la solubilité apparente du TBP par rapport à ce que l'on obtient en milieu neutre (eau pure). Cet exemple traduit la spécificité de la formulation tensioactive en milieu acide.

Exemple 2 : Cinétiques de dégraissage de surfaces avec deux compositions de dégraissage conforme à l'invention

[0063] Dans cet exemple, on utilise les deux compositions de dégraissage suivantes :

Composition n°1	acide nitrique 1 M, REWOPAL 8 g.L ⁻¹ et ANTAROX 2 g.L ⁻¹
Composition n°2	acide nitrique 5 M, REWOPAL 8 g.L ⁻¹ et ANTAROX 2 g.L ⁻¹

[0064] Dans cet exemple, on recouvre une lame en acier inoxydable 304 L initialement propre d'un dépôt composé d'un mélange de TBP, HDBP et H₂MBP dans les proportions massiques suivantes : TBP 70%, HDBP 18%, H₂MBP 12%. Une mesure indirecte d'angle de contact initial est alors effectuée à l'aide d'un tensiomètre à lame de type Krüss K12. L'évolution de l'angle de contact est ensuite suivie après trempage de la lame dans la composition de dégraissage. Un angle de contact nul correspond à un dégraissage parfait.

[0065] La figure 3 illustre l'évolution de l'angle de contact A_c (en °) en fonction de la durée de trempage t (en s) de deux lames dans la composition n°1.

[0066] La figure 4 illustre l'évolution de l'angle de contact A_c (en degrés) en fonction de la durée de trempage t (en secondes) pour plusieurs essais réalisés avec la composition n°2.

[0067] Dans tous les cas, la masse initiale du dépôt était de 45 ± 4 mg.

[0068] Sur ces figures, on constate qu'un dégraissage total des lames est obtenu après 22 minutes de trempage pour la composition n°1 en milieu acide nitrique à la concentration 1 M. Cette durée est sensiblement écourtée pour la composition n°2 où le milieu acide nitrique est à la concentration 5 M. La durée nécessaire pour l'obtention d'un dégraissage total est alors ramenée à 5 minutes environ. Les durées de dégraissage sont sensiblement plus courtes que celles obtenues en milieu soude avec les compositions décrites dans le document [1].

Exemple 3 : Réduction du moussage par ajout d'un produit tiers

[0069] La présence de TBP a, en raison de l'hydrophobie de cette molécule un fort pouvoir antimoissant. Dans le cas des compositions en milieu acide nitrique de l'invention, le pouvoir antimoissant du TBP est évalué. Cette évaluation est effectuée en utilisant une colonne remplie de solution dans laquelle on introduit de l'air à travers un fritté pour former une mousse. L'expérience est arrêtée lorsqu'un temps maximal prédéfini est atteint (ici 280 secondes) ou lorsque la hauteur maximale disponible sur la colonne est atteinte (ici 26 cm). On détermine la hauteur maximale de mousse obtenue ou la durée nécessaire pour l'obtenir (tableau 1, 3ème colonne) ainsi que le temps mis par la mousse pour retomber d'une hauteur égale à la moitié de la hauteur maximale atteinte (tableau 1, 4ème colonne). Ces essais sont réalisés avec les compositions n°1 et n°2 de l'exemple précédent en leur ajoutant 0,6 ou 0, 0 5 g.L⁻¹ de TBP.

[0070] Le tableau 1 suivant donne les résultats obtenus. En tout état de cause, les pouvoirs moussants observés relèvent d'un domaine de très faible moussabilité.

