

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 469 482 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

20.10.2004 Bulletin 2004/43

(51) Int Cl.7: **G21F 9/30**

(21) Numéro de dépôt: **04290825.1**

(22) Date de dépôt: **29.03.2004**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

Etats d'extension désignés:

AL HR LT LV MK

(30) Priorité: **28.03.2003 FR 0303884**

(71) Demandeur: **Salvarem**

50440 Beaumont Hague (FR)

(72) Inventeur: **Sarraf, Riad**

50460 Querqueville (FR)

(74) Mandataire: **Geismar, Thierry**

**Bouju Derambure Bugnion - BDSA,
18 Quai du Point du Jour
92659 Boulogne Cedex (FR)**

(54) **Procédé et produit de décontamination radioactive**

(57) L'invention concerne un procédé de décontamination d'une pièce présentant sur sa surface des particules contaminées, ledit procédé comprenant les étapes successives consistant à :

- prévoir une solution aqueuse acide de Cérium (IV), de pH inférieur à 3 ;
- prévoir une solution aqueuse comportant au moins un tensioactif non ionique oxydable par le Cérium (IV), ladite deuxième solution étant conditionnée séparément de la première solution ;
- alimenter un dispositif de génération de mousse avec un mélange des deux solutions, dans des pro-

portions aptes à permettre la formation d'une mousse à partir du mélange par l'action du tensioactif ;

- former un flux de mousse pour l'application de ladite mousse sur la pièce.

L'invention concerne également un produit de décontamination comprenant les deux solutions précitées, conditionnées séparément.

EP 1 469 482 A1

Description

[0001] L'invention concerne un procédé de décontamination d'une pièce présentant sur sa surface des particules contaminées, ainsi qu'un produit de décontamination destiné à être utilisé pour la mise en oeuvre de ce procédé.

[0002] Le procédé et le produit de décontamination sont tout particulièrement destinés au traitement de la contamination radioactive fixée, c'est-à-dire lorsque les particules radioactives sont soit incrustées dans la pièce, soit liées chimiquement à la surface de la pièce. Pour déplacer les particules de la surface de la pièce vers le produit de décontamination, il est alors nécessaire d'éroder la pièce.

[0003] Bien entendu, le procédé et le produit de décontamination peuvent également être utilisés pour le traitement de la contamination radioactive non fixée, c'est-à-dire lorsque les particules sont simplement déposées sur la surface de la pièce et qu'il n'est pas nécessaire d'éroder la pièce pour les atteindre.

[0004] La décontamination de la pièce correspond à la diminution du nombre de particules radioactives présentes sur la surface de la pièce, jusqu'à un seuil prédéterminé, pouvant varier selon les besoins et les souhaits de l'utilisateur de la pièce.

[0005] Les pièces à décontaminer peuvent être des conduites de fluides, des murs, des sols, des plafonds, des cuves, des piscines, ou des objets divers.

[0006] On connaît déjà des procédés destinés à traiter la contamination fixée.

[0007] Ces procédés consistent généralement en l'application sur la pièce à traiter d'une solution de Cérium (IV) dans un acide fort. Le Cérium (IV) permet en effet d'éroder les alliages métalliques, notamment l'acier ou l'acier inoxydable, matériaux constitutifs de nombreuses pièces - ou de leur revêtement - dans le domaine du nucléaire.

[0008] Toutefois, les procédés connus ne donnent pas entière satisfaction.

[0009] Un premier problème posé par les procédés de l'art antérieur concerne la forme sous laquelle le produit de décontamination est appliqué sur la pièce.

[0010] L'application de la solution de Cérium (IV) s'effectue la plupart du temps en phase liquide (procédés de lavage, trempage, ou d'aspersion par jet haute pression), ce qui présente les inconvénients suivants : formation d'une grande quantité d'effluents contaminés, ce qui accroît le coût de retraitement des effluents générés, temps de contact réduit avec la pièce et affinité limitée entre des particules contaminées et la solution, d'où une décontamination insuffisante.

[0011] De plus, lorsque les pièces à décontaminer présentent de grandes dimensions, ces procédés ne sont pas optimaux, car ils nécessitent un grand volume de réactifs.

[0012] On connaît également des procédés où le produit comportant le Cérium (IV) est appliqué sous forme de gel sur la pièce à traiter. Le temps de contact entre le produit de décontamination et la pièce est alors plus important qu'en phase liquide, et la décontamination plus efficace.

[0013] Toutefois, ces gels doivent répondre à des spécifications très contraignantes en ce qui concerne :

- d'une part leurs propriétés rhéologiques (viscosité suffisamment faible pour permettre la projection de ces gels mais suffisamment élevée pour permettre leur adhésion à la surface de la pièce pendant une durée prédéfinie) ;
- d'autre part la possibilité de retraitement des effluents générés lors de la décontamination.

[0014] Il s'ensuit que la composition des gels est complexe, et leur prix de revient relativement élevé.

