

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 313 843 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
13.05.1998 Patentblatt 1998/20

(51) Int Cl.6: **G21F 9/00**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
08.07.1992 Patentblatt 1992/28

(21) Anmeldenummer: **88116003.0**

(22) Anmeldetag: **28.09.1988**

(54) Verfahren zur Dekontamination von Oberflächen

Process for decontaminating surfaces

Procédé pour décontaminer des surfaces

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: **02.10.1987 CH 3846/87**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.05.1989 Patentblatt 1989/18

(73) Patentinhaber:
• **ABB Reaktor GmbH**
D-68167 Mannheim (DE)
• **PAUL SCHERRER INSTITUT**
CH-5303 Würenlingen (CH)

(72) Erfinder: **Schenker, Erhard**
CH-5416 Kirchdorf (CH)

(74) Vertreter: **Rupprecht, Klaus, Dipl.-Ing. et al**
c/o **ABB Patent GmbH,**
Postfach 10 03 51
68128 Mannheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 071 336 **EP-A- 0 160 831**
WO-A-84/03170 **DE-A- 2 004 600**

• **Enzyklopädie der technischen Chemie,**
Herausgegeben von **F. Ullmann, Berlin und**
Wien, 2. Auflage, Band 3, Seiten 414 und 415,
1929

EP 0 313 843 B2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dekontamination von Oberflächen nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Ein derartiges Verfahren ist aus der WO 84/03170 bekannt. Dieses Dokument bezieht sich bei seiner oxidierenden Phase auf den Zusatz von Ozon und erreicht damit offenbar eine niedrige Behandlungstemperatur. Ein solches Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß die Steuerung eines Prozesses mit einer gashaltigen Flüssigkeit als Reagens schwierig ist und das Ozon nicht einfach zu handhaben und außerdem giftig ist und überdies zu Explosionen führen kann.

Ferner ist aus der EP 0071336 A1 ein Verfahren zum chemischen Entfernen von Ablagerungen bekannt, bei dem unter dem Einsatz von Permanganatsalz in drei Schritten die Dekontamination erreicht wird. Der dort eingeschlagene Weg vermeidet offenbar den Einsatz von Chromsäure.

Auch nach der EP 0160831 A3 wird für den ersten Schritt nur Permangansäure verwendet. So daß offenbar eine Behandlungstemperatur von 100° C erforderlich ist. Dabei wird das Lösungsmittel unmittelbar in das Primärkühlmittel gegeben.

Weitere bekannte Verfahren sind in den zwei nachfolgenden Publikationen aufgeführt.

(1) "Decontamination of Nuclear Facilities to Permit Operation, Inspection, Maintenance. Modification or Plant Decommissioning", Technical Reports Series No. 249, International Atomic Energy Agency, Vienna 1985;

(2) Morell W., Bertold H.O., Opershall H., Fröhlich K.: "Dekontamination - Stand der Technik und aktuelle Entwicklungsziele, VGB Kraftwerkstechnik 66 (1986) 579-588.

So umfassen alle bekannten Verfahren zur Dekontamination der Oberflächen von Bestandteilen von Druckwasserreaktoren zwei oder mehr Behandlungsschritte, wobei in einem ersten Schritt das unlösliche Cr-III-Oxid in einer oxidierenden Phase zu löslichem 6-wertigem Chrom umgewandelt und dabei die ganze Oxidschicht aufgelockert wird. In einem zweiten Behandlungsschritt wird dann, meistens nach einer Zwischenspülung, die gelockerte Oxidschicht in einer sauren, reuzierenden und komplexbildenden Lösung aufgelöst und entfernt.

Für den ersten, d. h. den oxidativen Behandlungsschritt sind eine Reihe von Verfahren gebräuchlich, so z. B. die sogenannten "AP"-Verfahren, die in einer Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung bestehen, oder die "NP"-Verfahren, bei denen salpetersaure Lösungen zur Oxidation verwendet werden. Weitere bekannte Verfahren sehen die Verwendung von Permangansäure, Wasserstoffperoxid, Cer-IV-Salzen oder anderen Oxidationsmitteln vor.