Tableau 1

Effet antimoissant du TBP sur la composition			
Composition	Concentration en TBP (g.L ⁻¹)	Hauteur max (cm)/Durée (s)	Temps de (1) demi-vie (s)
REWOPAL 8 g.L ⁻¹ + ANTAROX 2 g.L ⁻¹ [HNO ₃] 1 M (n°1)	0	26/126	320
REWOPAL 8 g.L ⁻¹ + ANTAROX 2 g.L ⁻¹ [HNO ₃] 5 M (n°2)	0	12,5/280	66
REWOPAL 8 g.L ⁻¹ + ANTAROX 2 g.L ⁻¹ [HNO ₃] 1 M (n°1)	0,6	13/280	64
REWOPAL 8 g.L ⁻¹ + ANTAROX 2 g.L ⁻¹ [HNO ₃] 5 M (n°2)	0,05	5/280	22

(1) Temps mis par la mousse pour retomber d'une hauteur égale à la moitié de la hauteur maximale atteinte.

[0071] On constate ainsi qu'un effet antimoissant notable du TBP est observé pour des valeurs très inférieures à la concentration maximale de TBP solubilisable dans les deux compositions.

Exemple 4 : Décontamination de pièces métalliques contaminées par de l'américium²⁴¹

[0072] Dans ces essais, on immerge les pièces contaminées par de l'américium-241 dans les compositions de dégraissage suivantes :

Composition n°3	HNO ₃ 5M, ANTAROX 2 g.L ⁻¹ , REWOPAL 8 g.L ⁻¹
Composition n°4	HNO ₃ 0,5 M, ANTAROX 2 g. L ⁻¹ , REWOPAL 8 g.L ⁻¹ ,
Composition n°5	HNO ₃ 0, 5 M, ANTAROX 2 g.L ⁻¹ , REWOPAL 8 g.L ⁻¹

pendant 6 heures à 40°C.

[0073] Les essais sont réalisés avec des niveaux d'activité initiale en ²⁴¹Am différents.

[0074] On détermine alors l'activité surfacique finale en ²⁴¹Am (en Bq/cm²) des pièces après ce traitement.

[0075] Les résultats obtenus sont donnés sous forme d'histogramme sur la figure 5, qui indique également l'activité surfacique initiale des pièces en ²⁴¹Am (en Bq/cm²).

[0076] A partir de ces résultats, on détermine le facteur de décontamination FD, soit le rapport de l'activité initiale sur l'activité finale des pièces. Les valeurs obtenues sont données sur la figure 5.

[0077] Sur cette figure, on a également représenté à titre comparatif les résultats obtenus lorsqu'on utilise NaOH 5,5 M et HNO₃ 5M, à 40°C pendant 6 heures.

[0078] On remarque ainsi que l'efficacité des compositions de l'invention est nettement supérieure à celle d'une solution d'acide nitrique concentré ou de soude concentrée.

[0079] Les pièces traitées sont issues d'un équipement de procédé de retraitement de combustibles nucléaires. Elles ont été en contact avec du TBP et ses produits de dégradation.

Références citées

[0080]

[1] FR-A-2 781 809

[2] FR-A-2 679 458

[3] FR-A-2 773 725

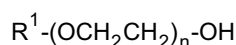
[4] FR-A-2 695 839

[5] FR-A-2 656 949

[6] FR-A-2 717 709

Revendications

1. Composition liquide de dégraissage comprenant une solution aqueuse d'acide nitrique, contenant :
 - au moins un premier tensioactif non ionique émulsionnant constitué par un alcool gras polyéthoxylé, et
 - au moins un second tensioactif non ionique mouillant constitué par un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la concentration en acide nitrique de la solution aqueuse est de 0,1 à 5 mol.L⁻¹.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans laquelle la concentration totale en tensioactifs est de 1 à 20 g.L⁻¹.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le premier tensioactif émulsionnant est un alcool gras polyéthoxylé de formule :



dans laquelle n est un nombre entier allant de 2 à 20, et R¹ est une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, ayant 9 à 18 atomes de carbone.

