

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 589 781 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
31.03.1999 Bulletin 1999/13

(51) Int Cl.⁶: **G21F 9/00**

(21) Numéro de dépôt: **93402307.8**

(22) Date de dépôt: **21.09.1993**

(54) **Gel décontaminant réducteur et son utilisation pour la décontamination de surfaces**

Dekontaminierendes Reduktorgel und seine Verwendung zur Dekontamination von Oberflächen

Reductive decontaminant gel and its use for decontaminating surfaces

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

(30) Priorité: **23.09.1992 FR 9211317**

(43) Date de publication de la demande:
30.03.1994 Bulletin 1994/13

(73) Titulaire: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE
75015 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Gauchon, Jean-Paul
F-84120 Pertuis (FR)**

• **Fuentes, Paul
F-04100 Manosque (FR)**
• **Cizel, Jean-Pierre
F-91290 Arpajon (FR)**

(74) Mandataire: **Des Termes, Monique et al
Société Brevatome
25, rue de Ponthieu
75008 Paris (FR)**

(56) Documents cités:
WO-A-90/08385 WO-A-91/17124
FR-A- 2 656 949 US-A- 3 080 262

EP 0 589 781 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 décontaminant réducteur utilisable pour la décontamination radioactive de surfaces, en particulier de surfaces métalliques recouvertes par une couche superficielle très adhérente d'oxydes métalliques.

[0002] Elle s'applique en particulier à la décontamination d'installations nucléaires telles que les circuits primaires de réacteurs à eau.

[0003] Les surfaces métalliques de ces circuits primaires qui sont habituellement réalisées en acier inoxydable, en Incoloy® ou en Inconel®, sont généralement recouvertes de dépôts d'oxydes de fer, de chrome et de nickel qui peuvent se présenter sous diverses formes, par exemple sous la forme de ferrite de nickel NiFe_2O_4 , de magnétite Fe_3O_4 , de ferrite de nickel et de chrome, de ferrite de chrome FeCr_2O_4 , de chromite de nickel NiCr_2O_4 et d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

[0004] Pour la décontamination de telles surfaces, on peut utiliser un gel décontaminant oxydant, comme il est décrit dans FR-A- 2 656 949. Toutefois, ce gel oxydant qui permet d'éliminer les éléments radioactifs déposés sur la pièce ainsi que les éléments incrustés sur sa surface, ne présente 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. Or, les couches d'oxydes déposées sur ces surfaces métalliques renferment des éléments radioactifs tels que ^{58}Co , ^{60}Co et ^{51}Cr qui sont des émetteurs de photons gamma qu'il est donc important d'éliminer.

[0005] La présente invention a précisément pour objet un gel décontaminant réducteur qui permet d'éliminer ces couches d'oxyde métallique adhérentes.

[0006] Selon l'invention, ce gel décontaminant réducteur est constitué par une solution colloïdale de pH au moins égal à 13 comprenant :

- a) 20 à 30% en poids d'un agent gélifiant inorganique,
- b) 0,1 à 14 mol/l d'une base inorganique, et
- c) 0,1 à 4,5 mol/l d'un agent réducteur ayant un potentiel d'oxydoréduction E_0 inférieur à -600mV/ENH en milieu base forte ($\text{pH} \geq 13$).

[0007] On rappelle qu'un gel est une solution colloïdale dont les phases sont difficiles à définir en raison du poids moléculaire du colloïde et de son état de dispersion important en solution.

[0008] Cette structure de gel est obtenue en ajoutant à une solution aqueuse le constituant a), c'est-à-dire un agent gélifiant inorganique qui ne s'oxyde pas, résiste aux constituants b) et c), et présente une surface spécifique élevée, par exemple supérieure à $100\text{m}^2/\text{g}$.

[0009] La teneur en agent gélifiant de la solution colloïdale est choisie de façon à obtenir une viscosité suffisante pour pouvoir maintenir le gel en couche sur la surface d'une pièce.