[0015] Une autre forme sous laquelle les produits de décontamination peuvent être appliqués est la phase mousse, qui est particulièrement avantageuse. En effet, les mousses contenant plus de gaz que de liquide, on réduit ainsi les volumes de réactifs et d'effluents générés. De plus, le temps de contact entre la mousse et la pièce étant plus important qu'avec un liquide, la décontamination se trouve considérablement améliorée.

[0016] Néanmoins, la valeur du potentiel normal d'oxydoréduction du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} étant élevée (1.72 V en milieu acide), l'ion Ce^{4+} est susceptible d'oxyder de très nombreuses fonctions organiques, dont celles des molécules tensioactives, génératrices de mousses. Les principales fonctions organiques oxydées par le Ce^{4+} sont : les acides carboxyliques et les acides aminés, les alcools et phénols, les aldéhydes et cétones, les esters, les amides, les hydrocarbures à liaisons multiples.

[0017] La présence de l'ion Ce^{4+} dans les produits de décontamination comprenant un tensioactif comme agent moussant conduit donc à la dégradation rapide des mousses.

[0018] Ainsi, l'utilisation des produits de décontamination connus comprenant du Cérium (IV) dans un acide fort dans des procédés de décontamination en phase mousse ne donne pas satisfaction d'un point de vue pratique et économique.

[0019] Par ailleurs, un deuxième problème posé par les procédés de l'art antérieur réside dans le fait que les procédés de décontamination à base de Cérium (IV) connus conduisent à une érosion importante des pièces, au-delà du seuil généralement autorisé par les utilisateurs.

[0020] A titre d'exemple, la contrainte d'érosion maximale imposée par EDF, sur certaines installations sensibles, est de 3 μm sur la durée de vie de l'installation, soit 20 ans, une décontamination étant prévue par arrêt de l'installation.

Ainsi, en général, l'érosion ne doit pas dépasser 0,3 µm par opération de décontamination.

[0021] Or, les procédés connus, en particulier ceux mettant en oeuvre des gels organiques, conduisent à une érosion de 3 µm en moyenne par opération de décontamination, voire de 10 à 15 µm sur les surfaces des pièces où le produit est susceptible de se déposer, sous forme liquide après dégradation ou après rinçage (fond d'une piscine, canalisation, etc.).

[0022] Une telle érosion n'est pas souhaitable. Elle n'est pas non plus utile. En effet, le traitement de la décontamination fixée sur une pièce ne nécessite pas d'enlever une couche de matériau comprenant la particule contaminée dans son intégralité ; il suffit d'éroder la pièce sur une épaisseur suffisante pour que les particules contaminées, par exemple incrustées dans les irrégularités de la surface, puissent être atteintes par le produit de décontamination et détachées de la surface de la pièce.

[0023] Enfin, un troisième problème posé par les procédés de l'art antérieur est que ceux-ci ne permettent pas de transformer la totalité du Cérium (IV) utilisé en Cérium (III). Or, le Cérium (IV) est très réactif et difficile à traiter, il n'est donc pas souhaitable que les effluents générés par la décontamination en contiennent.

[0024] L'invention a pour but de fournir un procédé permettant de traiter la contamination fixée de façon plus efficace et moins contraignante que dans l'art antérieur, notamment en utilisant un produit comportant du Cérium (IV) en phase mousse.

[0025] A cet effet, et selon un premier aspect, l'invention concerne un procédé de décontamination d'une pièce présentant sur sa surface des particules contaminées, ledit procédé comprenant les étapes successives consistant à :

- prévoir une solution aqueuse acide de Cérium (IV), de pH inférieur à 3, dénommée première solution ;
- prévoir une solution aqueuse comportant au moins un tensioactif non ionique oxydable par le Cérium (IV), dénommée deuxième solution, ladite deuxième solution étant conditionnée séparément de la première solution ;
- alimenter un dispositif de génération de mousse avec un mélange de la première et de la deuxième solutions, dans des proportions aptes à permettre la formation d'une mousse à partir du mélange par l'action du tensioactif ;
- former un flux de mousse pour l'application de ladite mousse sur la pièce.

[0026] La première solution - comprenant le Cérium (IV) - et la deuxième solution - comprenant le(s) tensioactif(s), formant agent(s) moussant(s) - sont conditionnées séparément, par exemple dans deux récipients distincts, et ne sont mélangées qu'au moment de leur utilisation (éventuellement avec de l'eau).

[0027] De ce fait, le Cérium (IV) n'a pas le temps d'oxyder une grande quantité de tensioactif, et l'on peut former une mousse présentant les qualités requises (stabilité, taille des bulles, qualité d'accrochage sur les parois, sur les plafonds, etc.).

