

⑫ **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift:  
**11.07.90**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **G 21 F 9/00**

②① Anmeldenummer: **82107178.4**

②② Anmeldetag: **09.08.82**

⑤④ **Verfahren zur Dekontamination von Stahloberflächen und Entsorgung der radioaktiven Abfälle.**

③⑥ Priorität: **01.09.81 CH 5611/81**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**09.03.83 Patentblatt 83/10**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**09.07.86 Patentblatt 86/28**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Entscheidung über den Einspruch:  
**11.07.90 Patentblatt 90/28**

④④ Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT SE**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**BE-A- 871 631**  
**CA-A-1 062 590**  
**DE-B-1 162 695**

**GB-A- 926 401**  
**GB-A-2 064 852**

**Forschungsbericht des BMFT RB 74 I/S 28**  
**G.Jander, H. Spandau: "Kurzes Lehrbuch der**  
**anorganischen und allgemeinen Chemie", S.**  
**283-284 (1973)**

**Römpss Chemie-Lexikon, 8. Auflage, S.35, 103-**  
**105, 1354-1355**

⑦③ Patentinhaber: **Gesellschaft zur Förderung der**  
**industriorientierten Forschung an den**  
**Schweizerischen Hochschulen und weiteren**  
**Institutionen**  
**Wildhainweg 21**  
**CH-3012 Bern (CH)**

⑦② Erfinder: **Hanulik, Jozef**  
**Riedhofstrasse 378**  
**CH-8049 Zürich (CH)**

⑦④ Vertreter: **Scheidegger, Werner & Co.**  
**Stampfenbachstrasse 48 Postfach**  
**CH-8023 Zürich (CH)**

**EP 0 073 366 B2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dekontamination von Stahloberfläche, insbesondere in Reaktor-Kühlkreisläufen, durch Abtragen der kontaminierten Oberflächenschicht mit einer säurehaltigen wässrigen Dekontaminationslösung und der Aufbereitung der die abgelösten radioaktiven Stoffe enthaltenden Dekontaminationslösung für die Entsorgung.

Zur Dekontamination von Reaktor-Kühlkreisläufen wurden häufig wässrige Lösungen von Mineralsäuren verwendet. Mineralsäuren sind für das Metall der Kühlkreisläufe aggressive Stoffe, und es ist daher äusserst schwierig, allein durch die Säurekonzentration den Dekontaminationsvorgang so ablaufen zu lassen, dass in einer annehmbaren Zeit die kontaminierte Oberflächenschicht wirkungsvoll abgetragen wird, das reine Metall des Kühlkreisläufes jedoch nicht korrodiert, denn korrodierte Stellen im Kühlsystem könnten zu Lecks führen, die wegen der u. U. schwerwiegenden Folgen nicht entstehen dürfen.

Es sind daher kompliziertere Dekontaminationsverfahren entwickelt worden, von denen eines der bekanntesten das sogenannte «AP-Citrox»-Verfahren («Kernenergie», 11.Jg., 1968, S. 285—290) ist. Bei diesem zweistufigen Verfahren wird die kontaminierte Metalloberfläche in der ersten Prozessstufe durch eine mehrstündige Behandlung mit einer oxydierenden alkalischen Permanganatlösung für die in der zweiten Prozessstufe erfolgende Auflösung mit einer reduzierenden wässrigen Lösung von dibasischem Ammoniumcitrat vorbereitet, die ebenfalls mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Auf jeder Stufe folgt eine Spülung mit Wasser.

Ein ähnliches zweistufiges Dekontaminationsverfahren ist in der US—A—3 873 362 beschrieben. Zum Oxydieren der kontaminierten Stahloberflächenschicht in der ersten Prozessstufe werden hier wässrige Lösungen von Alkalimetall-Permanganaten, Salpetersäure, Natriumpersulfat, Natriumbromat und vorzugsweise von Wasserstoffperoxid verwendet. Für die reduzierende zweite Prozessstufe sind wässrige Lösungen von Mischungen aus Mineralsäuren, wie Schwefelsäure und/oder Salpetersäure, und komplexbildenden Stoffen, wie Oxalsäure, Zitronensäure oder Ameisensäure, angegeben, denen noch Korrosionshemmstoffe, z.B. Eisen(III)-sulfat, Eisen(III)-nitrat, Salpetersäure, Phenylthioharnstoff, o. a. zugesetzt sein können. Die Verwendung von Wasserstoffperoxid in der ersten Prozessstufe hat wegen dessen leichten Zerfalls in Wasser und Sauerstoff den besonderen Vorteil, dass auf die darauffolgende Spülung mit Wasser verzichtet werden kann.

Aus der gebrauchten Dekontaminationslösung der zweiten Prozessstufe werden dann die gelösten metallischen Komponenten zusammen mit den radioaktiven Stoffen ausgefällt. Zum Ausfällen können die in der Dekontaminationslösung enthaltene Schwefel- und Oxalsäure mit Calciumhydroxid neutralisiert werden, so dass Calciumsulfate und Calciumoxalate entstehen, die einen grossen Anteil der vorhandenen radioaktiven Stoffe enthalten und durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt werden. Statt dessen kann der gebrauchten Dekontaminationslösung zuerst Kaliumpermanganat zugegeben werden, um die Oxalsäure zu zersetzen und Mangandioxid und Mangansulfate zu erhalten, die dann durch Einstellen eines pH-Wertes von etwa 10 mit z.B. Calciumhydroxid ausgefällt werden. Auch hier wird mit dem Präzipitat nur ein wenn auch grosser Anteil der radioaktiven Stoffe ausgefällt, so dass in beiden Fällen das Filtrat noch kontaminiert ist und einer nuklearen Entstorgung zugeführt werden muss.

