

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 928 489 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
13.02.2002 Bulletin 2002/07

(21) Numéro de dépôt: **97915523.1**

(22) Date de dépôt: **20.03.1997**

(51) Int Cl.7: **G21F 9/00**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR97/00491

(87) Numéro de publication internationale:
WO 97/35323 (25.09.1997 Gazette 1997/41)

(54) **GEL ORGANOMINERAL DE DECONTAMINATION ET SON UTILISATION POUR LA
DECONTAMINATION DE SURFACES**

ORGANOMINERALGEL ZUR DEKONTAMINATION VON OBERFLÄCHEN

ORGANOMINERAL DECONTAMINATION GEL AND USE THEREOF FOR SURFACE
DECONTAMINATION

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES GB LI

(30) Priorité: **21.03.1996 FR 9603517**

(43) Date de publication de la demande:
14.07.1999 Bulletin 1999/28

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

(72) Inventeurs:
• **BARGUES, Stéphane
F-34090 Montpellier (FR)**
• **FAVIER, Frédéric
F-34080 Montpellier (FR)**

• **PASCAL, Jean-Louis, Résidence es Facultés
F-34090 Montpellier (FR)**
• **LECOURT, Jean-Pierre
F-91940 Les Ulis (FR)**
• **DAMERVAL, Frédérique
F-91370 Verrières-le-Buisson (FR)**

(74) Mandataire: **Des Termes, Monique et al
Société Brevatome 3, rue du Docteur
Lancereaux
75008 Paris (FR)**

(56) Documents cités:
EP-A- 0 566 493 EP-A- 0 589 781
EP-A- 0 674 323 FR-A- 2 380 624
FR-A- 2 656 949

EP 0 928 489 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention a pour objet un gel organominéral de décontamination utilisable pour la décontamination radioactive de surfaces, en particulier de surfaces métalliques.

[0002] La décontamination de pièces souillées par des éléments radioactifs peut être réalisée, soit par des traitements mécaniques, soit par des traitements chimiques.

[0003] Les méthodes faisant appel à des traitements mécaniques présentent l'inconvénient d'entraîner une modification plus ou moins importante de la surface de la pièce et d'être, de plus, difficiles à mettre en oeuvre sur des pièces de forme compliquée.

[0004] Les méthodes de traitement par trempage qui consistent essentiellement à entraîner les éléments radioactifs fixés sur la surface de la pièce au moyen de solutions d'agents actifs de décontamination appropriés, en particulier de Ce(IV) stabilisé en milieu acide fort concentré tel qu'acide nitrique ou sulfurique, présentent l'inconvénient de conduire à la production de volumes importants d'effluents dont le traitement ultérieur notamment par concentration est très onéreux.

[0005] Par ailleurs, les méthodes par trempage mettant en oeuvre des solutions posent certains problèmes pour le traitement de pièces de grandes dimensions qu'il est difficile d'immerger et de tremper totalement dans la solution de réactifs.

[0006] Les solutions de décontamination ne permettent en effet le traitement par trempage que de pièces métalliques démontables de tailles limitées, c'est-à-dire que ces solutions ne peuvent en pratique être utilisées que dans le cadre du démantèlement d'installations radioactives.

[0007] D'autre part, la décontamination sur place d'installation radioactive par projections de solutions aqueuses produit de grandes quantités d'effluents radioactifs pour une efficacité limitée en raison du faible temps de contact avec les pièces.

[0008] Il a donc été proposé de viscoser les solutions de décontamination comprenant un agent actif par des agents viscosants/gélifiants, en particulier par des solides divisés de grande surface spécifique, de petites tailles de particules élémentaires et chimiquement inertes.

[0009] Parmi les solides répondant à ces exigences, les supports minéraux tels que les aluminés et les silices, disponibles dans le commerce, qui présentent en outre une grande diversité de leurs caractéristiques telles que caractère hydrophile, hydrophobe, pH..... apparaissent comme le meilleur moyen de viscoser/gélifier ces solutions.

[0010] La pulvérisation de tels gels, au contraire des solutions, peut permettre la décontamination sur place de surfaces métalliques importantes qui ne sont pas nécessairement horizontales, mais qui peuvent être aussi inclinées ou même verticales.

[0011] Les gels de décontamination peuvent donc être décrits comme des solutions colloïdales comprenant un agent viscosant généralement minéral tel que l'alumine ou la silice et un agent actif de décontamination, par exemple un acide, une base, un agent oxydant, un agent réducteur ou un mélange de ceux-ci, qui est choisi notamment en fonction de la nature de la contamination et de la surface.

[0012] Ainsi un gel alcalin pour aciers inox et ferritiques présentera des propriétés dégraissantes pour l'élimination de la contamination non fixée.

[0013] Un gel oxydant pour aciers inox permettra l'élimination de la contamination fixée à chaud et à froid. Un gel réducteur sera utilisé de préférence en complément du gel oxydant et de manière alternée pour la dissolution des oxydes formés à chaud par exemple dans le circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée (REP).

[0014] Enfin un gel acide pour aciers ferritiques permettra d'éliminer la contamination fixée à froid.

[0015] L'utilisation de gels pour la décontamination radioactive de pièces est décrite en particulier dans le document FR-A-2 380 624.

[0016] Dans ce document, on utilise un gel décontaminant constitué par une solution colloïdale d'un composé organique ou minéral auquel on ajoute éventuellement un produit décontaminant tel que l'acide chlorhydrique, le chlorure stanneux, l'oxine et/ou le fluorure de sodium.

[0017] Bien que ces gels donnent des résultats satisfaisants, ils présentent toutefois l'inconvénient de ne pouvoir éliminer la radioactivité incrustée que sur une faible épaisseur de la surface de la pièce, par exemple sur une épaisseur d'environ 1 µm.

[0018] Le Document FR-A-2 656 949 décrit un gel décontaminant oxydant qui permet d'éliminer les éléments radioactifs déposés sur la pièce ainsi que les éléments radioactifs incrustés sur sa surface.

[0019] Ce gel décontaminant est constitué par une solution colloïdale comprenant :

- a) 8 à 25 % en poids d'un agent gélifiant minéral, de préférence à base de silice, de préférence de silice pyrogénée ou d'alumine,
- b) 3 à 10 mol/l d'une base minérale ou d'un acide minéral, et
- c) 0,1 à 1 mol/l d'un agent oxydant tel que Ce^{IV} , Co^{III} ou Ag^{II} ayant un potentiel normal d'oxydoréduction E_0 su-

périeur à 1400 mV/ENH (électrode normale à hydrogène) en milieu acide fort ($\text{pH} < 1$) ou de la forme réduite de cet agent oxydant.

[0020] Dans ce dernier cas, le gel comprend de plus 0,1 à 1 mol/l d'un composé d) capable d'oxyder la forme réduite de cet agent oxydant.

[0021] Dans le gel décontaminant décrit ci-dessus, la présence des constituants b) et c) permet d'assurer respectivement l'élimination des dépôts radioactifs formés sur la surface de la pièce et l'élimination de la radioactivité incrustée, par érosion contrôlée de la surface à décontaminer.

[0022] Ce gel oxydant ne présente cependant pas une efficacité suffisante vis-à-vis des couches d'oxydes métalliques adhérentes déposées sur la surface d'alliages tels que les aciers austénitiques, l'Inconel 600 et l'Incoloy.

[0023] Le document FR-A-2 695 839 décrit donc un gel décontaminant réducteur qui permet d'éliminer ces couches d'oxyde métallique adhérentes et qui comprend :

a) 20 à 30 % en poids d'un agent gélifiant minéral, de préférence à base d'alumine,

b) 0,1 à 14 mol/l d'une base minérale, telle que NaOH ou KOH, et

c) 0,1 à 4,5 mol/l d'un agent réducteur ayant un potentiel d'oxydoréduction E_0 inférieur à -600 mV/ENH en milieu base forte ($\text{pH} \geq 13$) choisi parmi les borohydrures, les sulfites, les hydrosulfites, les sulfures, les hypophosphites, le zinc et l'hydrazine.

[0024] L'application des gels sur la surface, par exemple la surface métallique, à décontaminer s'effectue de préférence par projection au pistolet, par exemple sous une pression pouvant aller de 50 jusqu'à 160 bars et même au-delà, le gel étant agité avant la pulvérisation pour rendre le gel homogène. Après une durée d'action adéquate, le gel est rincé par projection d'eau, puis les effluents générés sont traités par exemple par neutralisation, décantation et filtration.

[0025] Le document EP-A-0 674 323 concerne un gel pour la décontamination radioactive de surfaces constitué d'une solution colloïdale comportant un agent gélifiant et un agent fibrogène à base de silice. Ce document mentionne en outre qu'un copolymère acrylique peut-être ajouté à la solution aqueuse colloïdale.

[0026] Tous les gels décrits ci-dessus, qu'ils soient alcalins, acides, réducteurs ou oxydants, présentent outre les avantages déjà mentionnés plus haut, comme la possibilité de traiter des pièces de forme complexe, les avantages notamment d'une mise en oeuvre facile, d'une faible quantité de réactifs chimiques pulvérisés par unité de surface, donc d'une faible quantité d'effluents produits par le rinçage des gels appliqués, d'un temps de contact parfaitement maîtrisé avec la surface à traiter et donc d'un contrôle de l'érosion en cours de décontamination. En outre, du fait qu'il est possible de pulvériser le gel à distance, les doses absorbées par les agents chargés de l'assainissement radioactif sont fortement diminuées.

[0027] Des gels typiques de l'art antérieur sont commercialisés par la Société FEVDI sous le nom de "FEVDIRAD"

[0028] Tous les gels ci-dessus, qu'ils soient acides, alcalins, oxydants ou réducteurs présentent également, en particulier pour ce qui est des gels oxydants, un bon pouvoir corrosif.

[0029] Malheureusement, ils ne supportent pas les grandes vitesses de cisaillement imposées par la pulvérisation qui est le procédé le plus classique pour l'application de ces gels.