5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle n est un nombre entier allant de 6 à 15, et R¹ est un groupe alkyle de 11 à 13 atomes de carbone.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène est un copolymère bloc comprenant de 1 à 8 motifs oxyde d'éthylène et de 3 à 12 motifs oxyde de propylène.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le rapport massique du (des) premier (s) tensioactif(s) émulsionnant(s) au(x) second(s) tensioactif(s) mouillant(s) est de 2 à 10, de préférence d'environ 4.
8. Composition selon les revendications 6 et 7, comprenant 8 g.L⁻¹ du premier tensioactif émulsionnant et 2 g.L⁻¹ du second tensioactif mouillant.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, qui comprend de plus un troisième tensioactif constitué par un ester phosphorique.
10. Composition selon la revendication 9, dans laquelle l'ester phosphorique répond à la formule : C₅H₁₇OOP (OR²)₂ dans laquelle R² est un groupe hydrocarboné de 4 à 10 atomes de carbone.
11. composition selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, dans laquelle la concentration du troisième tensioactif est de 0,1 à 3 g.L⁻¹, de préférence de 0,5g - L⁻¹.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, qui comprend de plus 0 à 0,5 g.L⁻¹ de phosphate de tributyle en tant qu'agent antimoussant.
13. Mousse de dégraissage comprenant une phase gazeuse et une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
14. Mousse selon la revendication 13, qui comprend de plus un ou plusieurs additifs.
15. Gel de dégraissage comprenant une composition de dégraissage selon l'une quelconque des revendications 1 à

12, et un agent viscosant inorganique.

16. Gel selon la revendication 15, dans lequel l'agent viscosant est l'alumine ou la silice.

17. Procédé de dégraissage et/ou de décontamination d'une surface, qui consiste à mettre en contact la surface avec une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour extraire dans cette composition les produits contaminant cette surface.

18. Procédé de décontamination et/ou de dégraissage d'une surface, qui consiste à mettre en contact la surface avec une mousse selon l'une quelconque des revendications 13 et 14, pour extraire dans cette mousse les produits contaminant cette surface.

19. Procédé de décontamination et/ou de dégraissage d'une surface, qui consiste à mettre en contact la surface avec un gel selon l'une quelconque des revendications 15 et 16, pour extraire dans cette mousse les produits contaminant cette surface.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, dans lequel les produits contaminant la surface sont un ou plusieurs des produits suivants : le phosphate de tributyle (TBP), l'acide dibutylphosphorique (HDBP), l'acide monobutylphosphorique (H₂MBP) et leurs sels et complexes d'uranium, de plutonium et de métaux radioactifs, et les oxydes et nitrates d'uranium et de plutonium.

Patentansprüche

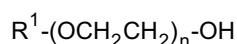
1. Flüssige Entfettungs-Zusammensetzung, die eine wässrige Salpetersäurelösung umfasst, die enthält:

- mindestens ein erstes emulgierendes, nicht-ionisches Tensid, bestehend aus einem polyethoxylierten Fettalkohol, und
- mindestens ein zweites benetzendes, nicht-ionisches Tensid, bestehend aus einem Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymer.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Salpetersäure-Konzentration in der wässrigen Lösung 0,1 bis 5 mol/L beträgt.

3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 und 2, in der die Gesamtkonzentration der Tenside 1 bis 20 g/L beträgt.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in der das erste emulgierende Tensid ein polyethoxylierter Fettalkohol der Formel ist:



in der n steht für eine ganze Zahl von 2 bis 20 und R¹ steht für eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette mit 9 bis 18 Kohlenstoffatomen.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, in der n für eine ganze Zahl von 6 bis 15 und R¹ für eine Alkylgruppe mit 11 bis 13 Kohlenstoffatomen stehen.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, in der das Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymer ein Blockcopolymer darstellt, das 1 bis 8 wiederkehrende Ethylenoxid-Einheiten und 3 bis 12 wiederkehrende Propylenoxid-Einheiten umfasst.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, in der das Massenverhältnis zwischen dem (den) ersten emulgierenden Tensid(en) und dem (den) zweiten emulgierenden Tensid(en) 2 bis 10, vorzugsweise etwa 4, beträgt.

8. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 6 und 7, die das emulgierende erste Tensid in einer Menge von 8 g/L

EP 1 412 464 B1

und das benetzende zweite Tensid in einer Menge von 2 g/L enthält.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, die außerdem ein drittes Tensid, bestehend aus einem Phosphorsäureester, umfasst.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, in welcher der Phosphorsäureester der Formel entspricht:



in der R² für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen steht.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 und 10, in der die Konzentration des dritten Tensids 0,1 bis 3 g/L, vorzugsweise 0,5 g/L, beträgt.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, die außerdem Tributylphosphat in einer Menge von 0 bis 0,5 g/L als Antischaummittel umfasst.

13. Entfettungs-Schaum, der eine Gasphase und eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 umfasst.

14. Schaum nach Anspruch 13, der darüber hinaus ein oder mehrere Additive umfasst.

15. Entfettungs-Gel, das eine Entfettungszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 und ein anorganisches Viskosifizierungsmittel umfasst.

16. Gel nach Anspruch 15, in dem das Viskosifizierungsmittel Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid ist.

17. Verfahren zum Entfetten und/oder Dekontaminieren einer Oberfläche, das darin besteht, dass man die Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 in Kontakt bringt, um die Produkte, welche diese Oberfläche kontaminieren, in diese Zusammensetzung zu extrahieren.

18. Verfahren zum Dekontaminieren und/oder Entfetten einer Oberfläche, das darin besteht, dass man die Oberfläche mit einem Schaum nach einem der Ansprüche 13 und 14 in Kontakt bringt, um die Produkte, welche diese Oberfläche kontaminieren, in diesen Schaum zu extrahieren.

19. Verfahren zum Dekontaminieren und/oder Entfetten einer Oberfläche, das darin besteht, dass man die Oberfläche mit einem Gel nach einem der Ansprüche 15 und 16 in Kontakt bringt, um die Produkte, welche diese Oberfläche kontaminieren, in diesen Schaum zu extrahieren.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, in dem die Produkte, welche die Oberfläche kontaminieren, eines oder mehrere der folgenden Produkte darstellen: Tributylphosphat (TBP), Dibutylphosphorsäure (HDBP), Monobutylphosphorsäure (H₂MBP) und ihre Salze und Komplexe von Uran, Plutonium und radioaktiven Metallen und die Oxide und Nitrate von Uran und Plutonium.

Claims

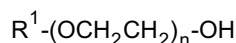
1. Liquid degreasing composition comprising an aqueous solution of an inorganic acid, including:

- at least one first, emulsifying non-ionic surfactant consisting of a polyethoxylated fatty alcohol, and
- at least one second, wetting non-ionic surfactant consisting of a copolymer of ethylene oxide and propylene oxide.

2. Composition according to claim 1, wherein the nitric acid concentration of the aqueous solution is from 0.1 to 5 mol.L⁻¹.

3. Composition according to either of claims 1 and 2, wherein the total surfactant concentration is from 1 to 20 g.L⁻¹.

4. Composition according to any one of claims 1 to 3, wherein the first, emulsifying surfactant is a polyethoxylated fatty alcohol of formula:



in which n is an integer ranging from 2 to 20 and R¹ is a saturated or unsaturated hydrocarbon chain having 9 to 18 carbon atoms.

5. Composition according to claim 4, wherein n is an integer ranging from 6 to 15 and R¹ is an alkyl group of 11 to 13 carbon atoms.

6. Composition according to any one of claims 1 to 5, wherein the copolymer of ethylene oxide and propylene oxide is a block copolymer containing from 1 to 8 ethylene oxide units and from 3 to 12 propylene oxide units.

7. Composition according to any one of claims 1 to 6 wherein the mass ratio of the first, emulsifying surfactant(s) to the second, wetting surfactant(s) is from 2 to 10, preferably around 4.

