

(19)



(11)

EP 1 121 690 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention de la délivrance du brevet:
03.09.2008 Bulletin 2008/36

(51) Int Cl.:
G21F 9/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **99934825.3**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR1999/001899

(22) Date de dépôt: **30.07.1999**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2000/008652 (17.02.2000 Gazette 2000/07)

(54) **COMPOSITION DE DEGRAISSAGE ET PROCEDES UTILISANT CETTE COMPOSITION**

ENTFETTUNGSMITTEL UND VERFAHREN, DIE DIESE ZUSAMMENSETZUNG BENUTZEN
DEGREASING COMPOSITION AND METHODS USING SAME

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

- **FAURY, Maria**
F-13100 Aix en Provence (FR)
- **FOURNEL, Bruno**
F-84120 Pertuis (FR)

(30) Priorité: **31.07.1998 FR 9809871**

(74) Mandataire: **Audier, Philippe André et al**
Brevalex
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 Paris (FR)

(43) Date de publication de la demande:
08.08.2001 Bulletin 2001/32

(73) Titulaires:
• **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**
75015 Paris (FR)
• **Areva NC**
75009 Paris (FR)
• **ELECTRICITE DE FRANCE**
75008 Paris Cedex 08 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 674 323 **DE-A- 2 539 343**
FR-A- 2 679 458 **FR-A- 2 723 465**
US-A- 5 393 454

(72) Inventeurs:
• **GAUCHON, Jean-Paul**
F-84120 Pertuis (FR)
• **DELAGRANGE, Jacques**
F-30130 St Paulet de Caisson (FR)

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 017, no. 042 (C-1020), 26 janvier 1993 (1993-01-26) & JP 04 258697 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 14 septembre 1992 (1992-09-14)
- **DATABASE WPI** Section Ch, Week 8526 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 85-157703 XP002099495 & SU 1 127 918 A (VOLKOVA O B), 7 décembre 1984 (1984-12-07)

EP 1 121 690 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

Domaine technique de l'invention

- 5 **[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.
- 10 **[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.
- 15 **[0004]** Par exemple, une de ces substances est un solvant appelé tributylphosphate (TBP) qui est utilisé dans des cycles d'extraction de métaux radioactifs tel que par exemple de l'uranium et du 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.
- 20 **[0005]** D'autre part, des produits de dégradation du TBP obtenus par radiolyse du solvant par exemple l'hydrogénodibutylphosphate (HDBP) forment des précipités avec la plupart des cations métalliques tels que le fer III, le thorium IV, l'uranium IV, le plutonium IV, l'euporium III, le néodyme III, le zirconium IV, etc... qui peuvent être présents lors des retraitements de déchets nucléaires, et notamment de combustibles irradiés. Ces métaux se déposent souvent sur les surfaces des composants des usines de retraitement en contact avec ceux-ci, sous forme de colloïdes. Une décontamination de ces surfaces nécessite leur érosion sur une épaisseur de 2 à 10 μm pour pouvoir éliminer toutes traces d'activité radiochimique. Cette érosion ne peut être efficace qu'après élimination du solvant gras recouvrant ces surfaces.
- 25 **[0006]** La composition, le gel et la mousse ainsi que le procédé de dégraissage et/ou de décontamination objets de la présente invention constituent des moyens efficaces de dégraissage et/ou de décontamination de ces surfaces.
- 30 **[0007]** D'une manière générale, l'invention n'est fort logiquement pas limitée aux applications précitées, et elle trouve une application dans tous les domaines où un dégraissage rapide et efficace d'une installation est nécessaire. Des exemples de ces applications seront donnés ci-après dans l'exposé de l'invention.

Etat de la technique

- 40 **[0008]** Dans le cas d'un dégraissage d'une surface métallique ayant été en contact avec un solvant tel que du TBP et/ou avec ses dérivés tels que du HDBP, du dihydrogénomonobutylphosphate (H_2MBP), et du tétrapropylènehydrogène (TPH), la technique généralement utilisée consiste en une succession de séquences de rinçage de la surface à dégraisser au moyen de solutions de rinçage qui sont des solutions concentrées de soude et d'acide nitrique. Ces séquences doivent être répétées jusqu'à 5 ou 10 fois et les concentrations des solutions utilisées sont de l'ordre de 3 à 10 mol.l^{-1} , par exemple de 5,5 mol.l^{-1} .
- 45 **[0009]** Cette technique n'est cependant pas très efficace et entraîne de nombreux inconvénients. En effet, l'acide nitrique ne permet pas de solubiliser complètement les précipités formés sur des surfaces encore grasses notamment les précipités composés de dibutyle phosphate métallique.
- 50 **[0010]** De plus, des résultats d'analyses de radioactivité des solutions de rinçage, après rinçage, montrent qu'il n'y a pas de pic de radioactivité important traduisant un rinçage efficace et rapide, mais une radioactivité un peu plus importante après deux à trois séquences de rinçage et tendant par la suite vers une limite, avec une activité plus élevée lorsque les solutions de rinçage sont renouvelées.
- 55 **[0011]** Par ailleurs, dans cette technique, les solutions de rinçage sont utilisées en quantités importantes, allant jusqu'à cinq à dix fois le volume d'un appareil à dégraisser, et à une concentration très élevée, de l'ordre de 3 à 10 mol.l^{-1} . Cette technique, bien que couramment utilisée, conduit donc à une augmentation significative des déchets issus de retraitement des combustibles nucléaires usés.
- [0012]** Enfin, il peut être difficile de séparer efficacement les graisses des solutions de rinçage de l'art antérieur par exemple lors de procédés de retraitement de ces solutions (effluents).

[0013] Il sera aisément compris à la lecture de la description qui suit, que la présente invention permet non seulement de résoudre les inconvénients précités dans le domaine du retraitement de déchets nucléaires, mais aussi dans les différents domaines industriels et domestiques dans lesquels un dégraissage de surfaces est nécessaire.

5 **Exposé de l'invention**

[0014] La présente invention a précisément pour but de fournir, une composition, un liquide, un gel et une mousse de dégraissage qui permettent un dégraissage efficace et rapide d'une surface, et une réduction du volume d'effluents formés par rapport aux techniques de l'art antérieur.

10 **[0015]** Les surfaces concernées peuvent être tout type de surface résistante à la composition de dégraissage selon l'invention, par exemple une surface métallique, une surface de verre, une surface plastique, une surface en béton, etc... La surface métallique peut être par exemple une surface en acier, une surface en acier austénitique, une surface en uranium, en aluminium, en zirconium, etc...

15 **[0016]** Ces surfaces peuvent être dégraissées d'une substance grasse qui peut être un solvant gras tels que du TBP, du HDBP, du H₂MBP, du TPH, ou un mélange de ces solvants, des huiles diverses telles que des huiles alimentaires, des huiles de lubrification, etc...

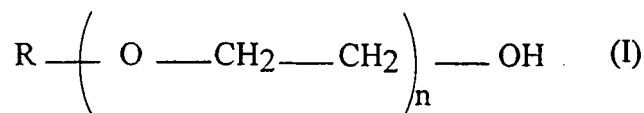
[0017] La composition de dégraissage selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle comprend une base, un alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé, un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène et de l'eau.

20 **[0018]** Selon l'invention, la base peut être par exemple de la soude, ou une base équivalente telle que de la potasse alcoolique

[0019] Selon l'invention, la base a par exemple une concentration en ions OH⁻ choisie dans une gamme allant de 0,1 à 1,5 mol.l⁻¹ dans ladite composition.

[0020] Selon l'invention, l'alcool gras polyéthoxylé peut être un composé de formule générale :

25



30

dans laquelle R est un alkyle à longue chaîne carbonée, saturée ou insaturée, comprenant de 10 à 24 atomes de carbone, et dans laquelle n représente le nombre d'unités monomériques d'oxyde d'éthylène, n pouvant varier de 10 à 30.

[0021] L'alcool gras peut être par exemple l'alcool laurique, l'alcool myristique, l'alcool cétique, l'alcool stéarique, l'alcool arachidique, l'alcool palmitique, l'alcool oléique, et l'alcool linoléique, ou un mélange de ceux-ci.

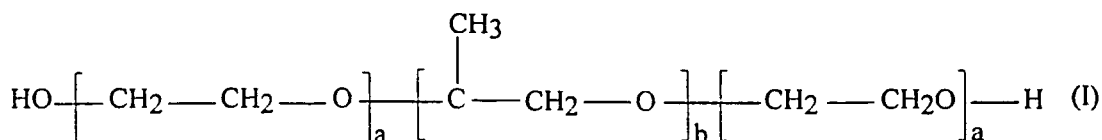
35 **[0022]** Selon l'invention, n peut être par exemple égal à 10 ou 20.

[0023] Selon l'invention, l'alcool gras polyéthoxylé peut être par exemple un éther d'alcool oléique et d'un polyoxyde d'éthylène à 20 unités monomérique d'oxyde d'éthylène.

40 **[0024]** Dans la composition selon l'invention, l'alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé est à une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,01 à 1,5% en poids, ou encore à une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,05 à 0,8 % en poids dans ladite composition, ou encore à une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,05 à 0,4% en poids dans la composition suivant l'utilisation de la composition selon l'invention pour faire un liquide, une mousse ou un gel de dégraissage.

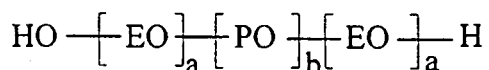
45 **[0025]** Selon l'invention, le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène peut être par exemple un copolymère block. Il peut comprendre des unités monomériques de type oxyde d'éthylène et des unités monomériques de type oxyde de propylène, respectivement notées ci-après OE et OP. Ce copolymère aura alors la formule (I) suivante :

50



ou encore

55



5

avec a par exemple égal à 22 et b par exemple égal à 9.

[0026] L'homme du métier comprendra aisément que le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène peut être remplacé par un autre copolymère présentant les mêmes ou sensiblement les mêmes propriétés.

10 **[0027]** Selon l'invention, le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène est à une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,025 à environ 1,5% en poids, ou encore à une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,025 à environ 0,6% en poids, ou encore dans une gamme allant d'environ 0,025 à 0,4% en poids, ou encore dans une gamme allant d'environ 0,4 à 1,5% en poids suivant l'utilisation de la composition selon l'invention pour faire un liquide, une mousse ou un gel de dégraissage.

15 **[0028]** Par exemple, la base peut être de la soude, l'alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé peut être un alcool oléique polyéthoxylé comprenant 10 ou 20 unités d'oxyde d'éthylène, par exemple 20 unités, et le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène peut être un copolymère block à 45 unités monomériques d'oxyde d'éthylène et 9 unités monomériques d'oxyde de propylène.

20 **[0029]** La composition selon l'invention peut comprendre en outre un agent inhibiteur de mousse lorsqu'elle est utilisée sous forme liquide, appelée ci-après aussi liquide de dégraissage, ou sous forme d'un gel. Cet agent inhibiteur a pour rôle d'empêcher la formation de mousse lorsque la composition selon l'invention est utilisée sous forme liquide ou sous forme de gel. Cet agent inhibiteur peut être par exemple un phosphate d'alkyle ramifié ou non. Le phosphate d'alkyle dans le liquide ou le gel de dégraissage selon l'invention permet aussi d'augmenter la capacité à micelliser, par exemple le TBP, par les deux autres tensioactifs. Selon l'invention, le phosphate d'alkyle peut être ramifié, il peut comporter de 4 à 12 atomes de carbone, par exemple de 6 à 10 atomes de carbone, et peut être mono ou polydispersé. Selon l'invention, 25 lorsque l'agent inhibiteur de mousse choisi est un phosphate d'alkyle comportant de 6 à 10 atomes de carbone, il peut être par exemple à une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,1 à environ 0,4% en poids dans la composition. Cette concentration est par exemple favorable pour une concentration en ions OH⁻ allant par exemple d'environ 0,5 à environ 1 mol.l⁻¹.

