



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 421 165 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
06.09.2006 Bulletin 2006/36

(21) Numéro de dépôt: **02760387.7**

(22) Date de dépôt: **15.07.2002**

(51) Int Cl.:
C11D 10/02 (2006.01) **C11D 3/02** (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01) **C11D 17/00** (2006.01)
C11D 3/12 (2006.01) **C23G 1/02** (2006.01)
C23G 1/14 (2006.01) **G21F 9/00** (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2002/002509

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2003/008529 (30.01.2003 Gazette 2003/05)

(54) **PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE SURFACE PAR UN GEL DE TRAITEMENT, ET GEL DE TRAITEMENT**

VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG MITTELS EINES GELS ZUR BEHANDLUNG,
UND GEL ZUR BEHANDLUNG

METHOD FOR TREATING A SURFACE WITH A TREATING GEL AND TREATING GEL

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

(30) Priorité: **17.07.2001 FR 0109520**

(43) Date de publication de la demande:
26.05.2004 Bulletin 2004/22

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

(72) Inventeurs:
• **FAURE, Sylvain**
F-84120 Pertuis (FR)
• **FOURNEL, Bruno**
F-83560 Vinon S/Verdon (FR)

• **FUENTES, Paul**
F-04100 Manosque (FR)
• **LALLOT, Yvan**
04100 Manosque (FR)

(74) Mandataire: **Poulin, Gérard**
Brevatome
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 589 781 **FR-A- 2 380 624**
FR-A- 2 656 949

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 198412**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
A97, AN 1984-071765 XP002194311 & JP 59
025982 A (KOBAYASHI M), 10 février 1984
(1984-02-10)

EP 1 421 165 B1

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

Description

DOMAINE TECHNIQUE

- 5 [0001] La présente invention se rapporte à un procédé de traitement d'une surface par un gel, ainsi qu'à un gel de traitement utilisable dans un tel procédé.
- [0002] Le traitement peut être par exemple un traitement de décontamination, par exemple radioactive ou organique, un traitement de décapage ou un traitement de dégraissage d'une surface.
- 10 [0003] Il peut être utilisé sur toutes sortes de surfaces à traiter, telles que des surfaces métalliques, des surfaces en matières plastiques, des surfaces de matériaux vitreux etc...

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

- 15 [0004] Les gels de l'art antérieur ne sèchent pas ou en plusieurs dizaines d'heures et doivent tous être éliminés au bout de quelques heures par rinçage à l'eau. Le rinçage permet aussi d'interrompre l'action du gel sur la paroi et de contrôler la durée d'action du gel.
- [0005] Le rinçage présente l'inconvénient de générer des effluents liquides de l'ordre de 10 L d'eau par kg de gel utilisé. Ces effluents de décontamination lorsqu'il s'agit de décontamination radioactive sont traités dans les installations existantes de traitement de matières nucléaires. Ceci impose donc des études approfondies sur la gestion de ces
- 20 effluents et sur leur impact vis-à-vis des circuits de traitement des installations. En outre de tels gels qui doivent être rincés ne peuvent pas être utilisés pour traiter des surfaces d'installation qui ne doivent pas être inondées.
- [0006] Les documents FR-A-2 380 624, EP-A-0 589 781 et FR-A-2 656 949 décrivent des gels de décontamination de surface. Ces gels sont à base de silice ou d'alumine. Ces documents ne décrivent pas de gel pour lesquels la durée de séchage, le décollement des résidus secs de gel de la surface et la taille de ces résidus sont contrôlés.

EXPOSE DE L'INVENTION

- 25 [0007] La présente invention a précisément pour but de fournir un procédé de traitement d'une surface par un gel, ainsi qu'un gel de traitement utilisable dans un tel procédé, qui surmonte les inconvénients précités de l'art antérieur.
- 30 [0008] Le procédé de traitement comprend dans cet ordre les étapes suivantes :
- application du gel de traitement sur la surface à traiter, le gel de traitement étant le gel de traitement de la présente invention tel que défini ci-dessous,
 - maintien du gel de traitement sur la surface à traiter à une température et humidité relative telles que le gel sèche
 - 35 et qu'il ait le temps de traiter la surface avant de former un résidu sec et solide, et
 - élimination du résidu sec et solide de la surface traitée.

[0009] De préférence, selon l'invention, le gel sèche en se fracturant.

40 [0010] Les intérêts d'un tel traitement, dit par gel « aspirable », par rapport aux traitements de l'art antérieur sont nombreux. D'abord, il présente les avantages des traitements par gel. Par exemple, il permet d'éviter lors d'une décontamination sur place » d'installations radioactives, les projections de solutions aqueuses produisant de grandes quantités d'effluents radioactifs pour une efficacité limitée en raison du faible temps de contact avec les pièces.

[0011] Ensuite, il permet d'éviter l'opération classique de rinçage du gel par l'eau ou un autre liquide et ne produit ainsi aucun effluent liquide à traiter par la suite. Il en découle une diminution de la quantité d'effluents et une simplification

45 en terme de filière globale de traitement par exemple de décontamination.

[0012] Le gel de traitement de la présente invention est constitué d'une solution colloïdale comprenant :

- 5 à 25% en poids, de préférence de 5 à 15% en poids, par rapport au poids du gel, d'un mélange de silice pyrogénée et de silice précipitée,
- 50 • 0,5 à 4 mol/l d'un agent actif de traitement, et
- éventuellement de 0,05 à 1 mol/l d'un agent oxydant ayant un potentiel normal d'oxydoréduction E_0 supérieur à 1,4 v en milieu acide fort ou de la forme réduite de cet agent oxydant.

55 [0013] Les concentrations sont exprimées en moles par litre de gel dans le présent texte.

[0014] Des variantes et modes particuliers de réalisation du procédé de l'invention et du gel de l'invention sont tels que définis dans le jeu de revendications annexé.

[0015] Selon l'invention, la température de séchage du gel dans le procédé de traitement est comprise entre 20 et 30°C, et l'humidité relative entre 20% et 70%.

[0016] On peut notamment citer les silices pyrogénées "Cab-O-Sil" M5, H5 ou EH5 (marques de commerce) commercialisées par la société CABOT et les silices pyrogénées commercialisées par la société DEGUSSA sous l'appellation AEROSIL (marques de commerce). Parmi les silices pyrogénées, on préférera la silice AEROSIL 380 (marque de commerce) d'une surface spécifique de 380 m²/g qui offre les propriétés viscosantes maximales pour une charge minérale minimale.

[0017] La silice précipitée peut être obtenue par exemple humide par mélange d'une solution de silicate de soude et d'un acide. Les silices précipitées préférées sont commercialisées par DEGUSSA sous le nom de SIPERNAT 22 LS et FK 310 (marques de commerce).

[0018] L'agent viscosant du gel de la présente invention est donc un mélange des deux types de silices précitées, pyrogénée et précipitée. Le mélange des silices est de préférence à une concentration de 5 à 10% en poids du gel pour assurer un séchage du gel à température comprise entre 20°C et 30°C et humidité relative comprise entre 20 et 70 % en moyenne en 2 à 5 heures. En effet, un tel mélange influence de manière inattendue le séchage du gel et la granulométrie du résidu obtenu.

[0019] En effet, le gel sec se présente sous la forme de particules de taille contrôlée allant de 0,1 à 2 mm grâce notamment aux compositions précitées de la présente invention.

[0020] Par exemple, l'ajout de 0,5 % en poids d'une silice précipitée, par exemple FK 310 (marques de commerce), à un gel à 8% de silice, par exemple AEROSIL 380 (marques de commerce), augmente la granulométrie du résidu sec et conduit à des résidus de taille millimétrique facilitant l'élimination, ou la récupération, par broyage ou aspiration.

[0021] L'agent actif de traitement peut être un acide ou un mélange d'acides inorganiques, de préférence choisis parmi l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique ou un mélange de ceux-ci. L'acide est de préférence présent à une concentration de 0,1 à 7 mol/l, de préférence encore de 0,5 à 4 mol/l, pour assurer un séchage du gel à température comprise entre 20°C et 30°C et humidité relative comprise entre 20 et 70 % en moyenne en 2 à 5 heures.