[0030] En effet, tous ces gels comportant un agent viscosant minéral, en particulier de la silice, que celle-ci soit hydrophile, hydrophobe, basique ou acide ont des propriétés rhéologiques caractérisées par un comportement thixotrope ; la viscosité diminue sous cisaillement lors de la projection, puis on assiste à une restructuration du gel après cessation du cisaillement avec adhésion à la surface. Un rhéogramme en hystérésis caractérise le comportement d'un tel fluide.

[0031] Le contrôle de cette thixotropie est fondamental pour permettre une projection et une adhérence optimale du gel sur la surface à traiter. La rapidité de la reprise des gels, ou restructuration partielle ou totale, constitue le concept primordial pour leur projection.

[0032] En effet, la restructuration signifie un retour à la gélification, donc une adhérence sur la surface, et un temps de reprise court caractérise un gel récupérant rapidement une viscosité suffisante après projection pour éviter toute coulure.

[0033] Quelle que soit la charge en agent viscosant minéral des gels décrits ci-dessus ou actuellement commercialisés, les temps de reprise sont trop longs. Par exemple, pour diverses charges en Cab-O-Sil® M5 qui est une silice pyrogénée hydrophile et acide commercialisée par la Société DEGUSSA, les temps de reprise sont toujours supérieurs à 5 secondes, ce qui est notoirement excessif.

[0034] Le temps de retour à une viscosité suffisante pour que le gel adhère à la paroi peut être certes diminué, mais cela nécessite alors d'augmenter de manière importante la charge minérale.

[0035] La viscosité sous agitation avant projection est alors grande et la pulvérisation devient difficile. De plus, cette charge minérale croissante génère d'importantes quantités d'effluents au rinçage et de déchets solides à traiter.

[0036] Par exemple, à l'heure actuelle 20 Kg de gel donnent après traitement par filtration des effluents de rinçage, un volume de déchets radioactifs correspondant à un fût de 200 l.

[0037] Il existe donc un besoin pour améliorer les propriétés rhéologiques des gels existants, comprenant un agent gélifiant/viscosant, uniquement à base de silice ou d'alumine, en particulier pour obtenir des temps de reprise plus courts, et ainsi accroître la capacité du gel à se restructurer tout en conservant des systèmes qui, sous agitation soient suffisamment liquides pour permettre une projection.

[0038] Ces améliorations doivent être obtenues avec une charge minérale réduite, de préférence nettement inférieure à la charge minérale des gels de l'art antérieur afin de générer un volume de déchets solides minimal.

[0039] Enfin, ces améliorations des propriétés rhéologiques doivent être obtenues sans que ne soient affectées les qualités corrosives et autres qualités de ces gels de décontamination.

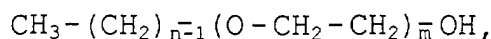
[0040] En particulier, les facteurs de décontamination obtenus doivent être au moins identiques à ceux des gels existants.

[0041] Le but de la présente invention est donc de fournir un gel de décontamination qui réponde entre autres à l'ensemble des besoins cités ci-dessus.

[0042] Selon l'invention, ce but et d'autres encore sont atteints par un gel organominéral de décontamination constitué par une solution colloïdale comprenant :

- a) un agent viscosant
- b) un agent actif de décontamination

caractérisé en ce que l'agent viscosant a) comprend la combinaison d'un agent viscosant minéral et d'un agent viscosant organique (coviscosant) choisi parmi les Ethers polyoxyéthyléniques de formule;



où n est un entier de 6 à 18 et m est un entier de 1 à 23. .

[0043] Selon l'invention, l'incorporation dans l'agent viscosant a) du gel de décontamination, en plus de l'agent viscosant minéral, d'un agent viscosant organique spécifique (appelé coviscosant) permet de manière surprenante, notamment, d'améliorer fortement les propriétés rhéologiques des gels, et de diminuer de manière importante la charge minérale de ces gels sans que les propriétés corrosives et autres qualités de ces gels ne soient affectées.

[0044] La diminution de la charge minérale entraîne une diminution concomitante des déchets solides.

[0045] Les facteurs de décontamination obtenus avec les gels selon l'invention sont tout à fait comparables, voire supérieurs, à ceux des gels analogues de l'art antérieur, c'est-à-dire des gels comprenant le même agent de décontamination mais sans coviscosant.

[0046] L'efficacité de l'agent de décontamination mis en oeuvre n'est absolument pas affectée par la présence d'un coviscosant dans le gel selon l'invention.

[0047] Par exemple, les propriétés corrosives des gels dits "gels oxydants acides" selon l'invention décrits plus loin ne sont absolument pas dégradées par l'addition d'un coviscosant.

[0048] En outre, ces gels gardent leur structure caractéristique beaucoup plus longtemps et sont ainsi beaucoup plus faciles à éliminer par exemple par rinçage, d'où de nouveau une diminution du volume des effluents de rinçage.

[0049] Enfin, le prix des réactifs utilisés, qui sont facilement disponibles, est faible, et les gels selon l'invention peuvent être ainsi mis en oeuvre à grande échelle et sur un plan industriel.

[0050] Le gel selon l'invention est obtenu en ajoutant à une solution aqueuse le constituant a), c'est-à-dire un agent viscosant/gélifiant qui comprend la combinaison d'un agent viscosant minéral et d'un agent viscosant organique.

[0051] L'agent viscosant minéral est généralement un agent viscosant minéral qui est insensible à l'oxydation, résiste aux constituants actifs de décontamination b), et présente de préférence une surface spécifique élevée, par exemple supérieure à 100 m²/g.

[0052] L'incorporation dans l'agent viscosant a) d'un agent viscosant organique selon l'invention permet, grâce à un effet synergique entre les deux agents viscosants (viscosant minéral et coviscosant), de réduire de manière spectaculaire la teneur en agent viscosant minéral nécessaire pour assurer la formation d'un gel présentant une viscosité suffisante pour pouvoir le maintenir en couche sur la surface d'une pièce qui n'est pas nécessairement horizontale et qui peut être éventuellement verticale ou inclinée.

[0053] Généralement, on préfère que le gel présente une viscosité de 10⁻³ à 10⁻¹ Pa.sec, de préférence de 10⁻² Pa. sec au moment de l'utilisation, c'est-à-dire sous fort cisaillement pour pouvoir l'appliquer facilement sur la surface d'une pièce, par exemple par projection au pistolet.

[0054] Selon l'invention et contrairement aux gels de l'art antérieur dont l'agent viscosant comprend uniquement un agent viscosant minéral, la teneur de cet agent viscosant minéral peut de manière générale être abaissée par exemple

jusqu'à moins de 20 % en poids, par exemple encore de 1 à 15 % en poids, de préférence de 1 à 8 % en poids, de préférence encore de 1 à 7 % en poids, par exemple de 4 à 6 % en poids, notamment 5 % en poids.

[0055] Dans le cas de l'alumine, la teneur en agent viscosant minéral peut être abaissée par exemple jusqu'à 1 à 15 % en poids, de préférence de 1 à 8 % en poids, de préférence encore de 1 à 7 % en poids, par exemple de 4 à 6 % en poids, notamment 5 % en poids de la solution.

[0056] Dans le cas de la silice, la teneur en agent viscosant minéral peut représenter par exemple moins de 8 %, par exemple de 1 à 7 % et généralement de 4 à 6 % par exemple 5 % en poids de la solution.

[0057] Cette teneur n'est donnée qu'à titre indicatif et dépend en particulier de l'agent viscosant minéral et de l'agent actif de décontamination utilisé.

[0058] Pour un gel analogue, la charge minérale du gel selon l'invention est toujours fortement réduite par rapport au gel équivalent ne comprenant qu'un agent viscosant minéral.

[0059] L'agent viscosant/gélifiant minéral peut être à base d'alumine Al_2O_3 et il peut être obtenu par hydrolyse à haute température. A titre d'exemple d'agent viscosant/gélifiant minéral utilisable, on peut citer le produit vendu sous la désignation commerciale "Alumine C".

[0060] L'agent viscosant/gélifiant minéral peut être aussi à base de silice ; cette silice peut être hydrophile, hydrophobe, basique comme la silice commercialisée sous le nom "Tixosil 73" par la Société RHONE-POULENC ou acide telles que les silices commercialisées sous les noms de "TIXOSIL 331" et "TIXOSIL 38AB" par la Société RHONE-POULENC.

[0061] Parmi les silices acides, on peut citer les silices sous forme liquide commercialisées sous les noms de "SNOW-TEX O" et "SNOWTEX OL" par la Société Nissan Chemical Industries, et les silices commercialisées sous le nom général de "Cab-O-Sil" par la Société Degussa telles que les silices "Cab-O-Sil" M5 "Cab-O-Sil" H5 et "Cab-O-Sil" EH5.

[0062] Parmi ces silices, la silice pyrogénée "Cab-O-Sil" M5 hydrophile et acide d'une surface spécifique de 200 m²/g, est préférée et donne les meilleurs résultats : c'est-à-dire des propriétés viscosantes maximales pour une charge minérale minimale, en particulier lorsqu'elle est mise en oeuvre dans des gels dits "gels oxydants".

[0063] Selon une caractéristique essentielle de l'invention, l'agent viscosant a) comprend outre l'agent viscosant minéral décrit ci-dessus un agent viscosant organique spécifique.

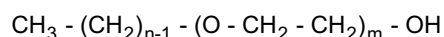
[0064] Cet agent viscosant organique, encore appelé "coviscosant" est choisi parmi les éthers polyoxyéthylé- niques répondant à la formule donnée plus haut.

[0065] Ce coviscosant doit remplir un certain nombre de conditions liées en particulier à son utilisation dans des installations nucléaires.

[0066] Il ne doit comporter ni soufre, ni halogène, il doit participer au minimum à la charge organique globale, une bonne résistance en présence des agents actifs de décontamination a) : par exemple une bonne résistance en milieu acide et/ou oxydant. Il doit, en outre, être peu sensible à la force ionique du milieu, être thermiquement stable dans la plage de température généralement de 0 à 50°C. Enfin, il doit présenter une bonne affinité pour l'agent viscosant minéral, en particulier pour la silice.