[0028] Pour obtenir des résultats satisfaisants, il est préférable de respecter les contraintes suivantes :

- d'une part, la génération de la mousse doit être effectuée très peu de temps après que les deux solutions sont mélangées, ou simultanément. Par exemple, les deux solutions sont mélangées, puis le mélange est immédiatement introduit dans le générateur de mousse. Selon une autre réalisation possible, les deux solutions arrivent séparément dans le dispositif de génération de mousse et sont mélangées dans ledit dispositif, pour former la mousse ;
- d'autre part, l'application de la mousse sur la pièce doit être effectuée rapidement après que la mousse a été formée.

[0029] Par exemple, l'alimentation du dispositif de génération de mousse, la formation de mousse et l'application sur la pièce de la mousse formée sont des étapes successives effectuées en continu.

[0030] L'invention permet ainsi d'obtenir, à partir d'un produit de décontamination comprenant du Cérium (IV), une mousse stable pendant une durée suffisante pour permettre l'application de cette mousse sur la pièce à traiter.

[0031] Un autre avantage de l'invention est de permettre de diminuer l'érosion de la pièce traitée.

[0032] En effet, une fois la mousse formée, le tensioactif continue à réagir avec le Cérium (IV), diminuant ainsi la quantité de Cérium (IV) disponible pour l'attaque de la pièce sur laquelle la mousse est appliquée.

[0033] Ainsi, le procédé permet de réaliser une attaque contrôlée du matériau constitutif de la pièce à décontaminer, inférieure à la limite fixée par l'utilisateur (par exemple 0,05 à 0,5 µm). Cette valeur limite suffit pour permettre d'atteindre les particules contaminées incrustées dans les irrégularités de surface de la pièce, de façon à assurer le passage desdites particules vers le produit de décontamination. Le procédé selon l'invention permet ainsi de diminuer l'érosion des pièces traitées sans pour autant altérer la qualité de la décontamination.

[0034] Selon d'autres caractéristiques, la masse de Cérium (IV) dans le mélange est comprise entre 0,5 et 5 fois la masse du ou des tensioactifs.

[0035] Les proportions de la première et de la deuxième solutions sont choisies, en fonction de la concentration en

Cérium (IV), du tensioactif utilisé, du degré de contamination de la pièce et du degré de décontamination souhaité, de sorte que la concentration en tensioactif dans le mélange :

- soit la plus faible possible ;
- tout en étant suffisamment importante pour permettre :
 - de faire mousser le mélange avant son application sur la surface ;
 - et de réduire sensiblement tout le Cérium (IV) excédentaire, restant dans le mélange après la décontamination.

[0036] Après la décontamination, le Cérium (IV) n'ayant pas été consommé pour la décontamination et le tensioactif réagissent. La première conséquence est que la concentration en Cérium (IV) dans les effluents est extrêmement réduite (le tensioactif étant en excès), conformément à ce qui est généralement souhaité par les utilisateurs.

[0037] La deuxième conséquence est que la concentration en tensioactif dans les effluents est relativement faible (le tensioactif étant présent en quantité la plus faible possible dans le mélange alimentant le dispositif de génération de mousse). De ce fait, les effluents moussent peu, et peuvent ainsi être facilement retraités dans un évaporateur.

[0038] La première solution peut comporter :

- entre 5 et 20 % en masse d'acide nitrique ;
- entre 10 et 20 % en masse de Cérium nitrate ammonium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{NH}_4\text{NO}_3)_2$;
- de l'eau.

[0039] La deuxième solution peut comporter :

- entre 1 et 25 % en masse d'un premier tensioactif non ionique dont le HLB (balance hydrophile - lipophile), mesuré à température ambiante en milieu aqueux, est compris entre 14 et 16 ;
- entre 1 et 20 % en masse d'un deuxième tensioactif non ionique dont le HLB, mesuré à température ambiante en milieu aqueux, est compris entre 12 et 14;
- de l'eau.

[0040] Le HLB (balance hydrophile - lipophile) est une caractéristique des tensioactifs étroitement liée à la structure de leur molécule, définie par la formule suivante :

$$HLB = 20 \times \frac{H}{H + L}$$

où H est la masse molaire totale de la partie hydrophile du tensioactif et L est la masse molaire totale de la partie hydrophobe du tensioactif.

[0041] Le HLB d'un tensioactif est d'autant plus élevé que ce tensioactif est hydrophile, la limite entre le caractère hydrophile et le caractère hydrophobe se situant aux environs de $HLB = 7$.

[0042] La deuxième solution peut en outre comporter entre 1 et 15 % d'un troisième tensioactif non ionique dont le HLB, mesuré à température ambiante en milieu aqueux, est compris entre 13 et 15.

[0043] Selon une réalisation possible, le premier tensioactif est un polyglucoside dont la chaîne alkyle comporte entre 6 et 10 atomes de carbone. Le deuxième tensioactif est par exemple un alcool gras éthoxylé, comportant entre 8 et 12 atomes de carbone et entre 5 et 9 groupements oxydes d'éthylène en moyenne.

[0044] Le troisième tensioactif peut être un polyglucoside dont la chaîne alkyle comporte entre 8 et 12 atomes de carbone, ledit troisième tensioactif étant différent du premier tensioactif.