Den meisten bekannten Verfahren ist gemeinsam, daß sie bei verhältnismäßig hohen Temperaturen, meistens zwischen 350 und 400 K, eingesetzt werden müssen. Dies ist mit verschiedenen schwerwiegenden 5 Nachteilen verbunden, wie die Notwendigkeit von verhältnismäßig kostspieligen und umständlichen Hilfseinrichtungen, Erhöhung der Korrosivität und Druckaufbau durch Wasserdampf bei Behandlungstemperaturen über 370 K.

Ein weiterer schwerwiegender Nachteil aller erwähnten Verfahren ist der Einsatz von Chemikalien, welche Elemente enthalten, die weder in den Werkstoffen der zu dekontaminierenden Bauteile noch im Kühlmittel vorkommen. Da komplizierte Bauteile oder ganze 10 Kühlkreisläufe von Kernreaktoren nur sehr schwer und mit erheblichem Aufwand vollständig gespült und somit nach der Dekontamination von allen Resten der eingebrachten Chemikalien gereinigt werden können, ist es in der Praxis nicht vermeidbar, daß Rückstände solcher 15 Chemikalien in den Kreisläufen verbleiben und unter Umständen den weiteren Betrieb der Kernreaktoren nachhaltig stören, sei dies durch Ablagerungen, lokale Korrosion oder durch Aktivierung.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein die geschilderten Nachteile bekannter Verfahren vermeidendes Dekontaminationsverfahren zu schaffen. Das bei tieferen Temperaturen, sogar bei der üblichen Raumtemperatur, wirksam ist und mit verhältnismäßig harmlosen Chemikalien auskommt, deren Elemente nicht "reaktorfremd" sind, sondern auch im Kühlmittel und in den Werkstoffen der Kühlkreislauf-Bestandteile üblicherweise enthalten sind. 20

Diese Aufgabe ist durch das Verfahren gemäß Patentanspruch 1 gelöst.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält die im ersten Behandlungsschritt eingesetzte Dekontaminationslösung Chromsäure (Chrom-VI-Oxid) und Permangansäure. Sowohl Chrom als auch Mangan sind in allen im Reaktorbau üblicherweise verwendeten 25 Stählen als Begleit- oder Legierungselemente vorhanden. Diese Chemikalien sind nicht nur preisgünstig, sondern in den eingesetzten Konzentrationen auch verhältnismäßig ungiftig und leicht zu handhaben. Um die Volumina der als flüssige radioaktive Abfälle zu betrachtenden verbrauchten Dekontaminationsmittel möglichst gering zu halten und den Einsatz gefährlicher Stoffe weiter zu minimieren, werden der im ersten Behandlungsschritt eingesetzten Dekontaminationslösung 30 nachher weitere Substanzen zugesetzt, welche die Lösung für den Einsatz im zweiten Behandlungsschritt geeignet machen. Als solche weitere Substanzen kommen Reduktionsmittel, wie Oxalsäure, Ascorbinsäure, Ameisensäure u.s.w. in Betracht. Die Reduktionsmittel bewirken, daß die Chromsäure, sowie die Permangansäure und deren Zersetzungsprodukte, also auch der Braunstein, in lösliche Chrom-III bzw. Mangan-II-Salze 35 umgewandelt werden.

Die Permangansäure kann vorzugsweise herge-

stellt werden, indem eine wässrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalipermanganats über einen Kationenaustauscher geleitet und so die freie Säure gebildet wird, die nach Zugabe von Chromsäure als Dekontaminationsmittel eingesetzt wird. Es sind auch Lösungen von Chromsäure und Salzen der Permangansäure als Dekontaminationsmittel geeignet; dabei werden allerdings durch das zusätzlich eingeführte Kation mit den radioaktiven Abfällen etwas höhere Salzfrachten anfallen. Charakterisierend für die Wirksamkeit des Dekontaminationsmittels sind der pH-Wert und das Redoxpotential der Lösung. Daher kann mittels dieser leicht erfaßbaren Meßgrößen der erste Behandlungsschritt überwacht und gesteuert werden.