8. Composition according to claims 6 and 7, containing 8 g.L⁻¹ of the first, emulsifying surfactant and 2 g.L⁻¹ of the second, wetting surfactant.

9. Composition according to any one of claims 1 to 8, further comprising a third surfactant consisting of a phosphoric ester.

10. Composition according to claim 9, wherein the phosphoric ester is of the formula: C₅H₁₇OOP(OR²) in which R² is a hydrocarbon group of 4 to 10 carbon atoms.

11. Composition according to either of claims 9 and 10, wherein the concentration of the third surfactant is from 0.1 to 3 g.L⁻¹, preferably 0.5 g.L⁻¹.

12. Composition according to any one of claims 1 to 8, further comprising from 0 to 0.5 g.L⁻¹ of tributyl phosphate as antifoam.

13. Degreasing foam comprising a gas phase and a composition according to any one of claims 1 to 12.

14. Foam according to claim 13, further comprising one or more additives.

15. Degreasing gel comprising a degreasing composition according to any one of claims 1 to 12 and an inorganic viscosity enhancer.

16. Gel according to claim 15, wherein the viscosity enhancer is alumina or silica.

17. Method of degreasing and/or decontaminating a surface, which comprises contacting the surface with a composition according to any one of claims 1 to 12 in order to extract the products contaminating this surface into this composition.

18. Method degreasing and/or decontaminating a surface, which comprises contacting the surface with a foam according to either of claims 13 and 14 in order to extract the products contaminating this surface into this foam.

19. Method of degreasing and/or decontaminating a surface, which comprises contacting the surface with a gel according to either of claims 15 and 16 in order to extract the products contaminating this surface into this foam.

20. Method according to any one of claims 17 to 19, wherein the products contaminating the surface are one or more of the following products: tributyl phosphate (TBP), dibutylphosphoric acid (HDBP), monobutylphosphoric acid (H2MBP) and their salts and complexes with uranium, plutonium and radioactive metals, and the oxides and nitrates of uranium and of plutonium.