Solche zweistufige Dekontaminationsverfahren können als ein kontinuierlich ablaufender Prozess oder als ein schubweise ablaufender, ein sogenannter Batch-Prozess, durchgeführt werden. Unbefriedigend sind jedoch, abgesehen von dem grossen Zeitaufwand, ein erheblicher Bedarf an Chemikalien und an Wasser und vor allem, dass ausser verhältnismässig grossen Mengen an festen radioaktiven Abfällen auch flüssige radioaktive Abfälle erhalten werden, wodurch die Entsorgung von gebrauchten Dekontaminationslösungen schwierig wird. Mit den bekannten Verfahren ist die Dekontamination von Reaktor-Kühlkreisläufen aufwendig und verhältnismässig kostspielig, insbesondere wenn für die angestrebte Sicherheit ein Korrosion der reinen Metalloberflächen ausgeschlossen wird.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Dekontaminationsverfahren für Reaktor-Kühlkreisläufe zu schaffen, das für die Dekontamination einer gleich grossen Stahloberfläche kleinere Mengen an Chemikalien und an Spülwasser benötigt, als die bekannten zweistufigen Verfahren, das eine solche Aufbereitung von gebrauchter Dekontaminationslösung zulässt, dass feste radioaktive Abfallstoffe nur in minimalsten Mengen anfallen und die anfallenden flüssigen Abfälle allenfalls eine geringe, möglichst unterhalb des zugelassenen Grenzwertes liegende Radioaktivität aufweisen, und das eine leichte Steuerung des Dekontaminationsvorganges ermöglicht und eine Korrosion der reinen Stahloberflächen praktisch ausschliesst.

Die erfindungsgemässe Lösung der Aufgabe besteht in dem im Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren enthält die Dekontaminationslösung Ameisensäure und/oder Essigsäure und ein Formaldehyd und/oder Acetaldehyd enthaltendes Reduktionsmittel. Diese Chemikalien sind nicht nur sehr billig sondern auch relativ ungiftig, so dass bei der Handhabung dieser Dekontaminationslösung keine besonderen Vorsichtsmassnahmen erforderlich sind. Bei Kontakt mit den zu dekontaminierenden Stahloberflächen gehen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in Lösung. Das erfindungsgemässe Dekontaminationsverfahren ist demnach ein Einstufenverfahren, das gegenüber einem Zweistufenverfahren einen Gewinn an Zeit und Aufwand sicherstellt. Durch das in der Dekontaminationslösung enthaltene Reduktionsmittel werden in der Lösung die  $\text{Fe}^{2+}$  stabil gehalten. Die

## EP 0 073 366 B2

Flüssigkeit ist dann leicht grünlich gefärbt, aber klar durchsichtig ohne Trübung, und ihre Zusammensetzung kann während der Behandlung der Stahloberfläche verhältnismässig einfach überwacht werden. Es hat sich gezeigt, dass von einer solchen Dekontaminationslösung Eisenoxide 10 bis 50 mal schneller abgetragen werden als das reine Grundmaterial, und dies gestattet es, den Dekontaminationsvorgang ohne grosse Schwierigkeiten so zu führen, dass ein zu einer schädlichen Korrosion führendes Angreifen der reinen Stahloberfläche durch die Dekontaminationslösung praktisch ausgeschlossen ist. Für die Entsorgung werden aus der Dekontaminationslösung Eisenverbindungen ausgefällt. Da die gebrauchte Dekontaminationslösung nur  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen enthält, ergeben sich bei der Ausfällung keine Probleme. Die gebildeten Niederschläge haben die Eigenschaft, die in der Lösung enthaltenen radioaktiven Stoffe zu adsorbieren, so dass durch die Abtrennung des Niederschlages sehr hohe Fällungsdekontaminations-Faktoren erzielbar sind. Der abgetrennte feste Niederschlag enthält dann praktisch alle radioaktiven Stoffe aus der Dekontaminationslösung, während die Flüssigkeit allenfalls nur eine unwesentliche Restaktivität aufweist, die unterhalb der Toleranzgrenze liegen kann, und die Flüssigkeit so für eine Wiederverwendung regeneriert oder einer einfachen chemischen Entsorgung durch Zersetzung der gelösten Stoffe in gasförmige Produkte und Wasser, NaOH, evtl.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , zugeführt werden kann. Die chemische Zusammensetzung der erfindungsgemäss vorgesehenen Dekontaminationslösung gestattet, die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in Form von Eisenverbindungen auszufällen, deren Dichte etwa der Dichte von Eisenoxid entspricht oder die sich leicht in solche Eisenverbindungen umwandeln lassen. Der bei einem durchgeführten Dekontaminationsverfahren erhaltene radioaktive Abfall ist dann ungefähr gleich dem von der kontaminierten Oberfläche abgetragenen Material und stellt somit ein Minimum dar.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Im folgenden wird die Erfindung beispielsweise näher erläutert.

Es soll z.B. ein aus niederlegiertem oder rostfreiem Stahl hergestellter Reaktor-Kühlkreislauf in einem kontinuierlich ablaufenden Prozess dekontaminiert werden. Die Grösse der Innenfläche sowie das Fassungsvermögen des Kühlkreislaufes ist bekannt.

Als Dekontaminationslösung ist erfindungsgemäss eine wässrige Lösung von Ameisensäure und/oder Essigsäure und von wenigstens einem Formaldehyd und/oder acetaldehyd enthaltenden Reduktionsmittel zu verwenden.