Durch Reaktion der Permangansäure mit Bestandteilen der kontaminierten Oxidschichten und durch spontane Zersetzung der Permangansäure entsteht selbst bei üblichen Raumtemperaturen unlösliches Mangandioxid ("Braunstein"), das sich auf den Oberflächen niederschlägt. Die Verfärbung zeigt visuell überprüfbar die Wirksamkeit der Dekontaminationslösung an. Wegen der Anwesenheit von Chromsäure in der Dekontaminationslösung bilden sich keine fest haftenden Schichten, die sich anschließend nur schwer entfernen lassen würden. Durch den oxidativen ersten Behandlungsschritt lassen sich die Oberflächen der Kühlkreislauf-Bestandteile noch nicht vollständig von radioaktiven Stoffen befreien, weshalb zusätzlich ein zweiter Behandlungsschritt zur Entfernung der durch die oxidative Behandlung modifizierten Oberflächenschichten nötig ist. Der Erfolg des zweiten Behandlungsschrittes ist ebenfalls visuell überprüfbar, da die bräunlich-rot-violett gefärbten Oberflächenschichten von den dekontaminierten Oberflächen verschwinden.

Die Wirkung der im ersten Behandlungsschritt eingesetzten Dekontaminationslösung läßt sich durch Umpumpen, Rühren oder durch Anwendung von Ultraschall beträchtlich erhöhen. Durch die gleichen Maßnahmen kann auch die chemische Entfernung der modifizierten Oberflächenschichten im zweiten Behandlungsschritt beschleunigt werden.

Es hat sich gezeigt, daß die im ersten Behandlungsschritt modifizierten Oberflächenschichten zum Beispiel von Kohlenstoffstählen, nicht rostenden Chromstählen, Nickellegierungen und anderen im Reaktorbau gebräuchlichen Werkstoffen allein durch mechanische und oder hydraulische Einwirkung, zum Beispiel mittels eines Hochdruckwasserstrahls, abgetragen werden können, um eine einwandfreie Dekontamination zu erzielen.

Gemäß einer bevorzugten Ausbildung wird an den zweiten Behandlungsschritt anschließend die Lösung im Kreislauf über einen Ionenaustauscher geleitet und dabei die behandelte Oberfläche gespült.

Mit dieser Maßnahme entfällt ein zusätzliches Spülmedium.

Die Wirksamkeit des beschriebenen, erfindungsgemässen Verfahrens wurde an umfangreichem Proben-

material aus dem Primärteil schweizerischer und ausländischer Druckwasserreaktoren getestet. Es standen vor allem radioaktiv kontaminierte Proben aus folgenden Werkstoffen zur Verfügung:

- a) Platten aus ferritischem Chromstahl (Werkstoff Nr. 1.4001 nach DIN) aus der Dichtung des Mannlochdeckels von Dampferzeugern;
- b) Platten und Rohre aus austenitischen rostfreien Stählen;
- c) Dampferzeugerrohre aus Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen der Handelsbezeichnung INCOLOY 800 und aus Nickel-Chrom-Eisen-Legierungen der Handelsbezeichnung INCONEL 600. (INCOLOY und INCONEL sind eingetragene Warenzeichen der Firma International Nickel Company.)

Diese Proben a), b) und c) waren hauptsächlich durch das Kobaltisotop Co-60 kontaminiert.