30 **[0030]** Selon l'invention, la composition précédemment décrite peut être sous forme concentrée par exemple pour un stockage. Ainsi, lorsque cette composition concentrée doit être utilisée, elle peut être utilisée telle quelle ou être diluée avec de l'eau pour former une composition ayant des concentrations en chacun des constituants de cette composition requise pour un dégraissage efficace d'une surface.

35 **[0031]** Ainsi, la présente invention se rapporte notamment à un liquide de dégraissage comprenant une composition selon l'invention, pouvant comprendre environ 0,05 à environ 0,4% en poids d'alcool gras polyéthoxylé, environ 0,025 à environ 0,6% en poids de copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, et pouvant comprendre en outre un agent inhibiteur de mousse tel que celui décrit précédemment.

[0032] Cet agent inhibiteur de mousse, par exemple lorsqu'il s'agit d'un phosphate d'alkyle ramifié comportant de 6 à 12 atomes de carbone, peut être à une concentration d'environ 0,1 à environ 0,4% en poids dans le liquide de dégraissage selon l'invention.

40 **[0033]** La présente invention se rapporte également à une mousse de dégraissage comprenant une phase gazeuse et une composition de dégraissage selon l'invention, et pouvant comprendre en outre un agent déstabilisateur de mousse.

[0034] La phase gazeuse peut être par exemple de l'air, par exemple un gaz neutre tel que de l'argon, ou tout gaz permettant de former une mousse avec la composition selon l'invention. La mousse peut être formée par différents moyens tels qu'une agitation mécanique, une génération à travers un garnissage poreux, etc...

45 **[0035]** Selon l'invention, une composition de dégraissage favorable pour former une mousse peut comprendre un alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé qui peut être une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,4 à environ 1,5% en poids, un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène qui peut être à une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,4 à environ 1,5% en poids, et peut comprendre en outre un agent déstabilisateur de mousse.

50 **[0036]** Selon l'invention, l'agent déstabilisateur de mousse peut être l'un quelconque des agents déstabilisateurs de mousse connus de l'homme du métier par exemple un composé choisi parmi ceux décrits précédemment comme étant des inhibiteurs de mousse. Par exemple, l'agent déstabilisateur de mousse peut être un phosphate d'alkyle, ramifié ou non, comportant de 4 à 12 atomes de carbone, ou encore de 6 à 10 atomes de carbone et pouvant être mono- ou polydispersé.

55 **[0037]** Selon l'invention lorsque l'agent déstabilisateur de mousse choisi est un phosphate d'alkyle ramifié comportant de 6 à 10 atomes de carbone, il peut être à une concentration de 0,2 à 1,1% en poids dans la composition selon l'invention, pour un rapport pondéral, dans la composition, de la concentration d'alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé sur la concentration du copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène égal à environ 1,5.

[0038] L'invention se rapporte également à un gel de dégraissage comprenant une composition de dégraissage selon l'invention, et comprenant en outre un agent viscosant.

[0039] Selon l'invention, le gel de dégraissage peut comprendre la composition de dégraissage selon l'invention dans laquelle l'alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé peut être à une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,05 à environ 1% en poids ou encore dans une gamme allant d'environ 0,05 à environ 0,4% en poids, et dans laquelle le copolymère d'oxyde d'éthylène peut être à une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,025 à environ 0,4% en poids, et comprenant en outre un agent viscosant.

[0040] Cet agent viscosant peut être par exemple un composé choisi dans un groupe comprenant de la gomme de xanthane, un oxyde d'alumine ou un gel de silice.

[0041] Selon l'invention, lorsque l'agent viscosant choisi est de la gomme de xanthane, il peut être à une concentration choisie dans une gamme allant de 0,5 à environ 5% en poids dans ladite composition, par exemple à une concentration de environ 1,2 % en poids.

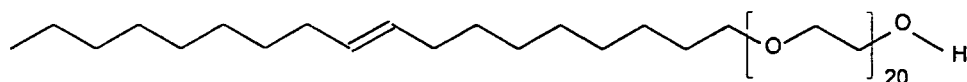
[0042] L'invention se rapporte donc notamment à une composition, à un liquide, à une mousse, et à un gel comprenant ladite composition. Ces différentes formulations, c'est-à-dire liquide, mousse et gel, permettent un dégraissage rapide et efficace d'une surface telle que celles citées précédemment. Il a été constaté que la présente invention permet notamment une diminution de la quantité d'effluents issus du dégraissage et une diminution de la concentration en Na⁺ de ces effluents par rapport à l'art antérieur, et en conséquence, une diminution des déchets issus de ce dégraissage, pour une meilleure efficacité de dégraissage.

[0043] L'efficacité de dégraissage de la présente invention est due notamment à la nature des différents constituants de cette composition et à leur concentration.

[0044] La composition selon l'invention comprend une base. Cette base permet de former une solution aqueuse basique qui facilite le dégraissage d'une surface ainsi qu'un transfert de la substance grasse provenant de ces surfaces dans la solution aqueuse sous forme d'une émulsion. L'efficacité de dégraissage de la composition est notamment fonction de l'alcalinité de cette solution aqueuse. Selon l'invention, la base utilisée est à une concentration en OH⁻ choisie dans une gamme allant de 0,1 à 1,5 mol.l⁻¹. Dans l'exemple de la soude, par rapport aux solutions utilisées dans l'art antérieur cité précédemment, la composition de l'invention permet donc d'économiser d'un facteur pouvant aller jusqu'à 10 les ions Na⁺ pour un même nombre de séquences de rinçage appliquées à une surface à dégraisser et pour une meilleure efficacité.

[0045] La composition selon l'invention comprend également un alcool gras, saturé ou non, polyéthoxylé. Cet alcool gras polyéthoxylé est un tensioactif non ionique comprenant une chaîne lipophile formée par l'alcool gras et une tête polaire formée par le polyéthoxyle. La chaîne lipophile permet à la composition de l'invention d'assurer une détergence optimale et une dispersion des substances grasses, ou constituants organiques lipophiles, dans la solution aqueuse basique. La tête polaire permet d'assurer la solubilité dans la phase aqueuse alcaline. Par exemple, l'alcool gras polyéthoxylé de la composition selon l'invention peut être constitué d'un alcool oléique et d'un polyoxyde d'éthylène composé d'une chaîne de vingt unités monomériques d'oxyde d'éthylène tel que représenté par la formule (II) suivante :

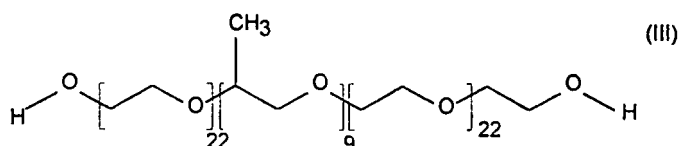
(II)



[0046] Cet alcool gras polyéthoxylé peut être par exemple du SIMULSOL 98 ou du SIMULSOL 96 (marques de commerce) fabriqués par la société SEPPIC.

[0047] Cet alcool gras polyéthoxylé, avec des substances grasses, forme des micelles qui sont des particules sphériques d'un diamètre de 50 à 150 nm comportant une face externe polaire en contact avec la solution aqueuse basique et une face interne apolaire en contact avec les substances grasses. Les substances grasses sont retenues à l'intérieur de ces micelles et dispersées avec celles-ci dans la solution aqueuse basique. Le résultat de cette rétention et de cette dispersion est une dissolution des graisses dans la solution aqueuse basique.

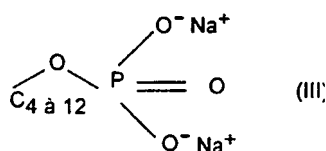
[0048] La composition selon l'invention comprend également un polymère d'oxyde d'alkylène. Ce polymère est un tensioactif non ionique. Il permet notamment de conférer à la solution aqueuse alcaline de l'invention une bonne mouillabilité vis-à-vis de la surface à dégraisser, et d'inhiber un éventuel moussage de la solution aqueuse issue du dégraissage lorsque cette dernière est soumise à un traitement tel qu'une concentration par évaporation, par exemple dans l'exemple du TBP et de ses dérivés, avant calcination en vue de l'incorporation dans une matrice vitreuse. Un exemple d'un polymère d'oxyde d'alkylène approprié pour la composition selon l'invention peut être un copolymère block à 45 oxydes d'éthylène et 9 oxydes de propylène tel que représenté par la formule (III) suivante :



[0049] Ce copolymère présente une masse molaire de 2500 g.mol⁻¹ et un hydrophile lipophile balance (HLB) de l'ordre de 15.

[0050] Le polymère d'oxyde d'alkylène peut être par exemple le SYNTHIONIC P8020 (marque de commerce) fabriqué par la société WITCO, ou le PLURONIC PE (marque de commerce) notamment de type 6400, 6800, 9400 et 10500, fabriqué par la société BASF.

[0051] Lorsque la formulation choisie est un liquide ou un gel, la composition selon l'invention peut comprendre en outre un agent inhibiteur de mousse. En effet, la composition selon l'invention comprend un agent tensioactif qui peut dans certaines conditions entraîner la formation d'une mousse. Cette mousse peut être gênante par exemple dans un procédé de dégraissage utilisant un aéro-éjecteur ou élévateur à air ("airlift"). Cet agent inhibiteur peut être par exemple un phosphate d'alkyle comprenant de 4 à 12 atomes de carbone tel que représenté par la formule (III) suivante :



[0052] Cet agent inhibiteur permet d'augmenter la vitesse de drainage du liquide interstitiel contenu dans une mousse en formation, et donc de limiter ou d'empêcher cette formation. Il permet aussi d'améliorer le pouvoir mouillant de la composition et peut jouer un rôle important dans la rétention de la (des) substance(s) grasse(s) dans les micelles. Il permet donc aussi, comme souligné précédemment, d'augmenter la capacité de micelliser, par exemple le TBP, par les deux tensioactifs de la composition selon l'invention. Des exemples de phosphate d'alkyle sont la MONTALINE ANP et le SEPPIC 619NP (marques de commerce) fabriqués par la société SEPPIC. Elle agit comme un dispersant et permet par exemple de garder en suspension des précipités de dibutylphosphates de Pu, Am, U et Zr qui sont produits par l'extraction du solvant en milieu alcalin.

[0053] Lorsque la formulation choisie est une mousse, la composition selon l'invention peut comprendre en outre un agent déstabilisateur de mousse. Cet agent déstabilisateur peut être le même que l'agent inhibiteur de mousse précédemment cité, mais dans ce cas il permettra de contrôler la stabilité de la mousse formée, c'est-à-dire le temps nécessaire à une transformation totale d'un volume donné de cette mousse en liquide et gaz. Ce temps, ou durée de vie, peut être modifiée en modifiant la concentration de cet agent déstabilisateur dans la composition selon l'invention. Cet agent déstabilisateur facilite le drainage du liquide interstitiel dans la mousse.

[0054] En général, la concentration en agent déstabilisateur est choisie pour obtenir une durée de vie de la mousse de 10 à 30 minutes. Une telle durée de vie peut être adaptée par exemple pour remplir un conteneur d'un volume donné dans un temps acceptable et avoir une mousse ayant un taux de drainage suffisant pour que la composition selon l'invention puisse dégraisser la surface de ce conteneur. En effet, lorsque la mousse a rempli le conteneur, elle produit, si sa durée de vie est convenablement choisie, un liquide de drainage qui en ruisselant sur les parois du conteneur dissout la substance grasse, par exemple du TBP et ses dérivés, et l'entraîne sous forme de micelles. Le liquide de drainage, chargé de ces micelles peut ensuite être récupéré dans une partie basse du conteneur, et peut être recyclé.

[0055] Lorsque la formulation choisie est un gel, la composition selon l'invention peut comprendre en outre un agent viscosant. Cet agent viscosant permet par exemple une application locale contrôlée du gel formé comprenant la composition selon l'invention pour un dégraissage d'une surface accessible à un opérateur. Un exemple d'agent viscosant pouvant être ajouté à la composition selon l'invention est la gomme de xanthane. Il s'agit d'un polysaccharide comprenant un enchaînement de 16 molécules, dont 13 sont linéaires et trois ramifiées et son poids moléculaire est de plusieurs millions. Il permet la formation de gels non-newtoniens qui résistent bien à la chaleur et aux variations de pH.