[0045] La deuxième solution peut comporter :

- entre 15 et 20 % en masse d'un polyglucoside dont la chaîne alkyle comporte 8 atomes de carbone, en tant que premier tensioactif ;
- entre 5 et 10 % en masse d'un alcool gras éthoxylé comportant 10 atomes de carbone et 7 groupements oxydes d'éthylène en moyenne, en tant que deuxième tensioactif ;
- entre 1 et 5 % en masse d'un polyglucoside dont la chaîne alkyle comporte 10 atomes de carbone, en tant que troisième tensioactif ;
- le complément en eau.

[0046] Le mélange avec lequel le dispositif de génération de mousse est alimenté peut comprendre :

- entre 25 et 35 % en masse de la première solution, entre 3 et 7 % en masse de la deuxième solution, et le complément en eau, ou
- entre 40 et 60 % en masse de la première solution, entre 3 et 7 % en masse de la deuxième solution, et le complément en eau.

[0047] Le dispositif de génération de mousse peut comporter d'une part une buse d'introduction de liquide et d'autre part un étage Venturi comportant un convergent coaxial à ladite buse, une entrée de gaz débouchant dans le convergent, et un divergent communiquant avec une chambre de mélange, la géométrie du dispositif étant définie pour créer un phénomène de cavitation en sortie de l'étage Venturi. On introduit la première et la deuxième solutions sous forme liquide par la buse vers l'étage Venturi, entraînant l'aspiration du gaz par effet Venturi et la formation de mousse dans le divergent et la chambre de mélange.

[0048] Selon l'invention, après avoir appliqué la mousse sur la pièce, on rince ladite pièce avec de l'eau.

[0049] Enfin, selon un deuxième aspect, l'invention concerne un produit de décontamination destiné à être utilisé pour la mise en oeuvre du procédé tel que précédemment décrit, ledit produit de décontamination comprenant :

- une solution aqueuse acide de Cérium (IV), de pH inférieur à 3 ;
- une solution aqueuse comportant au moins un tensioactif non ionique oxydable par le Cérium (IV) ;

lesdites solutions étant conditionnées séparément.

[0050] On décrit à présent un mode de réalisation particulier de l'invention.

[0051] Le procédé de décontamination selon l'invention consiste à appliquer sur une pièce, sous forme de mousse, un produit comprenant deux solutions de décontamination.

[0052] Dans un premier temps, on décrit la première et la deuxième solutions de décontamination.

[0053] La première solution de décontamination est une solution aqueuse acide, comprenant :

- un composé comportant du Cérium (IV). Il peut s'agir par exemple du $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{NH}_4\text{NO}_3)_2$ (Cérium nitrate ammonium, ou cérate d'hexanitrate ammonium), du $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, du $\text{Ce}(\text{SO}_4)_6$, ou de tout autre composé ;
- de l'acide nitrique ;
- de l'eau, par exemple de l'eau déminéralisée.

[0054] Un exemple particulier de la première solution de décontamination est donné dans le tableau ci-après.

composant	% massique	fournisseur
acide nitrique (concentration : 52,5 %)	20	LAFORGE
Cérium nitrate ammonium	14	RHONE POULENC
eau	66	

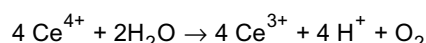
[0055] Le procédé de fabrication de la première solution est maintenant décrit.

[0056] Tout d'abord, on verse dans une cuve les trois quarts de l'eau déminéralisée, à température ambiante. On ajoute ensuite la totalité de l'acide nitrique.

[0057] Après une agitation de 5 minutes environ, on ajoute lentement la totalité du Cérium (IV), par exemple sous la forme de Cérium nitrate ammonium, puis on agite pendant 10 minutes environ. On rince alors les récipients ayant contenu l'acide nitrique et le Cérium nitrate ammonium avec le reste d'eau déminéralisée, le liquide obtenu étant ensuite versé dans la cuve.

[0058] Après une agitation de 5 minutes environ, la première solution est obtenue. Celle-ci est placée dans un premier récipient, de préférence opaque.

[0059] En effet, l'un des inconvénients des sels cérriques est leur décomposition photochimique lente, mais non négligeable, par leur réaction avec l'eau, selon la réaction suivante :



[0060] Lorsque les solutions sont exposées à un rayonnement UV, la réduction du Ce^{4+} en Ce^{3+} est encore plus rapide. A titre d'exemple, on note une perte d'environ 40% en ions Ce^{4+} en 24 heures pour une solution 1M en acide nitrique et 35 mM en Cérium (IV).

[0061] Le conditionnement de la première solution en récipients opaques permet donc de limiter la transformation

EP 1 469 482 A1

des ions Ce^{4+} en ions Ce^{3+} , et ainsi d'assurer que la première solution présente une efficacité de décontamination satisfaisante.

