11 Veröffentlichungsnummer:

0 185 393 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85116401.2

(51) Int. Cl.4: G21F 9/00

2 Anmeldetag: 20.12.85

- 3 Priorität: 21.12.84 DE 3446931
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.06.86 Patentblatt 86/26
- Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

- 7) Anmelder: Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V.
 Bunsenstrasse 10
 D-3400 Göttingen(DE)
- 2 Erfinder: Weichselgartner, Heinrich, Dr. Dipl.-Chem. Rübezahlstrasse 43 D-8000 München 83(DE)
- Vertreter: von Bezold, Dieter, Dr. et al Patentanwälte Dr. D. von Bezold, Dipl.-Ing. P. Schütz, Dipl.-Ing. W. Heusler Maria-Theresia-Strasse 22 Postfach 86 02 60 D-8000 München 86(DE)
- Werfahren zum Dekontaminieren der Oberfläche eines Gegenstands.
- Auf die zu dekontaminierende Oberfläche wird in mehreren Schritten zuerst eine Schicht aus einem dekontaminierenden Material aufgebracht, welche die Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen vermag und beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Beizmittel und dergl. enthalten kann, und dann eine Schicht aus einem filmbildenden Material, welches das dekontaminierende Material mit den von diesem aufgenommenen Verunreinigungen aufnimmt und zu einer zusammenhängenden, abziehbaren Folie aushärtet. Die Folie, die die von der Oberfläche entfernten Verunreinigungen enthält, wird dann von der Oberfläche abgezogen.

EP 0 185 393 A1

Verfahren zum Dekontaminieren der Oberfläche eines Gegenstands

20

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Dekontaminieren einer Oberfläche eines Gegenstandes, bei welchem auf der Oberfläche eine abziehbare Schicht aus einem dekontaminierenden und einem schichtbildenden Material erzeugt und dann die Schicht mit den in ihr enthaltenen Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt wird.

In Wissenschaft und Technik tritt häufig die Aufgabe auf, die Oberfläche radioaktiv oder chemisch verunreinigter Gegenstände zu reinigen ("dekontaminieren"). Die zu dekontaminierenden Gegenstände können so verschieden sein wie oberflächlich hochradioaktiv metallische Strukturen aus Kernreaktoren und ein schwach kontaminierter Arbeitstisch aus einem Tritiumlabor.

Als besonders zweckmäßig haben sich Dekontaminierungsverfahren erwiesen, bei denen auf der zu dekontaminierenden Oberfläche eine abziehbare Schicht gebildet wird. Aus DD-A-81048 ist ein solches Verfahren bekannt, bei dem auf die zu dekontaminierende Oberfläche eine dickflüssige Mischung aus dekontaminierendem und filmbildendem Material aufgetragen wird, welche zur Dekontaminierung Formaldehyd und Ammoniumrhodanid und als Filmbildner Polyvinylalkohol enthält. Der Lösung können zur Dekontaminationsverstärkung Komplexbildner, Detergentien und/oder organische Säuren zugesetzt werden.

Aus der EP-A-47 857 ist ferner ein Verfahren zur Dekontamination radioaktiv verunreinigter Oberflächen bekannt, bei dem auf die zu dekontaminierenden Oberflächen eine Beizpaste aufgetragen wird, die ein Beizmittel, ein Netzmittel, einen Füllstoff und eine wässrige, filmbildende beizmittelresistente Kunststoffdispersion enthält. Das Beizmittel kann eine Mischung aus Salpetersäure, Salzsäure und Flußsäure oder konzentriete Salzsäure mit Zusatz von KJ oder Phosphorsäure mit Zinkoxid und Natriumnitrit enthalten. Als filmbildende Komponente werden wässrige Copolymerisatdispersion aus Vinylacetat, Ethylen und Vinylchlorid sowie Copolymerisatdispersionen aus Methacrylsäureestern verwendet.