Bei der kontaminierten Oberfläche sind in einer Schicht aus einer Mischung von Eisenoxiden radioaktive Stoffe adsorbiert, und durchvorgängige Probennahmen kann die Dicke und Zusammensetzung der abzutragenden Oberflächenschicht ermittelt werden (EP—A—36541). Aufgrund der zur Verfügung stehenden bzw. ermittelten Daten und der gegebenen Möglichkeiten, wie insbesondere der für die Dekontamination zur Verfügung stehenden Zeit, Heiz- bzw. Kühleinrichtungen usw., wird dann für die Dekontaminationslösung die zweckmässige Zusammensetzung, die benötigte Menge und auch der Prozessablauf in den Grundzügen festgelegt.

Von der in den Kühlkreislauf eingeführten Dekontaminationslösung werden die Oxide der kontaminierten Stahloberfläche direkt und/oder reduktiv gelöst und in lösliche Eisen(II)-Formiate und/oder Eisen(II)-acetate überführt, welche durch die in der Dekontaminationslösung vor allem durch in ihr enthaltene Reduktionsmittel geschaffenen reduzierenden Bedingungen stabilisiert sind und wobei insbesondere eine Oxydation zu auffallenden Eisen(III)-Verbindungen nicht stattfindet. Gebrauchte Dekontaminationslösung ist daher leicht grün gefärbt, aber klar durchsichtig und ohne Trübungen und enthält allenfalls beim Lösungsvorgang anfallende feste Partikel der Oxidschicht, die weder bei der Dekontamination selbst noch bei der Behandlung der gebrauchten Dekontaminationslösung für die Entsorgung störend in Erscheinung treten.

Eine im allgemeinen zu befriedigenden Resultaten führende Dekontaminationslösung nach der Erfindung braucht z.B. nur Ameisensäure und Formaldehyd enthalten, wobei im Liter Dekontaminationslösung beispielsweise 7—22 ml Ameisensäure und 12—36 ml Formaldehyd enthalten sind.

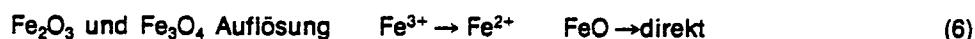
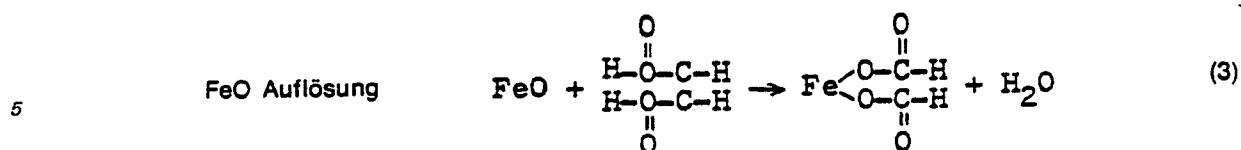
Ein solche Dekontaminationslösung ist bei Anwesenheit von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen charakterisiert durch folgende Formeln:



und für das Reduktionsmittel Formaldehyd



Für die Auflösung der kontaminierten Oberflächenschicht gilt:



15 Ein Mol Eisen reagiert mit zwei Mol Ameisensäure und, da die Molekulargewichte der für die Dekontaminationslösung verwendeten Stoffe ( $\text{HCOOH:MG} = 46,03$ ,  $\text{HCOH:MG} = 30,03$ ) niedrig sind, und, wie sich experimental gezeigt hat, 1 l Dekontaminationslösung bis zu 30 g Eisen in Form von  $\text{Fe}^{2+}$  aufnehmen kann, ergibt sich für die Dekontamination ein verhältnismässig geringer Chemikalienverbrauch, wobei zudem die Kosten für Ameisensäure und Formaldehyd niedrig sind, so dass  
20 das erfindungsgemässe Verfahren mit einer solchen Dekontaminationslösung besonders wirtschaftlich ist. Dies gilt auch dann, wenn anstelle von oder zusätzlich zu Ameisensäure und Formaldehyd Essigsäure und Acetaldehyd für die Dekontaminationslösung verwendet werden, so dass sich die Dekontaminationslösung nach der Erfindung im Vergleich mit bekannten Dekontaminationslösungen im allgemeinen durch einen niedrigen Chemikalienverbrauch und niedrigen Kosten sowie eine hohe Aufnahmekapazität für Eisen  
25 auszeichnet.

Die aus dem Kühlkreislauf austretende gebrauchte Dekontaminationslösung wird während des Ablösungsprozesses überwacht, wobei laufend die  $\text{Fe}^{2+}$ -, die Säure-, und die Aldehyd-Konzentration kontrolliert wird. Eine solche Kontrolle ist analytisch einfach und gestattet eine zuverlässige Steuerung des gesamten Dekontaminationsprozesses, durch die eine unzulässige Korrosion der reinen  
30 Metalloberfläche mit Sicherheit ausgeschlossen wird.

Die in der aus dem Kühlkreislauf austretenden Dekontaminationslösung enthaltenen Eisenverbindungen werden ausgefällt, und die gebrauchte und so gereinigte Dekontaminationslösung wird zur Wiederverwendung, d. h. zum erneuten Einleiten in den Kühlkreislauf regeneriert. Das Ausfällen der Eisenverbindungen erfolgt vorzugsweise elektrolitisch, indem die gebrauchte Dekontaminationslösung  
35 durch eine Elektrolysestufe geführt wird, die eine Eisenkathode und eine Graphitanode enthält.