[0056] Comme il est décrit précédemment, le dégraissage d'une surface consiste notamment à solubiliser dans la solution aqueuse la (les) substance(s) présente(s) sur la surface à dégraisser sous forme de micelles. Ces micelles sont formées notamment avec l'alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé et contiennent la (les) substance(s) grasse(s) solubilisée(s).

[0057] Les micelles sont des particules dynamiques qui se forment et de se désagrègent sans cesse dans la solution. Lorsque la concentration d'un des constituants 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 redépose(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.

[0058] La saturation de la composition selon l'invention par une substance grasse peut être mesurée par une mesure du "point de trouble" de cette composition. Le point de trouble est exprimé en degrés Celsius (°C). Le point de trouble tensioactif non ionique polyoxyéthylénique correspond à une déshydratation partielle de la chaîne hydrophile, et qui se traduit, si la température du point de trouble est atteinte, à la séparation de phases, c'est-à-dire la démixtion du tensioactif.

[0059] Si le point 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 ambiante, c'est-à-dire à environ 20°C, lorsque le dégraissage est effectué à température ambiante ou à une température supérieure à celle-ci. 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.

[0060] L'efficacité de dégraissage d'une surface par la composition selon l'invention est donc due notamment à la nature des constituants de cette composition. Cette efficacité est due aussi aux concentrations de ses différents constituants.

[0061] La concentration de chacun des constituants de la composition selon l'invention peut être ajustée, à partir des fourchettes de concentrations décrites précédemment, notamment en fonction de la nature et de la quantité de substance (s) grasse(s) présente(s) sur la surface à dégraisser, de la surface à dégraisser, de la formulation liquide, mousse ou gel utilisée, et de la température à laquelle le dégraissage est effectué.

[0062] Dans un mode de réalisation de la présente invention, la composition selon l'invention comprend de la soude ou une base équivalente, un éther d'alcool oléique et d'un polyoxyde d'éthylène comprenant vingt unités d'oxyde d'éthylène, et un copolymère block à 45 unités d'oxydes d'éthylène et 9 unités d'oxydes de propylène appelé ci-après copolymère block.

[0063] Dans une première variante de ce mode de réalisation, la composition précitée est utilisée pour former un liquide de dégraissage. Il peut être souhaitable d'ajuster les concentrations de chacun des constituants précités pour que ce liquide soit peu moussant. Ainsi, par exemple, un liquide de dégraissage comprenant d'environ 0,5 à environ 1 mol.l⁻¹ de NaOH, d'environ 0,05 à environ 0,4% en poids d'alcool oléique polyéthoxylé, de préférence d'environ 0,05 à environ 0,2% de cet alcool, et d'environ 0,025 à environ 0,4% en poids du copolymère block, ou encore d'environ 0,1 à environ 0,4% en poids, ou encore d'environ 0,2 à environ 0,4% en poids de ce copolymère est une composition peu moussante. Le liquide peut comprendre en outre un agent inhibiteur de mousse. Selon cette première variante, la composition selon l'invention présente un point de trouble supérieur à la température ambiante, environ égale à 38°C, et même supérieur à 40°C.

[0064] Une diminution de la concentration en alcool gras polyéthoxylé ou en copolymère block peut permettre d'augmenter ce point de trouble.

[0065] Une telle composition permet par exemple un dégraissage efficace d'une lame métallique recouverte d'environ 1 mg/cm² d'un mélange comprenant du TBP et ses dérivés HDBP et H₂MBP, ou d'un mélange comprenant du TPH, du TBP et ses dérivés HDBP et H₂MBP en une durée allant d'environ 15 à environ 200 mn, sans agitation, et à une température de 20°C. La lame dégraissée peut en effet présenter une tension superficielle $\cos \theta$ tend vers 0, ce qui traduit un dégraissage quasi-total ou total de la surface.

[0066] Toutefois, dans certains cas, notamment pour une concentration en alcool oléique polyéthoxylé, c'est-à-dire en éther d'alcool oléique et de polyoxyéthylène glycol, environ égale ou supérieure à 0,2%, cette formulation peut devenir moussante lorsque la concentration en NaOH est inférieure ou égale à environ 0,5 mol.l⁻¹. La composition peut alors être ajustée et peut comprendre en outre un agent inhibiteur de mousse. C'est le cas par exemple pour une utilisation dans un procédé de dégraissage utilisant une agitation ou un transport de cette composition liquide au moyen d'un élévateur à air ou aéro-éjecteur ("airlift"). En effet, la pression et l'agitation subies par le liquide dans un tel procédé requiert une composition présentant une faible moussabilité. L'agent inhibiteur de mousse peut être par exemple un phosphate d'alkyle tel que celui cité précédemment, à une concentration pouvant aller d'environ 0,1 à environ 0,4% en poids, ou encore d'environ 0,3 à environ 0,4% en poids dans la composition. Lorsque cet agent inhibiteur est ajouté à la composition, afin de conserver et éventuellement d'améliorer le pouvoir dégraissant de la composition, il peut être nécessaire d'augmenter la concentration en éther d'alcool oléique et de polyoxyéthylène glycol à environ 0,3% en poids. Une quantité trop importante de ce dernier, et du phosphate d'alkyle dans la composition peut cependant diminuer la quantité de substance(s) grasse(s) pouvant être retenues dans les micelles. La concentration en polymère block peut alors être ajustée à une concentration d'environ 0,15 à environ 0,45% en poids pour obtenir un point de trouble inférieur

à 80°C. Par exemple, une composition comprenant environ 0,2% en poids d'éther d'alcool oléique et de polyoxyéthylène glycol, environ 0,35% de copolymère block, environ 0,5 à 1 mol.l⁻¹ de NaOH, de préférence environ 0,5 mol.l⁻¹ de NaOH, et environ 0,4% en poids de phosphate d'alkyle possède un point trouble de 68°C. Cette composition est une composition faiblement moussante qui permet par exemple une dissolution d'environ 3 g/l de TBP et ses dérivés, et un dégraissage

d'une surface comportant 1 mg/cm² de TBP et ses dérivés en environ 20 mn.

[0067] Cette composition faiblement moussante est compatible pour un transport au moyen d'un élévateur à air.

[0068] Dans cette première variante, les inventeurs ont remarqué que le point de trouble de la composition varie de manière linéaire d'environ 71 à environ 20°C avec la concentration en soude dans un intervalle allant respectivement d'environ 0,1 à environ 1,45 mol.l⁻¹ de NaOH notamment dans un régime convectif naturel, c'est-à-dire sans agitation de la solution de la composition au cours du dégraissage.

[0069] Dans une deuxième variante, la composition de ce mode de réalisation est utilisée sous forme de mousse.

[0070] L'élaboration d'une solution moussante à partir de la composition selon l'invention peut être réalisée par exemple avec une concentration en éther d'alcool oléique et de polyoxyéthylène glycol d'environ 0,4% à environ 1,5% en poids, par exemple d'environ 0,4 à environ 1% en poids, par exemple avec une concentration en soude allant de 0,5 à 1,5 mol.l⁻¹. Par exemple, lorsque le rapport pondéral de la concentration en éther d'alcool oléique et de polyoxyéthylène glycol sur la concentration copolymère block est d'environ 1,5 à environ 2,5, la concentration en éther d'alcool oléique et de polyoxyéthylène glycol peut être d'environ 0,35 à environ 0,60% en poids. Ces concentrations peuvent être adaptées à la quantité de substance(s) grasse(s) à dissoudre.

[0071] Cette composition convient par exemple pour générer une mousse à partir d'un générateur de mousse comprenant un garnissage poreux. Ce générateur de mousse peut par exemple être composé d'un cylindre de 120 mm de long et de 8 mm de diamètre rempli par 3,24 g d'un garnissage de type FORAFLOX (marque de commerce). La mousse peut être générée par exemple avec un débit d'une solution de cette composition allant d'environ 23 à environ 28 l/h, et un débit de gaz, par exemple de l'air, d'environ 88 l/h dans les conditions normales de température et de pression. La mousse peut être générée aisément dans cet exemple à un débit allant d'environ 120 à environ 130 l/h. Cette mousse peut avoir un foisonnement, c'est-à-dire un rapport du volume de mousse générée sur le volume de liquide interstitiel allant d'environ 6 à environ 7. Cette mousse convient par exemple pour solubiliser aisément 1,2 g/l de TBP et ses dérivés.

[0072] Selon l'invention, le rapport du débit de gaz sur le débit de liquide peut être d'environ 6 à 7 pour générer une mousse à partir d'une composition selon l'invention et d'un gaz.

[0073] Comme il a été décrit précédemment, il peut être intéressant de contrôler la durée de vie de la mousse générée en ajoutant par exemple un déstabilisateur de mousse. Ce déstabilisateur de mousse peut être par exemple un phosphate d'alkyle tel que celui décrit précédemment, à une concentration allant d'environ 0,2 à environ 1,1% en poids dans la composition, par exemple, lorsque la composition comprend un rapport pondéral d'alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé sur la concentration du copolymère d'oxydes d'éthylène et de propylène égal à environ 1,5 (c'est-à-dire un rapport molaire environ égal à 3,3). Par exemple le phosphate d'alkyle peut être environ égale à 0,3% en poids.

[0074] Par exemple, lorsque la soude a une concentration supérieure ou égale à 0,5 mol.l⁻¹, le phosphate d'alkyle peut être à une concentration d'environ 0,3 à environ 0,5% en poids, et lorsque la soude a une concentration inférieure à 0,5 mol.l⁻¹, le phosphate d'alkyle peut être à une concentration d'environ 1% en poids.

[0075] Cette composition est particulièrement efficace pour dégraisser par exemple une surface métallique sur laquelle il y a du TBP et ses dérivés.

[0076] Cette dernière composition permet par exemple de former une mousse à un débit d'environ 1,6 m³/h pour un débit d'une solution aqueuse de cette composition d'environ 200 l/h et un débit de gaz, par exemple d'air, d'environ 1200 l/h dans un générateur de mousse d'un volume de 77 cm³ et d'un diamètre de 2,4 cm comprenant 29 g de garniture poreuse de type FLORAFLOX (marque de commerce). La mousse formée peut avoir une durée de vie, avec les concentrations précitées, allant d'environ 10 à environ 30 minutes. Suivant ces concentrations, la composition selon l'invention peut permettre de dissoudre jusqu'à 4 g/l de TBP et ses dérivés. Le débit de mousse et son foisonnement peuvent être augmentés lorsque la concentration en phosphate d'alkyle passe de 0,3 à 0,4% en poids dans cette composition.

[0077] Dans une troisième variante de ce mode de réalisation, la composition est utilisée sous forme d'un gel. Selon cette troisième variante, la composition selon l'invention peut comprendre par exemple d'environ 0,05 à environ 1% en poids ou encore d'environ 0,05 à environ 0,4% en poids d'éther d'alcool oléique et de polyoxyde d'éthylène, d'environ 0,025 à environ 0,4% en poids de copolymère block, un inhibiteur de mousse et un agent viscosant. L'agent viscosant peut être de la gomme de xanthane. Cet agent viscosant peut être ajouté en une quantité permettant d'obtenir un gel présentant par exemple une viscosité d'environ 0,8 Pa.s (800 cps). Lorsque l'agent viscosant est de la gomme de xanthane, il peut par exemple être ajouté à une concentration d'environ 1,2% en poids. Selon cette troisième variante, il peut être avantageux d'utiliser une composition peu moussante ou faiblement moussante telles que celles décrites dans la première variante de ce mode de réalisation de la présente invention, c'est-à-dire comprenant un inhibiteur de mousse.

[0078] Lorsque la substance grasse à solubiliser est en trop grande quantité par rapport aux concentrations des

constituants de ce gel, le dégraissage d'une surface comportant du TBP et ses dérivés n'est pas altéré, mais il peut conduire à une solution triphasique qui peut provoquer une redéposition du TBP. Une augmentation de la concentration en éther d'alcool oléique et de polyoxyéthylène glycol et en copolymère block, par exemple de 5 à 10 fois les concentrations citées précédemment, peut permettre d'obtenir dans ces conditions un système monophasique, c'est-à-dire

5 présentant une efficacité optimale de dégraissage.