Die oben erwähnten bekannten Verfahren haben zwar den Vorteil, daß kontaminierte Flächen in situ dekontaminiert werden können, daß kontaminierter Abfall lediglich in kompakter und fester Form anfällt und daß ein Abwaschen bzw. Spülen der dekontaminierten Oberflächen entfällt, somit auch jede Verdünnung und weitere Verbreitung von Aktivität oder Verunreinigungen. Nachteilig ist jedoch, daß die für die Einwirkung der Kontaminierungs- und Beizmittel zur Verfügung stehenden Zeit durch das Aushärten der filmbildenden Komponente begrenzt ist, so daß die Kontaminierungswirkung häufig zu wünschen übrig läßt.

Die vorliegende Erfindung vermeidet diesen Nachteil dadurch, daß man zuerst nur das dekontaminierende Material auf die Oberfläche aufbringt und einwirken läßt und anschließend dann erst das schichtbildende Material so aufbringt, daß es vor seiner Verfestigung zu der abziehbaren Schicht das dekontaminierende Material aufnimmt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man das dekontaminierende Material oder Beizmittel beliebig lange einwirken lassen und man ist auch hinsichtlich der verwendbaren Materialien freier, da man dekontaminierende Materialien, die an sich schwer mit Filmbildnern verträglich sind, vor dem Aufbringen des Filmbildners so modifizieren kann, daß eine gute Verträglichkeit gewährleistet ist.

Das Verfahren kann auch leicht an verschiedene Oberflächen und/oder Verunreinigungen und/oder Verunreinigungsgrade angepaßt werden.

Bei dem vorliegenden Verfahren wird auf die kontaminierte Oberfläche in mehreren Schritten zuerst ein Material aufgebracht, das die Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen sowie, falls gewünscht, die Oberfläche anzugreifen und oberflächlich aufzulösen vermag. Dann wird ein schichtbildendes Material (Filmbildner) aufgebracht, das das vorher aufgebrachte dekontaminierende Material mit den in diesem enthaltenen Verunreinigungen aufzunehmen und sich dann zu einem zusammenhängenden festen Körper zu verfestigen vermag. Anschließend wird der verfestigte, vorzugsweise elastische, schichtartige Körper, der die von der Oberfläche entfernten Verunreinigungen enthält, von der Oberfläche abgenommen. Der feste Körper hat also vorzugsweise die Form eines zusammenhängenden, flexiblen, folienartigen Gebildes, das sich von der gereinigten Oberfläche leicht abziehen läßt.

Das Verfahren läßt sich ohne weiteres mit dem gleichen oder einem abgeänderten Materialsystem wiederholen.

Das vorliegende mehrstufige Verfahren zur Oberflächendekontamination kann z. B. wie folgt durchgeführt werden:

a) Durch Aufstreichen, Aufspritzen mittels einer Hochdruck-Kolbenpumpe oder irgendein anderes geeignetes Verfahren wird auf die zu dekontaminierende Oberfläche eine erste Schicht aufgebracht, die in einer pastosen oder gelartigen oberflächenaktive Substanzen Matrix Lösungsmittel, (Tenside) und schwache (organische) Beizmittel enthalten kann. Diese Schicht hat die Aufgabe, die Oberfläche zu entfetten und gleichzeitig so vorzubereiten (vorzubeizen), daß eine gute Haftung des Matrixmaterials einerseits und ein optimaler Angriff eines anschließend aufgebrachten aggressiven Beizmittels gewährleistet ist. Durch Zusatz von thixotropen Materialien, wie amorpher Kieselsäure (SiO_z) kann verhindert werden, daß das Beizgemisch von senkrechten Wänden u. dgl. herabläuft, ehe es durch Zugabe von Harz oder einem anderen die Filmbildung bewirkenden Material zu der abziehbaren Folie verfestigt wird.

b) In einem zweiten Schritt, der zeitlich auf den Grad und die Art der Verschmutzung usw. abgestimmt werden kann, wird sodann ein aggressives, insbesondere ein anorganisches Beizmittel aufgebracht, ggf. mit Zusatz des Gels oder Verdickungsmittels, um ein Weglaufen, Abtropfen oder dgl. zu verhindern.