An der Anode werden  $\text{COOH}^-$ -Ionen gemäss.



40 zu Ameisensäure oder zu  $\text{CO}_2$  und Wasser oxydiert und an der Kathode  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen gemäss



45 zu metallischen Eisen reduziert, an das zumindest ein erheblicher Anteil der in der Dekontaminationslösung enthaltenen radioaktiven Stoffe adsorbiert ist. Die aus der Elektrolysestufe austretende Dekontaminationslösung wird gegebenenfalls nach Ergänzung des Gehaltes an Ameisensäure und/oder Formaldehyd erneut in den Kühlkreislauf eingespeist. Anstelle der elektrolitischen kann auch eine chemische Ausfällung von  $\text{Fe}^{2+}$  vorgesehen sein, wobei dann allerdings darauf zu achten ist, dass  
50 durch den Ausfällungsprozess keine schädlichen Stoffe, vor allem keine S-Ionen, eingeschleppt werden. Im allgemeinen wird daher eine elektrolitische Ausfällung bevorzugt.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Dekontaminationsverfahrens ist, dass die Reaktionen beim Ablösen der kontaminierten Oberflächenschicht irreversibel verlaufen und deshalb ein Verschleppen von radioaktiven Stoffen auf nicht oder nicht mehr kontaminierte Oberflächenbereiche nicht zu erwarten  
55 ist.

Nach dem Abtragen der vorgesehenen Schichtdicke wird die Dekontaminationslösung aus dem Kühlkreislauf abgelassen. Nach dem Ablassen werden in jedem Fall irgendwelche Rückstände in dem Kühlkreislauf zurückbleiben. Bei dem Dekontaminationsverfahren nach der Erfindung sind zufolge der Zusammensetzung der Dekontaminationslösung nur solche Rückstände vorhanden, die durch eine  
60 einfache Wärmebehandlung bei  $175-300^\circ\text{C}$  thermisch in Eisenoxid und in gasförmige Zersetzungsprodukte, insbesondere  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  d. h. in dem Kühlkreislauf eigene Zersetzungsprodukte, zersetzt werden und daher keinerlei schädlichen Einfluss auf den Betrieb haben. Diese thermische Zersetzung der Rückstände kann durch Einleiten von Heissluft oder Heisswasser vorgenommen werden, im allgemeinen jedoch entfallen, da der Kühlkreislauf bei Wiedereinbetriebnahme sich in kurzer Zeit  
65 auf die erforderliche Temperatur erwärmt.

## EP 0 073 366 B2

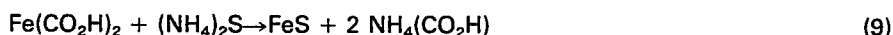
Ein nach der Dekontamination noch Restaktivitäten aufweisender Kühlkreislauf kann auf herkömmliche Weise durch Ionenaustausch nuklearrein gespült werden. Eine solche Spülung wird jedoch nur in Ausnahmefällen erforderlich sein, da Restaktivitäten durch eine entsprechende abzutragende Schichtdicke leicht auszuschliessen sind.

Die abgelassene gebrauchte Dekontaminationslösung wird für eine Entsorgung weiterbehandelt. Bei der Dekontaminationslösung nach der Erfindung ist der Transporter für die abgetragenen radioaktiven Stoffe das in Lösung gegangene Eisen selbst und nicht irgendein anderer zusätzlicher Stoff, so dass durch Ausfällen des Eisens aus der Dekontaminationslösung praktisch alle Aktivität in dem Präzipitat enthalten sein wird und die abgetrennte Flüssigkeit allenfalls nur zulässige Radioaktivität aufweisen wird.

Bei der Ausfällung zum Entsorgen wird angestrebt, dass alle in der gebrauchten Dekontaminationslösung enthalten radioaktiven Stoffe an eine möglichst kleine Menge Präzipitat adsorbiert werden, das Präzipitat sich leicht entsorgen lässt und die abgetrennte Flüssigkeit möglichst keinerlei Umweltbelastung ergibt. Im Gegensatz zu der bei der Regeneration von gebrauchter Dekontaminationslösung vorgesehene Ausfällung können bei der entsorgenden Ausfällung jedoch beliebige Stoffe, wie auch S-Verbindungen eingesetzt werden, sofern mit diesen auf wirtschaftliche Weise befriedigende Fällungsergebnisse erzielt werden.

Die hier infrage kommenden Fällungsverfahren sind in der Literatur sehr gut beschrieben (z.B. L. Hardinger «Taschenburch der Abwasserbehandlung» I. und II. Teil, Karl Hanser-Verlag, 1977), so dass auf Einzelheiten nicht eingegangen werden braucht. Summarisch werden hier lediglich erwähnt:

a) Fällung von  $\text{Fe}^{2+}$  als  $\text{FeS}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  gemäss



wobei Ammoniumformiat erhalten wird, das sich thermisch und/oder katalytisch in  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  zersetzen lässt, und als und Wasser unlösliches Eisen(II)-sulfid (D. 4,6) ausfällt, das ein verhältnismässig kleines Molekulargewicht (MG 87,9) hat, sehr gut filtrierbar ist und z.B. gegenüber Eisenhydroxid den Vorteil geringen Wassergehaltes im Filterkuchen hat, das aber bei der Entsorgung schwieriger ist, da es sich z.B. nur schwer einzementieren lässt. Zudem ist diese Ausfällung wegen des Schwefels besser nur dann anzuwenden, wenn die abgetrennte Flüssigkeit chemisch entsorgt und nicht zur Wiederverwendung als Dekontaminationslösung aufbereitet wird.