[0067] Les surfactants spécifiques inclus dans l'agent viscosant a) selon l'invention satisfont les conditions mentionnées ci-dessus.

[0068] Selon l'invention, on a aussi mis en évidence que de manière surprenante les surfactants de la famille des éthers polyoxyéthyléniques de formule :



encore dénommés C_nE_m , remplissaient les critères requis, c'est-à-dire entre autres une grande affinité pour les particules minérales, en particulier de silice, et une grande inertie chimique et une stabilité suffisante notamment dans les milieux très acides, très oxydants et électrolytiquement forts comme les gels de décontamination.

[0069] Même en très faible quantité, ces surfactants sont capables d'assurer la construction du réseau tridimensionnel d'un gel thixotrope.

[0070] Sans vouloir être lié par aucune théorie, il semble que pourraient être impliquées simultanément des interactions entre particules de silice et tête polaire d'une part et des chaînes aliphatiques hydrophobes entre elles d'autre part.

[0071] Dans la formule ci-dessus, n définit la longueur de la chaîne aliphatique et est un entier qui peut varier de 6 à 18, de préférence de 6 à 12, m commande la taille de la tête polaire et est un entier qui peut varier de 1 à 23, de préférence de 2 à 6.

[0072] Parmi ces surfactants, les composés C_6E_2 (éther hexylique du di(éthylène glycol)), C_{10}E_3 et C_{12}E_4 sont préférés.

[0073] De tels composés C_nE_m sont disponibles auprès des Sociétés ALDRICH et SEPPIC.

[0074] La nature du surfactant dépend du type de gel de décontamination mis en oeuvre, c'est-à-dire de la nature et de la teneur de l'agent actif de décontamination b) et de la nature et de la teneur de l'agent viscosant minéral.

[0075] Ainsi, les composés C_nE_m sont-ils particulièrement adaptés à une utilisation dans des gels oxydants acides comprenant de la silice.

[0076] De même, la teneur en surfactant dépend de la nature du gel de décontamination ainsi que de la concentration et de la nature de l'agent viscosant minéral.

[0077] Cette teneur en surfactant sera généralement comprise entre 0,1 et 5 % en poids, de préférence entre 0,2 et 2 % en poids, de préférence encore entre 0,5 et 1 % en poids.

[0078] L'agent viscosant a) selon l'invention peut être utilisé dans tout gel de décontamination quel que soit le type de celui-ci, c'est-à-dire quel que soit l'agent actif de décontamination b) mis en oeuvre dans le gel de décontamination.

[0079] Il peut, en particulier être utilisé à la place de l'agent viscosant exclusivement minéral mis en oeuvre dans l'un quelconque des gels de décontamination de l'art antérieur tels que ceux décrits par exemple dans les documents FR-A-2 380 624 ; FR-A-2 656 949 et FR-A 2 695 839.

[0080] On a vu que les gels de décontamination sont de différentes natures suivant l'agent actif de décontamination b) qu'ils contiennent ; on distingue en général les gels dits alcalins, les gels acides, les gels réducteurs et les sels oxydants.

[0081] Ainsi, le gel de décontamination selon l'invention peut contenir comme agent actif de décontamination b) un acide, de préférence un acide minéral choisi de préférence parmi l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et leurs mélanges.

[0082] L'acide est généralement présent à une concentration de 1 à 10 mol/l, de préférence de 3 à 10 mol/l.

[0083] Un tel gel dit "gel acide" est particulièrement adapté pour éliminer la contamination fixée à froid sur les aciers ferritiques.

[0084] Dans ce type de gel acide, l'agent viscosant minéral est de préférence la silice et le coviscosant est un éther polyoxyéthylénique.

[0085] Le gel de décontamination selon l'invention peut également contenir en tant qu'agent actif de décontamination b) , une base de préférence une base minérale choisie de préférence parmi la soude, la potasse et leurs mélanges.

[0086] La base est généralement présente à une concentration de 0,1 à 14 mol/l.

[0087] Un tel gel dit "gel alcalin" présente d'intéressantes propriétés dégraissantes et est particulièrement adapté pour éliminer la contamination non fixée sur les acides inox et ferritiques.

[0088] Dans ce type de gel alcalin, l'agent viscosant minéral est de préférence l'alumine.

[0089] Le gel de décontamination selon l'invention peut encore contenir comme agent actif de décontamination b) un agent réducteur, cet agent réducteur peut être par exemple un agent réducteur tel que celui décrit dans le document FR-A-2 695 839 dans lequel l'agent réducteur utilisé est un agent réducteur présentant un potentiel normal d'oxydo-réduction E_0 inférieur à -600 mV/ENH (électrode normale à hydrogène) en milieu base forte ($pH \geq 13$).

[0090] A titre d'exemple de tels agents réducteurs, on peut citer les borohydrures, les sulfites, les hydrosulfites, les sulfures, les hypophosphites, le zinc, l'hydrazine et leurs mélanges.

[0091] Lorsqu'on utilise des borohydrures, sulfites, sulfures, hydrosulfites ou hypophosphites, ceux-ci sont généralement sous la forme de sels métalliques, par exemple de sels de métaux alcalins tels que le sodium.

[0092] Lorsqu'on utilise comme agent réducteur le borohydrure de sodium, le pH de la solution colloïdale est de préférence supérieur ou égal à 14 pour que le borohydrure reste stable.

[0093] Les agents réducteurs comme cela est décrit dans le document FR-A-2 695 839 sont généralement associés à une base minérale telle que NaOH ou KOH à une concentration généralement comprise entre 0,1 et 14 mol/l, la concentration en agent réducteur étant, quant à elle, généralement comprise entre 0,1 et 4,5 mol/l.

[0094] Dans un tel gel réducteur l'agent viscosant minéral est plutôt à base d'alumine.

[0095] Un tel gel dit "gel réducteur" est en général utilisé en complément et en alternance d'un gel oxydant tel que décrit ci-dessous.

[0096] Un tel gel permet notamment de fragiliser et de déplacer les couches d'oxyde métalliques superficielles adhérentes qui se sont déposées à chaud sur la surface d'alliages telles que les aciers inoxydables austénitiques, l'Inconel et l'Incoloy qui forment les circuits primaires des réacteurs à eau pressurisée (REP) qui ne sont pas sensibles à l'action des gels décontaminants oxydants.

[0097] Le gel de décontamination selon l'invention peut encore contenir, en tant qu'agent actif de décontamination b), un agent oxydant.

[0098] Cet agent oxydant peut être par exemple un agent oxydant tel que celui décrit dans le document FR-A-2 659 949 dans lequel l'agent oxydant utilisé est un agent oxydant qui doit présenter un potentiel normal d'oxydoréduction supérieur à 1400 mV/ENH en milieu acide fort ($pH < 1$), c'est-à-dire un pouvoir oxydant supérieur à celui du permanganate.

[0099] A titre d'exemple de tels agents oxydants, on peut citer Ce^{IV} , Co^{III} et Ag^{II} et leurs mélanges.

[0100] En effet, les potentiels des couples oxydoréducteurs correspondant à ces agents oxydants ont les valeurs suivantes :

Ce ^{III} /Ce ^{IV}	Eo/ENH = 1610 mV
Co ^{II} /Co ^{III}	Eo/ENH = 1820 mV
Ag ^I /Ag ^{II}	Eo/ENH = 1920 mV

[0101] L'utilisation de ces agents oxydants puissants convient en particulier lorsque la surface à décontaminer est une surface métallique, par exemple en alliage noble, tel que les aciers inoxydables 304 et 316L, l'Inconel et l'Incolloy.

[0102] De plus, ces agents oxydants peuvent aussi oxyder certains oxydes colloïdaux très peu solubles tels que le PuO₂ pour les transformer en une forme soluble telle que PuO₂²⁺.

[0103] Dans le gel décontaminant de l'invention, on peut aussi utiliser l'agent oxydant sous sa forme réduite, par exemple on peut utiliser Ce^{III}, Co^{II}, Ag^I, à condition d'ajouter au gel un composé capable d'oxyder cette forme réduite, ou à condition d'associer le gel à un autre gel ou à une autre solution colloïdale contenant un composé capable d'oxyder cette forme réduite de l'agent oxydant.

[0104] Le composé capable d'oxyder la forme réduite de l'agent oxydant peut être constitué par exemple par un persulfate de métal alcalin.

[0105] Les agents oxydants, parmi lesquels le Cérium (IV) est préféré, sont généralement associés, à une base minérale, ou à des fins de stabilisation, à un acide minéral tel que HCl, H₃PO₄, H₂SO₄ et de préférence HNO₃ à une concentration généralement comprise entre 1 et 10 mol/l, de préférence de 3 à 10 mol/l, de préférence encore de 2 à 3 mol/l, par exemple 2,88 mol/l, la concentration en agent oxydant étant, quant à elle, généralement comprise entre 0,1 et 2 mol/l, de préférence entre 0,6 et 1,5 mol/l, de préférence encore cette concentration est de 1 mol/l.

[0106] Lorsqu'on utilise comme agent oxydant un cation oxydant tel que Ce^{IV}, Ag^{II} ou Co^{III}, celui-ci peut être introduit sous la forme d'un de ses sels tels que nitrate, sulfate ou autre, mais il peut être aussi électrogénéré.

[0107] Les gels oxydants préférés contiennent du cérium (IV) sous forme de nitrate de cérium (IV) électrogénéré Ce(NO₃)₄ ou de l'hexanitrate cérate de diammonium (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, ce dernier étant préféré du fait de la relative instabilité du nitrate de cérium (IV) en milieu nitrique concentré.

[0108] L'acide nitrique stabilise le cérium au degré d'oxydation IV, participe à la corrosion et assure, entre autres, le maintien en solution des espèces corrodées, à savoir des oxo-nitrato complexes des métaux de transition constitutifs de l'alliage métallique.

[0109] De tels gels contiennent par exemple l'agent viscosant minéral, de préférence la silice telle que le "Cab-O-Sil" M5 à une concentration de préférence comprise entre 4 et 6 % en poids, par exemple 5 % en poids, et l'agent viscosant organique, qui est un éther polyoxyéthylénique par exemple de type C₆E₂, C₁₀E₃ ou C₁₂E₄ à une concentration comprise de préférence entre 0,2 et 2 % en poids, par exemple 1 % en poids.