Nach Beendigung des Beizvorganges gemäß dem zweiten Verfahrensschritt, dessen Dauer durch Vorversuche optimiert wird, bringt man eine weitere Komponente auf, welche für sich alleine oder in Zusammenwirken mit Bestandteilen der vorher aufgebrachten Schicht(en) zur Ausbildung einer zusammenhängenden, elastischen Schicht oder Folie führt. Die Bestandteile, insbesondere Matrixbestandteile des im ersten und zweiten Verfahrensschritt aufgetragenen Materials können in das in diesem Verfahrensschritt aufgetragene, filmbildende Material einfach inkorporiert werden oder mit diesem Material durch Koagulation, Ausfällen oder Aushärten reagieren. Nachdem die Schichtstruktur sich genügend verfestigt hat, kann die gebildete Folie, die alle Bestandteile, einschließlich der von der Oberfläche abgetragenen Verunreinigungen enthält, entfernt, z.B. abgezogen werden.

Im Rahmen des vorliegenden Verfahrens können beispielsweise die folgenden chemischen Dekontaminationsmittel verwendet werden:

20

25

30

35

40

50

55

60

65

4

Effektive Dekontaminationsmittel für radioaktiv verseuchte metallische Oberflächen sollen den radioaktiven Belag auflösen und ihn vom System entfernen; weiterhin sollen sie nicht allzu korrosiv auf die Oberflächen wirken; analoges gilt selbstverständlich auch für chemische Verunreinigungen.

- Belaglösende Reagenzien sind beispielsweise Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Flußsäure, Oxalsäure und Citronensäure;
- Pufferreagenzien Wie Amine sorgen für Erhaltung der Acidität;
- Korrosionsinhibitoren wie Hexamethylentetramin und Tribenzylamin werden an der Oberfläche adsorbiert und unterbinden Wasserstoff--Entwicklung;
- Komplexbildner wie Karbonate, Phosphate, Fluoride, Citrate, Tartrate, Diethylentriamin, Ethylendiamintetraessigsäure halten Metallionen in Lösung und verhindern deren Wiederanlagerung;
- Reduktionsmittel, wie Hydrazin, Hydroxylamin unterstützen das Durchdringen von oxidationsresistenten Filmen auf Edelstahl;
- Oxidationsmittel, wie Kaliumpermanganat oder Natriumdichromat, überführen die Metallionen in höhere Wertigkeitsstufen und erhöhen so deren Löslichkeit und
- handelsübliche Tenside und Detergentien erleichtern die Ablösung von Schmier- und Fettfilmen.

Oft ist es nützlich, unterschiedliche Reagenzien abwechselnd einzusetzen und so die Effektivität zu erhöhen.

Gläser und organische Oberflächen können ionisierbare saure Gruppen aufweisen, die mit starken kationischen Kontaminationen nach Art von Ionenaustauschern in Wechselwirkung treten. Diese Kontamination kann dann durch Komplexbildner entfernt werden.

Acrylglas, PTFE, PE und auch Gummi können mit Mischungen von 20 % HNO, und 3 % HF oder Komplex-bildnern mit Detergentien behandelt werden.

Als Matrixmaterial der ablösbaren Beizfolien können z.B. in Wasser oder organischen Lösungsmitteln quellbare Substanzen wie

Polyvinylalkohole, wasserlöslich;

Polyvinylacetate, löslich in org. Lösungsmittel;

Polyethylenglykole, in Wasser und org. Lösungsmitteln löslich

Verwendung finden.