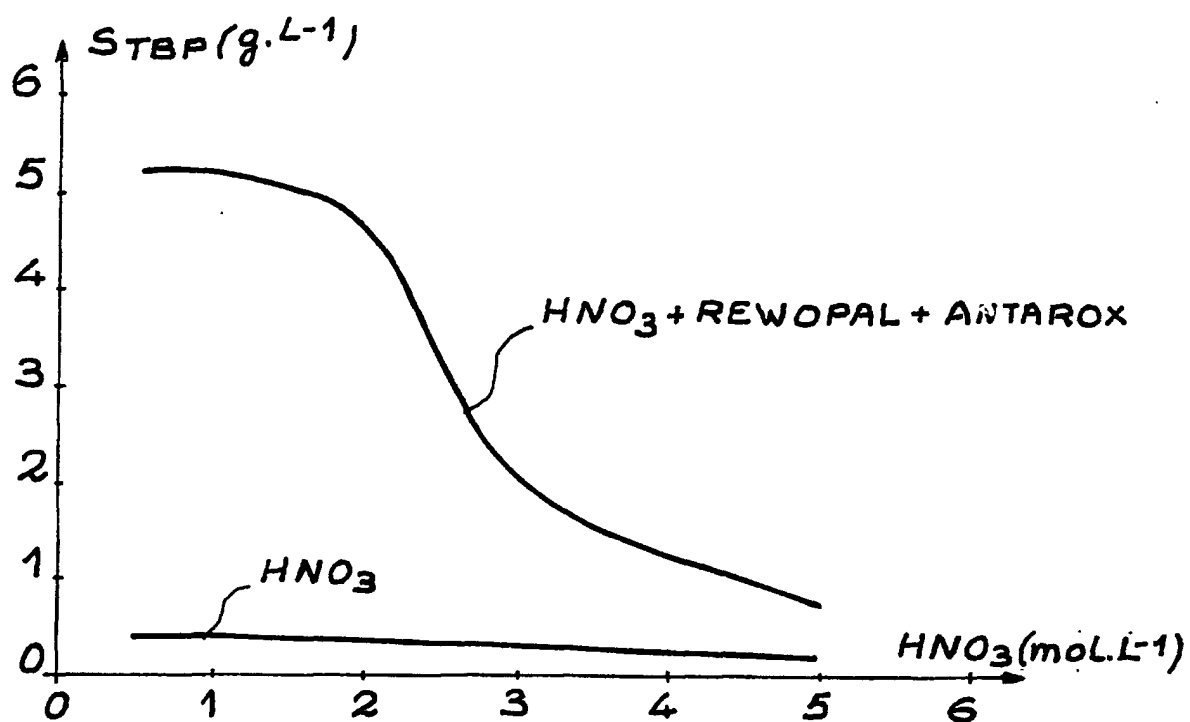


FIG. 1

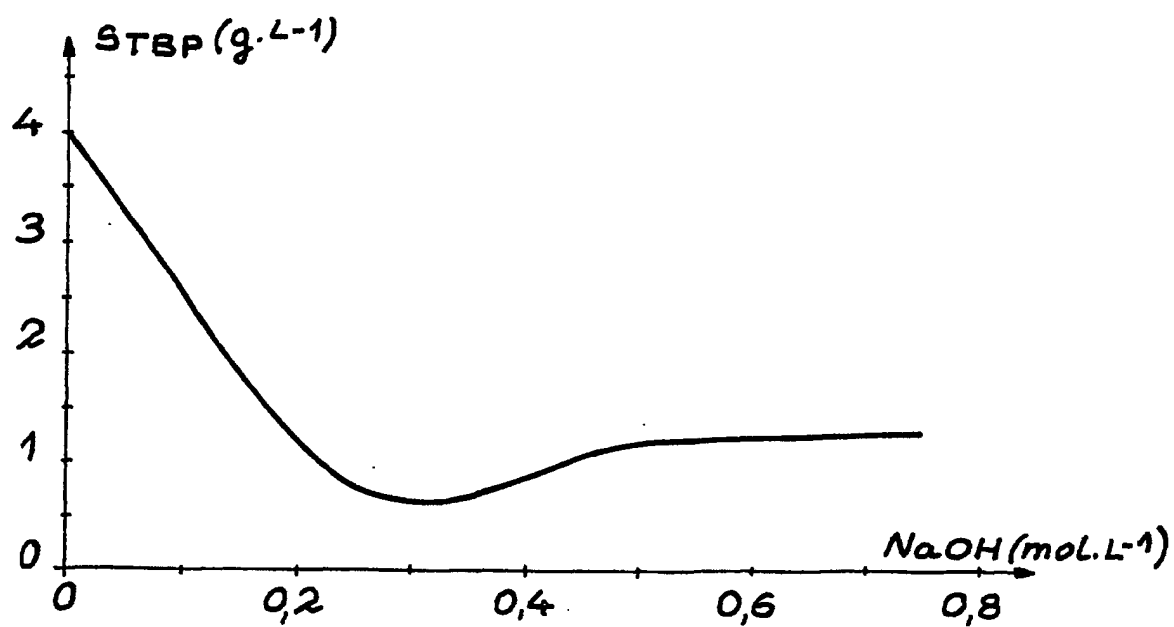