[0079] Selon l'invention, il apparaît évident que les concentrations de chacun des constituants dans chacune des variantes du mode de réalisation précité peuvent être modifiées en fonction de la nature et de la quantité de substance (s) grasse(s) à dissoudre pour le dégraissage d'une surface, et de manière à réduire au maximum le volume des effluents de dégraissage. Les concentrations précitées conviennent par exemple pour dégraisser des surfaces comportant du

10 TBP, TPH, HDBP et H₂MBP.

[0080] La composition, le gel et la mousse objets de la présente invention permettent de dégraisser une surface recouverte d'une substance grasse avec laquelle ils sont mis en contact. Cette mise en contact peut être réalisée par tout moyen de mise en contact permettant d'appliquer un liquide, une mousse ou un gel sur une surface à dégraisser ou à nettoyer. Selon l'invention, le moyen de mise en contact est de préférence choisi en fonction de la surface à

15 dégraisser, et de manière à réduire au maximum les effluents issus du dégraissage.

[0081] Par exemple, lorsque la composition selon l'invention est utilisée sous forme liquide, la mise en contact du liquide avec la surface à dégraisser peut être réalisée par exemple par trempage, avec ou sans agitation, par aspersion, avec ou sans pression, ou par mise en circulation. Le trempage peut être utilisé par exemple pour dégraisser des surfaces d'objets de petites tailles ou des conteneurs étanches, l'aspersion peut être utilisée pour dégraisser par exemple

20 des surfaces plus étendues, et la mise en circulation par exemple pour des tuyauteries. La formulation liquide de la composition selon l'invention peut permettre par exemple d'utiliser un transport par élévateur à air ("airlift") pour un dégraissage du tuyauteries par mise en circulation de cette formulation dans ces tuyauteries.

[0082] Lorsque la composition selon l'invention est utilisée sous forme d'une mousse, la mise en contact peut se faire par exemple par trempage ou par mise en circulation. Le trempage peut être utilisé par exemple pour dégraisser des

25 conteneurs et de manière plus générale des structures volumineuses, et la mise en circulation peut être utilisée par exemple pour des réseaux de tuyaux de grand volume d'une installation possédant par exemple une géométrie interne complexe. La formulation mousse permet de diminuer de manière conséquente, le volume d'effluents formés dans un procédé de dégraissage.

[0083] Enfin, lorsque la composition selon l'invention est utilisée sous forme de gel, la mise en contact peut être

30 réalisée par application du gel sur la surface à dégraisser par exemple au moyen d'un rouleau, d'un chiffon, d'une spatule, ou d'une éponge. Cette application peut être utilisée par exemple pour dégraisser une surface accessible à un opérateur telle qu'une surface externe d'une installation, un sol, un bac de rétention ou un plancher de cellule dans une installation de retraitement de combustibles irradiés. La composition utilisée sous forme de gel peut permettre une mise

en contact plus localisée sur une surface à dégraisser que le liquide ou la mousse.

[0084] Selon l'invention, la mise en contact peut être réalisée à toute température adéquate pour dégraisser une surface avec la composition selon l'invention. Cette température peut être choisie en fonction de la formulation liquide, mousse ou gel utilisée, et en fonction de la surface à dégraisser. Le choix de cette température dépend bien entendu du point de trouble de la composition utilisée. En effet, une température supérieure au point de trouble de la composition

40 provoque une séparation des micelles de la solution aqueuse en entraînant une partie des tensioactifs et du TBP associé à celles-ci. La solution devient diphasique. Selon l'invention, cette température peut être par exemple la température ambiante, ou une température supérieure à la température ambiante et inférieure au point de trouble de la composition.

[0085] Selon l'invention, la mise en contact de la composition avec la surface à dégraisser peut être réalisée pendant une durée qui peut être notamment fonction de la nature et de la quantité de substance(s) grasse(s) présente(s) sur la surface à dégraisser, de la concentration de chacun des constituants de la composition selon l'invention, de la formulation

45 liquide, mousse ou gel utilisée, du moyen de mise en contact utilisé, et de la température de mise en contact. Cette durée peut être très courte et atteindre 15 à 20 minutes pour un trempage de la surface à dégraisser, sans agitation et à température ambiante.

[0086] La présente invention se rapporte donc également à un procédé de dégraissage d'une surface, ledit procédé comprenant une mise en contact de la surface à dégraisser avec une composition, un liquide, une mousse, ou un gel

50 selon l'invention.

[0087] Ce procédé s'applique pour un dégraissage, de surfaces telles que celles décrites précédemment, et permet d'en éliminer une (des) substance(s) grasse(s) telle(s) que celle(s) décrite(s) précédemment.

[0088] La mise en contact peut être effectuée dans les conditions décrites précédemment et avec des concentrations de chacun des constituants de la composition, de la mousse ou du gel telles que décrites précédemment.

55 **[0089]** Cette mise en contact peut être répétée une ou plusieurs fois, en renouvelant ou non à chaque mise en contact la composition, la mousse ou le gel utilisé.

[0090] Cette mise en contact peut être précédée et/ou suivie d'un traitement, par exemple en milieu acide fort concentré, par exemple HNO₃ dans le cas d'une surface comportant du TPH, du TBP ou ses dérivés notamment dans une usine

de retraitement de combustibles irradiés.

[0091] La surface peut ensuite être rincée, par exemple à l'eau puis séchée.

[0092] Ce procédé permet par exemple de dégraisser des surfaces d'ateliers d'usines de retraitement de combustibles nucléaires utilisant notamment des solvants tels que du TBP et ses dérivés en tant que solvant d'extraction des combustibles. Le procédé de l'invention est un moyen efficace de dégraissage de ces surfaces et présente de nombreux avantages par rapport à l'art antérieur.

[0093] En effet, du fait d'une contamination radioactive des solvants précités, les effluents de dégraissage de ces surfaces doivent être traités pour ensuite être stockés en confinement dans les fûts de bitume. Le procédé de dégraissage de l'art antérieur, de part la concentration et le volume des solutions utilisées, fournit une quantité importante d'effluents de dégraissage, qu'il est difficile à traiter et conduit à un nombre important de fûts de bitume ou de verre.

[0094] La composition et le procédé de l'invention permettent de réduire de manière importante le volume des effluents de dégraissage, et dans l'exemple d'une composition selon l'invention comprenant de la soude, leur concentration en sodium, et donc de réduire le nombre de fûts de bitume par rapport à l'art antérieur.

[0095] De plus, pour le traitement de ces effluents, la composition selon l'invention rend possible la concentration du TBP et de ses dérivés dissous et retenus dans les micelles, par évaporation de l'eau de ces effluents. En effet, les concentrations des différents constituants de la composition selon l'invention peuvent être choisies pour avoir un point de trouble inférieur à la température d'ébullition du TBP et de ses dérivés.

[0096] L'invention fournit également un moyen efficace de préparation d'une surface à une décontamination radioactive. En effet, dans les installations de retraitement de combustibles nucléaires irradiés, certains dérivés du TBP, tels que le HDBP, forment des précipités avec la plupart des cations radioactifs métalliques présents à l'intérieur de ces installations. Ces précipités se déposent sur les surfaces de ces installations sous forme de colloïdes, et la décontamination radioactive de ces surfaces nécessite leur érosion sur une épaisseur de 2 à 10 μm . Cette érosion ne peut être efficace qu'après élimination des solvants gras de ces surfaces, notamment des colloïdes, du TBP et des dérivés de ce dernier, c'est-à-dire qu'après un dégraissage efficace de ces surfaces.

[0097] Aussi, la présente invention se rapporte également à un procédé de décontamination radiochimique d'une surface comprenant dans cet ordre : un dégraissage de ladite surface par le procédé de l'invention, et une décontamination radioactive de la surface dégraissée.

[0098] Ce procédé de décontamination radiochimique permet de traiter des surfaces contaminées par de nombreux radionucléides tels que les actinides et les produits de fission.

[0099] Les surfaces, substance(s) grasse(s), compositions, liquide, mousse et gel peuvent être ceux décrits précédemment.

[0100] Selon l'invention, la décontamination radioactive peut être une décontamination par érosion chimique, par exemple une érosion chimique choisie parmi un traitement érosif cérium, un traitement érosif HF et un traitement spécifique du ruthénium.

[0101] Le traitement érosif cérium consiste à traiter une surface par une mise en contact de cette surface avec une solution de traitement comprenant un mélange d'acide nitrique concentré et de cérium IV, pendant une durée et à une température telles que l'érosion de cette surface se fasse sur une épaisseur de 2 à 10 μm . La concentration en acide nitrique peut être par exemple de 2 mol.l⁻¹ et celle du cérium de 0,05 mol.l⁻¹. Le traitement peut par exemple être effectué pendant une durée de 2 heures par exemple à 50°C, et peut comprendre une agitation de la solution de traitement. Ce traitement est destiné à déplacer la contamination fixée en complément de la contamination labile liée au solvant.

[0102] Le traitement érosif HF consiste à traiter une surface par une mise en contact de cette surface avec une solution de traitement comprenant un mélange d'acide nitrique concentré et de HF, pendant une durée et à une température telles que l'érosion de cette surface se fasse sur une épaisseur de 2 à 10 μm . La concentration en acide nitrique peut être par exemple de 2 mol.l⁻¹ et celle de HF de 0,1 mol.l⁻¹. Le traitement peut par exemple être effectué pendant une durée de 5,5 heures par exemple à 50°C, et peut comprendre une agitation de la solution de traitement. Ce traitement est destiné à complexer certains radionucléides tels que Pu, Zr, U, Am et à déplacer la contamination fixée sur la surface.

[0103] Le traitement spécifique ruthénium consiste à traiter une surface par une mise en contact de cette surface avec une solution de traitement comprenant un mélange de KMnO_4 et de soude. La concentration en KMnO_4 peut être par exemple de 0,05 mol.l⁻¹, et la concentration en soude de 0,5 mol.l⁻¹. Le traitement peut par exemple être effectué pendant une durée de 2 heures par exemple à 50°C, et peut comprendre une agitation de la solution de traitement. Ce traitement est destiné à éliminer une contamination due au ruthénium 106 (¹⁰⁶Ru). Il peut être suivi par un trempage de la surface dans de l'acide nitrique.

[0104] Ce procédé de décontamination radiochimique est plus efficace que celui de l'art antérieur qui comprenait un dégraissage par le procédé de l'art antérieur et un traitement d'oxydation qui permet de solubiliser les oxydes de ruthénium. En effet, le procédé de l'invention permet d'améliorer la décontamination radiochimique d'une surface de manière conséquente, puisque des mesures de radioactivité résiduelle des surfaces décontaminées par ce procédé ont montré une activité résiduelle jusqu'à 20 fois inférieure à celle obtenue par le procédé de l'art antérieur, et une mesure de facteur de décontamination FD de ces surfaces a montré un gain de l'ordre de 10 par rapport à l'art antérieur.

[0105] Rappelons que ce procédé permet aussi de réduire jusqu'à 11 fois les quantités de soude utilisées, lorsque la composition comprend de la soude, par rapport à l'art antérieur, et ce avec une meilleure efficacité du dégraissage.

[0106] De plus, des essais réalisés sans agitation des solutions de dégraissage ont montré un dégraissage aussi efficace des surfaces qu'avec agitation.