Allgemein gilt, daß Halogene, insbesondere Chloride und vor allem freies Chlor aus Korrosionsgründen nach Möglichkeit vermieden werden sollen. Auch organische Lösungsmittel, wie Ketone und Kohlenwasserstoffe, insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffe , sollen nicht verwendet werden, um die Abluft-Kohlefilter zur Jodrückhaltung, die bei Anlagen zur Beseitigung radioaktiven Abfalls normalerweise vorhanden sind, nicht zusätzlich zu belasten. Alkohole, auch höhere, wie Butylalkohol sind im allgemeinen verwendbar.

Beim Aufbringen der ersten Schichtkomponente werden vorzugsweise Tenside bzw Detergentien und relativ schwache Beizchemikalien beigemischt. Die Detergentien bewirken eine Entfettung der Oberflächen und die schwachen, z.B. organischen Reagenzien wie Oxalsäure, Citronensäure oder Milchsäure bewirken einen ersten Oberflächenangriff, der die für den weiteren Filmaufbau notwendige Haftung verbessert.

In einem zweiten Verfahrensschritt können dann aggressivere Beizchemikalien aufgebracht werden, z. B. Phosphorsäure mit Zusätzen an Inhibitoren und Komplexbildnern, ggf. zusammen mit Gelen und Verdickungsmitteln und/oder einer Komponente des schichtbildenden Materials.

In einem dritten und letzten Verfahrensschritt wird schließlich die Matrix, z.B. durch Applikation von härtbaren Harzen, wie Harnstoff-, Melamin- und Phenolharzen oder durch eine zweite Komponente, die mit einer vorher aufgebrachten Komponente unter Bildung einer Schicht reagiert, zur "abziehbaren Folie" ausgebildet. Die bislang mehr oder weniger gelförmig vorliegenden, locker aneinander haftenden Makromoleküle des Matrixmaterials, in dessen Zwischenräumen die Beizreagenzien und schließlich auch die vom Substrat abgelösten Metallionen, Radionuclide und kontaminierten Schmutz- und Fettschichten eingelagert worden waren, schließen sich dann z. B. durch Vernetzungsreaktionen zu einer aneinanderhängenden Schicht, der Film oder der Folie zusammen.

Die eingelagerten wässrigen Bestandteile und organischen Komponenten bewirken dabei, daß die Filme elastisch und flexibel bleiben, so daß sie nach entsprechender "Aushärtezeit" zusammenhängend abgezogen werden können, ohne daß infolge von Versprödung oder Austrocknung an der Oberfläche klebende oder aufgetrocknete Schichten zurückbleiben.

Beispiel 1

Abziehbare Beizfolie auf der Basis von Polyvinylacetaten, z.B. Polyvinylbutyral:

- 1. Pulverförmiges Polyvinylbutyral wird in
- 45 1.1 einem organischen Lösungsmittel gelöst, wie

Isopropylalkohol oder

Äthylglykol.

- 1.2 Polyethylenglykol (HO(CH2-CH2-O)n-H wird als
- a) Verdicker
- b) Komplexbildner (Additionsverbindung mit Säuren, Salzen, Harnstoff u.a.)
 - c) Esterbildner (mit zweibasischen Carbonsäuren erhöhte Elastizität der Filme)
 - d) Lösungsvermittler (für Säuren etc., wie H₂SO₄ oder H₂PO₄) zugegeben und weiterhin
- 1.3 Tenside und Detergentien, wie Laurylsulfonat zum Entfetten sowie
- 1.4 Zitronensäure als erstes Beizmittel und

10

25

35

50

1.5 Milchsäure

- als Beizmittel

- als Mischkomponente zur Unterstützung des Phasenübergangs organisch/wässrig

beigemischt. Diese pastöse Mischung wird auf die zu dekontaminierende Oberfläche durch Aufstreichen oder Aufspritzen in dicker Schicht aufgetragen.