b) Fällung von  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  als Hydroxide gemäss

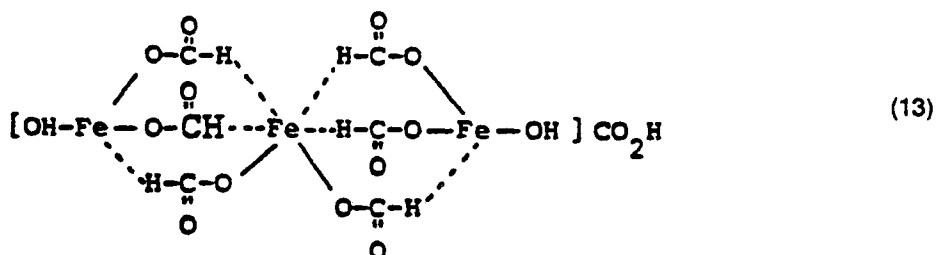


wobei als Fällungsreagenz z.B.  $\text{NaOH}$  verwendet werden kann.

Die Fällung als Eisen(II)-hydroxid hat den Vorteil, dass weniger  $\text{NaOH}$  verbraucht wird, aber den Nachteil, dass sich das Präzipitat etwas schwerer als Eisen(III)-hydroxid filtrieren lässt. Wenn dies unerwünscht ist, wird in der gebrauchten Dekontaminationslösung zuerst  $\text{Fe}(\text{II})$ -formiat zu  $\text{Fe}(\text{III})$ -formiat z.B. mit Wasserstoffperoxid oxydiert gemäss



wobei das Eisen(III)-formiat als Formiat der Hexaformiatotrieisen(III) base  $(\text{Fe}_3(\text{HCO}_2)_6(\text{OH})_2\text{HCO}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in der Struktur



vorliegt und ein Verhältnis  $\text{Fe}:(\text{HCO}_2) = 3:7$  zu beachten ist. Das erhaltene Eisen(III)-hydroxid lässt sich leichter als Eisen(II)-hydroxid von der Flüssigkeit z.B. durch Filtrieren abtrennen, zum Fällung wird jedoch mehr Fällungsmittel als bei Eisen(II)-hydroxid benötigt.

## EP 0 073 366 B2

Mit NaOH als Fällungsmittel ergeben sich die Reaktionen:



5 und



10 An dem ausfallenden Eisenhydroxid ist zumindest ein sehr grosser Anteil der in der Dekontaminationslösung enthaltenen radioaktiven Stoffe adsorbiert, und die vom Präzipitat abgetrennte Flüssigkeit, im vorliegenden Fall eine wässrige Lösung von Natriumformiat mit allenfalls Resten von Formaldehyd, wird nur sehr wenig oder gar nicht radioaktiv sein. Das Natriumformiat kann nun oxydativ zu NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt werden.

15 Ein Vorteil dieser Fällung besteht darin, dass das abgetrennte Präzipitat im Gewicht dem bei der Dekontamination abgetragenen Material entspricht, also praktisch keine Gewichtszunahme stattgefunden hat und dass sich das Präzipitat ohne weitere Behandlung leicht durch Mischen mit Zement entsorgen lässt, wobei zweckmässig dem Ferrozement ähnliche Produkte hergestellt werden, die einen besonders niedrigen Anfall an zu entsorgendem kontaminierten Material gewährleisten.

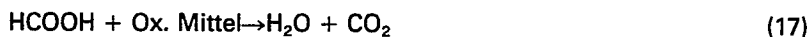
20 Ein weiterer Vorteil dieser Eisenhydroxid-Ausfällung ist durch die Zersetzbarkeit des erhaltenen Natriumformiates gegeben. Statt die bei der Dekontamination eines Kühlkreislaufes anfallende gesamte Menge an gebrauchter Dekontaminationslösung auf einmal dem Fällungsprozess zu unterwerfen, wird zweckmässig die Dekontaminationslösung in mehrere Chargen unterteilt. Der ersten Charge wird dann gegebenenfalls nach Behandlung mit Wasserstoffperoxid die erforderliche geringe Menge an Fällungsmittel, z.B. NaOH, zugesetzt, und nach dem Abtrennen des Präzipitats wird das erhaltene 25 Natriumformiat oxydativ, elektrolytisch oder pyrolytisch, wie oben angegeben, zersetzt. Das erhaltene flüssige Produkt wird dann Ausfällen der zweiten Charge Dekontaminationslösung verwendet usw. Man kommt daher mit einer bedeutend kleineren Menge an Fällungsmittel aus, und das entsorgende Fällungsmittel der gebrauchten Dekontaminationslösung kann als Kreisprozess gestaltet oder als solcher in einen kontinuierlichen Dekontaminationsprozess eingebaut werden. Besonders günstig ist ein solches Vorgehen, 30 wenn die nach dem Ausfällen abgetrennte Flüssigkeit noch gewisse Restaktivitäten aufweist, da damit eine entsprechende Verdünnung der Aktivität erzielt wird. Welches Fällungsverfahren im einzelnen Fall anzuwenden ist, ergibt sich aus den jeweils vorhandenen Einrichtungen, Ausführungsmöglichkeiten und insbesondere auch aus dem Fassungsvermögen des Kühlkreislaufs und der zu dekontaminierenden Materialmenge.

35 Das Trennen von Niederschlag und Flüssigkeit kann durch einfaches Filtrieren erfolgen. Zum leichten Filtrieren können der gebrauchten Dekontaminationslösung Flockungsmittel, wie z.B. Polyacrylamid, zugesetzt werden, durch die die ausgefallenen Partikel zu grösseren Partikeln zusammengefügt werden. Als bevorzugtes Flockungsmittel wird das Präzipitat eines früheren Fällungsprozesses verwendet.