Beispiel 1:

Die Proben a) aus ferritischem Chromstahl wurden bei Raumtemperatur (290 bis 295 K) während 16 Stunden mit einer Lösung von je 0,05 mol Chrom- und Permangansäure behandelt. Nach einer Zwischenspülung wurde ein Dekontaminationsfaktor (Verhältnis von gemessener Aktivität vor und nach der Behandlung) von 2 ermittelt. Eine weitere Behandlung bei Raumtemperatur in einer wässrigen 0,1 mol Lösung von Oxalsäure unter Einwirkung von Ultraschall führte nach 15 Minuten zu einem Dekontaminationsfaktor von etwa 20 und nach 6 Stunden zu einem Dekontaminationsfaktor von über 100. Nach der Behandlung waren die dekontaminierten Oberflächen der Proben metallisch blank und weder makroskopisch noch mikroskopisch erkennbar angegriffen.

Beispiel 2:

Proben c) aus Nickel-Chrom-Eisen-Legierungen der Handelsbezeichnung INCONEL 600 wurden bei Raumtemperatur während 16 Stunden mit einer Lösung von 0,1 mol Chromsäure und 0,004 mol Kaliumpermanganat behandelt. Nach einer Zwischenspülung wurde ein Dekontaminationsfaktor von lediglich 1,2 festgestellt. Nach einer weiteren Behandlung bei Raumtemperatur mit einer wässrigen Lösung von 0,1 mol Oxalsäure während 6 Stunden mit Ultraschalleinwirkung wurde ein Dekontaminationsfaktor von 12 ermittelt.

Beispiel 3:

Proben a) aus ferritischem Chromstahl, Proben b) aus austenitischen rostfreien Stählen sowie Proben c) aus INCOLOY 800 und aus INCONEL 600 wurden je während 16 Stunden bei Raumtemperatur in wässrigen Lösungen mit 0,01 bis 0,1 mol Chromsäure und 0,001

bis 0,05 mol Permangansäure behandelt, wobei das Verhältnis Chromsäure zu Permangansäure zwischen 1:10 und 25:1 lag. Anschliessend wurden die Proben je während 6 Stunden bei Raumtemperatur in einer wässrigen Lösung mit 0,1 mol Oxalsäure unter Ultraschalleinwirkung weiter behandelt. Schliesslich wurden an allen Proben, abhängig von der oxidativen Behandlung und vom Probenmaterial, Dekontaminationsfaktoren zwischen 10 und 1000 gemessen.

Beispiel 4:

Proben a) aus ferritischem Chromstahl und Proben c) aus INCONEL 600 wurden je während 16 Stunden bei Raumtemperatur in einer Lösung mit 0,1 mol Chromsäure und 0,05 mol Permangansäure behandelt. Nach einer anschliessenden Behandlung mit einem Wasserstrahl von 2,4 kbar (240 Pa) Druck bei einer Behandlungsgeschwindigkeit von 3.6 m²/Stunde wurden an den Proben a) aus ferritischem Chromstahl Dekontaminationsfaktoren von etwa 30 und an den Proben c) aus INCONEL 600 Dekontaminationsfaktoren von über 100 gemessen. Umfangreiche Nachuntersuchungen zeigten, dass durch diese Behandlungen die Oberflächen der Grundwerkstoffe nicht angegriffen wurden.

Beispiel 5:

Proben c) aus INCONEL 600 wurden während 16 Stunden bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0,05 mol Chromsäure und 0,002 mol Permangansäure besprüht. Nach einer anschliessenden weiteren Behandlung mit einem Wasserstrahl, wie im Beispiel 4, wurden Dekontaminationsfaktoren zwischen 20 und 80 ermittelt.

Beispiel 6:

Aus einer wässrigen Lösung von 0,4 mol Chromsäure und 0,1 mol Permangansäure wurde durch Zugabe eines Verdickungsmittels, das unter der Handelsbezeichnung AEROSIL (eingetragenes Warenzeichen der Firma Degussa) auf dem Markt erhältlich ist, eine Paste hergestellt. Die kontaminierten Oberflächen von Proben a) aus ferritischem Chromstahl wurden mit dieser Paste bestrichen. Nach einer Einwirkungszeit von 16 Stunden wurden die Proben mit einem Wasserstrahl, wie im Beispiel 4, behandelt. Es resultierten Dekontaminationsfaktoren zwischen 5 und 15.