Nach einer, durch Vorversuche zu bestimmenden Einwirkzeit (z.B. 15 - 60 Minuten) wird die

2. Komponente, bestehend aus mit

2.1 Polyethylenglykol verdickter

2.2 O-Phosphorsäure zusätzlich auf die erste Schicht aufgetragen.

Falls erforderlich, kann noch weitere

- 2.3 Milchsäure zugegeben werden, um die Mischbarkeit mit organischen Lösungsmitteln zu verbessern.
- Mit der dritten Komponente schließlich wird eine reaktive polymerisierbare Komponente oder Harzkomponente, in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, auf die ersten beiden Schichten aufgetragen. Dazu werden z.B.
- 3.1 Phenolharze, wie Phenodur, gelöst in
- 3.2 Butylglykol, Ethylglykol oder in einer Mischung aus beiden Glykolen, oder
- 3.3 Melaminharze, wie Hexamethoxymethylmelamin in einem

3.4 Lösungsmittelgemisch

aus Isopropanol, Butylacetat,

und Ethylglykol gelöst, oder

3.5 Harnstoffharze, gelöst in

3.6 Alkoholen (Ethanol, Butanol) aufgespritzt.

Kombinationen mit Harnstoffharzen härten gewöhnlich schnell aus. Es können verwendet werden

Plastopal RH (BASF)

Soamin 85 (SOAB)

Melaminharze:

Maprenal PS_x (Hoechst)

Cymel 300 (Cyanamid)

Phenolharze:

Phenodur PF 285.

Beispiel 2

Abziehbare Folie auf der Basis von wasserlöslichen Polyvinylalkoholen

- 1. Pulverförmiges PVA-Ausgangsmaterial, z.B. Wacker Polyviol B 08/140 oder M 13/140 wird in kaltem Wasser unter Rühren aufgelöst, Weichmacher wie beispielsweise Äthylenglycol und Tenside sowie Zitronensäure und Milchsäure als milde Beizmittel zugegeben. Zum Andicken kann wiederum Polyethylenglykol verwendet werden.
- Nach vorgegebener Einwirkzeit, in der die Tenside die metallische Oberfläche entfettet haben und die gelförmige Paste aufgrund der Beizwirkung der organischen Säuren gut auf dem zu dekontaminierenden Untergrund haftet, werden O-Phosphorsäure und weitere Anteile an Zitronensäure und Milchsäure, angedickt mit Polyethylenglykol aufgebracht und die Oberfläche stärker angebeizt.
 - 3. Die Ausbildung zur plastischen, abziehbaren Folie erfolgt in diesem Falle durch Aufbringung organischer Lösungsmittel, vorzugsweise höherer Alkohole wie z.B. Butylalkohol, die wiederum angedickt appliziert werden.

Auch durch die Zugabe von Salzen (Borax, Sulfaten oder Carbonaten) kann die Ausbildung der Folie erzielt werden, da diese gelierend bzw. sogar fällend wirken.

4. Auch der Zusatz von Vinnapas-Dispersionen (Copolymerisate von Vinylacetat und höheren Fettsäurevinylestern) verbessert die Ausbildung dicker, gut abziehbarer Folien.

Ansprüche

40

- 1. Verfahren zum Dekontaminieren einer Oberfläche eines Gegenstandes, bei welchem, auf der Oberfläche eine abziehbare Schicht aus einem dekontaminierenden und einem schichtbildenden Material erzeugt und dann die Schicht, mit den in ihr enthaltenen Verunreinigungen, von der Oberfläche entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst nur das dekontaminierende Material auf die Oberfläche aufbringt und einwirken läßt und anschließend das schichtbildende Material so aufbringt, daß es vor seiner Verfestigung zu der abziehbaren Schicht das dekontaminierende Material aufnimmt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß als dekontaminierendes Material ein Reinigungsmittel und ein chemisch aggressives Beizmittel enthält.
 - Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittel eine oberflächenaktive Substanz und/oder ein Lösungsmittel und/oder ein schwaches organisches Beizmittel enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das dekontaminierende und/oder das schichtbildende Material eine pastose oder gelartige Konsistenz hat.
 - 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß das dekontaminierende und/oder das schichtbildende Material ein Gel oder ein Verdickungsmittel enthält.