[0010] Généralement, on préfère que le gel présente une viscosité au moins égale à 350mPa.s au moment de l'utilisation pour pouvoir l'appliquer facilement sur la surface d'une pièce, par exemple par projection au pistolet.

[0011] Selon l'invention, la teneur en agent gélifiant représente 20 à 30% en poids de la solution ; elle dépend en particulier de l'agent gélifiant utilisé.

[0012] De préférence, l'agent gélifiant est à base d'alumine Al_2O_3 et il peut être obtenu par hydrolyse à haute température. A titre d'exemple d'agent gélifiant utilisable, on peut citer le produit vendu sous la désignation commerciale Alumine C.

[0013] La base inorganique utilisée dans le gel décontaminant de l'invention peut être en particulier NaOH ou KOH. On utilise en particulier NaOH à des concentrations de 7 à 10mol/l pour obtenir un pH au moins égal à 13.

[0014] L'agent réducteur utilisé dans le gel de l'invention est un agent réducteur présentant un potentiel normal d'oxydoréduction E_0 inférieur à -600mV/ENH (électrode normale à hydrogène) en milieu base forte ($\text{pH} \geq 13$).

[0015] A titre d'exemple de tels agents réducteurs, on peut citer les borohydrures, les sulfites, les hydrosulfites, les sulfures, les hypophosphites, le zinc et l'hydrazine.

[0016] Les potentiels d'oxydoréduction des couples oxydoréducteurs correspondants ont les valeurs suivantes :

- borohydrure (borate) : $(\text{BH}_4^-/\text{H}_2\text{BO}_3^-)$: $E_0/\text{ENH} = -1240\text{mV}$,
- sulfite (sulfate) $(\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-})$: $E_0/\text{ENH} = -930\text{mV}$,
- hydrosulfite (sulfite) $(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-})$: $E_0/\text{ENH} = -1120\text{mV}$,
- hydrazine (azote) $(\text{NH}_2\text{NH}_3^+/\text{N}_2)$: $E_0/\text{ENH} = -1150\text{mV}$,
- hypophosphite (phosphite) $(\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{HPO}_3^{2-})$: $E_0/\text{ENH} = 1650\text{mV}$,
- sulfure/sulfite $(\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-})$: $E_0/\text{ENH} = -610\text{mV}$
- zinc $(\text{Zn}/\text{ZnO}_2^{2-})$: $E_0/\text{ENH} = -1215\text{mV}$ en milieu base forte ($\text{pH} \geq 13$).

[0017] Lorsqu'on utilise des borohydrures, sulfites, sulfures, hydrosulfites ou hypophosphites ceux-ci sont généra-

lement sous la forme de sels métalliques, par exemple de sels de métaux alcalins tels que le sodium.

[0018] 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.

[0019] A titre d'exemples de gels décontaminants réducteurs conformes à l'invention, on peut citer les gels dans lesquels l'agent gélifiant est à base d'alumine, la base inorganique est NaOH et l'agent réducteur est le borohydrure de sodium, le sulfure de sodium, l'hydrosulfite de sodium ou l'hydrazine.

[0020] Les gels décontaminants réducteurs de l'invention peuvent être préparés de façon simple en ajoutant à une solution aqueuse du constituant b), c'est-à-dire de la base inorganique, l'agent réducteur et l'agent gélifiant. Généralement, on ajoute l'agent réducteur avant l'agent gélifiant.

[0021] L'invention a également pour objet un procédé de décontamination d'une surface métallique qui comprend les étapes successives suivantes :

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 10min à 5h 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 30min à 5h et rincer la surface métallique ainsi traitée pour éliminer ce gel oxydant.

[0022] Dans ce procédé, l'emploi, dans la première étape, d'un gel réducteur à $\text{pH} \geq 13$ conforme à l'invention permet de fragiliser et de déplacer les couches d'oxydes métalliques superficielles adhérentes qui ne sont pas sensibles à l'action des gels décontaminants oxydants. Ainsi, on agit sur les oxydes tels que la ferrite de nickel NiFe_2O_4 et la magnétite Fe_3O_4 pour réduire Fe^{III} en Fe^{II} .