[0022] Le gel de traitement selon l'invention peut également contenir en tant qu'agent actif de traitement une base de préférence une base minérale choisie de préférence parmi la soude, la potasse ou leurs mélanges.

[0023] La base est avantageusement présente à une concentration inférieure à 2 mol/l, de préférence entre 0,5 et 2 mol/l, de préférence encore entre 1 et 2 mol/l pour assurer un séchage du gel à température comprise entre 20°C et 30°C et humidité relative comprise entre 20 et 70 % en moyenne en 2 à 5 heures

[0024] Enfin, le gel de l'invention peut contenir un agent oxydant, par exemple à une concentration de 0,5 à 1 mol/l, qui présente un potentiel normal d'oxydo-réduction supérieur à 1400 mV en milieu acide fort, c'est-à-dire un pouvoir oxydant supérieur à celui du permanganate. A titre d'exemple, de tels agents oxydants peuvent être le Ce(IV) le Co(III) et l'Ag(II).

[0025] Les agents oxydants, parmi lesquels le cérium IV est préféré, sont généralement associés à un acide minéral, comme de préférence l'acide nitrique à une concentration modérée inférieure à 2 mol/l et autorisant un séchage rapide du gel. Le cérium est généralement introduit sous forme de nitrate de cérium (IV) électrogénéré Ce(NO₃)₄ ou de l'hexa-nitrato cérate de diammonium (NH₄)₂Ce(NO₃)₆.

[0026] Ainsi un exemple typique de gel de décontamination oxydant selon l'invention est constitué d'une solution colloïdale comprenant 0,1 à 0,5 mol/l de Ce(NO₃)₄ ou (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, de 0,5 à 2 mol/l d'acide nitrique et de 5 à 15 % en poids de silice.

[0027] Les gels de l'invention peuvent aisément être préparés, à la température ambiante, en ajoutant à une solution aqueuse l'agent gélifiant minéral constitué du mélange de silices qui présente de préférence une surface spécifique élevée, par exemple supérieure à 100 m²/g. Une viscosité au moins égale à 350 mPa.s et un temps de reprise de la viscosité inférieur à une seconde sont préférés pour que le gel puisse être pulvérisé, à distance ou non, sur la surface à traiter sans couler.

[0028] L'objectif atteint par la présente invention consiste donc aussi à fournir des gels à durée d'action contrôlée par un temps de séchage rapide, suffisant pour garantir le traitement de la surface, le plus souvent compris entre 2 et 5 heures, et même entre 2 et 3 heures., à température comprise entre 20°C et 30°C et humidité relative moyenne comprise entre 20 et 70 %.

[0029] En outre, du fait que les gels selon l'invention comprennent un mélange d'agents viscosants et un agent actif de décontamination aux concentrations précitées, le séchage du gel conduit à un résidu sec présentant une aptitude à se détacher facilement du support. Ainsi, aucun rinçage à l'eau n'est nécessaire et le procédé ne génère ainsi aucun effluent secondaire.

[0030] Les gels de la présente invention peuvent être décrits de manière générale comme des solutions colloïdales comprenant un mélange de silices et un agent actif de traitement, 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 du traitement et de la surface à traiter.

EP 1 421 165 B1

[0031] Ainsi pour un traitement consistant en l'élimination d'une contamination non fixée, sous la forme de graisses, sur des surfaces en acier inox et ferritiques, un gel alcalin présentant des propriétés dégraissantes peut être utilisé.

[0032] L'élimination d'une contamination fixée à chaud et à froid sur une surface en acier inox peut se faire au moyen d'un gel oxydant. La dissolution de couches d'oxydes peut se faire au moyen d'un gel réducteur qui sera utilisé de préférence en complément du gel oxydant et de manière alternée.

[0033] Enfin une contamination fixée à froid sur un acier ferritique peut être éliminée par exemple au moyen d'un gel acide.

[0034] Le gel peut être appliqué sur la surface à traiter par des procédés classiques tels que par pulvérisation au pistolet ou au moyen d'un pinceau, par exemple d'un pinceau à décontaminer.

[0035] Pour l'application par pulvérisation du gel sur la surface à traiter, la solution colloïdale visqueuse peut par exemple être véhiculée par l'intermédiaire d'une pompe basse pression (<7 bars) et l'éclatement du jet de gel sur la surface peut être obtenu avec une buse à et plat ou à jet rond. Le temps de reprise de la viscosité suffisamment court permet au gel pulvérisé d'adhérer à la paroi.

[0036] Les quantités de gel déposées sur la surface à traiter sont généralement de 100 à 2000 g/m², de préférence 100 à 1000 g/m², de préférence encore 300 à 700 g/m². Elles influencent la durée de séchage du gel.

[0037] La durée de séchage du gel de la présente invention dépend principalement de sa composition dans les fourchettes de concentration définies ci-dessus. Elle est généralement comprise entre 2 et 5 heures, plus précisément entre 2 et 3 heures, à température comprise entre 20°C et 30°C et humidité relative moyenne comprise entre 20 et 70 %.

[0038] Le résidu sec obtenu après séchage peut être éliminé facilement, par exemple par broissage et/ou aspiration, mais aussi par jet de gaz, par exemple d'air comprimé.

[0039] Il est évident que le traitement de la surface pourra être renouvelé chaque fois avec le même gel ou avec des gels de nature différente lors des différentes étapes successives, chacune de ces étapes comprenant l'application du gel, le maintien du gel sur la surface pendant le traitement de la surface et son séchage, ainsi que l'élimination du résidu sec obtenu.

[0040] La présente invention s'applique de manière générale au traitement, par exemple de décontamination, de surfaces métalliques, importantes ou non, qui ne sont pas nécessairement horizontales, mais qui peuvent être inclinées ou mêmes verticales.

[0041] Par traitement on entend tout traitement de surface destiné à nettoyer, décontaminer ou décaper ladite surface. Il peut s'agir par exemple d'un traitement de décontamination radioactive ou organique (par exemple élimination de microorganismes, de parasites etc...), d'un traitement de décapage destiné à éliminer des oxydes ou d'un traitement de dégraissage d'une surface.

[0042] La présente invention peut être utilisée pour traiter toutes sortes de surfaces telles que des surfaces métalliques, des surfaces en matières plastiques, des surfaces de matériaux vitreux etc...

[0043] L'homme du métier saura adapter les compositions précitées des gels de la présente invention suivant la surface à traiter et le traitement à effectuer.

[0044] La présente invention peut avantageusement être utilisée par exemple dans le domaine du nucléaire pour décontaminer des cuves, des gaines de ventilation, des piscines d'entreposage, des boîtes à gants, etc. Elle peut être utilisée aussi bien dans le cadre de la maintenance périodique d'installations existantes, que de l'assainissement d'installations.

[0045] En effet, elle permet de limiter la quantité d'effluent produite lors du traitement des éléments précités.

[0046] Elle trouve également une application dans le traitement d'installations dans lesquelles l'introduction de liquide est proscrite. Un exemple d'une telle application est la décontamination de gaines de ventilation d'installations nucléaires.

[0047] La présente invention se rapporte donc également à un procédé de décontamination d'une installation.

[0048] Selon l'invention, le procédé de décontamination peut comprendre un dépoussiérage de l'installation à traiter, suivi d'un traitement de l'installation au moyen d'un procédé de traitement selon la présente invention.

[0049] Le dépoussiérage de l'installation à traiter peut être réalisé par exemple par broissage, soufflage ou aspiration des poussières afin d'enlever la contamination solide non fixée. Ce prétraitement peut être effectué par exemple sur les gaines en acier inoxydable de ventilation d'installations nucléaires qui contiennent des quantités importantes de poussières.

[0050] Le procédé de traitement de la présente invention peut ensuite être utilisé en appliquant une ou plusieurs passes de gel de l'invention pour éliminer la contamination fixée au niveau des parois internes des gaines. Les gels sèchent totalement après avoir agi sur la surface et se détachent facilement de la paroi par aspiration.