[0062] La première solution comprenant une quantité importante d'eau, la concentration en matières organiques et/ou minérales dans ladite première solution est largement inférieure à 35 %, comme indiqué ci-après :

- matières organiques dans le produit frais : 0 % en masse
- matières minérales dans le produit frais : 24,5 % en masse
- eau dans le produit frais : 75,5 % en masse.

[0063] La concentration en acide nitrique dans le produit frais est de 10,5% en poids.

[0064] Par « produit frais », on entend la solution fabriquée selon le procédé décrit ci-dessus, par exemple conditionnée en bidons, et prête à être utilisée (diluée, chauffée, mise en pression pour la formation d'une mousse, etc.) pour la décontamination d'une pièce.

[0065] Les propriétés physico-chimiques de cette solution sont les suivantes :

- état physique à 20°C liquide
- couleur orange - orange foncé
- odeur acide très piquante
- solubilité dans l'eau à 20°C très soluble
- pH (10% dans l'eau à 20°C) entre 0,5 et 1,5
- pression de vapeur à 20°C similaire à celle de l'eau
- masse volumique à 20°C entre 1,10 et 1,20 g/cm³

[0066] Cette première solution peut être utilisée seule, en phase liquide, pour le traitement de la décontamination fixée et non fixée.

[0067] Notamment, on peut frotter une pièce présentant sur sa surface des particules contaminées avec un support en matériau textile (par exemple un chiffon en coton) ou cellulosique imbibé de cette première solution. On peut alors ajouter sur ledit support, en plus de la première solution : de l'acide nitrique, de la soude, un solvant et/ou de l'eau savonneuse.

[0068] La deuxième solution est une formulation aqueuse d'agents de surface biodégradables, à pH neutre.

[0069] Il est à noter que la deuxième solution peut également être utilisée seule, pour le traitement de la contamination non fixée, sur tous les matériaux (compte tenu de son pH neutre).

[0070] La deuxième solution comporte trois tensioactifs non ioniques :

- un polyglucoside, dérivé du sucre, dont la chaîne alkyle comporte 8 atomes de carbone ;
Ce premier tensioactif présente un HLB voisin de 15,8 et permet ainsi la formation de mousses possédant une stabilité et une persistance importantes. Ces mousses peuvent ainsi être générées à distance de la pièce à décontaminer et être transportées vers cette pièce, sans subir de dégradation de leurs qualités, notamment dans le temps.
- un alcool gras éthoxylé, comportant 10 atomes de carbone et 7 groupements oxydes d'éthylène en moyenne.
Ce deuxième tensioactif présente un HLB voisin de 13,5, ce qui le rend très adsorbant sur la surface des particules contaminées, permettant ainsi de déplacer facilement les particules radioactives depuis la surface de la pièce à décontaminer vers la solution (pouvoir mouillant important vis à vis des particules contaminées). Ce deuxième tensioactif, agissant en synergie avec le premier tensioactif lorsqu'ils sont associés, contribue à l'efficacité de l'opération de décontamination de la pièce.
- un polyglucoside, dérivé du sucre, dont la chaîne alkyle comporte 10 atomes de carbone.
Ce troisième tensioactif permet d'obtenir une meilleure adsorption de la solution sur la surface des particules contaminées et un meilleur contrôle de la stabilité de la mousse.

[0071] La solution comporte également de l'eau, par exemple de l'eau déminéralisée.

Un exemple particulier de solution est donné dans le tableau ci-après.

composant	% massique	dénomination commerciale du composant	fournisseur
polyglucoside (8 atomes de carbone)	18	SIMULSOL SL8	SEPPIC

(suite)

composant	% massique	dénomination commerciale du composant	fournisseur
alcool gras éthoxylé (10 atomes de carbone, 7 groupements oxydes d'éthylène)	7,2	SYNPERONIC 10/7	ICI
polyglucoside (10 atomes de carbone)	3	SIMULSOL SL10	SEPPIC
eau	71,8		

[0072] Selon un mode de réalisation possible, la deuxième solution peut également comporter du dipropylène glycol (entre 1 et 15 % en masse). Ce composant, miscible dans l'eau, permet de solubiliser les corps gras (graisse, huile présentes à la surface de la pièce à décontaminer), à l'intérieur des micelles formées par les tensioactifs. La deuxième solution de décontamination est alors apte à traiter la contamination en présence de corps gras.

[0073] Le procédé de fabrication de la deuxième solution est maintenant décrit.

[0074] Tout d'abord, on prépare le polyglucoside à 10 atomes de carbone. Si le produit est pâteux on verse les trois quarts de l'eau déminéralisée à 30°C environ. Si le produit est liquide, on verse les trois quarts de l'eau déminéralisée à température ambiante.

[0075] On verse dans une cuve le polyglucoside à 10 atomes de carbone ainsi préparé, puis on agite pendant 10 minutes environ, voire 20 minutes, jusqu'à ce que la dissolution soit complète. La solution obtenue est alors translucide à jaune clair.