FIG. 2

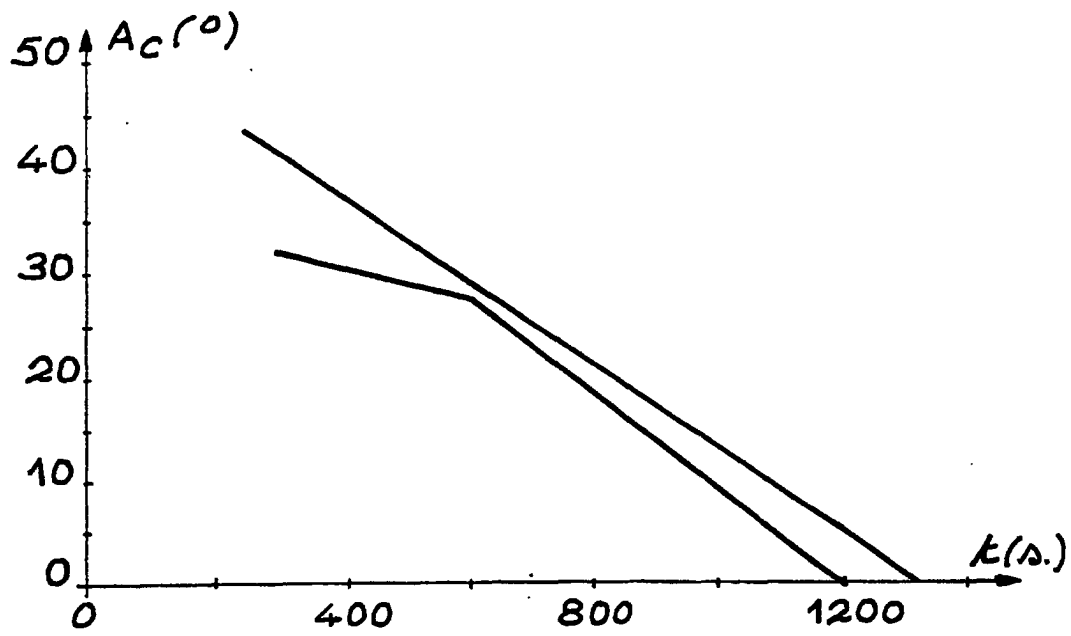


FIG. 3