5 **[0107]** Une étude de compatibilité de la composition selon l'invention avec les différents traitements des effluents de dégraissage et éventuellement de décontamination de surfaces d'usine de retraitement de combustibles irradiés a été réalisée. Cette étude a montré qu'une concentration par évaporation de l'effluent, en milieu neutre ou acide, en vue d'une réduction de volume d'environ 10 fois, se traduit par l'obtention d'un concentrat biphasique qui peut être émulsionné par pompage pour un transfert à un traitement chimique. Une précipitation chimique dans un effluent non concentré de divers absorbants minéraux de radioéléments tels que des hydroxydes, sulfates et ferrocyanures insolubles, et une absorption associée de traceurs inactifs de Cs, Sr, Ce, Ru, sur ces composés ne sont pas modifiées par la présence d'une composition selon l'invention. Une comparaison de facteurs de décontamination en l'absence ou en présence d'une composition selon l'invention montre qu'il n'y a pas de modification des performances d'un procédé chimique d'insolubilisation due à cette composition. De plus, la quantité de boue formée reste identique avec ou sans composition selon l'invention. Une sédimentation des suspensions, utilisée en tant que moyen de séparation solides/liquide dans un deuxième étape de traitement chimique des effluents est peu perturbée par la présence de composés tensioactifs. En effet, une séparation solides/liquide sur filtre rotatif à précouche de diatomées, effectuée sous vide partiel, ne pose pas de problème avec une composition selon l'invention, par exemple lorsqu'elle a une concentration d'environ 1,38 g/l en solution aqueuse : aucun moussage n'est observé et la présence de la composition selon l'invention ne perturbe pas la filtration.

20 **[0108]** De nombreux autres avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples suivants.

Exemple 1 : Exemple comparatif de dégraissage

25 **[0109]** Cet exemple est un exemple comparatif de l'efficacité de dégraissage d'une composition et d'un procédé conforme à l'invention par rapport à des solutions et un procédé de l'art antérieur.

[0110] Dans cet exemple, la surface à dégraisser est une lame en acier austénitique recouverte d'environ 1 g/cm² d'un des mélanges A et B suivants qui représentent la substance grasse à dissoudre.

30 Mélanges A : 0,9% en poids de TBP + 0,1% en poids d'un mélange comprenant 60% de HDBP et 40% de H₂MBP.
Mélange B : 0,7% en poids de TPH + 0,27% en poids de TBP + 0,03% en poids d'un mélange comprenant 60% en poids de HDBP et 40% en poids de H₂MBP.

35 **[0111]** Le procédé de l'art antérieur comprend les séquences suivantes, dans cet ordre, et avec une agitation des solutions utilisées, au moyen d'un barreau magnétique, à 500 tr/min :

- trempage de chaque lame dans une solution d'acide nitrique à 5 mol.l⁻¹ à une température de 50°C pendant 60 minutes,
- 40 - rinçage de chaque lame à l'eau à une température de 50°C pendant 5 minutes,
- trempage de chaque lame dans une solution de soude à 5 mol.l⁻¹ à une température de 50°C pendant 120 minutes,
- rinçage de chaque lame dans de l'eau à une température de 50°C pendant 5 minutes,
- 45 - trempage de chaque lame dans une solution d'acide nitrique à 5 mol.l⁻¹ à une température de 50°C pendant 60 minutes, et
- rinçage de chaque lame à l'eau à une température de 50°C pendant 5 minutes.

50 **[0112]** Le procédé de l'invention comprend un trempage de chaque lame dans une composition selon l'invention, sans agitation, à une température de 20°C.

[0113] Dans cet exemple, deux compositions différentes selon l'invention sont utilisées. Ces deux compositions comprennent chacune 0,12% en poids d'éther d'alcool oléique et de polyoxyéthylène glycol à 20 unités d'oxyde d'éthylène, de la marque de commerce SIMULSOL 98 fabriqué par la société SEPPIC (formule (I) précédente) et 0,57% en poids de copolymère block à 45 oxydes d'éthylène et 9 oxydes de propylène de la marque de commerce SYNTHIONIC P8020 fabriqué par la société WITCO (formule (II) précédente). Une première de ces deux compositions, appelée ci-après composition 1, comprend 0,5 mol.l⁻¹ de NaOH, et la deuxième de ces compositions, appelée ci-après composition 2,

comprend 1 mol.l⁻¹ de NaOH. Le point de trouble de ces deux compositions est de 38°C.

[0114] L'efficacité de dégraissage de ces deux procédés a été comparée en mesurant l'angle de contact entre une solution aqueuse et chaque lame métallique dégraissée, par la méthode SCHULTZ, et en mesurant le temps de contact minimal pour un dégraissage total de ces lames. Un angle de mouillage égal à 0 traduit un dégraissage total de la surface, c'est-à-dire à une récupération de la graisse de la surface métallique. Pour déplacer cette graisse, la solution aqueuse doit permettre sa micellisation.

[0115] Le tableau 1 suivant regroupe les résultats de ces mesures :

Tableau 1 : exemple comparatif de dégraissage d'une lame métallique

MELANGE SUR LA LAME	MELANGE A		MELANGE B	
	Angle de mouillage (°)	Temps de contact minimal (mn)	Angle de mouillage (°)	Temps de contact minimal (mn)
Art antérieur	46,2	260	62,7	260
Composition 1 de l'invention	≈0	30	≈0	30
Composition 2 de l'invention	≈0	200	≈0	120

[0116] Les résultats de cet exemple montrent que le dégraissage de chaque lame, par le procédé de l'art antérieur, recouverte du mélange A ou du mélange B, n'est que partiel pour une durée totale de ce procédé de 255 minutes, à une température de 50°C et pour des solutions très concentrées d'acide nitrique et de soude.

[0117] Tandis que le procédé et la composition selon l'invention permettent un dégraissage total des lames, quel que soit le mélange A ou B recouvrant ces lames pour une durée totale de traitement de 200 et 30 minutes, pour des solutions jusqu'à dix fois moins concentrées que les solutions de l'art antérieur, et à température ambiante.

[0118] De plus, des essais supplémentaires ont montré qu'une lame dégraissée avec la composition 1 ou 2 est parfaitement mouillable par de l'acide nitrique 5N, ce qui n'est pas le cas d'une lame dégraissée par les solutions et le procédé de l'art antérieur.

Exemple 2 : cinétique de dégraissage d'une surface avec une composition selon l'invention

[0119] Dans cet exemple, une lame métallique recouverte de 0,75 g/cm² d'un mélange C de solvant TPH+TBP+HDBP+H₂MBP comprenant respectivement 70 ; 27 ; 1,8 et 1,2% en poids de ces solvants et une lame métallique recouverte de 1,2 mg/cm² d'un mélange D de solvant TBP+HDBP+H₂MBP comprenant respectivement 90 ; 6 et 4% en poids de ces solvants, sont dégraissées par trempage sans agitation dans une solution aqueuse de la composition selon l'invention comprenant 0,5 mol.l⁻¹ de soude, 0,12% en poids de SIMULSOL 98 (marque de commerce) et de 0,57% en poids de SYNTHIONIC P8020 (marque de commerce). Le dégraissage est réalisé à température ambiante. La cinétique de dégraissage est suivie en mesurant au cours du temps, et à intervalles réguliers, la tension superficielle $\gamma \cos\theta$ de chaque lame par la méthode de la lame immergée de WILHELMY et en déterminant le $\cos\theta$ correspondant. Le tableau 2 ci-dessous regroupe les résultats de cet exemple.

Tableau 2 : cinétique de dégraissage d'une surface avec une composition conforme à l'invention

Temps (minute)	0	5	10	20	30	45	60	90	120	180
mélange C : $\cos\theta$	0,83	0,75	0,69	0,71	0,78	0,90	0,90	0,95	1	-
mélange D : $\cos\theta$	0,6	0,67	0,66	0,65	0,75	0,78	0,83	0,89	0,96	1

EP 1 121 690 B1

[0120] D'après les résultats de Cet exemple, il apparaît qu'il faut environ 120 minutes pour dégraisser parfaitement ($\cos\theta=1$) la lame recouverte du mélange C et 180 minutes pour dégraisser parfaitement la lame recouverte du mélange D dans les mêmes conditions avec la composition selon l'invention.

[0121] Des essais de cinétique identiques à ceux de cet exemple ont été réalisés avec une concentration en soude, dans la composition selon l'invention, de 1 mol.l^{-1} . La cinétique de dégraissage a été beaucoup plus rapide, car 30 minutes ont suffi pour dégraisser parfaitement la lame recouverte avec le mélange D. Ces essais ont montré que la solubilité du mélange D est 305 fois plus élevée avec la soude à 1 mol.l^{-1} qu'avec la soude $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$.

[0122] A titre de comparaison, un traitement des mêmes lames par de la soude à une concentration de 5 mol.l^{-1} , sans tensioactif avec une agitation de 500 tr/min, et pendant 120 minutes ne permet pas un dégraissage total des lames. En effet, le $\cos\theta$ obtenu par ce traitement n'est que de 0,81.

[0123] Des essais complémentaires ont montré qu'une dilution d'une composition selon l'invention d'un facteur de 2 augmente la durée du dégraissage d'un même facteur.

Exemple 3 : efficacité de dégraissage d'une surface avec une composition faiblement moussante selon l'invention

[0124] Cet exemple illustre l'efficacité de dégraissage d'une surface par des solutions de compositions faiblement moussantes selon l'invention.

[0125] Dans cet exemple, les compositions utilisées comprennent une concentration constante de soude égale à $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, et une concentration constante en éther d'alcool oléique et de polyoxyéthylène glycol égale à 0,2% en poids. L'alcool gras utilisé est le SIMULSOL 98 (marque de commerce) fabriqué par la société SEPPIC. Ces compositions comprennent une concentration variable en copolymère block de la marque de commerce SYNTHIONIC P8020 fabriqué par la société WITCO, et comprennent en outre un agent inhibiteur de mousse en une concentration également variable. Cet agent inhibiteur de mousse est un phosphate d'alkyle de la marque de commerce MONTALINE ANP fabriqué par la société SEPPIC. La surface à dégraisser est une lame d'acier recouverte de 1 mg/cm^2 de TBP.

[0126] Le dégraissage est réalisé à température ambiante et sans agitation des solutions de dégraissage.

[0127] L'efficacité de dégraissage de ces solutions est évaluée par une mesure du point de trouble (en °C) de chacune de ces solutions, par une mesure du temps, en minutes, nécessaire à chacune de ces solutions pour dégraisser totalement la lame métallique de manière à obtenir une tension superficielle telle que $\cos\theta \approx 1$, et par une mesure de la quantité (en g/l) de TBP que chaque solution peut dissoudre. Le tableau 3 suivant regroupe les résultats de cet exemple.

Tableau 3 : Efficacité de dégraissage de compositions faiblement moussantes selon l'invention

Synthionic P8020 (%)	Montaline ANP (% en poids)	Point de trouble (°C)	Efficacité du dégraissage (mn) pour $\cos\theta \approx 1$	TBP pouvant être dissous (g/l)
0,25	0,3	69	40	2,8
0,25	0,4	73	40	2,9
0,35	0,3	71	20	2,1
0,35	0,4	65	20	3
0,45	0,3	55	20	1,5
0,45	0,4	59	20	1,2

[0128] Ces résultats montrent que pour une concentration en soude de $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ et pour une concentration en SIMULSOL 98 de 0,2% en poids, la composition selon l'invention comprenant 0,35% en poids de SYNTHIONIC P8020 et 0,4% en poids de MONTALINE ANP semble la plus efficace pour dissoudre du TBP.

[0129] Des essais de mise en circulation de ces compositions, par élévateur à air ("airlift") ont montré que la production de mousse est suffisamment faible pour ne pas engorger le pot séparateur de l'"airlift".

Exemple 4 : Exemple d'une mousse comprenant la composition selon l'invention

[0130] Les solutions utilisées pour former la mousse de cet exemple comprennent une concentration en SIMULSOL 98 (marque de commerce) supérieure ou égale à 0,4% en poids, une concentration en SYNTHIONIC (marque de commerce) supérieure à 0,26% en poids, et comprennent en outre un agent déstabilisateur de mousse. Cet agent déstabilisateur est la MONTALINE ANP (marque de commerce) décrit précédemment en tant qu'inhibiteur de mousse.

EP 1 121 690 B1

[0131] Dans cet exemple, toutes les compositions comprennent une concentration en soude constante égale à 0,75 mol.l⁻¹.

[0132] Des mousses ont été fabriquées à partir de ces compositions à partir d'un générateur statique composé d'un cylindre de 120 mm de long et 8 mm de diamètre rempli par 3,24 g d'un garnissage poreux de type FORAFLOX (marque de commerce).