[0110] Ainsi un exemple typique de gel de décontamination oxydant selon l'invention est constitué d'une solution colloïdale comprenant :

- 0,6 à 1,5 mol/l de préférence 1 mol/l de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ ou de Ce(NO₃)₄,
- 2 à 3 mol/l, de préférence 2,88 mol/l de HNO₃,
- 4 à 6 % en poids, de préférence 5 % en poids de silice,
- 0,2 à 2 % en poids, de préférence 1 % en poids d'un éther polyoxyéthylénique.

[0111] Les gels décontaminants décrits ci-dessus peuvent être utilisés en particulier pour la décontamination de surfaces métalliques et ce, aussi bien dans le cadre de la maintenance périodique d'installations existantes, que du démantèlement d'installations nucléaires.

[0112] Les gels selon l'invention peuvent être utilisés par exemple pour décontaminer des cuves, des piscines de stockage de combustible, des boîtes à gants etc.

[0113] Aussi, l'invention a également pour objet un procédé de décontamination d'une surface métallique, qui comprend l'application sur la surface à décontaminer d'un gel décontaminant selon l'invention, le maintien de ce gel sur la surface pendant une durée suffisante pour réaliser la décontamination, cette durée allant par exemple de 10 min. à 24 h, de préférence de 30 min à 10 h, et de préférence encore de 2 à 5 heures, et l'élimination de ce gel de la surface métallique ainsi traitée par exemple par rinçage ou par action mécanique.

[0114] Les quantités de gel déposées sur la surface à décontaminer sont généralement de 100 à 2000 g/m² de préférence de 100 à 1000 g/m², de préférence encore de 200 à 800 g/m².

[0115] Il est évident que l'on pourra répéter le traitement plusieurs fois en utilisant chaque fois le même gel ou des gels de natures différentes lors des différentes étapes successives, chacune de ces étapes comprenant l'application d'un gel, le maintien du gel sur la surface et l'élimination du gel de la surface, par exemple par rinçage ou action mécanique.

[0116] De même, le traitement peut être répété sur l'ensemble de la surface à traiter ou sur une partie seulement

de celle-ci présentant par exemple une forme complexe, ou en fonction de l'activité de la surface (mRad/h) en certains points particuliers de celle-ci nécessitant un traitement intensif.

[0117] On peut également effectuer, en particulier avant la première application du gel, un ou plusieurs rinçages des surfaces à décontaminer à l'aide d'eau ou d'une solution aqueuse, de préférence sous forte pression, afin d'assainir et/ou de dégraisser la surface à traiter.

[0118] Par exemple, le procédé de décontamination pourra comprendre les étapes successives suivantes comme cela est décrit dans le document FR-A-2 695 839 :

1) appliquer sur la surface à décontaminer un gel décontaminant réducteur conforme à l'invention, maintenir ce gel sur la surface pendant une durée allant de 10 min à 5 h et rincer la surface métallique pour éliminer ce gel réducteur, et

2) appliquer sur la surface ainsi traitée, un gel oxydant en milieu acide, maintenir ce gel sur la surface pendant une durée allant de 30 min à 5 h et rincer la surface métallique ainsi traitée pour éliminer ce gel oxydant.

[0119] Ou bien le procédé de décontamination pourra comprendre les étapes suivantes :

- projection sur la surface à décontaminer d'une solution de soude pendant une durée, par exemple de 30 minutes,
- rinçage à l'eau,
- application sur la surface ainsi traitée d'un gel oxydant en milieu acide et son maintien sur la surface pendant une durée de 30 minutes à 5 heures, de préférence pendant deux heures,
- rinçage à l'eau.

[0120] Le temps de contact peut varier entre de larges limites et dépend également de la nature de l'agent actif de décontamination et de la nature de l'agent "coviscosant". A titre d'exemple pour un gel oxydant acide comprenant un surfactant comme coviscosant, la durée de contact est de préférence de 30 min à 5 heures, de préférence encore de 2 à 5 heures.

[0121] Pour un gel réducteur, le temps de contact sera de préférence de 10 minutes à 5 heures.

[0122] L'application du gel sur la surface métallique à décontaminer peut être effectuée par des procédés classiques, par exemple par projection au pistolet, par trempage et égouttage, par emballage ou encore au moyen d'un pinceau. De préférence, on applique le gel par projection/pulvérisation au pistolet, par exemple sous une pression (compresseur Airless) au niveau de l'injecteur allant de 10 à 200 kg/cm² par exemple, de 10 à 160 kg/cm², par exemple encore de 50 à 100 kg/cm².

[0123] Le gel peut être éliminé, de préférence par rinçage, de la surface traitée, on peut également l'éliminer par d'autres moyens par exemple mécaniques ou par un jet de gaz, par exemple d'air comprimé.

[0124] Pour réaliser le rinçage, on utilise habituellement de l'eau déminéralisée ou une solution aqueuse dans laquelle le gel utilisé peut être dissous ou dans laquelle il peut former une pellicule détachable et entraînable par l'eau.

[0125] Le rinçage peut se faire sous pression c'est-à-dire à une pression par exemple de 10 à 160 kg/cm².

[0126] Selon une caractéristique particulièrement intéressante de l'invention, et du fait que les gels selon l'invention, comprenant la combinaison d'un agent viscosant minéral tel que la silice, et d'un agent viscosant organique décrit plus haut, conservent sur une durée prolongée, pouvant aller jusqu'à 48 heures et plus, leur texture de gel, le rinçage de la surface est beaucoup plus facile, peut se faire à faible pression par exemple 15 kg/cm², ou même sans pression et demande une quantité réduite d'eau déminéralisée ou autre, par exemple moins de 10 litres/m².

[0127] Le nombre des traitements (ou passes) de rinçage lors d'une opération de décontamination, après lequel des teneurs définies en charge minérale des effluents (par exemple les teneurs en SiO₂ et Al₂O₃ dans les eaux d'une piscine de stockage de combustible en cours de décontamination) sont atteintes, est réduit, puisque le gel selon l'invention contient moins de charge minérale.

[0128] De nouveau, grâce à l'invention, la quantité d'effluents générés définie notamment par le volume des effluents de rinçage est grandement réduite.

[0129] Au contraire, les gels sans coviscosant organique, sans surfactant, de l'art antérieur comprenant uniquement par exemple de la silice, deviennent après application, et en un temps relativement court, secs et craquelés, leur rinçage est très difficile et demande une quantité élevée d'eau sous forte pression. De ce fait d'importantes quantités d'effluents liquides sont générés.

[0130] Les effluents de rinçage sont ensuite traités de manière adéquate, par exemple ils peuvent être neutralisés, par exemple par la soude dans le cas où un gel acide a été mis en oeuvre.

[0131] Les effluents sont ensuite généralement soumis à une séparation solide-liquide, par exemple par filtration avec un filtre à cartouches pour donner d'une part des effluents liquides, et d'autre part des déchets solides dont la quantité est extrêmement réduite du fait de la faible charge minérale des gels selon l'invention.

[0132] Ainsi, la charge minérale des gels selon l'invention, étant réduite par exemple d'un facteur 3 à 4 par rapport

aux gels de l'art antérieur comportant uniquement un agent viscosant minéral, les déchets solides retenus par exemple sur les filtres sont également réduits d'un facteur analogue, par exemple 3 à 4.

[0133] Dans certains cas, la quantité de charge minérale dans le gel selon l'invention est même si faible, qu'elle permet de transférer les effluents de rinçage vers un évaporateur sans aucun traitement préalable.

[0134] Les gels décontaminants de l'invention peuvent être préparés de façon simple, par exemple en ajoutant à une solution aqueuse du constituant b), c'est-à-dire de l'agent actif de décontamination, l'agent viscosant a). Généralement, on ajoute l'agent viscosant minéral tel que la silice avant l'agent viscosant organique (coviscosant).

[0135] Les gels selon l'invention ont généralement une durée de stockage très longue, cependant l'inertie chimique de certains surfactants bien que bonne est limitée dans le temps, par exemple en présence d'un oxydant tel que le Ce (IV).

[0136] La grande solubilité de ces surfactants induit une rapide homogénéisation lors de leur incorporation dans le gel. Leur introduction dans la solution doit donc de préférence se faire peu de temps avant l'utilisation des gels pour une efficacité optimale.

[0137] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif en référence aux dessins joints dans lesquels :

- la figure 1 illustre la viscosité (exprimée en Pa.sec.) en fonction du temps de reprise (en sec.) de divers gels représentant l'art antérieur, dont l'agent viscosant comprend uniquement du "Cab-O-Sil" M5 à des teneurs respectives en poids de 6 % (courbe en trait plein), de 8 % (courbe en trait pointillé), de 10 % (courbe en tirets) et enfin de 12 % (courbe en trait mixte),
- la figure 2 illustre la viscosité (exprimée en Pa.sec) en fonction du temps de reprise (en sec.) de divers gels dont l'agent viscosant comprend respectivement la combinaison de "Cab-O-Sil" à 6 % en poids et de Texipol (1 %) (courbe en trait pointillé), selon l'invention de "Cab-O-Sil" à 5 % en poids et de $C_{12}E_4$ (1 %) (courbe en tirets), selon l'invention de "Cab-O-Sil" à 5 % en poids et de $C_{10}E_3$ (1 %) (courbe en trait mixte), et selon l'invention de "Cab-O-Sil" à 5 % en poids et de C_6E_2 (1 %) (courbe du haut en trait plein).

[0138] On a également représenté la courbe donnant la viscosité en fonction du temps de reprise d'un gel comprenant uniquement 10 % de "Cab-O-Sil" à titre d'agent viscosant (courbe du bas en trait plein).

EXEMPLE 1

[0139] On a étudié les propriétés rhéologiques de gels aqueux représentant l'art antérieur en mesurant leur viscosité à différents instants, le temps 0 correspondant à l'instant où le gel est projeté.