[0023] Après cette première étape, l'action du gel oxydant en milieu acide, par exemple HNO_3 à une concentration de 5 à 10mol/l, permet d'oxyder les chromites qui sont plutôt au sein de la couche d'oxyde profonde. Ainsi, dans la deuxième étape, l'action simultanée de l'agent oxydant sur la chromite et sur le métal sous-jacent facilite la décontamination.

[0024] De préférence, on utilise comme gel oxydant les gels décontaminants décrits en particulier dans FR-A-2 656 949.

[0025] Dans ce cas, le gel décontaminant oxydant peut être constitué par une solution colloïdale comprenant :

- a) 8 à 25% en poids d'un agent gélifiant inorganique,
- b) 3 à 10mol/l d'un acide inorganique, et
- c) 0,1 à 1mol/l d'un agent oxydant ayant un potentiel normal d'oxydoréduction E_0 supérieur à 1400mV/ENH en milieu acide fort ($\text{pH} < 1$).

[0026] On peut encore utiliser un gel décontaminant constitué par une solution colloïdale comprenant :

- a) 8 à 25% en poids d'un agent gélifiant inorganique,
- b) 3 à 10mol/l d'un acide inorganique,
- c) 0,1 à 1mol/l de la forme réduite d'un agent oxydant ayant un potentiel normal d'oxydoréduction E_0 supérieur à 1400mV/ENH en milieu acide fort ($\text{pH} < 1$), et
- d) 0,1 à 1mol/l d'un composé capable d'oxyder la forme réduite de cet agent oxydant.

[0027] A titre d'exemple de gels oxydants, on peut citer ceux dans lesquels l'agent gélifiant est à base de silice, l'acide inorganique est l'acide nitrique et l'agent oxydant est le sulfate de cérium.

[0028] Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, on peut réaliser plusieurs séquences successives des première et/ou deuxième étapes. On augmente ainsi l'effet de déstabilisation des couches d'oxyde et l'efficacité du procédé.

[0029] L'action du gel réducteur dans la première étape seule n'est pas déterminante, mais à la suite de cette première étape de traitement réducteur, l'application du gel oxydant en milieu acide permet d'atteindre des facteurs de décontamination moyens de 2,7 au lieu de 1,2 lorsqu'on utilise le gel oxydant seul.

[0030] Lorsqu'on réalise ce traitement en quatre séquences successives comprenant chacune la première étape de traitement par le gel réducteur et la deuxième étape de traitement par le gel oxydant, on peut atteindre des facteurs de décontamination de 20 à 50.

[0031] Le procédé de l'invention est donc très intéressant car il permet l'obtention d'excellents résultats, à froid et avec de faibles quantités de réactif.

[0032] L'application des différents gels 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 au pistolet, par exemple sous une pression (compresseur Airless) au niveau de l'injecteur allant de 50 à 100kg/cm².

[0033] Pour réaliser les rinçages, on utilise habituellement de l'eau déminéralisée ou une solution aqueuse dans laquelle les gels utilisés peuvent être dissous ou dans laquelle ils peuvent former une pellicule détachable et entraînable par l'eau.

[0034] 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.

Exemple 1.

[0035] Dans cet exemple, on réalise la décontamination de pièces en acier inoxydable AISI® 304 par le procédé de l'invention en utilisant dans la première étape le gel réducteur R1 ayant la composition suivante, donnée dans le tableau 1 :

- a) 25% en poids d'alumine C,
- b) 10mol/l de NaOH, et
- c) 168g/l (4,5mol/l) de borohydrure de sodium.