[0051] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront encore à la lecture des exemples suivants, en référence aux dessins annexés, donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0052]

EP 1 421 165 B1

- La figure 1 représente des abaques de séchage d'un gel selon la présente invention à 30°C en fonction de l'humidité relative, ce gel ayant une formulation Aerosil 380 (marque de commerce) 8% + HNO₃ 7 M.
- La figure 2 représente des abaques de séchage d'un gel de la présente invention à 25°C en fonction de l'humidité relative, ce gel ayant une formulation Aerosil 380 (marque de commerce) 8 % + HNO₃ 7 M (sur la courbe -x- : T : 25°C - H₂ : 42% SiO₂ seule).
- La figure 3 représente des abaques de séchage d'un gel de la présente invention à 20°C en fonction de l'humidité relative, ce gel ayant une formulation Aerosil 380(marque de commerce) 8% + HNO₃ 7 M.
- La figure 4 représente des abaques de séchage d'un gel de la présente invention à 20°C et 40% d'humidité relative en fonction de la quantité de gel appliquée sur une surface, ce gel ayant une formulation Aerosil 380(marque de commerce) 8% + HNO₃ 7 M.
- La figure 5 est un graphique représentant l'influence du taux d'humidité sur la cinétique de séchage à différentes températures de séchage d'un gel selon l'invention, ce gel ayant une formulation Aerosil 380(marque de commerce) 8% + HNO₃ 7 M.
- La figure 6 est un graphique représentant l'influence de la température sur la cinétique de séchage d'un gel selon l'invention à 42% d'humidité relative, ce gel ayant une formulation Aerosil 380(marque de commerce) 8% + HNO₃ 7 M.
- La figure 7 présente quatre photographies montrant des résidus secs de gels obtenus avec le mélange Aérosil 380 (marque de commerce) à 8% et FK310 (marque de commerce) 0,5% d'une part et le mélange Aérosil 380 (marque de commerce) 8% et FK310 (marque de commerce) 1% d'autre part pour deux modes de séchage.
- la figure 8 est un graphique représentant la perte de masse de deux gels d'alumine à 2,5 et 5 mol/l de soude en fonction du temps (M = masse et t = temps).

[0053] Sur ces figures, **Te** représente le taux d'évaporation en pourcentage de la quantité initiale de solvant, **ts** : le temps de séchage en minutes, **T** : les températures de séchage pour chaque courbe en °C, et **Hr** le taux d'humidité relative lors des différents essais exprimé en pourcentage.

EXEMPLES

Exemple 1 (non revendiqué)

[0054] Les propriétés de séchage d'un gel à base de silice AEROSIL 380, silice pyrogénée à surface spécifique élevée de 380 m²/g sont étudiées dans cet exemple.

[0055] Des essais préliminaires réalisés par les inventeurs ont permis de montrer qu'en milieu nitrique concentré 7 M, l'utilisation d'une formulation à base de silice pyrogénée, par exemple de type AEROSIL 380 (marque de commerce), à une concentration comprise entre 8 et 10% en poids permet d'obtenir des résidus secs qui se détachent facilement au bout de quelques heures (entre 2 et 5 heures environ). Ainsi, les temps de contact sont suffisants pour traiter une surface. Une teneur de l'ordre de 8% en masse de silice a donc été retenue par les inventeurs.

[0056] La quantité de gel déposée sur la surface n'a eu qu'une légère influence sur les caractéristiques de séchage et plus particulièrement sur l'aptitude au détachement. Différentes quantités de gel allant de 0,1 à 2 Kg de gel par m² ont été déposées sur des surfaces. Les quantités de 0,3 kg.m⁻² à 0,7 kg.m⁻² environ sont préférées.

[0057] Les conditions de séchage constituent les paramètres les plus importants dans le procédé de la présente invention. Parmi eux, on trouve la température de séchage et le taux d'humidité de l'air de séchage. L'existence d'un courant convectif est également importante. L'influence de ces paramètres a été appréciée quantitativement en traçant des abaques de séchage.

[0058] Le domaine de température qui est retenu est 20°C à 30°C et le domaine d'humidité relative de l'air de séchage 20% à 70%, l'humidité relative étant définie comme le rapport de la pression de vapeur d'eau à une température donnée à la pression de vapeur saturante de l'eau à la même température.

[0059] Des pièces en acier inoxydable 304 L neuves sont enduites de gel. La quantité de gel déposée est de 0,5 kg.m⁻² (±5%) pour les essais suivants lorsque ceci n'est pas précisé.

[0060] Les silices sont pré-mélangées en béccher cylindrique à 800 tours.min⁻¹ à l'aide d'un agitateur à hélice afin d'assurer un mélange intime des silices. Lors de la préparation, le gel est agité à 500 tours.min⁻¹ par le même système d'agitation.

[0061] Les échantillons revêtus sont placés dans une enceinte climatique à température et humidité contrôlées. L'enceinte climatique est de marque de commerce KBF et de volume 115 litres. La régulation d'humidité est assurée par injection de vapeur générée par le passage d'un courant électrique dans l'humidificateur. La vitesse du courant convectif à la surface des échantillons peut être considérée comme identique pour tous les cas et de très faible intensité. La masse de l'enduction au cours du temps est suivie pour chaque couple température/humidité fixé.

1°) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

[0062] Pour trois températures 30°C, 25°C et 20°C les abaques représentés respectivement sur les figures 1 à 3 ont été tracés pour plusieurs valeurs de l'humidité relative.

[0063] Les courbes correspondant aux abaques à 30°C sont présentées sur la figure 1.

[0064] Les courbes obtenues sur cette figure présentent une partie linéaire correspondant à la phase à vitesse de séchage constante. La vitesse de séchage est d'autant plus lente que l'humidité est élevée ce qui est cohérent. Pour les faibles humidités (20% et 35%) on note l'apparition d'un palier à partir de 200 minutes environ. Ce palier correspond à 100% de solvant évaporé ce qui indique que la phase de séchage à vitesse décroissante est quasi inexistante. On en déduit que le gel est totalement sec au bout de trois heures environ dès que l'humidité est inférieure à 35%. En revanche, pour les valeurs supérieures le palier n'est pas atteint après le temps d'expérience. Il peut être obtenu par extrapolation de la phase initiale de séchage à vitesse constante. Dans ces conditions, on constate qu'en l'absence de courant convectif, une humidité de 50% conduit à un temps de séchage extrapolé de 8 heures environ ce qui reste compatible avec une opération de décontamination. Une humidité relative supérieure à 70% conduit dans ce cas à des temps de séchage excessifs.

[0065] Les courbes correspondant aux abaques à 25°C sont présentées sur la figure 2. L'essai à 70% d'humidité relative a été supprimé compte tenu des durées de séchage plus longues observées à 30°C.

[0066] Les courbes obtenues ont la même allure qu'à 30°C. Toutefois, les temps de séchage sont allongés. Le séchage total est obtenu à 35% d'humidité en un temps de l'ordre de 5 heures. Compte tenu de l'essai réalisé à 30°C il est déterminé par extrapolation qu'avec une humidité relative de 20% le temps de séchage total pour cette valeur à 25°C est compris entre 3 heures et 5 heures. A 50% d'humidité le temps de séchage total extrapolé est de 9 heures ce qui reste acceptable dans un procédé de traitement d'une surface.

[0067] Grâce aux essais suivants, il a été possible de déduire une valeur pratique pour une atmosphère de cellule blindée. Un abaque de séchage a été tracé dans une cellule blindée de la marque de commerce DEMETER, la température de l'air de la cellule était de 22°C. Les courbes correspondant à cet essai ainsi que d'autres réalisées à 20°C dans l'enceinte climatique sont présentées sur la figure 3 annexée. Sur cette figure, la référence « Cell » représente la cellule DEMETER (marque de commerce).

[0068] L'essai réalisé dans la cellule DEMETER se superpose avec l'essai réalisé à 42% d'humidité relative dans l'enceinte climatique. Ceci permet de dégager un couple de valeurs représentatives de l'atmosphère d'une cellule blindée soit 20°C et 42% d'humidité relative environ. Cette analogie ne prend pas en compte un éventuel écart de la convection entre l'enceinte climatique et la cellule blindée.