[0140] Les résultats ont été portés sur la figure 1 qui représente les courbes donnant la viscosité en fonction du temps de reprise pour des gels dont l'agent viscosant comprend uniquement un agent viscosant minéral : à savoir de la silice "Cab-O-Sil" M5, à des teneurs respectives de 6 %, 8 %, 10 % et 12 %.

[0141] On remarque que quelle que soit la charge en "Cab-O-Sil" M5 de ces gels, les temps de reprise dépassent toujours 5 secondes et sont donc beaucoup trop longs, même avec des concentrations élevées en silice.

EXEMPLE 2

[0142] On a étudié les propriétés rhéologiques de gels selon l'invention en mesurant leur viscosité à différents instants, le temps 0 correspondant à l'instant où le gel est projeté.

[0143] Les résultats ont été portés sur la figure 2 qui représente les courbes donnant la viscosité en fonction du temps de reprise pour des gels dont l'agent viscosant, comprend la combinaison d'un agent viscosant minéral (silice "Cab-O-Sil") et d'un surfactant selon l'invention (" C_6E_2 ", " $C_{10}E_3$ " ou " $C_{12}E_4$ "); ou d'un polymère ("Texipol") chaque fois à 1 % en poids.

[0144] On a également porté sur la figure 2, à des fins de comparaison, la courbe déjà portée sur la figure 1 et donnant la viscosité en fonction du temps de reprise d'un gel comprenant uniquement 10 % de "Cab-O-Sil" à titre d'agent viscosant.

[0145] Les courbes de la figure 2 montrent l'évolution spectaculaire des caractéristiques rhéologiques des différents gels préparés selon l'invention. La faible viscosité sous fort cisaillement ($t=0$) des gels selon l'invention reste inférieure aux gels de l'art antérieur de la figure 1 et inférieure à 0,1 Pa.sec.

[0146] Les gels préparés avec les combinaisons d'agents viscosants selon l'invention sont donc, sous agitation, et à l'instar des gels de l'art antérieur, suffisamment liquides pour permettre une projection.

[0147] Mais, de plus, tous les gels préparés avec la combinaison d'agents viscosants selon l'invention ont une capacité à se restructurer qui est accrue dans des proportions spectaculaires, surprenantes, et totalement inattendues.

[0148] La viscosité au repos de tous les gels préparés selon l'invention avec une combinaison d'agent viscosant de

type silice et d'agent "coviscosant" surfactant est considérablement augmentée même pour de très faibles concentrations (1 %) en surfactant.

[0149] Ainsi, la viscosité au repos d'un gel conforme à l'invention tel que le gel, préparé avec un agent viscosant comprenant 5 % en poids de "Cab-O-Sil" et 1 % en poids de surfactant C_6E_2 est multipliée par jusqu'à 50 pour atteindre 20 à 25 Pa.s.

[0150] Les courbes de la figure 2 montrent également que les temps de reprise des gels selon l'invention sont extrêmement réduits et que la restructuration des gels selon l'invention est quasiment instantanée assurant une adhérence quasi immédiate à la surface traitée.

[0151] L'amélioration des propriétés rhéologiques des gels selon l'invention due à l'incorporation dans le gel d'un agent viscosant organique spécifique (coviscosant) en plus de l'agent viscosant minéral va de pair avec une diminution importante de la concentration en agent viscosant minéral. Les gels selon l'invention incorporant des quantités aussi faibles que 5 % en poids de silice présentent des propriétés rhéologiques fortement améliorées par rapport aux gels de l'art antérieur incorporant la même quantité de silice, mais sans coviscosant organique.

[0152] On peut donc parler d'un véritable effet synergique entre, d'une part, l'agent viscosant minéral et d'autre part le coviscosant.

[0153] Si l'on souhaite préparer des gels selon l'invention ayant des propriétés analogues à celles des gels de l'art antérieur sans coviscosant, on pourrait en fait abaisser la concentration en agent viscosant minéral tel que la silice jusqu'à moins de 1 %, voire "même moins de 0,1 % en poids.

[0154] Les gels selon l'invention génèrent donc du fait de leur charge minérale nettement moins importante, une quantité de déchets moindre.

EXEMPLE 3

[0155] Cet exemple est relatif à la mise en oeuvre de gels oxydants qui comprennent à titre d'agent actif de décontamination, un agent oxydant qui est le Cérium (IV) et en tant qu'agent viscosant organique (coviscosant) des éthers polyoxyéthyléniques selon l'invention; ou un polymère hydrosoluble.

[0156] On a effectué des tests de corrosion, en inactif, c'est-à-dire en l'absence de contamination radioactive sur des plaques métalliques d'acier austénitique inoxydable de type 316L : Il s'agit d'un acier inoxydable à base de fer (70 %), de chrome (17 %), de nickel (11 %) et de molybdène (2 %).

[0157] Les gels testés sont préparés en ajoutant à de l'eau déminéralisée, pour préparer un kg de gel :

- 370 g d'hexanitrate cérate de diammonium $(NH_4)_2 Ce(NO_3)_6$ fourni par la Société Aldrich), soit une concentration de 1 mol/l.
- 105 ml d'acide nitrique à 65 % fourni par la Société Aldrich, soit une concentration en HNO_3 de 2,88 mol/l,
- 50 g ou 60 g de "Cab-O-Sil" M5 fournis par la Société Degussa soit une concentration en silice de 5 % ou 6 % en poids selon les gels.
- 10 g de TEXIPOL 63-510 fourni par la Société SCOTT BADER, soit une concentration de 1 % en poids,

ou bien, conformément à l'invention, selon les gels 10 g d'éther polyoxyéthylénique de type C_6E_2 éther hexylique du diéthylène glycol fourni par la Société Aldrich, ou $C_{10}E_3$ fourni par la Société SEPPIC, ou $C_{12}E_4$ (appelé "BRIJ 30") fourni par la Société Aldrich. La concentration en surfactant est donc de 1 % en poids.

[0158] Les gels préparés sont appliqués sur les plaques d'acier à traiter sur une épaisseur de 1 mm, soit 1 kg de gel par m^2 de surface à traiter.

[0159] L'effet de la corrosion est vérifié par pesée.

[0160] La quantité de cérium mise en oeuvre dans cet exemple, soit 1 mol/litre permet d'enlever à la plaque d'acier en moyenne 1 micron en une heure pour une épaisseur de gel d'environ 1 mm.

[0161] Le tableau I suivant précise les quantités de matière enlevée à une plaque neuve d'acier inoxydable de type 316L avec différents gels pour une concentration en cérium (IV) 1M.

TABLEAU I

Covisco- sant	Charge minérale (en poids)	Age	Quantité de gel (kg/m ²)	Durée	Corrosion (μm)
C ₆ E ₂ 1%	5% Cab-O-Sil	1 jour	1,12	2 h	1,2
C ₆ E ₂ 1%	5% Cab-O-Sil	1 jour	1,26	2 h	1,2
C ₆ E ₂ 1%	5% Cab-O-Sil	1 jour	1,40	2 h	1,6
C ₁₀ E ₃ 1%	5% Cab-O-Sil, sans Ce	1 jour	0,99	1 h	0
C ₁₀ E ₃ 1%	5% Cab-O-Sil	20 min	1,04	1 h	1,1
C ₁₀ E ₃ 1%	5% Cab-O-Sil	1 jour	0,7	2 h	0,9
C ₁₀ E ₃ 1%	5% Cab-O-Sil	5 jours	1,53	2 h	0,3
C ₁₂ E ₄ 1%	5% Cab-O-Sil	2 jours	1,62	1 h	1,3
C ₁₂ E ₄ 1%	5% Cab-O-Sil	2 jours	1,21	2 h	1,5
C ₁₂ E ₄ 1%	5% Cab-O-Sil	2 jours	1,24	7 h	1,5
Texipol 1 %	6% Cab-O-Sil	26 jours	0,7	30 min	0,8
Texipol 1 %	6% Cab-O-Sil	26 jours	0,97	2 h	1
Texipol 1 %	6% Cab-O-Sil	26 jours	1,55	1 h	1,3
Texipol 1 %	6% Cab-O-Sil	26 jours	0,74	2 h	0,9

[0162] La quantité d'alliage corrodé dépend essentiellement de la quantité de cérium(IV) dans le gel, il est donc tout à fait normal que toutes ces valeurs soient comparables.

[0163] Ces résultats montrent que la présence d'un surfactant spécifique dans le gel oxydant conformément à l'invention ne gêne en rien la diffusion des espèces dissoutes dans ces milieux gélifiés.

EXEMPLE 4

[0164] On effectue des tests de corrosion dans les mêmes conditions que l'Exemple 3 sur des plaques métalliques de type 316L. Les gels testés ont la formulation suivante :

- (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 1M,
- HNO₃ 2,88M,
- SiO₂ "Cab-O-Sil" M5 5% en poids,
- Ethers Polyoxyéthyléniques de type C₆E₂, C₁₀E₃ ou C₁₂E₄ à 1% en poids.

[0165] Pour comparaison, un gel oxydant faiblement visqueux comprenant comme agent actif de l'hexanitrate cérate de diammonium 1M, de l'acide nitrique 2,88M et comme agent viscosant 8% en poids de "Cab-O-Sil" M5, et sans coviscosant a fait l'objet d'essais parallèles.

[0166] Soulignons que les mauvaises propriétés rhéologiques de ce gel de l'art antérieur le rendent improjetable.

[0167] L'épaisseur de gel appliqué est d'environ 1mm, soit 1kg de gel par m² de surface à traiter. L'effet de la corrosion est vérifié par pesée.

[0168] Le tableau II suivant précise les quantités de matière enlevées à une plaque d'acier inoxydable de type 316L du commerce passivée naturellement.