[0133] Le générateur a été alimenté par chaque solution moussante à l'aide d'une pompe à engrenage avec un débit de liquide de 23 à 28 l/h et d'air à 88 l/h dans les conditions normales de température et de pression. Les mousses sont obtenues à un débit de 120 à 130 l/h, avec un foisonnement allant de 6 à 7 et une durée de vie de 15 ± 2 minutes.

[0134] Dans cet exemple, on a mesuré la quantité de TBP et ses dérivés HDBP et H₂MBP (en g/kg) qui peut être dissoute dans différentes compositions selon l'invention. Les essais ont été réalisés à température ambiante.

[0135] Le tableau 4 suivant regroupe les résultats obtenus dans cet exemple.

Tableau 4 : dissolution du TBP pour différentes mousses comprenant composition selon l'invention

TBP+HDBP+H ₂ MBP (g/kg) (NaOH=0,75 mol.l ⁻¹)	0	0,6	1,2	2	2,5
SIMULSOL 98 (% en poids)	0,4	0,6	0,9	1,2	1,45
SYNTHIONIC P8020 (% en poids)	0,26	0,4	0,6	0,8	0,95
MONTALINE ANP (% en poids)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

[0136] Ces résultats montrent que lorsque les teneurs en SIMULSOL 98 et en SYNTHIONIC P8020 sont augmentées, la dissolution du TBP est augmentée.

[0137] Des essais supplémentaires avec une composition comprenant 0,75 mol.l⁻¹ NaOH, 0,8% en poids de SIMULSOL 98 (marque de commerce), 0,6% en poids de SYNTHIONIC P8020 (marque de commerce) et 0,4% de MONTALINE ANP (marque de commerce) ont permis de produire avec un débit de 1200 l/h d'air et de 200 l/h de liquide une mousse à un débit de 1400 l/h, d'une durée de vie de 20 minutes.

[0138] Ces compositions de mousse ont montré une efficacité de dégraissage identique à celle des exemples 1 à 3 précédents, concernant la composition liquide conforme à l'invention.

Exemple 4 : Exemple d'un gel comprenant la composition selon l'invention

[0139] Le gel fabriqué dans cet exemple comprend 1 mol.l⁻¹ NaOH, 0,2% en poids de SIMULSOL 98 (marque de commerce), 0,45% en poids de SYNTHIONIC P8020 (marque de commerce) et comprend en outre un agent viscosant. Cet agent viscosant est de la gomme de xanthane de la marque de commerce KELZAN 140X et il est ajouté à la composition selon l'invention à raison de 1,2% en poids. Le gel obtenu présente une viscosité de 0,8 Pa.s (800 cps) qui varie peu avec la température.

[0140] Ce gel permet de dégraisser une lame métallique recouverte de TBP et ses dérivés avec la même efficacité que les compositions des exemples 1 à 3 précédents.

Exemple 5 : Exemple comparatif d'une décontamination radiochimique d'une surface entre un procédé selon l'invention et un procédé de l'art antérieur

[0141] Cet exemple est un exemple comparatif de l'efficacité de décontamination radiochimique d'une surface par un procédé de la présente invention par rapport à une décontamination radiochimique selon l'art antérieur.

[0142] Dans cet exemple, les surfaces à dégraisser et à décontaminer radioactivement sont des tronçons sensiblement cylindriques en acier inoxydable provenant de sondes de phases organiques d'une usine d'extraction de combustibles nucléaires. Elles ont été numérotées de 1 à 9. Ces surfaces ont été en contact avec du TBP, TPH, HDBP et H₂DBP, et leur radioactivité est due à plus de 98 % au ruthénium 106 (¹⁰⁶Ru). Avant prélèvement, elles ont été soumises à un rinçage avec de l'acide nitrique concentré puis à une mesure de leur radioactivité en ¹⁰⁶Ru. Cette activité sera appelée ci-après A₀ et correspond à l'activité de chaque surface avant décontamination radiochimique.

[0143] Les procédés de décontamination radiochimique dans cet exemple comprennent un dégraissage de chaque surface, soit selon un procédé de l'art antérieur décrit dans l'exemple 1, soit selon le procédé de l'invention, et une décontamination radioactive par un traitement érosif.

EP 1 121 690 B1

[0144] Le procédé de l'invention utilisé dans cet exemple comprend les trois étapes suivantes, dans cet ordre :

- trempage de la surface dans une solution d'acide nitrique à 5 mol.l⁻¹ pendant une heure à 50°C sous agitation,
- trempage de la surface dans une solution d'une composition selon l'invention comprenant 0,5 mol.l⁻¹ de NaOH, 0,12 % en poids de SIMULSOL 98 (marque de commerce) et 0,57 % en poids de SYNTHIONIC P8020 (marque de commerce) à 21°C sans agitation, et
- trempage dans une solution à 0,5 mol.l⁻¹ pendant une heure à 50°C sous agitation.

[0145] Une mesure de l'activité radioactive résiduelle ¹⁰⁶Ru (AR1) a été effectuée pour chaque surface après dégraissage, et avant la décontamination radioactive, pour mesurer la décontamination de la surface due au dégraissage. A

partir de ces mesures, un facteur de décontamination radioactive $FD1 = \frac{A_0}{AR1}$ est calculé pour chaque surface

dégraissée.

[0146] Le tableau 5 suivant regroupe les résultats de ces mesures et calculs et permet de comparer l'effet du dégraissage selon l'invention sur la décontamination radioactive d'une surface, par rapport à l'art antérieur.

Tableau 5 : effet du dégraissage sur la décontamination d'une surface

Surface	Art antérieur				Invention				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A ₀ ¹⁰⁶ Ru x 10 ⁶ Bq	59,9	4,7	-	-	6,4	6,3	14,4	6,5	7,6
AR1 ¹⁰⁶ Ru x 10 ⁶ Bq	6	1,37	2,1	3,05	0,29	0,46	0,34	0,29	0,23
FD1	10	3,5	-	-	22	14	42	22,5	33

avec A₀ : activité ¹⁰⁶Ru de la surface avant dégraissage
 AR1 : activité résiduelle ¹⁰⁶Ru de la surface après dégraissage

FD1 : facteur de décontamination de la surface après dégraissage = $\frac{A_0}{AR1}$

[0147] Ces résultats montrent que l'activité résiduelle des surfaces après le traitement de dégraissage selon l'invention est homogène et sa valeur moyenne est de 0,32 x 10⁶ Bq, soit un facteur de décontamination FD1 moyen de l'ordre de 25. Les surfaces dégraissées par le procédé de l'art antérieur montrent des activités résiduelles beaucoup plus élevées que celles de l'invention, soit 6 x 10⁶ Bq et 1,37 x 10⁶ Bq, c'est-à-dire un facteur de décontamination de 10 et 3,5 respectivement.

[0148] Le procédé de l'invention apparaît donc significativement plus efficace que le procédé de l'art antérieur pour dégraisser une surface, et même pour décontaminer radioactivement cette surface.

[0149] Après ces traitement de dégraissage, certaines de ces surfaces sont soumises à la décontamination radioactive par un traitement érosif. Ce traitement érosif est soit un traitement érosif cérium IV (T. E. Ce IV) pendant 2,5 heures, soit un traitement érosif HF (T. E. HF) pendant 5,5 heures, soit un traitement érosif ruthénium (T. E. Ru) pendant 2 heures, ce dernier traitement étant suivi d'un trempage dans HNO₃ pendant 1 heure. Ces traitements ont été décrits précédemment.

[0150] Après ce traitement de décontamination radioactive, la perte de poids Δm due au traitement érosif et l'activité résiduelle ¹⁰⁶Ru (AR2) de chaque surface dégraissée et décontaminée sont mesurées. A partir de cette dernière mesure,

un facteur de décontamination totale $FDT = \frac{A_0}{AR2}$ est déterminé pour chaque surface. Le facteur de décontamination FDT est celui obtenu pour le dégraissage et la décontamination de chaque surface.

[0151] Le tableau 6 suivant regroupe ces résultats de mesures et de calculs.

Tableau 6 : récapitulatif de l'exemple 5

Surface	Art antérieur	Invention	Art antérieur	Invention		Art antérieur	Invention	
	2	5	3	6	7	4	8	9
Surface	2	5	3	6	7	4	8	9

EP 1 121 690 B1

(suite)

	Art antérieur	Invention	Art antérieur	Invention		Art antérieur	Invention	
5 AR1 $^{106}\text{Ru} \times 10^6$ Bq	1,37	0,29	2,1	0,46	0,34	3,05	0,29	0,23
10 Traitement érosif (T.E.) ou spécifique (T.S.)	T. E. Ce IV 2,5 h		T. E. HF 5, 5 h			T. S. Ru = KMnO_4		
AR2 $^{106}\text{Ru} \times 10^6$ Bq	0,012	0,0012	0,1	0,016	0,005	0,12	0,011	0,014
FDT	388	3 045	743	800	1 266	480	590	462
15 Δm (kg) $\times 10^{-6}$	65	57	65	77	78	-	-	-

[0152] Ces résultats montrent une plus grande efficacité de décontamination radiochimique par le procédé de l'invention que par le procédé de l'art antérieur. En effet, l'activité résiduelle AR2 ^{106}Ru est environ 10 à 20 fois plus faible pour une surface traitée par le procédé de l'invention que par le procédé de l'art antérieur, et ce quelque soit le traitement complémentaire utilisé : soit érosif, par exemple pour Ce IV ou Hf, soit spécifique pour le ruthénium. Cette amélioration peut notamment s'expliquer par une meilleure préparation des surfaces à décontaminer par le procédé de dégraissage selon l'invention en comparaison au procédé de l'art antérieur.

[0153] Ces résultats montrent également que le procédé de dégraissage selon l'invention est compatible avec les traitements érosifs.

[0154] Ces résultats montrent également que les pertes de masse Δm mesurées sont comparables pour toutes les surfaces, quel que soit le procédé de dégraissage et le traitement érosif utilisés. Il n'y a donc pas de modification des cinétiques d'érosion imputables au traitement de dégraissage.

[0155] Des essais complémentaires ont montré qu'un dégraissage selon l'invention appliqué pendant 3 heures, avec la composition précédemment décrite, sans agitation est aussi efficace qu'en présence d'une agitation. Ces essais ont été prolongés jusqu'à 3,5 heures, et ont montré qu'une efficacité maximale, dans ces conditions de concentration, et à une température de 25°C était obtenue en 3 heures, notamment concernant l'activité résiduelle de ^{106}Ru .

Exemple 6 : Décontamination d'une cellule active par un gel selon l'invention

[0156] Dans les usines de retraitement, l'assainissement des unités d'extraction par solvant nécessite avant toute décontamination un dégraissage efficace afin d'extraire le TBP et ses produits de radiolyse des surfaces métalliques.

[0157] La cellule décontaminée avait pour fonction la partition U/Pu (2ème cycle d'extraction).

[0158] La contamination du plancher de cette cellule a été occasionnée par des fuites de solvant chargé en U et Pu qui ont été plus ou moins étalées par les intervenants.

[0159] Une partie de ce solvant a été plus ou moins radiolysée, ce qui a produit des dépôts noirs goudronneux.

[0160] Le niveau moyen de contamination surfacique alpha a été estimé à un peu moins de 2 Mbq/cm², soit, compte tenu d'une surface de plancher d'environ 30 m², une activité totale en émetteurs alpha de 0,57 Tbq.

[0161] La composition isotopique moyenne (% en masse) déterminée sur les déchets récupérés est la suivante :

- Pu²³⁸ : 0,64
- Pu²³⁹ : 81,3
- Pu²⁴⁰ : 14,61
- Pu²⁴¹ : 2,48
- Pu²⁴² : 0,89
- Am²⁴¹ : 0,38

[0162] Les débits de dose mesurés dans la cellule fluctuaient avant toute opération de décontamination, entre 0,3 et 10 mGy/h selon les zones.