[0076] On ajoute alors la totalité du polyglucoside à 8 atomes de carbone, puis l'on agite pendant 10 minutes environ. On ajoute ensuite la totalité de l'alcool gras éthoxylé, et l'on agite à nouveau, pendant 5 minutes environ.

[0077] Enfin, les différents récipients contenant les composants sont rincés avec le reste d'eau déminéralisée, le liquide obtenu étant ensuite versé dans la cuve. Après une agitation de 5 minutes environ, la deuxième solution est obtenue.

[0078] La deuxième solution comprenant une quantité importante d'eau, la concentration en matières organiques et/ou minérales dans ladite solution est largement inférieure à 35 %, comme indiqué ci-après :

- matières organiques dans le produit frais : 19 % en masse
- matières minérales dans le produit frais : 0 % en masse
- eau dans le produit frais : 81 % en masse.

[0079] Les propriétés physico-chimiques de cette deuxième solution sont les suivantes :

- état physique à 20°C liquide
- couleur translucide
- odeur légère
- solubilité dans l'eau à 20°C très soluble
- pH (10% dans l'eau à 20°C) entre 6 et 7
- pression de vapeur à 20°C similaire à celle de l'eau
- masse volumique à 20°C entre 1,025 et 1,035 g/cm³

[0080] Les première et deuxième solutions sont biodégradables et conformes aux exigences relatives aux produits utilisés en centrales.

[0081] De plus, les solutions sont optimisées de sorte que la concentration en matière organique et minérale soit la plus faible possible, et inférieure à 5 %, voire à 2 %, dans les effluents, afin de réduire le coût et de faciliter le traitement de ces effluents.

[0082] Les première et deuxième solutions sont destinées à être mélangées et mises en contact avec une pièce présentant sur sa surface des particules contaminées, pour permettre la décontamination de ladite pièce en assurant le passage des particules contaminées de la surface de la pièce vers le mélange des solutions.

[0083] L'invention consiste en l'application sur la pièce à décontaminer d'un mélange de la première et de la deuxième solutions sous forme de mousse.

[0084] Il est à noter, toutefois, que chacune des deux solutions peut être appliquée seule sur la pièce par pulvérisation en phase liquide. L'on peut également plonger la pièce dans la première ou la deuxième solution liquide.

[0085] Le procédé de décontamination selon l'invention est maintenant décrit.

[0086] Un premier récipient, contenant la première solution de décontamination, et un deuxième récipient, contenant la deuxième solution de décontamination, sont reliés, séparément, à l'entrée d'un dispositif de génération de mousse, par exemple au moyen de conduites et de pompes de dosage.

[0087] Un troisième récipient, comprenant de l'eau, par exemple de l'eau déminéralisée, est également relié à l'entrée du dispositif de génération de mousse.

[0088] Le dispositif de génération de mousse comporte d'une part une buse d'introduction de liquide et d'autre part un étage Venturi comportant un convergent coaxial à ladite buse, une entrée de gaz débouchant dans le convergent, et un divergent communiquant avec une chambre de mélange. La géométrie du dispositif est définie pour créer un phénomène de cavitation en sortie de l'étage Venturi.

[0089] La première solution, la deuxième solution et l'eau sont amenées séparément, dans les proportions souhaitées, vers le dispositif de génération de mousse. Le mélange obtenu est immédiatement introduit dans la buse et le convergent de l'étage Venturi.

[0090] Selon une première variante, le mélange comprend 30 % de la première solution, 5 % la deuxième solution et le complément en eau (cycle normal).

[0091] Selon une deuxième variante, le mélange comprend 50 % de la première solution, 5 % de la deuxième solution et le complément en eau (cycle poussé).

[0092] Les proportions des première et deuxième solutions dans le mélange sont choisies notamment en fonction du matériau constitutif de la pièce à décontaminer, du degré de contamination, et du degré de décontamination souhaité.

Mélange	% matières organiques dans le produit frais	% matières minérales dans le produit frais	% d'eau dans le produit frais
cycle normal :			
- première solution : 30% - deuxième solution : 5%	2,7	21	76,3
cycle poussé :			
- première solution : 50% - deuxième solution : 5%	1,7	22,3	76

[0093] Le tableau ci-dessus indique les concentrations en matières organiques et/ou minérales dans le mélange, qui sont inférieures à 35 %.

[0094] L'introduction du mélange liquide dans le convergent entraîne l'aspiration de gaz, par exemple d'air, par effet Venturi. Le mélange première et deuxième solutions - eau - air est alors déplacé vers le divergent et la chambre de mélange, et forme une mousse. La formation de mousse est possible dans la mesure où le tensioactif, conditionné séparément du Cérium (IV), n'a pu être oxydé par ce dernier pendant la durée limitée où ces deux composants ont été mélangés.

[0095] La mousse est ensuite transportée, via des flexibles, depuis le dispositif de génération de cette mousse jusqu'à la pièce à décontaminer, puis projetée, sans attendre, sur ladite pièce à l'aide d'outillages spécifiques.