[0069] En ce qui concerne le temps de séchage total à 20°C, compte tenu des résultats expérimentaux, il a été estimé à 7 heures environ à 35% d'humidité et à 8 heures environ à 42% d'humidité.

2°) INFLUENCE DE LA QUANTITE DE GEL APPLIQUEE

[0070] La figure 4 annexée rassemble des courbes réalisées pour trois quantités de gel déposées à 20°C et à 42% d'humidité relative.

[0071] Cette figure montre que la cinétique de séchage est peu affectée entre 0,33 kg.m⁻² et 0,42 kg.m⁻² de gel déposé. Une différence plus nette est visible pour 0,5 kg.m⁻². Dans ces conditions il apparaît donc préférable de viser des taux d'application relativement faibles, de l'ordre de 0,3 kg.m⁻².

3°) INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LA CINETIQUE DE SECHAGE

[0072] Afin d'évaluer l'incidence de l'humidité, des courbes ont été tracées à partir de points caractéristiques des phases de séchage à vitesse constante du gel observées lors des essais précédents réalisés à température fixée. Ces courbes sont présentées sur la figure 5 annexée. Sur cette figure, « L » représente un linéaire de séchage à 30°C pendant 120 minutes tracé à partir des valeurs moyennes de la courbe correspondante. Ce linéaire a pour équation $y = -1,6039x + 110,27$, avec x l'humidité relative en %, et y le taux d'évaporation (% de la quantité initiale de solvant).

[0073] Les temps caractéristiques ayant été choisis dans le domaine de séchage à vitesse constante, pour une température donnée, les taux d'humidité portés en ordonnée varient proportionnellement à la vitesse de séchage. En revanche la comparaison directe d'une température à l'autre n'est pas possible car les temps caractéristiques retenus ne sont pas identiques pour toutes les températures.

[0074] Cette figure montre que la vitesse de séchage diminue de manière linéaire lorsque le taux d'humidité relative augmente pour toutes les températures, dans le domaine expérimental. L'influence du taux d'humidité a tendance à augmenter légèrement lorsque la température diminue ce qui est cohérent.

[0075] L'augmentation de l'humidité de 10% se traduit par une diminution de la vitesse de séchage de 16 %. Ceci montre l'importance de bien connaître les conditions de séchage lors de l'application du gel dans le procédé de la

présente invention.

3°) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CINETIQUE DE SECHAGE

5 **[0076]** Pour des essais réalisés à 42% d'humidité relative, une comparaison des cinétiques aux différentes températures est effectuée. Les résultats sont portés sur la figure 6.

[0077] Comme précédemment, on peut évaluer que l'augmentation de la température de 10% conduit à une augmentation de la vitesse de séchage de 13% environ. On constate donc les effets contraires de l'augmentation de l'humidité et de la température.

10 **[0078]** Les abaques de séchage établis dans cet exemple permettent de prévoir les temps de séchage nécessaires lors d'une application du procédé de la présente invention pourvu que la température de l'air de la gaine et son humidité relative soient connues.

[0079] Le domaine représentatif de l'atmosphère d'une cellule blindée a été estimé centré autour des valeurs suivantes : température : 20°C et humidité relative : 40%. Ces valeurs ont été obtenues par analogie en effectuant un essai de séchage dans la cellule DEMETER (marque de commerce).

15 **[0080]** En ce qui concerne la compatibilité des temps de séchage avec une opération de décontamination, les abaques montrent une bonne compatibilité dès que la température est supérieure à 20°C et l'humidité est inférieure à 40% environ. Pour des températures plus basses ou des humidités plus élevées, il peut être nécessaire de mettre en place un régime convectif dans la gaine ce qui pourra être réalisé avec une marche à demi-régime.

20

Exemple 2

[0081] Dans cet exemple, les propriétés de séchage d'un gel à base d'un mélange de silices constitué de 8% en poids d'AEROSIL 380 (marque de commerce), qui est une silice pyrogénée à surface spécifique élevée de 380 m²/g, et de 25 0,5% à 1% en poids de silice précipitée FK 310 (marque de commerce).

[0082] La taille des résidus obtenus après séchage dans le cas du mélange Aérosil 380 (marque de commerce) et FK310 a été comparée à la taille des résidus recueillis dans le cas de la silice Aérosil 380 (marque de commerce) seule.

30 **[0083]** Sur la figure 7 annexée, des photographies des résidus secs obtenus avec le mélange Aérosil 380 (marque de commerce) à 8% et FK310 (marque de commerce) à 0,5%, référencées « A », d'une part et le mélange Aérosil 380 (marque de commerce) 8% et FK310 (marque de commerce) à 1%, référencées « B », d'autre part sont présentées pour deux modes de séchage, l'un à 30°C et l'autre à température ambiante (25°C).

[0084] Ces résultats montrent que la taille des résidus secs dépend peu des conditions de séchage ce qui constitue un avantage. En ce qui concerne la taille des résidus, on observe dans tous les cas qu'elle est très supérieure à celle obtenue dans le cas de la silice Aérosil 380 seule. Ici, la taille des résidus les plus grands est supérieure au millimètre 35 contre 600.10⁻⁶ m dans le cas de la silice Aérosil 380 (marque de commerce) seule. La proportion des résidus de grande dimension est beaucoup plus importante. Parallèlement, il y a beaucoup moins de résidus de très faibles dimensions susceptibles de ne pas être ré-entraînés lors de l'élimination des résidus secs. Sans faire d'analyse quantitative précise sur les distributions granulométriques on peut avancer un ordre de grandeur de 2 à 3 pour l'augmentation de la taille moyenne des résidus secs ce qui est spectaculaire compte tenu de la faible quantité de silice ajoutée. Le résultat est 40 observé dès l'ajout de 0,5% de silice FK 310 (marque de commerce).

[0085] Ce résultat est très important car il montre que la présente invention fournit un gel possédant des caractéristiques voisines de celles, d'un gel de décontamination classique tant qu'il n'est pas sec en terme de temps de contact et de composition. En revanche, lorsque le gel est sec, ses résidus sont de taille contrôlée de manière relativement indépendante des caractéristiques de séchage grâce à l'ajout de silice précipitée Les avantages sont notamment l'absence de 45 résidu pulvérulent, les tailles obtenues étant de l'ordre de 0,1 à 3 mm, facilitant l'aptitude au décollement du résidu de la surface, et la récupération par brossage ou aspiration.

Exemple 3 (non revendiqué)

50 **[0086]** Pour décontaminer de l'aluminium, des gels à base de silice AEROSIL 380 (marque de commerce) à 8% en poids et d'un mélange d'acide nitrique et d'acide phosphorique ont été préparés. La concentration de chacun des deux acides est de préférence inférieure à 2 mol/l. Au-delà, le gel ne sèche pas à une température de 25°C et une humidité relative de 40%. Pour une concentration de chacun des deux acides comprise entre 1 et 2 M, les temps de séchage observés à une température de 25°C et une humidité relative de 40% varient entre 2 et 4 heures.

55 **[0087]** Un gel (HNO₃ 1M /H₃PO₄ 1M) a été notamment préparé et testé en terme de décontamination sur des brides en aluminium provenant d'un réseau de transfert pneumatique d'une usine de retraitement de déchets nucléaires. Des facteurs de décontamination de l'ordre de 14 (Cs 137, Eu 154) ont été obtenus après une seule passe de gel (Cs 137: de 1300 Bq/cm² à 110 Bq/cm²) et l'activité surfacique a pu être abaissée en dessous de 50 Bq/cm² avec une passe

supplémentaire.

Exemple 4

5 **[0088]** Pour décontaminer de l'acier inoxydable ou de l'inconel (marque de commerce), un gel oxydant selon l'invention a été préparé en utilisant de l'acide nitrique 3 M et 0,1 à 0,3 M de Ce (IV).