[0163] La formulation selon l'invention utilisée avait les caractéristiques suivantes :

- Simulsol 98 : 2,0 g/l soit 0,2% en poids
- Synthionic P8020 : 4,8 g/l soit 0,48% en poids
- Montaline ANP : 3,0 g/l soit 0,3% en poids

EP 1 121 690 B1

- NaOH : 1,0 mol/l
- eau qsp : 1 l

5 **[0164]** Le gel a été appliqué sur le plancher (30 m²) à l'aide d'un rouleau par portion de 5 à 6 m² en insistant plus particulièrement sur les zones identifiées comme étant les plus irradiantes.

[0165] Après un temps de contact de 2 heures avec le plancher, le gel contaminé a été récupéré à l'aide d'une raclette puis soumis à un séchage naturel dans son pot d'origine.

10 **[0166]** La partie la plus contaminée de la cellule (côté process) a été assainie en 4 séquences avec environ 2 kg de gel/m².

[0167] Le reste de la cellule a été traitée en 2 passes (20 à 25 m² par 25 kg de gel, soit près de 1 kg de gel par m²).

[0168] Un rinçage acide (10 l d'acide nitrique) a été nécessaire pour éliminer les dernières traces de gel présentes sur le plancher.

[0169] Le plancher de cellule est parfaitement mouillable par l'acide nitrique après le dégraissage. L'acide nitrique utilisé a été récupéré à l'aide de chiffonnettes en polypropylène.

15 **[0170]** Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 7 suivant :

Réactifs utilisés (volumes)	Caractéristiques du gel (masses)
Gel dégraissant : 37 litres	NaOH : 1480 g
HNO ₃ (1 mol/l) : 10 litres	Tensioactifs : 285 g
	Viscosant : 444 g

20

25

	Indicateur	Avant dégraissage	Après dégraissage	Facteur de décontamination
(*)	Masse de Pu (g)	73	≤0,069	> 1050
(**)	Activité surfacique moyenne alpha (Bq/cm ²)	1,9.10 ⁶	1,7.10 ³	≅1100

30

[0171] A noter, qu'après dégraissage, les débits de dose absorbée mesurés dans la cellule sont tombés dans l'intervalle [2.10⁻², 3.10⁻²]mGy/h, soit un facteur de réduction du débit de dose compris entre 10 et 500.

35

(*) Les quantités de plutonium déplacé ont été estimées à partir des activités radiochimiques mesurées dans les déchets générés.

(**) L'activité résiduelle de la cellule était évaluée à l'aide de frottis et de mesures directes.

Bilan des déchets produits

40

[0172] Pour pouvoir être caractérisés dans de bonnes conditions, les solides ont été fractionnés en lots d'une centaine de grammes chacun.

[0173] Ces lots ont été ensuite mesurés individuellement par comptage neutronique (mesure des neutrons de fission spontanés) et par spectrométrie gamma.

45

[0174] L'erreur relative de ce type de mesure déterminée à la suite d'une campagne d'essais portant sur plus d'une centaine de mesures différentes est de 25%.

[0175] Le bilan des déchets générés est le suivant pour 53 kg de déchets et 73 g de plutonium :

50

- pour 13 kg de chiffonnettes (rinçage acide) et de tenues vinyles : 7,2 g Pu
- pour 40 kg de déchets solides composés des gels séchés mélangés à de la bentonite : 65,8 g de Pu.

[0176] L'application d'une formulation tensioactive conditionnée sous forme d'un gel a permis de dégraisser et de décontaminer le plancher d'une cellule qui a été utilisée durant 6 ans pour les partitions U et Pu (2ème cycle d'extraction).

[0177] Les points forts de cette formulation tensioactive sont les suivants :

55

- un bon dégraissage de la surface pratiquement sans effet mécanique y compris dans les zones recouvertes de dépôts goudronneux (radiolyse du solvant),

- la mise en suspension des dibutylphosphates métalliques qui sont porteurs de l'essentiel de l'activité radiochimique.

[0178] Ces résultats sont encourageants pour les applications de cette formulation tensioactive sous forme liquide.

5

Revendications

10

1. Composition de dégraissage, **caractérisée en ce qu'elle** comprend une base, un alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé, un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, et de l'eau, dans laquelle la base a une concentration en ion OH⁻ choisie dans une gamme allant de 0,1 à 1,5 mol.l⁻¹, dans laquelle l'alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé est à une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,01 à environ 1,5% en poids, et dans laquelle le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène a une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,025 à environ 1,5% en poids.

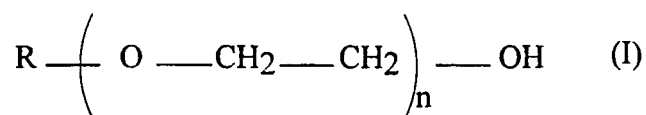
15

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'alcool gras est choisi dans un groupe comprenant l'alcool laurique, l'alcool myristique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool arachidique, l'alcool palmitique, l'alcool oléique et l'alcool linoléique.

20

3. Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'alcool gras polyéthoxylé est un composé de formule (I) suivante :

25



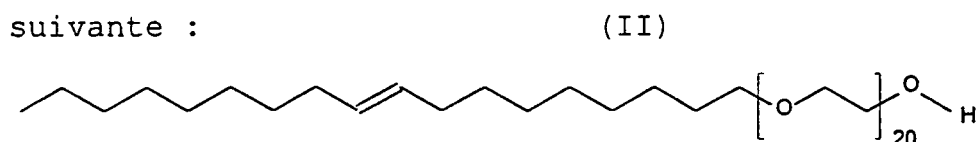
30

dans laquelle R est un alkyle à longue chaîne carbonée, saturée ou insaturée, comprenant de 10 à 24 atomes de carbone, et dans laquelle n représente le nombre d'unité monomérique d'oxyde d'éthylène, n pouvant varier de 10 à 30.

35

4. Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'alcool gras polyéthoxylé est un éther d'alcool oléique et d'un polyoxyde d'éthylène à 20 unités monomériques d'oxyde d'éthylène, de formule (II)

40



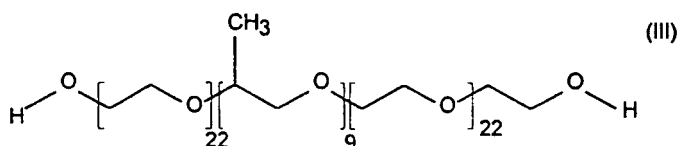
45

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène est un copolymère block.

50

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène est un copolymère block de formule (III) suivante :

55



55

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et comprenant en outre un agent inhibiteur de mousse.

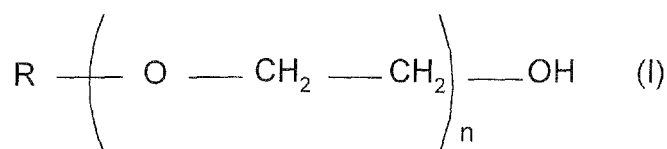
EP 1 121 690 B1

- 5
8. Liquide de dégraissage comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comprenant environ 0,05 à environ 0,4% en poids d'alcool gras polyéthoxylé, environ 0,025 à environ 0,6% en poids de copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, environ 0,5 à environ 1 mol.l⁻¹ en ions OH⁻, et comprenant en outre un agent inhibiteur de mousse.
- 10
9. Liquide selon la revendication 8, dans lequel l'agent inhibiteur de mousse est un phosphate d'alkyle, ramifié ou non, comprenant de 4 à 12 atomes de carbone.
- 10
10. Liquide de dégraissage selon la revendication 8 ou 9, dans lequel l'agent inhibiteur est un phosphate d'alkyle ramifié, comportant de 6 à 12 atomes de carbone, à une concentration de 0,1 à 0,4% en poids.
- 15
11. Mousse de dégraissage comprenant une phase gazeuse et une composition de dégraissage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et comprenant en outre un agent déstabilisateur de mousse.
- 15
12. Mousse de dégraissage comprenant une phase gazeuse, et une composition de dégraissage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle ladite composition comprend l'alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé à une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,4 à environ 1,5% en poids, le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène à une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,4 à environ 1,5% en poids, ladite composition comprenant en outre un agent déstabilisateur de mousse.
- 20
13. Mousse de dégraissage selon la revendication 11 ou 12, dans laquelle l'agent déstabilisateur de mousse est un phosphate d'alkyle, ramifié ou non, comprenant de 4 à 12 atomes de carbone.
- 25
14. Mousse de dégraissage selon la revendication 11 ou 12, dans laquelle l'agent déstabilisateur de mousse est un phosphate d'alkyle ramifié comportant de 6 à 10 atomes de carbone, -qui est à une concentration de 0,2 à 1,1% en poids dans la composition, pour un rapport pondéral, dans la composition, de la concentration de l'alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé sur la concentration du copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, égal à environ 1,5.
- 30
15. Gel de dégraissage comprenant une composition de dégraissage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et comprenant en outre un agent viscosant.
- 35
16. Gel de dégraissage comprenant une composition de dégraissage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle l'alcool gras, saturé ou insaturé, polyéthoxylé a une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,05 à environ 1% en poids, le copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène a une concentration choisie dans une gamme allant d'environ 0,025% à environ 0,4% en poids, et comprenant en outre un agent viscosant.
- 40
17. Gel de dégraissage selon la revendication 15 ou 16, dans lequel l'agent viscosant est choisi dans un groupe comprenant de la gomme de xanthane, un oxyde d'alumine ou un gel de silice.
- 45
18. Procédé de dégraissage d'une surface, ledit procédé comprenant une mise en contact de la surface à dégraisser avec une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 45
19. Procédé de dégraissage d'une surface, ledit procédé comprenant une mise en contact de la surface à dégraisser avec un liquide selon l'une quelconque des revendications 8 à 10.
- 50
20. Procédé de dégraissage d'une surface, ledit procédé comprenant une mise en contact de la surface à dégraisser avec une mousse selon l'une quelconque des revendications 11 à 14.
- 50
21. Procédé de dégraissage d'une surface, ledit procédé comprenant une mise en contact de la surface à dégraisser avec un gel selon l'une quelconque des revendications 15 à 17.
- 55
22. Procédé de décontamination radiochimique d'une surface comprenant dans cet ordre : un dégraissage de la surface par un procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, et une décontamination radioactive de ladite surface dégraissée.
23. Procédé selon la revendication 22, dans lequel la décontamination radioactive est une décontamination par érosion chimique ou traitement spécifique de ladite surface.

24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel l'érosion chimique de ladite surface est choisie parmi un traitement érosif cérium, un traitement érosif HF, ou un traitement spécifique ruthénium.

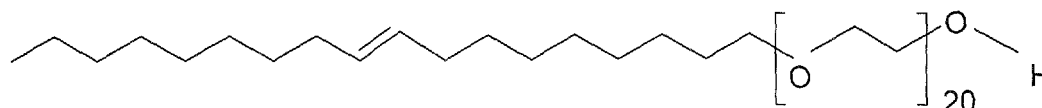
5 **Claims**

1. Degreasing composition, **characterised in that** it comprises a base, a polyethoxylated fatty alcohol, saturated or unsaturated, a copolymer of ethylene oxide and propylene oxide, and water, in which the base has a concentration in OH⁻ ions chosen within a range from 0.1 to 1.5 mol.l⁻¹, in which the polyethoxylated fatty alcohol, saturated or unsaturated, is at a concentration chosen within a range from about 0.01 to about 1.5% by weight, and in which the copolymer of ethylene oxide and propylene oxide has a concentration chosen within a range from about 0.025 to about 1.5% by weight.
2. Composition according to Claim 1, in which the fatty alcohol is chosen from a group comprising lauryl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, stearyl alcohol, arachidyl alcohol, palmitic alcohol, oleic alcohol and linoleic alcohol.
3. Composition according to Claim 1, in which the polyethoxylated fatty alcohol is a compound of the following formula (I):

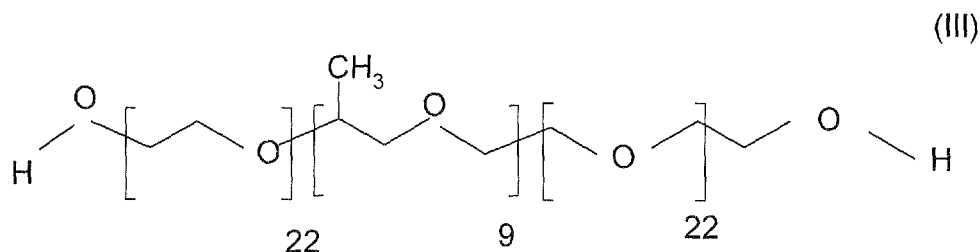


in which R is an alkyl with a long carbonaceous chain, saturated or unsaturated, comprising from 10 to 24 atoms of carbon, and in which n represents the monomeric unit number of ethylene oxide, n being able to vary from 10 to 30.