TABLEAU II

Ech.	Coviscosant	Charge minérale Cab-O-Sil % en poids	Quantité de gel kg/m ²	Durée h	Corrosion µm
1	sans surfactant	8	1,10	1	0,4
2	sans surfactant	8	1,12	2	1
3	sans surfactant	8	1,14	5	1,4
4	sans surfactant	8	1,13	24	1,5
5	C ₆ E ₂ 1%	5	1,11	1	0,4
6	C ₆ E ₂ 1%	5	1,10	2	0,9
7	C ₆ E ₂ 1%	5	1,13	5	1,2
8	C ₆ E ₂ 1%	5	1,11	24	1,2
9	C ₁₀ E ₃ 1%	5	1,20	1	0,4
10	C ₁₀ E ₃ 1%	5	1,12	2	0,8
11	C ₁₀ E ₃ 1%	5	1,1	5	1,2
12	C ₁₀ E ₃ 1%	5	1,10	24	1,2
13	C ₁₂ E ₄ 1%	5	1,10	1	0,4
14	C ₁₂ E ₄ 1%	5	1,10	2	0,8
15	C ₁₂ E ₄ 1%	5	1,10	5	1,3
16	C ₁₂ E ₄ 1%	5	1,11	24	1,3

[0169] Les données de corrosion indiquées dans le Tableau II montrent que quel que soit le type de gel utilisé, l'érosion généralisée est, pour 1,1 kg de gel par m², quasi-identique et en moyenne de :

- 0,4 µm en 1 heure,
- 0,9 µm en 2 heures,
- 1,2 µm en 5 et 24 heures.

[0170] Les remarques suivantes peuvent être faites sur l'état des gels après 5 et 24 heures de contact :

- Ech. 4, sans surfactant : après 5 comme 24 heures de contact, le "gel" a conservé sa couleur orange, caractéristique de la présence d'espèces Ce(IV). Au bout de 24 heures, il est complètement sec et craquelé, le rinçage de la plaque est difficile : elle présente une surface d'aspect "marbrée".
- Ech. 8, C₆E₂ 1% : Après 5 heures de contact, le gel a perdu toute coloration, si ce n'est une légère teinte bleue, certainement due à la présence d'oxydes ou d'oxonitrato complexes de métaux de transition.

Après 24 heures et malgré une perte de 25 % de son poids, il conserve la texture d'un gel, et le nettoyage de la plaque est beaucoup plus facile que pour le gel sans surfactant et nécessite moins de 10 litres d'eau/m² à faible pression.

- Ech. 12, C₁₀E₃ 1% et éch. 16, C₁₂E₄ 1% : Au bout de 24 heures, les gels présentent quelques résidus de coloration jaune, ils ne sont pas craquelés malgré une perte de 27% de leur poids. Ils conservent la texture d'un gel, et leur rinçage demeure aisé.

[0171] Il découle de l'ensemble de ces résultats que :

- dans le gel sans surfactant, 24 heures de contact ne permettent pas la consommation totale de Ce(IV) même si les valeurs de corrosion sont importantes. De plus, des problèmes de rinçage apparaissent.
- dès 5 heures, la perte de la couleur orange du gel avec surfactant indique la réduction "totale" de Ce(IV) en Ce(III).

[0172] L'arrêt de la corrosion, après ce temps d'application, est d'ailleurs confirmé par les valeurs d'érosion généralisée. Il semble donc inutile de prolonger le contact au-delà de 5 heures.

[0173] De plus, les gels avec surfactants sont tous facilement rinçables avec une quantité moindre d'eau, c'est-à-dire moins de 10 litres/m² à faible pression,

- la différence de couleur après 5 heures d'attaque entre les gels avec (incolore) et sans surfactant (orange) pour une corrosion identique, nous indique qu'une partie du Ce(IV) oxyde le surfactant. Cela est un avantage pour limiter la DCO des effluents par dégradation du surfactant. Ce point particulier est développé plus loin.

[0174] Remarque : Une deuxième attaque sur l'échantillon n°5 avec la même quantité de gel a montré une corrosion de 0,9 µm, alors que 0,4 µm avaient été enlevés en une heure lors de la première application. Ainsi, une fois enlevée la couche de passivation due à l'oxydation naturelle, l'érosion généralisée se situe aux environs d'1 µm en une heure, conformément à l'Exemple 3 ci-dessus.

[0175] Quatre attaques successives, sur cette même plaque ont ensuite montré une corrosion de : 0,9 - 1-1,1 et 0,9 µm. Les mêmes résultats sont obtenus quel que soit le type de gel, avec ou sans surfactant.

EXEMPLE 5

[0176] Cet exemple est relatif à la mise en oeuvre de gels oxydants selon l'invention comprenant en tant qu'agent viscosant minéral de la silice "Cab-O-Sil" à 5 ou 6% en poids ; en tant qu'agent viscosant organique (coviscosant) du C₆E₂ à 0,7 ou 1% en poids, et en tant qu'agent oxydant de l'hexa nitrato cérate de diammonium à 1 mol/l et HNO₃ à 2,88 mol/l.

[0177] Les conditions de l'application des gels sont les mêmes que pour les exemples 3 et 4 ci-dessus, mais les tests de corrosion sont réalisés sur des plaques de type 316L oxydées.

[0178] Des échantillons ont été préparés par chauffage au four à 600°C sous courant d'air, de plaques analogues à celles des exemples 3 et 4, selon la méthode décrite W.N. Rankin dans "Decontamination processes for waste glass canisters. Nuclear technology, vol. 59, 1982".

[0179] Ce traitement thermique génère à la surface des alliages inoxydables une couche d'oxyde de composition, d'épaisseur et de morphologie comparable à celle susceptible de se trouver à la surface des aciers à décontaminer.

[0180] Le tableau III suivant précise les quantités de matière enlevées à des plaques d'acier inoxydable de type 316L avec différents gels. Les plaques ayant été oxydées par 4 jours de chauffage à 600°C (la couche d'oxyde est uniforme).

TABLEAU III

Ech.	Coviscosant	Charge minérale Cab-O-Sil % en poids	Quantité de gel kg/m ²	Durée h	Corrosion µm
20	sans surfactant	8	1,11	2	1,6
21	sans surfactant	8	1,11	5	2,2
22	sans surfactant	8	1,11	24	2,6
23	C ₆ E ₂ 1%	5	1,07	2	0,6
24	C ₆ E ₂ 1%	5	1,09	5	1,4
25	C ₆ E ₂ 1%	5	1,11	24	2,3

[0181] Le tableau IV suivant précise les quantités de matière enlevées à des plaques d'acier inoxydable 316L. Les plaques ayant été oxydées par 2 jours de chauffage à 600°C, la couche d'oxyde n'est pas uniforme à la surface de la plaque :

TABLEAU IV

Ech.	Coviscosant	Charge minérale Cab-O-Sil % en poids	Quantité de gel kg/m ²	Durée h	Corrosion µm
26	C ₆ E ₂ 1%	5	1,08	1	1,1
27	C ₆ E ₂ 1%	5	1,08	2	1,6
28	C ₆ E ₂ 0,7%	6	1,09	1	0,6
29	C ₆ E ₂ 0,7%	6	1,10	2	1,6
30	C ₆ E ₂ 0,7%	6	1,11	5	2,0

[0182] Les exemples 3 à 5 ci-dessus montrent que outre l'amélioration inattendue des propriétés rhéologiques et la diminution de la charge minérale obtenue en utilisant un agent coviscosant dans un gel oxydant selon l'invention, la présence de surfactant ne limite que très modérément le pouvoir corrosif des gels, seule une faible partie de Ce(IV) est en effet consommée par le surfactant.

[0183] Pendant la corrosion, contrairement au gel sans surfactant, la structure du gel est conservée, garantissant une meilleure diffusion des espèces tant corrosives que corrodées. De plus, le rinçage est facilité.

[0184] En outre, la corrosion par gel modifie peu l'état et la composition de surface des plaques.

[0185] Les exemples suivants montrent des exemples d'application des gels selon l'invention et des gels existants.

EXEMPLE 6

[0186] Dans cet exemple, on réalise la décontamination par le procédé selon l'invention d'une cuve en acier inoxydable 316L de 50 m³, c'est-à-dire qui présente une surface à décontaminer de 120 m².

[0187] On utilise un gel oxydant acide selon l'invention ayant la composition suivante :

- "Cab-O-Sil" M5 : 5 %
- coviscosant (éterpolyéthylénique "C₆E₂") : 1 %
- CeIV : 0,5 M
- HNO₃ : 10 M

[0188] Le traitement de décontamination comprend les étapes suivantes :

- projection sur la surface de la cuve d'une solution de soude maintenue sur la surface pendant une durée de 2 heures,
- rinçage à l'eau,
- projection au pistolet à une pression de 15 kg/cm² du gel oxydant acide selon l'invention décrit plus haut de façon à en déposer 1 kg/m² de surface, et maintien de ce gel sur la surface pendant une durée de 12 heures,
- rinçage à l'eau à basse pression à savoir environ 15 kg/cm²,
- projection d'une deuxième passe du gel dans les mêmes conditions que ci-dessus, à savoir 1 kg/m² de surface et une durée d'application de 2 heures,
- rinçage à l'eau à basse pression à savoir environ 15 kg/cm².

[0189] On a déterminé avant et après le traitement, le débit de dose de la surface.

[0190] Le débit de dose initial de la surface était de 557 mRad/h et son débit de dose final était de 4 mRad/h.

[0191] On a également déterminé le facteur de décontamination FD qui correspond au rapport du débit de dose initial sur le débit de dose final et qui est environ de 140.

EXEMPLE 7 (COMPARATIF)

[0192] On a étudié la décontamination d'une cuve en acier inoxydable identique à celle de l'Exemple 6, mais en utilisant un gel oxydant du commerce de type "FEVDIRAD OX" disponible auprès de la Société FEVDI et qui a la composition suivante :

- "Cab-O-Sil" M5 : 15 %
- CelV : 0,5 M
- HNO₃ : 10 M

[0193] Les étapes et les conditions du traitement de décontamination sont les mêmes que dans l'exemple 6, sauf qu'il a fallu lors des rinçages pour l'élimination du gel, mettre en oeuvre une très forte pression 150 à 300 kg/cm² au lieu d'une basse pression.

[0194] On obtient un facteur de décontamination de 140.