[0096] Au cours de la décontamination, le Cérium (IV) est réduit en Cérium (III). Les sels de Cérium (IV) sont colorés (le cérium nitrate ammonium est orange, mais d'autres composés peuvent avoir une couleur jaune clair ou jaune), tandis que le Cérium (III) est incolore et peu acide. Ainsi, la transformation du Cérium (IV) en Cérium (III) peut être observée très facilement par le changement de couleur.

[0097] Le Cérium (IV) est également réduit en Cérium (III) par l'action du tensioactif. Ainsi, la quantité de Cérium (IV) est diminuée, et l'érosion de la pièce traitée moindre.

[0098] Une ou plusieurs applications de mousse peuvent s'avérer nécessaires en fonction du degré de décontamination de la pièce prédéterminé par l'utilisateur. Enfin, après action de la mousse, on procède à un rinçage à l'eau, qui permet d'évacuer les particules contaminées avec la solution de décontamination.

[0099] Les effluents générés par cette solution peuvent être traités sur les installations classiques en milieu nucléaire après une simple neutralisation avec un réactif alcalin pour obtenir un pH neutre.

[0100] Comme indiqué précédemment, la concentration en matière organique et minérale dans les effluents est inférieure à 5 %, voire à 2 %. Selon la décontamination effectuée (cycle normal ou poussé), les effluents peuvent contenir de 95 à 98 % d'eau.

[0101] La qualité de la mousse obtenue à partir du mélange permet de générer la mousse à distance de la pièce, de la transporter sur plusieurs dizaines de mètres et de la projeter efficacement contre la pièce sans que la mousse ne soit dégradée, en termes de composition, taille des bulles, etc., pour peu que la mousse soit générée et utilisée

très rapidement une fois que les deux solutions ont été mélangées. Un opérateur peut donc travailler à distance de la pièce contaminée, ce qui réduit considérablement la dose de radioactivité qu'il reçoit lors de cette décontamination.

[0102] Ainsi, le procédé et le produit selon l'invention sont aptes à respecter les nouvelles contraintes imposées dans le domaine de la décontamination radioactive (qualité de la mousse permettant d'obtenir un niveau de décontamination élevé, réduction de la dose de radioactivité reçue par l'opérateur lors des opérations de décontamination...).

Revendications

1. Procédé de décontamination d'une pièce présentant sur sa surface des particules contaminées, ledit procédé comprenant les étapes successives consistant à :

- prévoir une solution aqueuse acide de Cérium (IV), de pH inférieur à 3, dénommée première solution ;
- prévoir une solution aqueuse comportant au moins un tensioactif non ionique oxydable par le Cérium (IV), dénommée deuxième solution, ladite deuxième solution étant conditionnée séparément de la première solution ;
- alimenter un dispositif de génération de mousse avec un mélange de la première et de la deuxième solutions, dans des proportions aptes à permettre la formation d'une mousse à partir du mélange par l'action du tensioactif ;
- former un flux de mousse pour l'application de ladite mousse sur la pièce.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la masse de Cérium (IV) dans le mélange est comprise entre 0,5 et 5 fois la masse du ou des tensioactifs.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la première solution comporte :

- entre 5 et 20 % en masse d'acide nitrique ;
- entre 10 et 20 % en masse de Cérium nitrate ammonium $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4(\text{NH}_4\text{NO}_3)_2$;
- de l'eau.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la deuxième solution comporte :

- entre 1 et 25 % en masse d'un premier tensioactif non ionique dont le HLB (balance hydrophile - lipophile), mesuré à température ambiante en milieu aqueux, est compris entre 14 et 16 ;
- entre 1 et 20 % en masse d'un deuxième tensioactif non ionique dont le HLB, mesuré à température ambiante en milieu aqueux, est compris entre 12 et 14 ;
- de l'eau.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la deuxième solution comporte entre 1 et 15 % d'un troisième tensioactif non ionique dont le HLB, mesuré à température ambiante en milieu aqueux, est compris entre 13 et 15.

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, **caractérisé en ce que** le premier tensioactif est un polyglucoside dont la chaîne alkyle comporte entre 6 et 10 atomes de carbone.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, **caractérisé en ce que** le deuxième tensioactif est un alcool gras éthoxylé, comportant entre 8 et 12 atomes de carbone et entre 5 et 9 groupements oxydes d'éthylène en moyenne.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, **caractérisé en ce que** le troisième tensioactif est un polyglucoside dont la chaîne alkyle comporte entre 8 et 12 atomes de carbone, ledit troisième tensioactif étant différent du premier tensioactif.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, **caractérisé en ce que** la deuxième solution comporte :

- entre 15 et 20 % en masse d'un polyglucoside dont la chaîne alkyle comporte 8 atomes de carbone, en tant que premier tensioactif ;
- entre 5 et 10 % en masse d'un alcool gras éthoxylé comportant 10 atomes de carbone et 7 groupements

oxydes d'éthylène en moyenne, en tant que deuxième tensioactif ;

- entre 1 et 5 % en masse d'un polyglucoside dont la chaîne alkyle comporte 10 atomes de carbone, en tant que troisième tensioactif ;
- le complément en eau.