[0036] Dans la deuxième étape, on utilise le gel oxydant 01 ayant la composition suivante, donnée dans le tableau 2 :

- 25% en poids d'agent gélifiant à base de silice commercialisée sous le nom TIXOSIL® 331,
- 10mol/l de HNO₃, et
- 0,5mol/l de sulfate de cérium (IV).

[0037] Après avoir rincé la surface de la pièce à l'eau déminéralisée, on dépose sur celle-ci le gel réducteur R1 par pulvérisation au pistolet de façon à déposer 800g de gel par m² de surface et on maintient le gel sur la surface pendant 2h. On effectue ensuite un rinçage par de l'eau déminéralisée en utilisant 5l d'eau par m² de surface.

[0038] On applique ensuite sur la surface ainsi rincée le gel oxydant 01 par pulvérisation au pistolet comme précédemment et on le maintient également sur la surface de la pièce pendant 2h en utilisant une quantité de 800g de gel par m² de surface. On effectue ensuite un rinçage par de l'eau déminéralisée comme précédemment.

[0039] On répète 3 fois cette séquence de traitements par le gel réducteur R1 puis le gel oxydant 01.

[0040] Avant et après chaque séquence, on détermine l'activité de la surface (en mrad/h).

[0041] Les résultats sont donnés dans le tableau 3 annexé.

[0042] Dans ce tableau, on a également donné les facteurs de décontamination FD qui correspondent au rapport de l'activité initiale sur l'activité finale.

Exemple comparatif 1.

[0043] Dans cet exemple, on traite une pièce contaminée en acier AISI 304 en utilisant le gel décontaminant oxydant 01.

[0044] Dans ce cas, on opère comme dans l'exemple 1 et on réalise 4 fois la séquence de traitement par le gel 01.

[0045] Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3 annexé.

[0046] Si l'on compare les résultats de l'exemple 1 et de l'exemple comparatif 1, on constate que l'étape préliminaire d'application d'un gel réducteur permet d'améliorer de façon importante le facteur de décontamination.

Exemple 2.

[0047] Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour décontaminer une pièce d'acier AISI 304 mais on utilise dans la deuxième étape le gel oxydant 02 ayant la composition suivante, donnée dans le tableau 2 :

- 28% en poids de TIXOSIL 331,
- 7mol/l de HNO₃, et
- 0,5mol/l de nitrate d'ammonium et de cérium.

[0048] Les résultats obtenus en réalisant 4 fois la double séquence de traitements par les gels R1 et 02 sont donnés dans le tableau 3 annexé.

Exemple 3.

[0049] Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 2 en utilisant le gel réducteur R1 et le gel oxydant O2 pour décontaminer une pièce en INCONEL 600.

[0050] Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3 annexé.

Exemple 4.

[0051] Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour décontaminer une pièce en acier AISI 304 mais en utilisant comme gel réducteur le gel R2 ayant la composition suivante du tableau 1 :

- 25% en poids d'alumine C,
- 10mol/l de NaOH, et
- 0,77mol/l de Na₂S.

[0052] Le gel oxydant est le gel oxydant O2 du tableau 2.

[0053] Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3 annexé.

Exemple 5.

[0054] Dans cet exemple, on décontamine des pièces en acier AISI 304 en suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 4, mais en utilisant comme gel réducteur, le gel R3 ayant la composition suivante du tableau 1 :

- 25% en poids d'Alumine C,
- 7,5mol/l de NaOH, et
- 0,5mol/l de Na₂S₂O₄.

[0055] Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3 annexé.

Exemple 6.

[0056] Dans cet exemple, on réalise la décontamination de pièces en acier AISI 304 en suivant le même mode opératoire que dans l'exemple 4, mais en utilisant comme gel réducteur le gel R4 ayant la composition suivante du tableau 1 :

- 25% en poids d'Alumine C,
- 10mol/l de NaOH, et
- 2mol/l d'hydrazine.

[0057] Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3 annexé.

[0058] Au vu des résultats du tableau 3, on constate que le procédé de l'invention permet d'atteindre des facteurs de décontamination élevés.