[0195] Mais, outre le fait que l'élimination du gel par rinçage a été beaucoup plus difficile que dans l'exemple précédent et a nécessité une pression beaucoup plus forte, et que le volume d'effluents de rinçage a été beaucoup plus important ; la charge minérale réduite d'un facteur 3 du gel organominéral selon l'invention de l'exemple précédent, a donné lors d'une filtration ultérieure des effluents de rinçage une quantité de déchets solides trois fois inférieure à celle générée par filtration des effluents de rinçage du gel du présent exemple représentatif de l'art antérieur.

EXEMPLE 8 :

[0196] Dans cet exemple, on réalise la décontamination par le procédé selon l'invention de trois boîtes à gants en acier inoxydable 316L contaminé essentiellement par les radioéléments Uranium, Césium, Plutonium et Strontium.

[0197] Ces boîtes à gants ont une surface globale à décontaminer de 26 m².

[0198] On utilise un gel oxydant acide selon l'invention ayant la même composition que le gel de l'exemple 6, à savoir :

- "Cab-O-Sil" M5 : 5 %
- coviscosant (étherpolyéthylénique "C₆E₂") : 1 %
- CelV : 0,5 M
- HNO₃ : 10 M

[0199] Le traitement de décontamination comprend les étapes suivantes :

- pulvérisation d'une solution de soude pendant une durée de 15 minutes,
- rinçage à l'eau,
- projection au pistolet sous une pression de 15 kg/cm² du gel oxydant acide selon l'invention décrit plus haut, de façon à déposer au total 80 kg de gel oxydant, et maintien de ce gel sur la surface pendant une durée de 2 heures,
- rinçage à l'eau à basse pression,
- mesure du débit de dose de la surface,
- projection d'une deuxième passe de gel oxydant, soit 10 kg au total, réalisée uniquement sur quelques points particuliers en fonction du débit de dose mesuré précédemment. Le gel est maintenu sur ces parties de la surface pendant une durée de deux heures.
- rinçage à l'eau à basse pression.

[0200] On a déterminé avant et après le traitement, le débit de dose de la surface.

[0201] Le débit de dose initial de la surface était de 3 rad/h et son débit de dose final était de 2 à 20 mRad/h.

[0202] Le facteur de décontamination est d'environ 150.

EXEMPLE 9 (COMPARATIF)

[0203] On a réalisé la décontamination de boîtes à gants en acier inoxydable identiques à celle de l'Exemple 8, mais en utilisant un gel oxydant du commerce de type "FEVDIRAD OX" disponible auprès de la Société FEVDI dont la composition est la suivante :

- "Cab-O-Sil" M5 : 15 %
- CelV : 0,5 M
- HNO₃ : 10 M

[0204] Les étapes et les conditions du traitement de décontamination sont les mêmes que dans l'Exemple 8, sauf qu'il a fallu lors des rinçages pour l'élimination du gel, mettre en oeuvre une très forte pression (150 à 300 kg/cm² au lieu d'une basse pression.

[0205] On obtient un facteur de décontamination de 150.

[0206] Mais, outre le fait que l'élimination du gel par rinçage a été beaucoup plus difficile que dans l'exemple précédent et a nécessité une pression beaucoup plus forte, et que le volume d'effluents de rinçage a été beaucoup plus important ; la charge minérale réduite d'un facteur 3 du gel organominéral selon l'invention de l'exemple précédent, a donné lors d'une filtration ultérieure des effluents de rinçage une quantité de déchets solides trois fois inférieure à celle générée par filtration des effluents de rinçage du gel du présent exemple représentatif de l'art antérieur.

Revendications

1. Gel organominéral de décontamination constitué par une solution colloïdale comprenant :

- a) un agent viscosant
- b) un agent actif de décontamination

caractérisé en ce que l'agent viscosant a) comprend la combinaison d'un agent viscosant minéral et d'un agent viscosant organique (coviscosant) choisi parmi les éthers polyoxyéthyléniques de formule :

$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{n-1} - (\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_m - \text{OH}$ où n est un entier de 6 à 18 et m est un entier de 1 à 23.

2. Gel selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent viscosant minéral est choisi parmi les silices et les aluminés.

3. Gel selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent viscosant minéral est une silice présente à raison de 1 à 7 % en poids.

4. Gel selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** l'agent viscosant minéral est une alumine présente à raison de 1 à 15 % en poids.

5. Gel selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le coviscosant est présent à raison de 0,1 à 5 % en poids.

6. Gel selon la revendication 1, dit "gel acide", **caractérisé en ce que** l'agent actif de décontamination b) comprend un acide minéral.

7. Gel selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'acide minéral est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique et leurs mélanges.

8. Gel selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** l'acide minéral est présent à une concentration de 1 à 10 mol/l.

9. Gel selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent actif de décontamination b) comprend une base minérale.

10. Gel selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la base minérale est choisie parmi la soude, la potasse et leurs mélanges.

11. Gel selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la base minérale est présente à une concentration de 0,1 à 14 mol/l.

12. Gel selon la revendication 1, dit "gel réducteur", **caractérisé en ce que** l'agent actif de décontamination b) comprend un agent réducteur.

13. Gel selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** l'agent réducteur a un potentiel normal d'oxydo-réduction E_0 inférieur à -600mV/ENH (électrode normale à hydrogène) en milieu base forte ($\text{pH} \geq 13$).

14. Gel selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** l'agent réducteur est présent à une concentration de 0,1 à

4,5 mol/l.

15. Gel selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'agent réducteur est choisi parmi les borohydrures, les sulfites, les hydrosulfites, les sulfures, les hypophosphites, le zinc, l'hydrazine et leurs mélanges.

16. Gel selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** l'agent actif b) comprend en outre une base minérale à une concentration de 0,1 à 14 mol/l.

17. Gel selon la revendication 1, dit "gel oxydant", **caractérisé en ce que** l'agent actif de décontamination b) comprend un agent oxydant ou la forme réduite de cet agent oxydant.

18. Gel selon la revendication 17, **caractérisé en ce que** l'agent oxydant a un potentiel normal d'oxydo-réduction E_0 supérieur à 1400 mV/ENH (électrode normale à hydrogène) en milieu acide fort ($\text{pH} < 1$).

19. Gel selon la revendication 17, **caractérisé en ce que** l'agent oxydant est présent à une concentration de 0,1 à 2 mol/l.

20. Gel selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** l'agent oxydant est choisi parmi Ce^{IV} , Ag^{II} , Co^{III} et leurs mélanges.

21. Gel selon la revendication 20, **caractérisé en ce que** le Ce^{IV} est sous forme de nitrate de cérium, de sulfate de cérium ou d'hexanitrate cérate de diammonium.

22. Gel selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** le gel oxydant comprend outre la forme réduite de l'agent oxydant, un composé capable d'oxyder la forme réduite de cet agent oxydant.

23. Gel selon la revendication 22, **caractérisé en ce que** le composé capable d'oxyder la forme réduite de l'agent oxydant est un persulfate de métal alcalin.

24. Gel selon la revendication 18, **caractérisé en ce que** l'agent actif b) comprend outre l'agent oxydant, un acide minéral ou une base minérale à une concentration de 1 à 10 mol/l.

25. Gel selon la revendication 24, **caractérisé en ce que** l'acide minéral est choisi parmi HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 et leurs mélanges.

26. Gel de décontamination oxydant selon la revendication 18, **caractérisé en ce qu'il** est constitué par une solution colloïdale comprenant :

- 0,6 à 1 mol/l de préférence 1 mol/l de $(\text{NH}_4)_2 \text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ou de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$,
- 2 à 3 mol/l, de préférence 2,88 mol/l de HNO_3 ,
- 4 à 6 % en poids, de préférence 5 % en poids de silice,
- 0,2 à 2 % en poids, de préférence 1 % en poids d'un éther polyoxyéthylénique.

27. Procédé de décontamination d'une surface métallique **caractérisé en ce qu'il** comprend l'application sur la surface à décontaminer d'un gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, le maintien de ce gel sur la surface pendant une durée suffisante pour réaliser la décontamination et l'élimination du gel de la surface métallique ainsi traitée.

28. Procédé selon la revendication 27 **caractérisé en ce que** le gel est appliqué par pulvérisation au pistolet.

29. Procédé de décontamination selon la revendication 27, **caractérisé en ce que** le gel est maintenu sur la surface pendant une durée comprise entre 10 minutes et 24 heures.

30. Procédé de décontamination selon la revendication 27, **caractérisé en ce que** le gel est un gel oxydant acide et qu'il est appliqué sur la surface pendant une durée comprise entre 2 et 5 heures.

31. Procédé selon la revendication 27, **caractérisé en ce que** le gel est éliminé de la surface par rinçage.

32. Procédé selon la revendication 27 **caractérisé** en ce que le gel est appliqué sur la surface à raison de 100 g à 2000 g/m².

Patentansprüche

1. Organomineralgel zur Dekontamination, das aus einer kolloidalen Lösung, die

- a) ein viskosmachendes Mittel,
b) ein dekontaminierend wirkendes Mittel

umfasst, besteht, **dadurch gekennzeichnet, dass** das viskosmachende Mittel a) eine Kombination aus einem mineralischen viskosmachenden Mittel und einem organischen viskosmachenden Mittel (Coviskositätsmittel), das aus den Polyoxyethylenethern der Formel: $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{n-1}\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_m\text{-OH}$, wobei n eine ganze Zahl von 6 - 18 und m eine ganze Zahl von 1 - 23 ist, ausgewählt ist, umfasst.

2. Gel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mineralische viskosmachende Mittel aus Siliciumdioxiden und Aluminiumoxiden ausgewählt ist.

3. Gel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mineralische viskosmachende Mittel ein in einer Menge von 1 - 7 Gew.-% vorliegendes Siliciumdioxid ist.

4. Gel gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mineralische viskosmachende Mittel ein in einer Menge von 1 - 15 Gew.-% vorliegendes Aluminiumoxid ist.

5. Gel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Coviskositätsmittel in einer Menge von 0,1 - 5 Gew.-% vorhanden ist.

6. Gel gemäß Anspruch 1 mit der Bezeichnung "saures Gel", **dadurch gekennzeichnet, dass** das dekontaminierend wirkende Mittel b) eine Mineralsäure umfasst.