40 Die abgetrennte Flüssigkeit wird, wie erwähnt, entweder zur Wiederverwendung als Dekontaminationslösung aufbereitet oder «chemisch» entsorgt. Zur chemischen Entsorgung wird insbesondere der Formaldehyd zu Ameisensäure oxidiert



45 und die so gewonnene Ameisensäure wird zusammen mit der vorhandenen Ameisensäure durch ein Oxydationsmittel in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  zersetzt



50 und ebenso werden Salze der Ameisensäure entsorgt.

Die so erhaltenen Abfallstoffe sind die umweltfreundlichsten überhaupt und führen zu keinen Problemen in der Beseitigung. Als Oxydationsmittel kann jedes beliebige verwendet werden, wobei bei der Auswahl im wesentlichen nur auf Wirtschaftlichkeit, d. h. auf niedrige Kosten, und darauf zu achten ist, 55 dass die vorteilhafte chemische Entsorgung nicht durch das Oxydationsmittel beeinträchtigt wird.

Vorstehend ist die Erfindung anhand einer einfachen Dekontaminationslösung mit Ameisensäure und Formaldehyd ausführlich behandelt worden; es ist jedoch ohne weiteres verständlich, dass diese Ausführungen auch für jede beliebige andere Zusammensetzung der Dekontaminationslösung nach der Erfindung Gültigkeit haben.

60 Das Dekontaminationsverfahren nach der Erfindung kann als kontinuierlich ablaufenden Prozess mit im Kreislauf umgewälzter Dekontaminationslösung wie auch als Batch-Prozess durchgeführt werden, wobei die erzielten Vorteile die gleichen sind.

Es hat sich insbesondere gezeigt, dass mit dem Dekontaminationsverfahren nach der Erfindung kontaminierte Oberflächen von niederlegiertem Stahl sowie von rostfreiem Stahl wirkungsvoll 65 dekontaminiert werden können. So konnte z.B. bei einer Probe aus rostfreiem Stahl, deren hauptsächlich

Magnetit aufweisende Oberfläche eine Aktivität von  $8 \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$  aufweis, durch das erfindungsgemässe Dekontaminationsverfahren die Aktivität bis auf  $0,025 \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$  vermindert werden, was bei einem Materialabtrag von etwa  $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$  einen hohen Dekontaminationsfaktor von 330 ergibt.

5 **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Dekontamination von Stahloberflächen, insbesondere in Reaktor-Kühlkreisläufen durch Abtragen der kontaminierten Oberflächenschicht mit einer säurehaltigen wässrigen Dekontaminationslösung und zur Aufbereitung der die abgelösten radioaktiven Stoffe enthaltenden  
10 verbrauchten Dekontaminationslösung für die Entsorgung, dadurch gekennzeichnet, dass die kontaminierte Stahloberfläche mit einer als Dekontaminationslösung dienenden wässrigen Lösung aus Ameisensäure und/oder Essigsäure zum Auflösen von Eisenoxiden und Eisen und aus wenigstens einem Formaldehyd und/oder Acetaldehyd enthaltenden Reduktionsmittel zur Stabilisierung der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in der Lösung behandelt und während der Behandlung die Lösungszusammensetzung überwacht wird, und dass  
15 aus der gebrauchten wässrigen Dekontaminationslösung alles gelöste Eisen als Eisenverbindung oder Eisenverbindungen ausgefällt wird, wobei die radioaktiven Stoffe von der bzw. den Eisenverbindung(en) adsorbiert werden, und das kontaminierte Präzipitat einer nuklearen Entsorgung zugeführt wird, während die aktivitätsfreie Lösung zur Wiederverwendung regeneriert oder chemisch entsorgt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Behandlung der kontaminierten  
20 Stahloberfläche die wässrige Dekontaminationslösung im Kreislauf umgewälzt wird, wobei aus der gebrauchten Dekontaminationslösung das gelöste Eisen ausgeschieden und die Dekontaminationslösung auf die Zusammensetzung für einen neuen Lösungsvorgang gebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass aus der gebrauchten Dekontaminationslösung das gelöste Eisen durch Elektrolyse ausgeschieden wird, wobei die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen  
25 vorzugsweise an einer Eisen-Kathode zu Metall reduziert werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Abtragen der kontaminierten Oberflächenschicht die Stahloberfläche einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von  $175^\circ$  bis  $300^\circ\text{C}$  unterworfen wird, bei welcher die Rückstände thermisch in Eisenoxid als einen der Stahloberfläche eigenen Stoff und in gasförmige Zersetzungsprodukte, insbesondere  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , zersetzt werden.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus der gebrauchten Dekontaminationslösung das gelöste Eisen als Sulfid ausgefällt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus der gebrauchten Dekontaminationslösung das gelöste Eisen als Eisen(II)-hydroxid ausgefällt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Eisenausfällung in der  
35 gebrauchten Dekontaminationslösung die gelösten Eisen(II)-Verbindungen durch Zugabe eines Oxydationsmittels, insbesondere Wasserstoffperoxid, zu Eisen(III)-Verbindungen oxydiert werden und als wasserunlösliche Eisen(III)-Verbindungen ausgefällt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass zum Ausfällen von Eisen(II)-hydroxid bzw. Eisen(III)-Verbindungen der gebrauchten Dekontaminationslösung Alkalimetall-Hydroxid oder- Carbonat, insbesondere  $\text{NaOH}$ , zugesetzt und nach dem Abtrennen des Präzipitats von der Flüssigkeit das in ihr vorhandene ameisensaure und/oder essigsäure Alkalimetallsalz oxydative zu Alkalimetall-Hydroxid, Alkalimetall-Carbonat, Kohlenoxide und Wasser zersetzt wird.
- 40 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausfällen von wasserlöslichen Eisenverbindungen aus der gebrauchten Dekontaminationslösung chargenweise vorgenommen wird, wobei nach dem Ausfällen einer ersten Charge Dekontaminationslösung und oxydative Behandlung der abgetrennten Flüssigkeit die so behandelte Flüssigkeit zum Ausfällen von Eisenverbindungen aus der zweiten Charge Dekontaminationslösung verwendet und der Vorgang so oft wiederholt wird, bis alles Eisen aus der gesamten Dekontaminationslösung ausgefällt ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die ausgefallten  
50 Eisenverbindungen durch Filtrieren von der Flüssigkeit getrennt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Filtrieren der gebrauchten Dekontaminationslösung ein Flockungsmittel zugesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass gebrauchter Dekontaminationslösung als Flockungsmittel Präzipitat eines vorgängigen Fällungsprozesses zugegeben wird.
- 55 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die ausgefallten Eisenverbindungen thermisch und/oder katalytisch in die radioaktiven Stoffe enthaltende Eisenoxide und in aktivitätsfreie gasförmige Zersetzungsprodukte, insbesondere  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , zersetzt werden und die Eisenoxide einer nuklearen Entsorgung zugeführt werden.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die die radioaktiven  
60 Stoffe enthaltenden Präzipitate durch Mischen mit Zement nuklear entsorgt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass durch Mischen der Präzipitate mit Zement ein Ferrozement ähnliches Produkt hergestellt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur chemischen Entsorgung die aktivitätsfreie Lösung durch ein Oxydationsmittel oxydiert und zu Wasser und insbesondere  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  
65  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und gegebenenfalls  $\text{NaOH}$  zersetzt wird.