[0089] Les gels sèchent rapidement en moins de 3 heures et se décolent facilement au pinceau. Les résultats de corrosion obtenus par enduction de 500g/m² sur de l'inconel sont tout à fait intéressants puisque l'érosion généralisée est effet comprise entre 0,1 et 0,3 μm.

10

Revendications

15 **1.** Procédé de traitement d'une surface par un gel de traitement, ledit procédé comprenant dans cet ordre les étapes suivantes :

- application d'un gel de traitement sur la surface à traiter, ledit gel de traitement étant constitué d'une solution colloïdale comprenant :

- 20
- 5 à 25% en poids, par rapport au poids du gel, d'un mélange de silice pyrogénée et de silice précipitée,
 - 0,5 à 4 mol/l d'un agent actif de traitement, et
 - éventuellement de 0,05 à 1 mol/l d'un agent oxydant ayant un potentiel normal d'oxydoréduction E_0 supérieur à 1,4 V en milieu acide fort ou de la forme réduite de cet agent oxydant,

25 - maintien du gel de traitement sur la surface à traiter à une température et humidité relative telles que le gel sèche et qu'il ait le temps de traiter la surface avant de former un résidu sec et solide, et
- élimination du résidu sec et solide de la surface traitée.

30 **2.** Procédé de traitement selon la revendication 1, dans lequel la température de séchage est comprise entre 20 et 30°C, et l'humidité relative entre 20 et 70%.

3. Procédé de traitement selon la revendication 1, dans lequel le mélange des silices représente de 5 à 15 % en poids du gel.

35 **4.** Procédé de traitement selon la revendication 1, dans lequel le mélange des silices représente de 5 à 10 % en poids du gel.

5. Procédé de traitement selon la revendication 1, dans lequel la silice précipitée représente 0,5% en poids du gel, et la silice pyrogénée représente 8% en poids du gel.

40

6. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'agent actif de traitement est un acide inorganique ou un mélange d'acides inorganiques.

45 **7.** Procédé de traitement selon la revendication 6, dans lequel l'acide inorganique est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou un mélange de ceux-ci.

8. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le gel comprend un agent actif de traitement qui est une base inorganique présente à une concentration de 0,5 à 2 moles par litre de gel.

50 **9.** Procédé de traitement selon la revendication 8, dans lequel la base inorganique est choisie parmi la soude, la potasse ou un mélange de ceux-ci.

55 **10.** Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le gel de traitement comprend de 0,5 à 1 mol/l d'un agent oxydant ayant un potentiel normal d'oxydoréduction E_0 supérieur à 1,4 V en milieu acide fort choisi parmi Ce(IV), Co(III) ou Ag(II).

11. Procédé de traitement selon la revendication 1, dans lequel le gel de traitement comprend de 5 à 15% en poids de silice, de 0,5 à 2 mol/l d'acide nitrique et de 0,1 à 0,5 mol, par litre de gel, de $Ce(NO_3)_4$ ou $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.

EP 1 421 165 B1

12. Procédé de traitement selon la revendication 1, dans lequel le gel de traitement est appliqué sur la surface à traiter à raison de 100 à 2000g de gel par m² de surface.
- 5 13. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le résidu sec et solide est éliminé de la surface traitée par brossage et/ou par aspiration.
14. Utilisation d'un procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 13 pour dégraisser une surface, pour retirer une couche d'oxyde d'une surface métallique ou pour décontaminer une surface.
- 10 15. Procédé de décontamination d'une installation comprenant un dépoussiérage de l'installation à traiter, suivi d'un traitement de l'installation au moyen d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.
16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel l'installation est une gaine de ventilation d'une installation nucléaire.
- 15 17. Gel de traitement d'une surface constitué d'une solution colloïdale comprenant :
- 5 à 25% en poids, par rapport au poids du gel, d'un mélange de silice pyrogénée et de silice précipitée,
 - 0,5 à 4 mol/l d'un agent actif de traitement, et
 - éventuellement de 0,05 à 1 mol/l d'un agent oxydant ayant un potentiel normal d'oxydoréduction E₀ supérieur à 1,4 V en milieu acide fort ou de la forme réduite de cet agent oxydant.
- 20
18. Gel de traitement d'une surface selon la revendication 17, dans lequel le mélange de silices représente de 5 à 15% en poids par rapport au poids du gel ; et dans lequel l'agent actif de traitement est un acide inorganique ou un mélange d'acides inorganiques.
- 25 19. Gel de traitement selon la revendication 17, dans lequel le mélange des silices pyrogénée et précipitée représente de 5 à 10 % en poids du gel.
20. Gel de traitement selon la revendication 17, dans lequel la silice précipitée représente 0,5% en poids du gel, et la silice pyrogénée représente 8% en poids du gel.
- 30 21. Gel de traitement selon la revendication 18 dans lequel l'acide inorganique est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou un mélange de ceux-ci.
- 35 22. Gel de traitement selon la revendication 17 ou 20, dans lequel l'agent oxydant ayant un potentiel normal d'oxydo-réduction E₀ supérieur à 1,4 v en milieu acide fort est choisi parmi Ce(IV), Co(III) ou Ag(II).

Claims

- 40 1. Method for treating a surface with a treatment gel, said method comprising in this order the following steps:
- applying a treatment gel on the surface to be treated, said treatment gel consisting of a colloidal solution comprising:
- 45
- 5 to 25% by weight of an inorganic viscosing agent or a mixture of inorganic viscosing agents based on the weight of the gel,
 - 0.5 to 4 mol/l of an active treatment agent, and
 - optionally 0.05 to 1 mol/l of an oxidizing agent with a normal oxidation-reduction potential E₀ larger than
- 50 1.4 V in a strong acid medium or of the reduced form of this oxidizing agent,
- maintaining the treatment gel on the surface to be treated at a temperature and relative humidity such that the gel dries and has the time to treat the surface before forming a dry and solid residue, and
 - removing the dry and solid residue from the treatment surface.
- 55
2. Treatment method according to claim 1, wherein the drying temperature is between 20 and 30°C, and the relative humidity between 20 and 70%.

EP 1 421 165 B1

3. Treatment method according to claim 1, wherein the mixture of silicas represents 5 to 15% by weight of the gel.
4. Treatment method according to claim 1, wherein the mixture of silicas represents 5 to 10% by weight of the gel.
- 5 5. Treatment method according to claim 1, wherein the precipitated silica represents 0.5% by weight of the gel and the pyrogenated silica represents 8% by weight of the gel.
6. Treatment method according to any one of the claims 1 to 5, wherein the active treatment agent is an inorganic acid or a mixture of inorganic acids.
- 10 7. Treatment method according to claim 6, wherein the inorganic acid is selected from hydrochloric acid, nitric acid, sulphuric acid, phosphoric acid or a mixture thereof.
8. Treatment method according to any of claims 1 to 5, wherein the gel comprises an active treatment agent which is an inorganic base present in a concentration from 0.5 to 2 moles per litre of gel.
- 15 9. Treatment method according to claim 8, wherein the inorganic base is selected from soda, potash or a mixture thereof.
10. Treatment method according to any of claims 1 to 5, wherein the treatment gel comprises from 0.5 to 1 mol/l of an oxidizing agent with a normal oxidation-reduction potential E_0 larger than 1.4 V in a strong acid medium selected from Ce (IV), Co (III) or Ag (II).
- 20 11. Treatment method according to claim 1, wherein the treatment gel comprises from 5 to 15% by weight of silica, 0.5 to 2 mol/l of nitric acid and from 0.1 to 0.5 moles per litre of gel, of $Ce(NO_3)_4$ or $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.
- 25 12. Treatment method according to claim 1, wherein the treatment gel is applied on the surface to be treated in an amount from 100 to 2000 g of gel per m^2 of surface.
13. Treatment method according to claim 1, wherein the dry and solid residue is removed from the treated surface by brushing and/or by suction.
- 30 14. Use of a method according to any of claims 1 to 13, for degreasing a surface, for removing an oxide layer from a metal surface or for decontaminating a surface.
- 35 15. Method for decontaminating a facility comprising removal of dust from the installation to be treated, followed by a treatment of the facility by means of a method according to any of claims 1 to 13.
16. Method according to claim 15, wherein the facility is a ventilation shaft of a nuclear facility.
- 40 17. Gel for treating a surface, consisting of a colloidal solution comprising:
 - 5 to 25% by weight of an inorganic viscosing agent or of a mixture of inorganic viscosing agents based on the weight of the gel,
 - 0.5 to 4 mol/l of an active treatment agent, and
 - optionally from 0.05 to 1 mol/l of an oxidizing agent with a normal oxidation-reduction potential E_0 larger than 1.4 V in a strong acid medium or of the reduced form of this oxidizing agent.
- 45 18. Gel for treating a surface according to claim 17, consisting of a colloidal solution comprising:
 - wherein the mixture of silicas represents 5 to 15% by weight based on the weight of the gel, and
 - wherein the active treatment agent is an inorganic acid or a mixture of inorganic acids.
- 50 19. Treatment gel according to claim 17, wherein the mixture of pyrogenated and precipitated silicas represents 5 to 10% by weight of the gel.
- 55 20. Treatment gel according to claim 17, wherein the precipitated silica represents 0.5% by weight of the gel and the pyrogenated silica represents 8% by weight of the gel.