- 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das schichtbildende Material eine polymerisierbare Verbindung enthält.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
- a) zuerst ein erstes flüssiges oder pastoses oder gelartiges Material welches eine oberflächenaktive Substanz und/oder ein Lösungsmittel und/oder ein schwaches organisches Beizmittel enthält, auf die Oberfläche aufgebracht wird,
- b) ein zweites flüssiges, pastoses oder gelartiges Material, das ein chemisch aggressives anorganisches Beizmittel enthält, auf die Oberfläche aufgebracht wird, und
- c) anschließend ein drittes Material aufgebracht wird, welches mit den ersten beiden Materialien mischbar ist und beim Auftragen auf diese Materialien mit diesen die zusammenhängende, flexible abziehbare Schicht bildet.
- 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das dekontaminierende Material ein Pufferreagenz, wie ein Amin enthält.
- 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das dekontaminierende Material einen Korrosionsinhibitor, wie Hexamethylentetramin und

Tribenzylamin enthält.

- 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das dekontaminierende Material einen Komplexbildner, wie ein Karbonat, Phosphat, Fluorid, Citrat, Tartrat, Diethyltriamin, Ethylendiamintetraessigsäure, enthält.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das dekontaminierende Material ein Reduktionsmittel wie Hydrazin oder Hydroxylamin enthält.
- 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das dekontaminierende Material ein Oxidationsmittel, wie Kaliumpermanganat und Natriumdichromat enthält.
 - 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das dekontaminierende Material Ethylenglykol und/oder Polyethylenglycol und/oder ein Tensid und/oder Citronensäure und/oder Orthophosphorsäure enthält.
- 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das schichtbildende Material Polyvinylformalen und/oder Polyvinylbutyral und/oder eine Harnstoff-Formaldehydharz-Lösung enthält.
 - 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das dekontaminierende Material frei von Halogenen, insbesondere frei von Chlor ist.

35

15

20

25

40

45

50

55

60



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 85 11 6401

| Kategorie | | nts mit Angabe, soweit erforderlich, geblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4) |
|---|--|---|-----------------------------------|---|
| х | EP-A-0 047 857 | | 1,2,4, | G 21 F 9/0 |
| | * Ansprüche 1 u | nd 10 * | 6,13 | |
| A | EP-A-O 060 314 GESELLSCHAFT FÜ WIEDERAUFARBEIT KERNBRENNSTOFFE * Ansprüche 1 u | R UNG VON N) | 1,15 | |
| х | GB-A- 930 370 | (UKAEA) | 1,2,4, 6,8,10 | |
| | * Ansprüche 1,2 | ,9,14 und 15 * | , 10 | |
| A | GB-A- 848 588 | (UKAEA) | | RECHERCHIERTE |
| | | | | G 21 F |
| | | · | | |
| | | | | |
| | | | | |
| · | | | | |
| | | | | |
| Dec | vorhegende Recherchenbericht wur | de für alle Patentansprüche erstellt | | |
| | Recherchenort DEN HAAG | Abschlußgatum der Recherche | . NICOL | AS H.J.F. |
| X : vor Y : vor and A : tec O : nic | TEGORIE DER GENANNTEN Den besonderer Bedeutung allein besonderer Bedeutung in Verberen Veröffentlichung derselbe hnologischer Hintergrund htschriftliche Offenbarung ischenliteratur | petrachtet nach d | dem Anmeldedatu Anmeldung ange | nt, das jedoch erst am oder um veröffentlicht worden ist aführtes Dokument ngeführtes Dokument |