5

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le mélange avec lequel le dispositif de génération de mousse est alimenté comprend entre 25 et 35 % en masse de la première solution, entre 3 et 7 % en masse de la deuxième solution, et le complément en eau.

10

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le mélange avec lequel le dispositif de génération de mousse est alimenté comprend entre 40 et 60 % en masse de la première solution, entre 3 et 7 % en masse de la deuxième solution, et le complément en eau.

15

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le dispositif de génération de mousse comporte d'une part une buse d'introduction de liquide et d'autre part un étage Venturi comportant un convergent coaxial à ladite buse, une entrée de gaz débouchant dans le convergent, et un divergent communiquant avec une chambre de mélange, la géométrie du dispositif étant définie pour créer un phénomène de cavitation en sortie de l'étage Venturi, et **en ce qu'on** introduit la première et la deuxième solutions sous forme liquide par la buse vers l'étage Venturi, entraînant l'aspiration du gaz par effet Venturi et la formation de mousse dans le divergent et la chambre de mélange.

20

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que**, après avoir appliqué la mousse sur la pièce, on rince ladite pièce avec de l'eau.

25

14. Produit de décontamination destiné à être utilisé pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, ledit produit de décontamination comprenant :

- une solution aqueuse acide de Cérium (IV), de pH inférieur à 3 ;
- une solution aqueuse comportant au moins un tensioactif non ionique oxydable par le Cérium (IV) ;

30

lesdites solutions étant conditionnées séparément.

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 04 29 0825

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
A	EP 0 614 196 A (DECO HANULIK AG) 7 septembre 1994 (1994-09-07) * page 2, ligne 44 - page 4, ligne 55 *	1-14	G21F9/30
A	FR 2 710 182 A (FRAMATOME SA) 24 mars 1995 (1995-03-24)	1-13	
X	* le document en entier *	14	
A	FR 2 798 603 A (TECH EN MILIEU IONISANT STMI S) 23 mars 2001 (2001-03-23)	1-13	
X	* page 2, ligne 29 - page 25, ligne 5 *	14	
A	US 6 203 624 B1 (BARGUES ST EACUTE PHANE ET AL) 20 mars 2001 (2001-03-20)	1-13	
X	* le document en entier *	14	
X	FR 2 720 399 A (RHONE POULENC CHIMIE) 1 décembre 1995 (1995-12-01) * exemple 5 *	14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			G21C C08G C11D G21F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 9 août 2004	Examineur Lohberger, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 04 29 0825

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

09-08-2004

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0614196	A	07-09-1994	EP 0614196 A1	07-09-1994
FR 2710182	A	24-03-1995	FR 2710182 A1	24-03-1995
			AU 7540194 A	03-04-1995
			EP 0719441 A1	03-07-1996
			WO 9508173 A1	23-03-1995
			ZA 9407121 A	15-03-1996
FR 2798603	A	23-03-2001	FR 2798603 A1	23-03-2001
			EP 1228512 A1	07-08-2002
			WO 0122431 A1	29-03-2001
			US 6689226 B1	10-02-2004
US 6203624	B1	20-03-2001	FR 2746328 A1	26-09-1997
			CA 2249633 A1	25-09-1997
			CN 1224527 A ,B	28-07-1999
			DE 69710479 D1	21-03-2002
			DE 69710479 T2	31-10-2002
			EP 0928489 A1	14-07-1999
			ES 2172777 T3	01-10-2002
			WO 9735323 A1	25-09-1997
			JP 2001500608 T	16-01-2001
FR 2720399	A	01-12-1995	FR 2720399 A1	01-12-1995
			AT 205229 T	15-09-2001
			AU 701126 B2	21-01-1999
			AU 2619995 A	21-12-1995
			BG 101018 A	31-03-1998
			BR 9507790 A	23-09-1997
			CA 2190291 A1	07-12-1995
			CN 1149303 A ,B	07-05-1997
			CZ 9603497 A3	12-03-1997
			DE 69522563 D1	11-10-2001
			DE 69522563 T2	11-07-2002
			DK 763068 T3	26-11-2001
			EP 0763068 A1	19-03-1997
			ES 2163513 T3	01-02-2002
			FR 2720400 A1	01-12-1995
			WO 9532997 A1	07-12-1995
			HU 76124 A2	30-06-1997
			JP 3054196 B2	19-06-2000
			JP 9506139 T	17-06-1997
			NO 965082 A	30-01-1997
			NZ 287469 A	19-12-1997
			PL 317321 A1	01-04-1997
			SI 9520053 A	30-04-1997

EPO FORM P0460

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

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 04 29 0825

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

09-08-2004

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2720399	A	US 6579466 B1	17-06-2003

EPO FORM P0460

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