7. Gel gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mineralsäure aus Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und deren Mischungen ausgewählt ist.

8. Gel gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mineralsäure in einer Konzentration von 1 - 10 mol/l vorliegt.

9. Gel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das dekontaminierend wirkende Mittel b) eine anorganische Base umfasst.

10. Gel gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anorganische Base aus Natron, Kali und deren Mischungen ausgewählt ist.

11. Gel gemäß Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die anorganische Base in einer Konzentration von 0,1 - 14 mol/l vorliegt.

12. Gel gemäß Anspruch 1 mit der Bezeichnung "reduzierendes Gel", **dadurch gekennzeichnet, dass** das dekontaminierend wirkende Mittel b) ein Reduktionsmittel umfasst.

13. Gel gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reduktionsmittel in stark basischer Umgebung (pH-Wert ≥ 13) ein Normalredoxpotential E_0 unter -600 mV/NWE (Normalwasserstoffelektrode) besitzt.

14. Gel gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reduktionsmittel in einer Konzentration von 0,1 - 4,5 mol/l vorliegt.

15. Gel gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reduktionsmittel aus Borhydriden, Sulfiten, Hydrogensulfiten, Sulfiden, Hypophosphiten, Zink, Hydrazin und deren Gemischen ausgewählt ist.

16. Gel gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das dekontaminierend wirkende Mittel b) außerdem eine anorganische Base in einer Konzentration von 0,1 - 14 mol/l umfasst.
- 5 17. Gel gemäß Anspruch 1 mit der Bezeichnung "oxidierendes Gel", **dadurch gekennzeichnet, dass** das dekontaminierend wirkende Mittel b) ein Oxidationsmittel oder die reduzierte Form dieses Oxidationsmittels umfasst.
18. Gel gemäß Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel in stark saurer Umgebung (pH-Wert < 1) ein Normalredoxpotential E_0 über 1400 mV/NWE (Normalwasserstoffelektrode) besitzt.
- 10 19. Gel gemäß Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel in einer Konzentration von 0,1 - 2 mol/l vorliegt.
20. Gel gemäß Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Oxidationsmittel aus Ce^{IV} , Ag^{II} , Co^{III} und Gemischen derselben ausgewählt ist.
- 15 21. Gel gemäß Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ce^{IV} in der Form von Cernitrat, Cersulfat oder Diammoniumhexanitratoceraat vorliegt.
22. Gel gemäß Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oxidierende Gel zusätzlich zur reduzierten Form des Oxidationsmittels eine Verbindung mit der Fähigkeit zur Oxidation der reduzierten Form dieses Oxidationsmittels umfasst.
- 20 23. Gel gemäß Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung mit der Fähigkeit zur Oxidation der reduzierten Form des Oxidationsmittels ein Alkalimetallpersulfat ist.
- 25 24. Gel gemäß Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** das dekontaminierend wirkende Mittel b) zusätzlich zum Oxidationsmittel eine Mineralsäure oder eine anorganische Base in einer Konzentration von 1 - 10 mol/l umfasst.
- 30 25. Gel gemäß Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mineralsäure aus HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 und Gemischen derselben ausgewählt ist.
- 35 26. Oxidierendes Gel zur Dekontamination gemäß Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** es aus einer kolloidalen Lösung, die
 - 0,6 - 1 mol/l, vorzugsweise 1 mol/l $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ oder $Ce(NO_3)_4$,
 - 2 - 3 mol/l, vorzugsweise 2,88 mol/l HNO_3 ,
 - 4 - 6 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% Siliciumdioxid,
 - 0,2 - 2 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% eines Polyoxyethylenethers umfasst,
- 40 besteht.
27. Verfahren zur Dekontamination einer Metalloberfläche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es die Applikation eines Gels nach einem der Ansprüche 1 - 26 auf die zu dekontaminierende Oberfläche, das Halten dieses Gels auf der Oberfläche während einer zum Durchführen der Dekontamination ausreichenden Zeitspanne und das Beseitigen des Gels von der auf diese Weise behandelten Metalloberfläche umfasst.
- 45 28. Verfahren gemäß Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gel durch Zerstäuben mit einer Spritzpistole appliziert wird.
- 50 29. Verfahren zur Dekontamination gemäß Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gel auf der Oberfläche während einer Zeitspanne zwischen 10 min und 24 h gehalten wird.
30. Verfahren zur Dekontamination gemäß Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gel ein saures oxidierendes Gel ist und dass es auf die Oberfläche während einer Zeitspanne zwischen 2 und 5 h appliziert wird.
- 55 31. Verfahren gemäß Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gel durch Spülen von der Oberfläche entfernt wird.

32. Verfahren gemäß Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gel auf die Oberfläche in einer Menge von 100 - 2000 g/m² appliziert wird.

Claims

1. Organomineral decontamination gel constituted by a colloid solution comprising:

- a) a viscosing agent
- b) an active decontamination agent

characterized in that viscosing agent a) comprises the combination of a mineral viscosing agent with an organic viscosing agent (coviscosant) chosen from among polyoxyethylene ethers of formula: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-1-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{OH}$, in which n is an integer from 6 to 18 and m is an integer from 1 to 23.

2. Gel in accordance with claim 1, **characterized in that** the mineral viscosing agent is chosen from among silicas and aluminas.

3. Gel in accordance with claim 1, **characterized in that** the mineral viscosing agent used is a silica in the proportion of 1 to 7% by weight.

4. Gel in accordance with claim 2, **characterized in that** the mineral viscosing agent used is an alumina in the proportion of 1 to 15% by weight.

5. Gel in accordance with claim 1, **characterized in that** the coviscosant content is 0.1 to 5% by weight.

6. Gel in accordance with claim 1, called an "acid gel", **characterized in that** active decontamination agent b) comprises a mineral acid.

7. Gel in accordance with claim 6, **characterized in that** the mineral acid is chosen from among hydrochloric acid, nitric acid, sulphuric acid, phosphoric acid and their mixtures.

8. Gel in accordance with claim 6, **characterized in that** the mineral acid is present at a concentration of 1 to 10 mol/l.

9. Gel in accordance with claim 1, **characterized in that** active decontamination agent b) comprises a mineral base.

10. Gel in accordance with claim 9, **characterized in that** the mineral base is chosen from among soda, potash and their mixtures.

11. Gel in accordance with claim 9, **characterized in that** the mineral base is present at a concentration of 0.1 to 14 mol/l.

12. Gel in accordance with claim 1, called "reducing gel", **characterized in that** active decontamination agent b) comprises a reducing agent.

13. Gel in accordance with claim 12, **characterized in that** the reducing agent has a standard redox potential E_0 of less than -600 mV/SHE (standard hydrogen electrode) in a strong base medium ($\text{pH} \geq 13$).

14. Gel in accordance with claim 12, **characterized in that** the reducing agent is present at a concentration of 0.1 to 4.5 mol/l.

15. Gel in accordance with claim 13, **characterized in that** the reducing agent is chosen from among borohydrides, sulphites, hydrosulphites, sulphides, hypophosphites, zinc, hydrazine and their mixtures.

16. Gel in accordance with claim 13, **characterized in that** active agent b) also comprises a mineral base at a concentration of 0.1 to 14 mol/l.

17. Gel in accordance with claim 1, called an "oxidizing gel", **characterized in that** active decontamination agent b)

comprises an oxidizing agent or the reduced form of this oxidizing agent.

18. Gel in accordance with claim 17, **characterized in that** the oxidizing agent has a standard redox potential E_0 of more than 1400 mV/SHE (standard hydrogen electrode) in a strong acid medium ($\text{pH} < 1$).

19. Gel in accordance with claim 17, **characterized in that** the oxidizing agent is present at a concentration of 0.1 to 2 mol/l.

20. Gel in accordance with claim 18, **characterized in that** the oxidizing agent is chosen from among Ce^{IV} , Ag^{II} , Co^{III} and their mixtures.

21. Gel in accordance with claim 20, **characterized in that** the Ce^{IV} is in the form of cerium nitrate, cerium sulphate or hexanitrate cerate of diammonium.

22. Gel in accordance with claim 18, **characterized in that** the oxidizing gel, in addition to the reduced form of the oxidizing agent, also comprises a compound able to oxidize the reduced form of this oxidizing agent.

23. Gel in accordance with claim 22, **characterized in that** the compound able to oxidize the reduced form of the oxidizing agent is a persulphate of an alkali metal.

24. Gel in accordance with claim 18, **characterized in that** active agent b), in addition to the oxidizing agent, also comprises a mineral acid or a mineral base at a concentration of 1 to 10 mol/l.

25. Gel in accordance with claim 24, **characterized in that** the mineral acid is chosen from among HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 and their mixtures.

26. Oxidizing decontaminant gel in accordance with claim 18, **characterized in that** it is constituted by colloid solution comprising:

- 0.6 to 1 mol/l, preferably 1 mol/l, of $(\text{NH}_4)_2 \text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ or of $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$,
- 2 to 3 mol/l, preferably 2.88 mol/l, of HNO_3 ,
- 4 to 6% weight, preferably 5% by weight, of silica,
- 0.2 to 2% by weight, preferably 1% by weight, of a polyoxyethylene ether.

27. Decontamination process for a metal surface, **characterized in that** it comprises the application onto the surface to be decontaminated of a gel in accordance with any of claims 1 to 26, maintaining this gel on the surface for a period that is sufficient to carry out decontamination, and removing the gel from the metal surface treated in this way.

28. Process in accordance with claim 27, **characterized in that** the gel is applied by gun spraying.

29. Decontamination process in accordance with claim 27, **characterized in that** the gel is maintained on the surface for a period of 10 minutes to 24 hours.

30. Decontamination process in accordance with claim 27, **characterized in that** the gel is an acid oxidizing gel and that it is applied to the surface for a time of between 2 and 5 hours.

31. Process in accordance with claim 27, **characterized in that** the gel is removed from the surface by rinsing.

32. Process in accordance with claim 27, **characterized in that** the gel is applied to the surface to a thickness of 100 g to 2000 g/m².