4. Composition according to Claim 1, in which the polyethoxylated fatty alcohol is an ether of oleic alcohol and an ethylene polyoxide with 20 monomeric units of ethylene oxide, according to the following formula (II):



5. Composition according to any one of Claims 1 to 4, in which the copolymer of ethylene oxide and propylene oxide is a block copolymer.
6. Composition according to any one of Claims 1 to 4 in which the copolymer of ethylene oxide and propylene oxide is a block copolymer of the following formula (III):



7. Composition according to any one of Claims 1 to 6 and also comprising a foam inhibitor agent.
8. Degreasing liquid comprising a composition according to any one of Claims 1 to 6 comprising about 0.05 to about

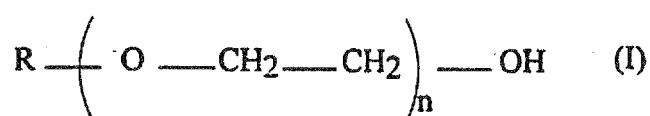
EP 1 121 690 B1

0.4% by weight of polyethoxylated fatty alcohol, about 0.025 to about 0.6% by weight of copolymer of ethylene oxide and propylene oxide, about 0.5 to about 1 mol.l⁻¹ in OH⁻ ions, and also comprising a foam inhibitor agent.

- 5
9. Liquid according to Claim 8, in which the foam inhibitor agent is an alkyl phosphate, branched or not, comprising 4 to 12 atoms of carbon.
10. Degreasing liquid according to one or the other of Claims 8 or 9, in which the inhibitor agent is a branched alkyl phosphate, comprising from 6 to 12 carbon atoms, at a concentration of 0.1 to 0.4% by weight.
- 10
11. Degreasing foam comprising a gaseous phase and a degreasing composition according to any one of Claims 1 to 6 and also comprising a foam destabilising agent.
12. Degreasing foam comprising a gaseous phase, and a degreasing composition according to any one of Claims 1 to 6, in which said composition comprises the polyethoxylated fatty alcohol, saturated or unsaturated, at a concentration chosen within a range from about 0.4 to about 1.5% by weight, the copolymer of ethylene oxide and propylene oxide at a concentration chosen within a range from about 0.4 to about 1.5% by weight, said composition also comprising a foam destabilising agent.
- 15
13. Degreasing foam according to one or the other of Claims 11 or 12, in which the foam destabilising agent is an alkyl phosphate, branched or not, comprising from 4 to 12 atoms of carbon.
- 20
14. Degreasing foam according to one or the other of Claims 11 or 12, in which said foam destabilising agent is a branched alkyl phosphate comprising 6 to 10 atoms of carbon, which is at a concentration of 0.2 to 1.1% by weight in the composition, for a weight ratio, in the composition, of the concentration of polyethoxylated fatty alcohol, saturated or unsaturated, to the concentration of the copolymer of ethylene oxide and propylene oxide, equal to about 1.5.
- 25
15. Degreasing gel comprising a degreasing composition according to any one of Claims 1 to 7 and also comprising a viscosity agent.
- 30
16. Degreasing gel comprising a degreasing composition according to any one of Claims 1 to 7, in which the polyethoxylated fatty alcohol, saturated or unsaturated, has a concentration chosen within a range from about 0.05 to about 1% by weight, the copolymer of ethylene oxide and propylene oxide has a concentration chosen within a range from about 0.025% to about 0.4% by weight, and also comprising a viscosity agent.
- 35
17. Degreasing gel according to one or the other of Claims 15 or 16, in which the viscosity agent is chosen from a group comprising xanthan gum, an aluminium oxide or a silica gel.
18. Degreasing process of a surface, said process comprising putting the surface to be degreased into contact with a composition according to any one of Claims 1 to 7.
- 40
19. Degreasing process of a surface, said process comprising putting into contact the surface to be degreased with a liquid according to any one of Claims 8 to 10.
20. Degreasing process of a surface, said process comprising putting into contact the surface to be degreased with a foam according to any one of Claims 11 to 14.
- 45
21. Degreasing process of a surface, said process comprising putting into contact the surface to be degreased with a gel according to any one of Claims 15 to 17.
- 50
22. Process of radiochemical decontamination of a surface comprising in this order: degreasing of the surface by a process according to any one of Claims 18 to 21, and radioactive decontamination of said degreased surface.
23. Process according to Claim 22, in which the radioactive decontamination is decontamination by chemical erosion or specific treatment of said surface.
- 55
24. Process according to Claim 23, in which the chemical erosion of said surface is chosen among a cerium erosive treatment, an HF erosive treatment, or a ruthenium specific treatment.

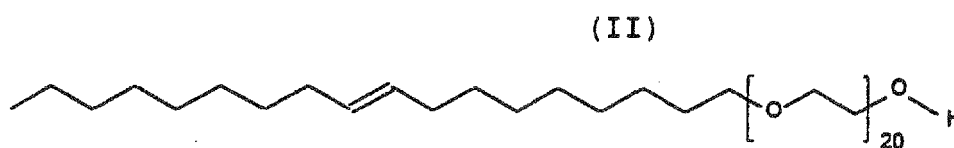
Patentansprüche

1. Entfettungszusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Grundlage, einen gesättigten oder ungesättigten, polyoxyethylierten Fettalkohol, ein Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid und Wasser umfasst, wobei die Grundlage eine aus dem Bereich von 0,1 bis 1,5 mol.l⁻¹ gewählte OH⁻-Ionenkonzentration aufweist, wobei der gesättigte oder ungesättigte, polyoxyethylierte Fettalkohol in einer aus dem Bereich von etwa 0,01 bis etwa 1,5 Gew.-% gewählten Konzentration vorliegt und wobei das Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid eine aus dem Bereich von etwa 0,025 bis etwa 1,5 Gew.-% gewählte Konzentration aufweist.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der Fettalkohol aus der Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachylalkohol, Palmitylalkohol, Oleylalkohol und Linoleylalkohol umfassenden Gruppe ausgewählt ist.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der polyoxyethylierte Fettalkohol eine Verbindung der folgenden Formel (I) ist:

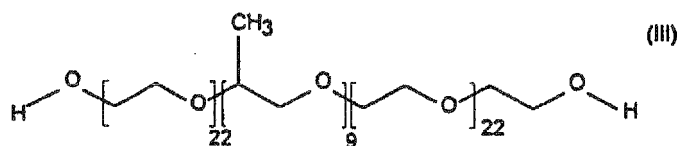


worin R gesättigtes oder ungesättigtes, 10 bis 24 Kohlenstoffatome umfassendes Alkyl mit langer Kohlenstoffkette ist und worin n die Anzahl der Monomereinheiten Ethylenoxid darstellt, wobei n von 10 bis 30 schwanken kann.

4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der polyoxyethylierte Fettalkohol ein Ether aus Oleylalkohol und einem Ethylenpolyoxid mit 20 Monomereinheiten Ethylenoxid der folgenden Formel (II) ist:



5. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid ein Blockcopolymer ist.
6. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid ein Blockcopolymer der folgenden Formel (III) ist:



7. Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, die außerdem einen Schaumhemmer umfasst.
8. Entfettungsflüssigkeit umfassend eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, die etwa 0,05 bis etwa 0,4 Gew.-% polyoxyethylierten Fettalkohol, etwa 0,025 bis etwa 0,6 Gew.-% Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid, etwa 0,5 bis etwa 1 Mol.l⁻¹ OH⁻-Ionen und außerdem einen Schaumhemmer umfasst.
9. Flüssigkeit gemäß Anspruch 8, wobei der Schaumhemmer ein 4 bis 12 Kohlenstoffatome umfassendes, verzweigtes oder unverzweigtes Alkylphosphat ist.

EP 1 121 690 B1

10. Entfettungsflüssigkeit gemäß Anspruch 8 oder 9, wobei der Schaumhemmer ein 6 bis 12 Kohlenstoffatome umfassendes, verzweigtes Alkylphosphat in einer Konzentration von 0,1 bis 0,4 Gew.-% ist.
- 5 11. Entfettungsschaum umfassend eine Gasphase und eine Entfettungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und außerdem einen Schaumdestabilisator.
- 10 12. Entfettungsschaum umfassend eine Gasphase und eine Entfettungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Zusammensetzung den gesättigten oder ungesättigten, polyoxyethylierten Fettalkohol in einer aus dem Bereich von etwa 0,4 bis etwa 1,5 Gew.-% gewählten Konzentration, das Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid in einer aus dem Bereich von etwa 0,4 bis etwa 1,5 Gew.-% gewählten Konzentration umfasst und die Zusammensetzung außerdem einen Schaumdestabilisator umfasst.
- 15 13. Entfettungsschaum gemäß Anspruch 11 oder 12, wobei der Schaumdestabilisator ein 4 bis 12 Kohlenstoffatome umfassendes, verzweigtes oder unverzweigtes Alkylphosphat ist.
- 20 14. Entfettungsschaum gemäß Anspruch 11 oder 12, wobei der Schaumdestabilisator ein 6 bis 10 Kohlenstoffatome umfassendes, verzweigtes Alkylphosphat ist, das in der Zusammensetzung in einer Konzentration von 0,2 bis 1,1 Gew.-% vorliegt, wobei das Gewichtsverhältnis der Konzentration des gesättigten oder ungesättigten, polyoxyethylierten Fettalkohols zur Konzentration des Copolymers aus Ethylenoxid und Propylenoxid bei der Zusammensetzung etwa 1,5 ist.
- 25 15. Entfettungsgel umfassend eine Entfettungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und außerdem ein Viskositätsmittel.
- 30 16. Entfettungsgel umfassend eine Entfettungszusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der gesättigte oder ungesättigte, polyoxyethylierte Fettalkohol eine aus dem Bereich von etwa 0,05 bis etwa 1 Gew.-% gewählte Konzentration aufweist und das Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid eine aus dem Bereich von etwa 0,025 bis etwa 0,4 Gew.-% gewählte Konzentration aufweist, und außerdem ein Viskositätsmittel.
- 35 17. Entfettungsgel gemäß Anspruch 15 oder 16, wobei das Viskositätsmittel aus der Xanthangummi, Aluminiumoxid oder Kieselgel umfassenden Gruppe ausgewählt ist.
18. Verfahren zur Entfettung einer Oberfläche, wobei das Verfahren das In-Kontakt-Bringen der zu entfettenden Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 umfasst.
- 40 19. Verfahren zur Entfettung einer Oberfläche, wobei das Verfahren das In-Kontakt-Bringen der zu entfettenden Oberfläche mit einer Flüssigkeit gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10 umfasst.
20. Verfahren zur Entfettung einer Oberfläche, wobei das Verfahren das In-Kontakt-Bringen der zu entfettenden Oberfläche mit einem Schaum gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14 umfasst.
- 45 21. Verfahren zur Entfettung einer Oberfläche, wobei das Verfahren das In-Kontakt-Bringen der zu entfettenden Oberfläche mit einem Gel gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17 umfasst.
- 50 22. Verfahren zur radiochemischen Dekontaminierung einer Oberfläche umfassend in dieser Reihenfolge: ein Entfetten der Oberfläche durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 18 bis 21 und eine radioaktive Dekontaminierung der entfetteten Oberfläche.
23. Verfahren gemäß Anspruch 22, wobei die radioaktive Dekontaminierung eine Dekontaminierung durch chemische Abtragung oder spezielle Behandlung der Oberfläche ist.
- 55 24. Verfahren gemäß Anspruch 23, wobei die chemische Abtragung der Oberfläche aus einer abtragenden Ceriumbehandlung, einer abtragenden HF-Behandlung oder einer speziellen Rutheniumbehandlung ausgewählt ist.