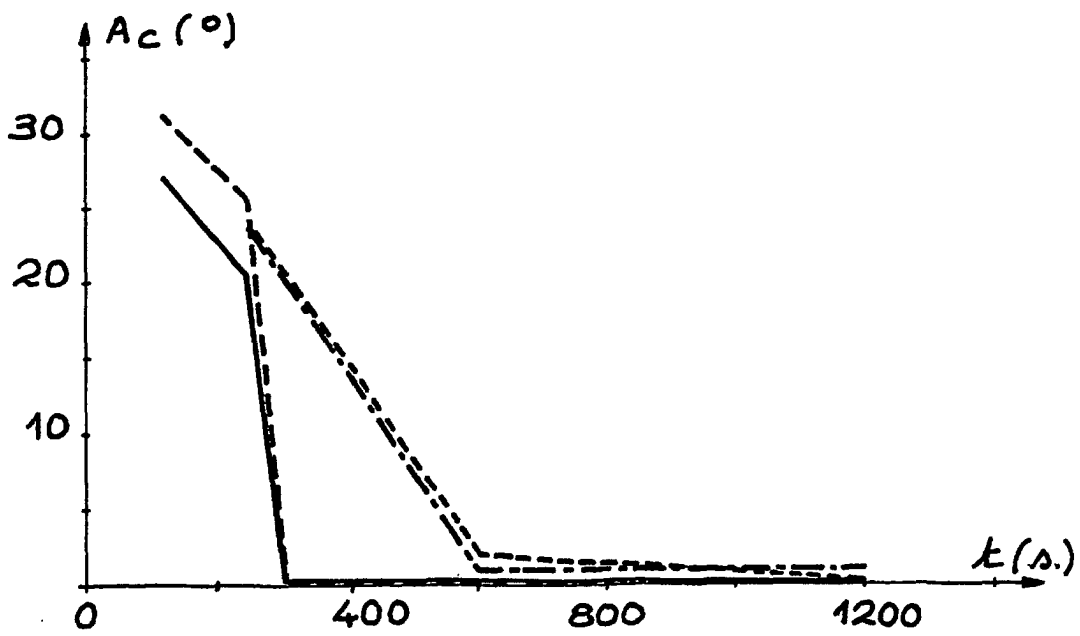


FIG. 4

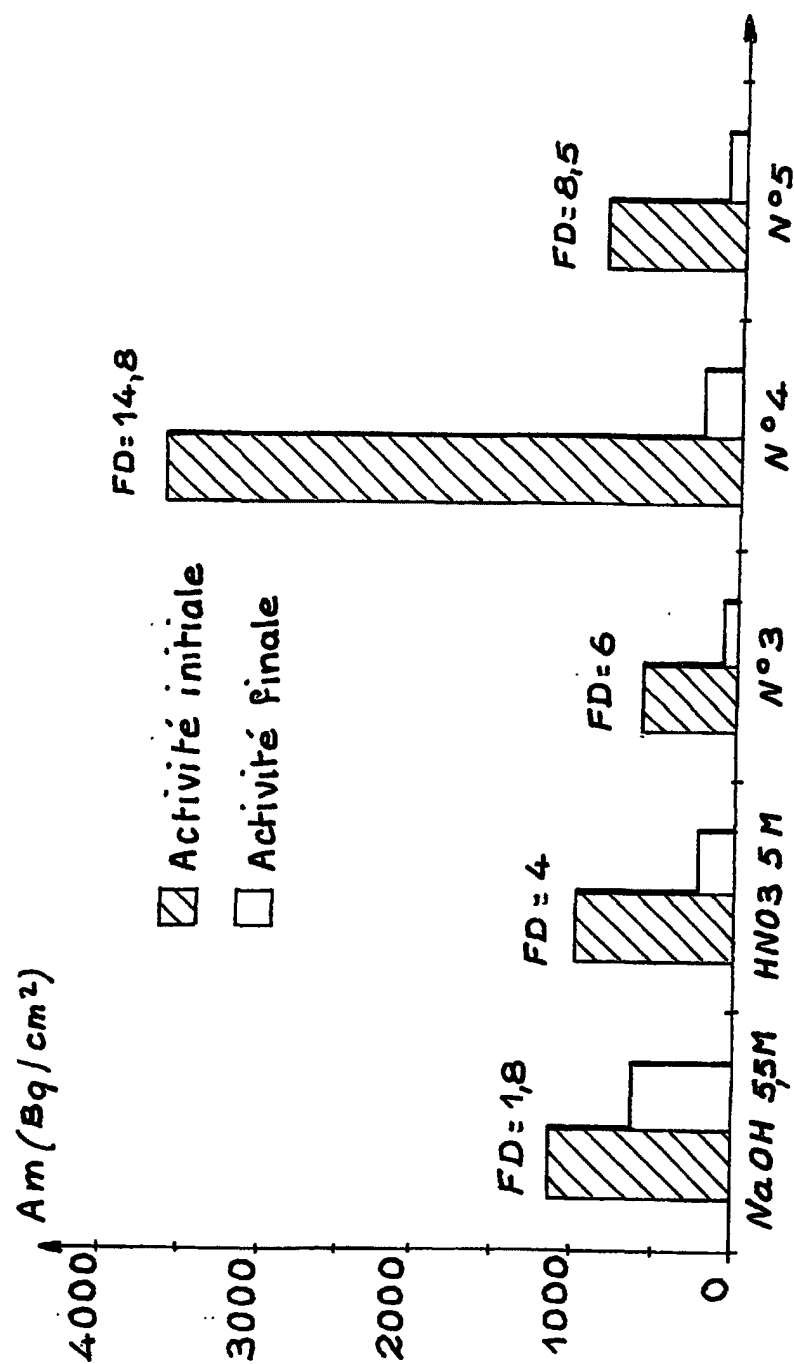


FIG. 5