21. Treatment gel according to claim 18, wherein the inorganic acid is selected from hydrochloric acid, nitric acid, sulphuric acid, phosphoric acid or a mixture thereof.

5 22. Treatment gel according to claim 17 or 20, wherein the oxidizing agent with a normal oxidation-reduction potential E_0 larger than 1.4 V in a strong acid medium is selected from Ce (IV), Co (III) or Ag (II).

Patentansprüche

10 1. Verfahren zur Behandlung einer Oberfläche durch ein Behandlungsgel, wobei das genannte Verfahren in der genannten Reihenfolge die folgenden Stufen umfasst:

- Aufbringen eines Behandlungsgels auf die zu behandelnde Oberfläche, wobei das genannte Behandlungsgel besteht aus einer kolloidalen Lösung, die umfasst:

- 15
- 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gels, einer Mischung von pyrogenem Siliciumdioxid und ausgefälltem Siliciumdioxid,
 - 0,5 bis 4 mol/l eines aktiven Behandlungsgens und
 - gegebenenfalls 0,05 bis 1 mol/l eines oxidierenden Agens, das in einem stark sauren Medium ein normales Redox-Potential E_0 von $> 1,4$ V aufweist, oder der reduzierten Form dieses oxidierenden Agens;
- 20

- Halten des Behandlungsgels auf der zu behandelnden Oberfläche bei einer solchen Temperatur und einer solchen relativen Feuchtigkeit, dass das Gel trocknet und die Temperatur der zu behandelnden Oberfläche annimmt, bevor ein trockener und fester Rückstand gebildet wird, und

25 - Eliminierung des trockenen und festen Rückstandes von der behandelten Oberfläche.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Trocknungstemperatur zwischen 20 und 30°C liegt und der Gehalt an relativer Feuchtigkeit zwischen 20 und 70 % liegt.

30 3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Siliciumdioxid-Mischung 5 bis 15 Gew.-% des Gels darstellt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Siliciumdioxid-Mischung 5 bis 10 Gew.-% des Gels darstellt.

35 5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das ausgefällte Siliciumdioxid 0,5 Gew.-% des Gels darstellt und das pyrogene Siliciumdioxid 8 Gew.-% des Gels darstellt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das aktive Behandlungsgens eine anorganische Säure oder ein Gemisch von anorganischen Säuren ist.

40 7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die anorganische Säure ausgewählt wird aus der Gruppe Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder einer Mischung davon.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Gel ein aktives Behandlungsgens umfasst, bei dem es sich um eine anorganische Base handelt, die in einer Konzentration von 0,5 bis 2 mol pro Liter Gel vorliegt.

45 9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die anorganische Base ausgewählt wird aus der Gruppe Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder einer Mischung davon.

50 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Behandlungsgel umfasst 0,5 bis 1 mol/l eines oxidierenden Agens, das in einem stark sauren Medium ein normales Redoxpotential E_0 von $> 1,4$ V aufweist, ausgewählt aus der Gruppe Ce(IV), Co(III) oder Ag(II).

55 11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Behandlungsgel umfasst 5 bis 15 Gew.-% Siliciumdioxid, 0,5 bis 2 mol/l Salpetersäure und 0,1 bis 0,5 mol, pro Liter Gel, $Ce(NO_3)_4$ oder $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.

12. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Behandlungsgel auf die zu behandelnde Oberfläche in einer Menge von 100 bis 2000 g Gel pro m^2 Oberfläche aufgebracht wird.

EP 1 421 165 B1

13. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der trockene und feste Rückstand durch Abbürsten und/oder Absaugen von der behandelten Oberfläche eliminiert wird.
- 5 14. Anwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zum Entfetten einer Oberfläche, zur Entfernung einer Metallschicht von einer Metalloberfläche oder zur Dekontamination einer Oberfläche.
15. Verfahren zur Dekontamination einer Anlage, das umfasst ein Entstauben der zu behandelnden Anlage, gefolgt von einer Behandlung der Anlage mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
- 10 16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem die Anlage ein Kanal zur Belüftung eines Kernkraftwerks ist.
17. Gel zur Behandlung einer Oberfläche, das besteht aus einer kolloidalen Lösung und umfasst;
- 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gels, einer Mischung von pyrogenem Siliciumdioxid und ausgefälltem Siliciumdioxid,
 - 0,5 bis 4 mol/l eines aktiven Behandlungsagens und
 - gegebenenfalls 0,05 bis 1 mol/l eines oxidierenden Agens, das in einem stark sauren Medium ein normales Redoxpotential E_0 von $> 1,4$ aufweist, oder der reduzierten Form dieses oxidierenden Agens.
- 15
18. Gel zur Behandlung einer Oberfläche nach Anspruch 17, in dem die Siliciumdioxid-Mischung 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gels, darstellt und in dem das aktive Behandlungsagens eine anorganische Säure oder ein Gemisch von anorganischen Säuren ist.
- 20
19. Behandlungsgel nach Anspruch 17, in dem die Mischung von pyrogenem Siliciumdioxid und ausgefälltem Siliciumdioxid in einer Menge von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gels, vorliegt.
- 25
20. Behandlungsgel nach Anspruch 17, in dem das ausgefällte Siliciumdioxid 0,5 Gew.-% des Gels darstellt und das pyrogene Siliciumdioxid 8 Gew.-% des Gels darstellt.
- 30
21. Behandlungsgel nach Anspruch 18, in dem die anorganische Säure ausgewählt ist aus der Gruppe Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder einer Mischung davon.
22. Behandlungsgel nach Anspruch 17 oder 20, in dem das oxidierende Agens, das in einem stark sauren Medium ein normales Redoxpotential E_0 von $> 1,4$ aufweist, ausgewählt ist aus der Gruppe Ce(IV), Co(III) oder Ag(II).
- 35