TABLEAU 1

Gel réducteur	Agent gélifiant	Base	Agent réducteur
R1	Alumine C (25% en poids)	NaOH (10mol/L)	NaBH ₄ (168g/L 4,4mol/L)
R2	Alumine C (25% en poids)	NaOH (10mol/L)	Na ₂ S (0,77mol/L)
R3	Alumine C (25% en poids)	NaOH (7,5mol/L)	Na ₂ S ₂ O ₄ (0,5mol/L)
R4	Alumine C (25% en poids)	NaOH (10mol/L)	Hydrazine (2mol/L)

TABLEAU 2

Gel oxydant	Agent gélifiant	Acide	Agent oxydant
01	Tixosil 331 (25% en poids)	HNO ₃ (10mol/L)	Ce IV sulfate (0,5mol/L)
02	Tixosil 331 (28% en poids)	HNO ₃ (7mol/L)	CeIV (0,5mol/L de ni- trate d'ammonium et cérium)

TABLEAU 3

Ex.	Surface métallique	Nombre et nature des séquences	Débit de dose au contact (mrad/h)		Estimation des FD		Activité résiduelle Bq/cm ²
			initial	final	par séquence	global	
Ex 1	Acier AISI 304	rincage 4 fois la double séquence de traitements par R1 et O1	100 40 22 11 4	40 22 11 4 2	2,5 1,8 2 2,75 2	4,5 9,1 25 50	3500
Ex. compara- tif 1	Acier AISI 304	4 fois la séquence de traitement par O1	60	26	1,23	2,3	
Ex. 2	Acier AISI 304	4 fois la double séquen- ce de traite- ments par R1 et O2	16 13 5 1,5	13 5 1,5 0,8	1,24 2,6 3,33 1,9	3,2 10,37 20	1600
Ex. 3	Inconel 600	4 fois la double séquen- ce de traite- ments par R1 et O2	9 3 0,2	3 0,2 <0,1	3 15 8,25 4	45 370 1500	départ : 15000 330 40 10
Ex. 4	Acier AISI 304	4 fois la double séquen- ce de traite- ments par R2 et O2	14 8 3 1,1	8 3 1,1 0,5	1,8 2,6 2,7 2,2	4,6 12,5 28	12000 370

TABLEAU 3 (suite)

Ex.	Surface métallique	Nombre et nature des séquences	Débit de dose au contact (mrad/h)		Estimation des FD		Activité résiduelle Bq/cm ²
			initial	final	par séquence	global	
Ex. 5	Acier AISI 304	4 fois la double séquen- ce de traite- ments par R3 et 02	14 9 3,2 1,2	9 3,2 1,2 0,6	1,6 2,8 2,6 2	4,5 11,7 23,3	12150 500
Ex. 6	Acier AISI 304	4 fois la double séquen- ce de traite- ments par R4 et 02	12 9 2,5 1	9 2,5 1 0,4	1,3 3,6 2,5 2,5	4,7 11,7 29	11000 350

Revendications

1. Gel décontaminant réducteur constitué par une solution colloïdale de pH au moins égal à 13 comprenant :

- a) 20 à 30% en poids d'un agent gélifiant inorganique,
- b) 0,1 à 14 mol/l d'une base inorganique, et
- c) 0,1 à 4,5mol/l d'un agent réducteur ayant un potentiel d'oxydoréduction E_0 inférieur à - 600mV/ENH en milieu base forte ($pH \geq 13$).

2. Gel selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent gélifiant est à base d'alumine.

3. Gel selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la base inorganique est NaOH ou KOH.

4. Gel selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent réducteur est choisi parmi les borohydrures, les sulfites, les hydrosulfites, les sulfures, les hypophosphites, le zinc et l'hydrazine.

5. Gel selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent réducteur est le borohydrure de sodium et en ce que le pH de la solution colloïdale est supérieur ou égal à 14.