**Revendications**

1. Procédé pour la décontamination de surfaces d'acier, en particulier, dans des circuits de réfrigération de réacteurs, par enlèvement de la couche superficielle contaminée, avec une solution aqueuse acide de  
 5 décontamination, de même que pour le traitement de la solution de décontamination usée contenant les matières radioactives dissoutes, pour l'élimination, caractérisé en ce qu'on traite la surface d'acier contaminée avec une solution aqueuse servant de solution de décontamination et constituée d'acide formique et/ou d'acide acétique en vue de dissoudre les oxydes de fer et le fer, ainsi que d'au moins un agent reducteur contenant du formaldéhyde et/ou de l'acétaldéhyde en vue de stabiliser les ions  $Fe^{2+}$   
 10 présents dans la solution dont la composition est contrôlée au cours du traitement, tandis que, de la solution aqueuse usée de décontamination, on sépare, par précipitation, tout le fer dissous sous forme d'un ou plusieurs composés de fer, les matières radioactives étant adsorbées par le ou les composés de fer et le précipité contaminé étant acheminé à une étape d'élimination nucléaire, tandis que la solution exempte d'activité est régénérée pour être réutilisée ou est éliminée chimiquement.
- 15 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, pour le traitement de la surface d'acier contaminée, on fait circuler la solution aqueuse de décontamination en circuit, le fer dissous étant précipité hors de la solution usée de décontamination, tandis que la solution de décontamination est amenée à la composition prévue pour un nouveau processus de dissolution.
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que, de la solution usée de décontamination, on  
 20 précipité le fer dissous par électrolyse, les ions  $Fe^{2+}$  étant réduits en métal, de préférence, sur une cathode en fer.
4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, après avoir enlevé la couche superficielle contaminée, on soumet la surface d'acier à un traitement thermique à une température de 175 à 300°C à laquelle les résidus sont décomposés thermiquement en oxyde de fer constituant une matière propre à la  
 25 surface d'acier, ainsi qu'en produits de décomposition gazeux, en particulier, en CO, en  $CO_2$  et en  $H_2O$ .
5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le fer dissous est précipité sous forme d'un sulfure hors de la solution usée de décontamination.
6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le fer dissous est précipité sous forme d'hydroxide de fer(II) hors de la solution usée de décontamination.
- 30 7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, avant la précipitation du fer dans la solution usée de décontamination, on oxyde les composés de fer(II) dissous en composés de fer(III) par addition d'un agent oxydant, en particulier, le peroxyde d'hydrogène, tandis qu'on les précipite sous forme de composés de fer(III) insolubles dans l'eau.
8. Procédé suivant la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que, pour précipiter l'hydroxyde de fer(II) ou des composés de fer(III) de la solution usée de décontamination, on ajoute un hydroxyde ou un  
 35 carbonate d'un métal alcalin, en particulier, NaOH et, après séparé le précipité du liquide, on décompose, par voie oxydante, le sel formiate et/ou le sel acétate d'un métal alcalin qui y est présent en un hydroxyde d'un métal alcalin, en un carbonate d'un métal alcalin, on oxydes de carbone et en eau.
9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la précipitation de composés de fer hydrosolubles hors de la solution usée de décontamination est effectuée en charges discontinues tandis que, après précipitation d'une première charge de la solution de décontamination et après traitement par oxydation du liquide séparé, on utilise le liquide ainsi traité pour précipiter des composés de fer hors de la  
 40 deuxième charge de la solution de décontamination et l'on répète le processus jusqu'à ce que tout le fer soit précipité hors de toute la solution de décontamination.
10. Procédé suivant une des revendications 5 à 9, caractérisé en ce qu'on sépare les composés de fer  
 45 précipités par filtration du liquide.
11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que, avant la filtration de la solution usée de décontamination, on ajoute un agent de floculation.
12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que, comme agent de floculation, on ajoute, à  
 50 la solution usée de décontamination, un précipité d'un processus de précipitation antérieur.
13. Procédé suivant la revendications 6 à 12, caractérisé en ce que les composés de fer précipités sont décomposés thermiquement et/ou catalytiquement en oxydes de fer contenant des matières radioactives, ainsi qu'en produits de décomposition gazeux exempts d'activité, en particulier, en CO, en  $CO_2$  et en  $H_2O$ , tandis que les oxydes de fer sont acheminés à une étape d'élimination nucléaire.
14. Procédé suivant une des revendications 5 à 13, caractérisé en ce que les précipités contenant des  
 55 matières radioactives sont soumis à une élimination nucléaire par mélange avec du ciment.
15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce qu'on prépare un produit analogue au ferro-ciment en mélangeant les précipités avec du ciment.
16. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, pour l'élimination chimique, on oxyde la  
 60 solution exempte d'activité au moyen d'un agent oxydant et on la décompose en eau et, en particulier, en CO, en  $CO_2$ , en  $Na_2CO_3$  et éventuellement en NaOH.