Die beispielsweise beschriebenen Versuche und weitere umfangreiche Untersuchungen zeigten, dass die im Reaktorbau üblicherweise für die Kühlkreisläufe verwendeten Werkstoffe durch die Behandlungen nach dem erfindungsgemässen Verfahren nicht geschädigt werden, gleichgültig ob die so dekontaminierten Bauteile gealterte, wärmebehandelt, geschweisst oder verformt sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Dekontamination von Oberflächen, insbesondere an Bestandteilen von Kühlkreisläufen von Kernreaktoren, wobei in einem ersten Behandlungsschritt zur Auflockerung der radioaktiv kontaminierten Oberflächenschichten ein Oxidationsmittel aufgebracht wird und in einem zweiten Behandlungsschritt die aufgelockerten Oberflächenschichten mit Hilfe eines dem Oxidationsmittel zugesetzten Reduktionsmittels entfernt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel eine Chromsäure und Permangansäure oder deren Salze enthaltende Dekontaminationslösung verwendet wird, wobei die Dekontaminationslösung kein Ozon enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der erste und/oder zweite Behandlungsschritt unter Ultraschalleinwirkung durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Behandlungsschritt die Oberflächenschicht mechanisch oder hydraulisch abgetragen werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mit den Reduktionsmitteln versetzten Dekontaminationslösung organische Säuren und/oder Komplexbildner zugesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß an den zweiten Behandlungsschritt anschließend die Dekontaminationslösung im Kreislauf über einen Ionenaustauscher geleitet wird und dabei die behandelnden Oberflächen gespült werden.

Claims

1. Method of decontaminating surfaces, in particular on components of coolant circuits in nuclear reactors, an oxidising agent being applied in a first treatment step to loosen the surface layers which are radioactively contaminated, and the loosened surface layers being removed in a second treatment step with the aid of a reducing agent added to the oxidising agent, characterised in that a decontamination solution containing chromic acid and permanganic acid or salts thereof is used as the oxidising agent, the decontamination solution not containing any ozone.
2. Method according to Claim 1, characterised in that the first and/or second treatment step is carried out under the effects of ultrasound.

3. Method according to Claim 1, characterised in that the surface layers are removed mechanically or hydraulically in the second treatment step.
4. Method according to Claim 1, characterised in that organic acids and/or complexing agents are added to the decontamination solution to which the reducing agents have been added. 5
5. Method according to one of Claims 1 to 4, characterised in that, after the second treatment step, the decontamination solution is circulated over an ion exchanger and, at the same time, the treating [sic] surfaces are rinsed. 10
15

Revendications

1. Procédé de décontamination de surfaces, en particulier sur des pièces constitutives de circuits de refroidissement de réacteurs nucléaires, dans lequel, dans une première étape de traitement, on utilise un oxydant pour désagréger les couches superficielles contaminées par radioactivité, et dans une seconde étape de traitement, on enlève les couches superficielles désagrégées à l'aide d'un réducteur ajouté à l'oxydant, procédé caractérisé en ce que l'on utilise, comme oxydant, une solution de décontamination contenant de l'acide chromique et de l'acide permanganique ou de leurs sels, la solution de décontamination ne contenant pas d'ozone. 20
25
30
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on réalise la première et/ou la seconde étape de traitement sous l'action d'ultrasons. 35
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans la deuxième étape de traitement, les couches superficielles sont enlevées par voie mécanique ou par voie hydraulique. 40
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute des acides organiques et/ou des agents complexants à la solution de décontamination à laquelle on a ajouté le réducteur. 45
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, à la suite de la deuxième étape de traitement, on réutilise la solution de décontamination, après l'avoir fait passer sur un échangeur d'ions, pour rincer les surfaces traitées. 50

55