40

45

50

55

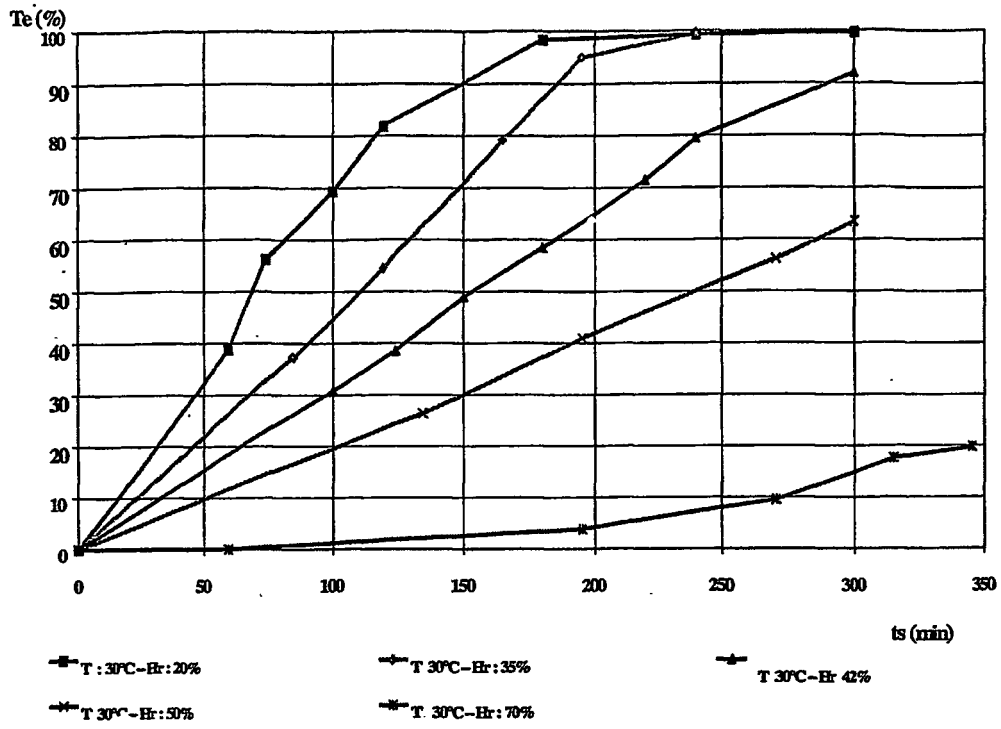


Fig. 1

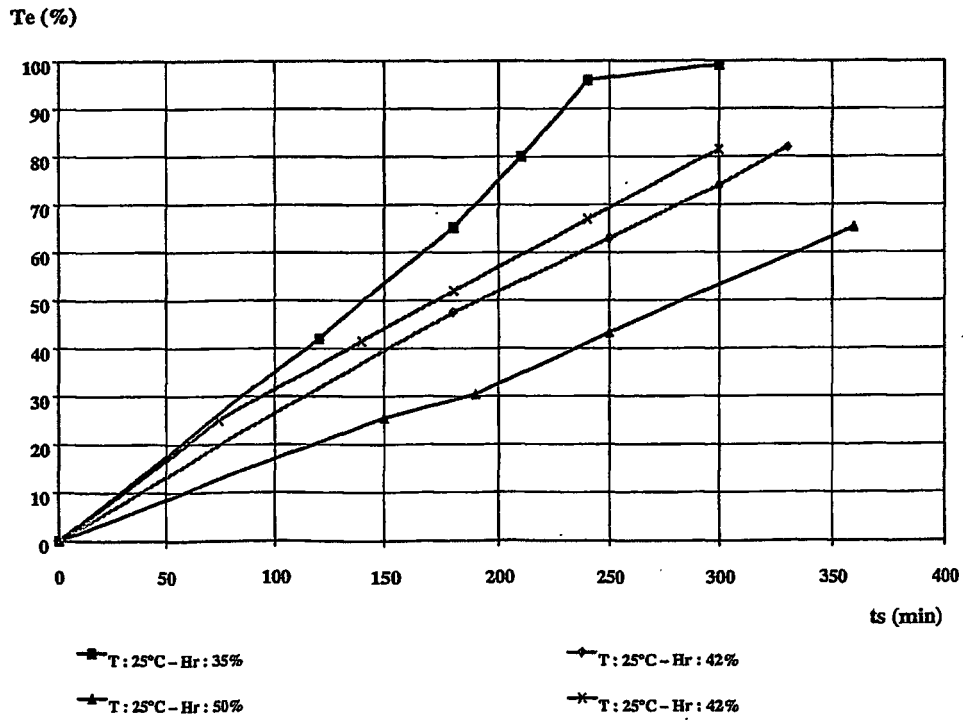


Fig. 2

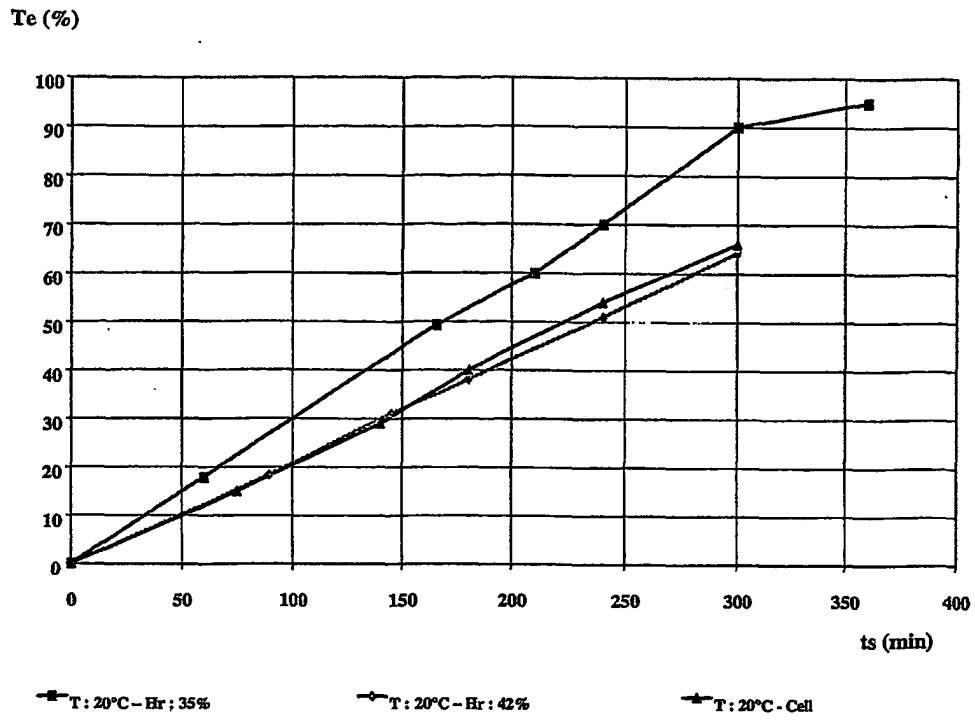


Fig. 3

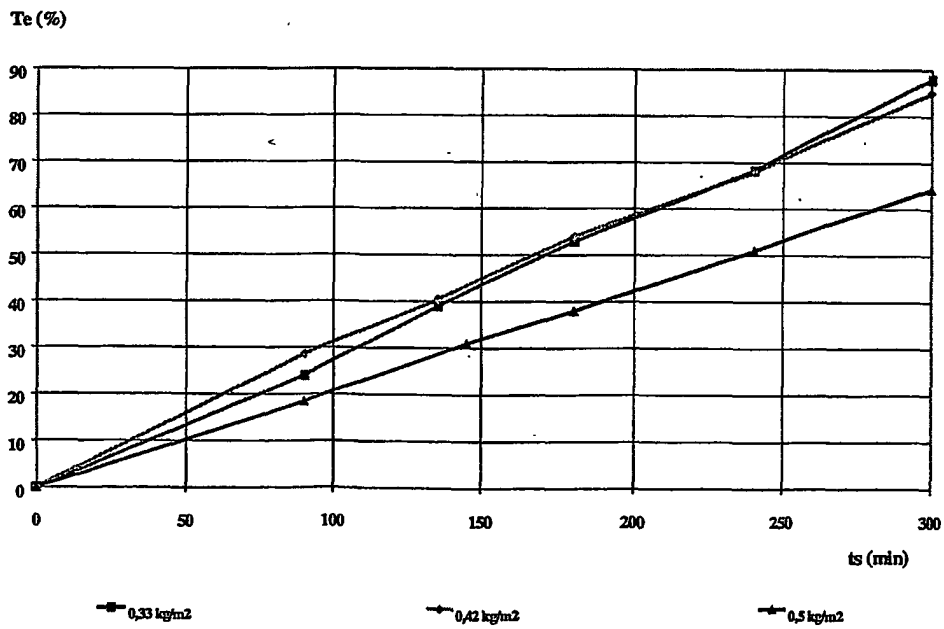


Fig. 4

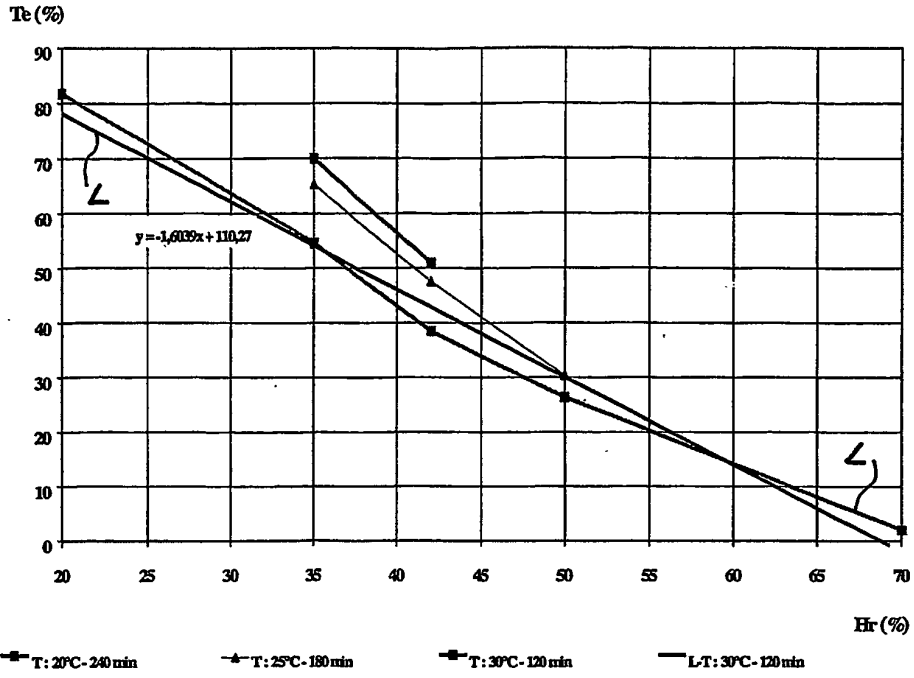


Fig. 5

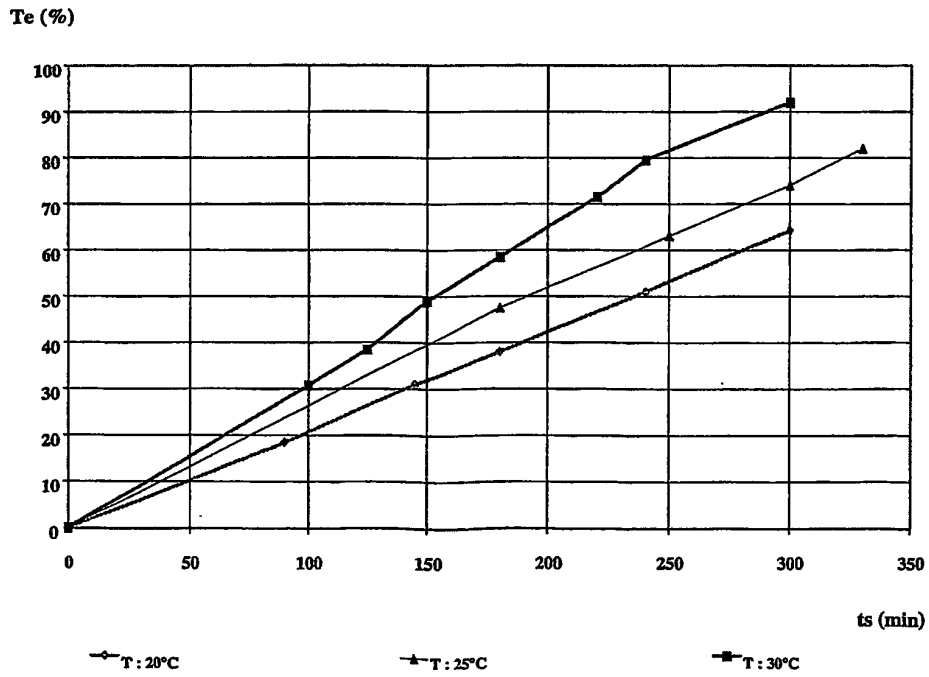
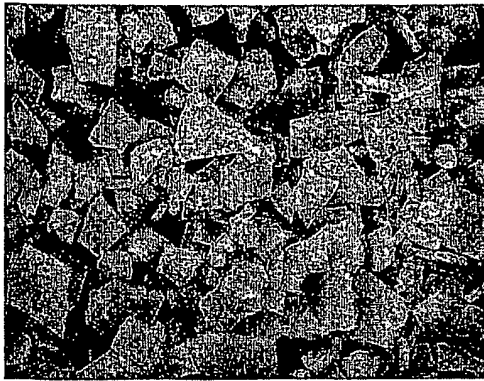