6. Gel décontaminant selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent gélifiant est à base d'alumine, la base inorganique est NaOH et l'agent réducteur est le borohydrure de sodium, le sulfure de sodium, l'hydrosulfite de sodium ou l'hydrazine.

7. Procédé de décontamination d'une surface métallique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

1) appliquer sur la surface à décontaminer un gel décontaminant réducteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, maintenir ce gel sur la surface pendant une durée allant de 10min à 5h 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 30min à 5h et rincer la surface métallique ainsi traitée pour éliminer ce gel oxydant.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le gel oxydant est constitué par une solution colloïdale comprenant :

- a) 8 à 25% en poids d'un agent gélifiant inorganique,
- b) 3 à 10mol/l d'un acide inorganique, et
- c) 0,1 à 1mol/l d'un agent oxydant ayant un potentiel normal d'oxydoréduction E_0 supérieur à 1400mV/ENH en milieu acide fort ($pH < 1$).

9. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le gel oxydant est constitué par une solution colloïdale comprenant :

- a) 8 à 25% en poids d'un agent gélifiant inorganique,
- b) 3 à 10mol/l d'un acide inorganique,
- c) 0,1 à 1mol/l de la forme réduite d'un agent oxydant ayant un potentiel normal d'oxydoréduction E_0 supérieur à 1400mV/ENH en milieu acide fort ($pH < 1$), et
- d) 0,1 à 1mol/l d'un composé capable d'oxyder la forme réduite de cet agent oxydant.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que, dans Le gel oxydant, l'agent gélifiant est à base de silice, l'acide inorganique est l'acide nitrique et l'agent oxydant est le sulfate de cérium.

Patentansprüche

1. Reduzierendes dekontaminierendes Gel, bestehend aus einer kolloidalen Lösung mit einem pH von zumindest 13, enthaltend:

- a) 20 bis 30 Gew.-% eines anorganischen gelbildenden Reagens,
- b) 0,1 bis 14 mol/l einer anorganischen Base und
- c) 0,1 bis 4,5 mol/l eines Reduktionsmittels, das im stark basischen Medium ($\text{pH} \geq 13$) ein Redoxpotential E_0 bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, kleiner als -600 mV hat.

2. Gel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gelbildende Reagens Aluminiumoxid als Grundlage hat.

3. Gel nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Base NaOH oder KOH ist.

4. Gel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel unter den Borhydriden, den Sulfiten, den Hydrosulfiten (Dithioniten), den Sulfiden, den Hypophosphiten, Zink und Hydrazin gewählt wird.

5. Gel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel Natriumborhydrid ist und daß der pH der kolloidalen Lösung größer als oder gleich 14 ist.

6. Dekontaminierendes Gel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gelbildende Reagens Aluminiumoxid als Grundlage hat, daß die anorganische Base NaOH ist und daß das Reduktionsmittel Natriumborhydrid, Natriumsulfid, Natriumhydrosulfit (Natriumdithionit) oder Hydrazin ist.

7. Verfahren zur Dekontamination einer metallischen Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß es nacheinander die folgenden Schritte umfaßt:

- 1) Auftragen eines reduzierenden dekontaminierenden Gels nach einem der Ansprüche 1 bis 6 auf die zu dekontaminierende Oberfläche, Belassen dieses Gels auf der Oberfläche während einer Zeitdauer, die von 10 min bis 5 h geht, und Abspülen der metallischen Oberfläche, um dieses reduzierende Gel zu entfernen, und
- 2) Auftragen eines im sauren Medium oxidierenden Gels auf die so behandelte Oberfläche, Belassen dieses Gels auf der Oberfläche während einer Zeitdauer, die von 30 min bis 5 h geht, und Abspülen der metallischen Oberfläche, um dieses oxidierende Gel zu entfernen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierende Gel aus einer kolloidalen Lösung besteht, enthaltend:

- a) 8 bis 25 Gew.-% eines anorganischen gelbildenden Reagens,
- b) 3 bis 10 mol/l einer anorganischen Säure und
- c) 0,1 bis 1 mol/l eines Oxidationsmittels, das im stark sauren Medium ($\text{pH} < 1$) ein Redoxpotential E_0 bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, größer als 1400 mV hat.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidierende Gel aus einer kolloidalen Lösung besteht, enthaltend:

- a) 8 bis 25 Gew.-% eines anorganischen gelbildenden Reagens,
- b) 3 bis 10 mol/l einer anorganischen Säure,
- c) 0,1 bis 1 mol/l der reduzierten Form eines Oxidationsmittels, das im stark sauren Medium ($\text{pH} < 1$) ein Redoxpotential E_0 bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, größer als 1400 mV hat, und
- d) 0,1 bis 1 mol/l einer Verbindung, die imstande ist, die reduzierte Form dieses Oxidationsmittels zu oxidieren.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß in diesem oxidierenden Gel das gelbildende Reagens Siliciumdioxid als Grundlage hat, daß die anorganische Säure Salpetersäure ist und daß das Oxidationsmittel Cersulfat ist.

Claims

1. Reducing decontaminating gel composed of a colloidal solution with a pH at least equal to 13 comprising:

- a) 20 to 30% by weight of an inorganic gelling agent,
- b) 0.1 to 14 mol/l of an inorganic base, and
- c) 0.1 to 4.5 mol/l of a reducing agent having an oxidation/reduction potential E_0 of less than -600 mV/SHE in

highly basic medium ($\text{pH} \geq 13$).

2. Gel according to Claim 1, characterized in that the gelling agent is based on alumina.

3. Gel according to either one of Claims 1 and 2, characterized in that the inorganic base is NaOH or KOH.

4. Gel according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the reducing agent is chosen from borohydrides, sulphites, hydrosulphites, sulphides, hypophosphites, zinc and hydrazine.

5. Gel according to Claim 1, characterized in that the reducing agent is sodium borohydride and in that the pH of the colloidal solution is greater than or equal to 14.

6. Decontaminating gel according to Claim 1, characterized in that the gelling agent is based on alumina, the inorganic base is NaOH and the reducing agent is sodium borohydride, sodium sulphide, sodium hydrosulphite or hydrazine.

7. Process for the decontamination of a metal surface, characterized in that it comprises the following successive stages:

1) applying, to the surface to be decontaminated, a reducing decontaminating gel according to any one of Claims 1 to 6, maintaining this gel on the surface for a period of time ranging from 10 min to 5 h and rinsing the metal surface in order to remove this reducing gel, and

2) applying, to the surface thus treated, an oxidizing gel in acidic medium, maintaining this gel on the surface for a period of time ranging from 30 min to 5 h and rinsing the metal surface thus treated in order to remove this oxidizing gel.

8. Process according to Claim 7, characterized in that the oxidizing gel is composed of a colloidal solution comprising:

a) 8 to 25% by weight of an inorganic gelling agent,

b) 3 to 10 mol/l of an inorganic acid, and

c) 0.1 to 1 mol/l of an oxidizing agent having a standard oxidation/reduction potential E_0 of greater than 1400 mV/SHE in highly acidic medium ($\text{pH} < 1$).

9. Process according to Claim 7, characterized in that the oxidizing gel is composed of a colloidal solution comprising:

a) 8 to 25% by weight of an inorganic gelling agent,

b) 3 to 10 mol/l of an inorganic acid,

c) 0.1 to 1 mol/l of the reduced form of an oxidizing agent having a standard oxidation/reduction potential E_0 of greater than 1400 mV/SHE in highly acidic medium ($\text{pH} < 1$), and

d) 0.1 to 1 mol/l of a compound capable of oxidizing the reduced form of this oxidizing agent.

10. Process according to either one of Claims 8 and 9, characterized in that, in the oxidizing gel, the gelling agent is based on silica, the inorganic acid is nitric acid and the oxidizing agent is cerium sulphate.