# Claims

1. A process for the decontamination of steel surfaces, particularly in nuclear reactor coolant circuits, by the removal of the contaminated surface layer by means of an acid-containing aqueous decontaminating solution and for the preparation of the used decontaminating solution containing dissolved radioactive materials for waste disposal, characterised in that the contaminated steel surfaces are treated with an aqueous solution serving as the contaminating solution made from formic acid and/or acetic acid for dissolving of iron oxides and iron, and from at least one reducing agent containing formaldehyde and/or acetaldehyde for stabilization of the  $\text{Fe}^{2+}$  ions in the solution while monitoring during the treatment the composition of the solution, and that all dissolved iron is precipitated from the used aqueous decontaminating solution as an iron compound or iron compounds while the radioactive materials are adsorbed by the iron compound(s), and the contaminated precipitate is passed to nuclear waste disposal while the solution free of radioactivity is regenerated for re-use or is passed to chemical waste disposal.
2. A process according to claim 1 characterised in that the aqueous decontaminating solution is recirculated in a loop for the treatment of the contaminated steel surfaces wherein the dissolved iron is separated out and the composition of the decontaminating solution is adjusted for a new dissolution cycle.
3. A process according to claim 2 characterised in that the dissolved iron is separated from the used decontaminating solution by electrolysis wherein the  $\text{Fe}^{2+}$  ions are preferably reduced to metal at an iron cathode.
4. A process according to claim 1 characterised in that after removal of the contaminated surface layer the steel surface is subjected to heat treatment at a temperature from  $175^{\circ}\text{--}300^{\circ}\text{C}$  wherein the residue is decomposed thermally into iron oxide as one of the own materials of the steel surface and into gaseous decomposition products, particularly  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
5. A process according to claim 1 characterised in that the dissolved iron is precipitated from the used decontaminating solution as a sulphide.
6. A process according to claim 1 characterised in that the dissolved iron is precipitated from the used decontaminating liquid as iron-(II)-hydroxide.
7. A process according to claim 1 characterised in that before precipitation of the iron in the used decontaminating solution, the dissolved iron-(II)-compounds are oxidized to iron-(III)-compounds by the addition of an oxidizing agent, particularly hydrogen peroxide and are precipitated as water-insoluble iron-(III)-compounds.
8. A process according to claim 6 or 7 characterised in that, to precipitate iron-(II)-hydroxide or iron-(III)-compounds from the used decontaminating liquid alkali metal hydroxide or carbonate, particularly  $\text{NaOH}$ , is added and after separation of the precipitate from the liquid the formic and/or acetic alkali metal salt present therein is oxidatively decomposed into alkali metal hydroxide, alkali metal carbonate, carbon dioxide and water.
9. A process according to claim 8 characterised in that the precipitation of water-soluble iron compounds from the used decontaminating solution is carried out in a batch process wherein after the precipitation of a first batch of decontaminating solution and the oxidizing treatment of the separated liquid the thus treated liquid is used for precipitation of the iron compounds from a second batch of decontaminating liquid and the process is repeated until all the iron is precipitated from the whole of the decontaminating solution.
10. A process according to one of claims 5 to 9, characterised in that the precipitated iron compounds are separated from the liquid by filtering.
11. A process according to claim 10 characterised in that before filtering a flocculating agent is added to the used decontaminating solution.
12. A process according to claim 11 characterised in that as flocculating agent the precipitate of a preceding precipitation process is added to the used decontaminating solution.
13. A process according to one of claims 6 to 12 characterised in that the precipitated iron compounds are decomposed thermally and/or catalytically into iron oxide-containing radioactive materials and radioactivity-free gaseous decomposition products, particularly  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and the iron oxides are passed to nuclear waste disposal.
14. A process according to one of claims 5 to 13 characterised in that the precipitation containing radioactive materials are subjected to nuclear waste disposal by mixing with cement.
15. A process according to claim 14 characterised in that by mixing the precipitate with cement a ferrocement-like product is produced.
16. A process according to claim 1 characterised in that for chemical waste disposal the radioactivity-free solution is oxidized with an oxidising agent and is decomposed to water and particularly  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and, in given cases,  $\text{NaOH}$ .