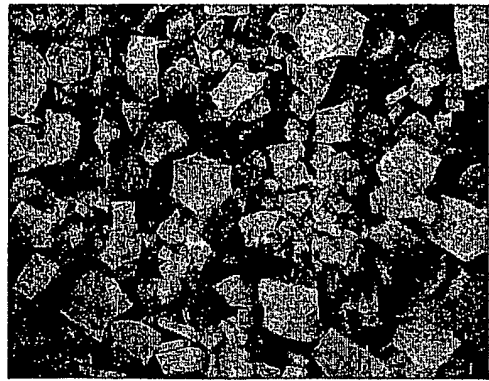


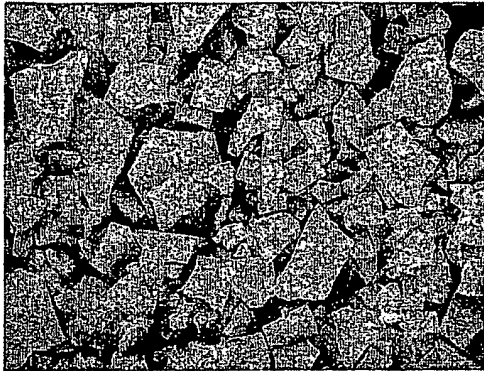
Fig. 6



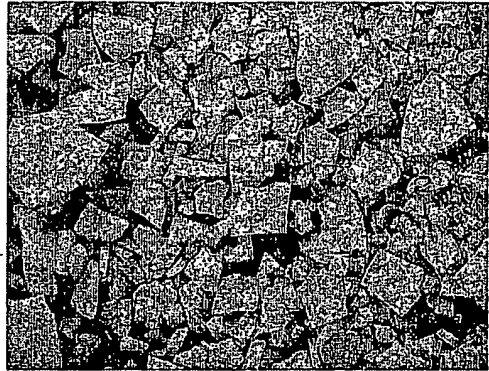
Si 380 8% + Si FK310 0,5% (Etuve 30°C)



Si 380 8% + Si FK310 0,5% (Labo C2)



Si 380 8% + Si FK310 1% (Etuve 30°C)



Si 380 8% + Si FK310 1% (Labo C2 C)

Fig. 7

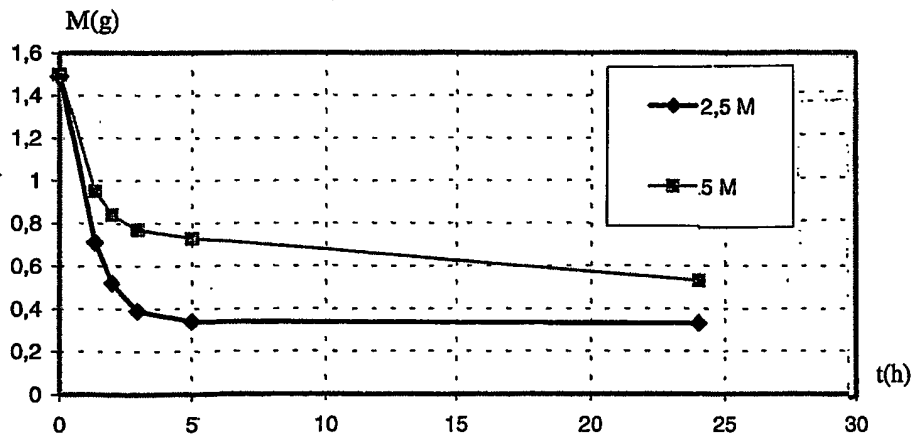


Fig. 8