

(19)



(11)

EP 1 968 075 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

10.09.2008 Patentblatt 2008/37

(51) Int Cl.:

G21F 9/00 (2006.01)

G21F 9/28 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08009058.2**

(22) Anmeldetag: **15.11.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR MK RS

(30) Priorität: **29.11.2005 DE 102005056727**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:

06818538.8 / 1 955 335

(71) Anmelder: **Areva NP GmbH**

91052 Erlangen (DE)

(72) Erfinder:

- **Bertholdt, Horst-Otto**
91301 Forchheim (DE)
- **Maciel, Terezinha Claudete, Dr.**
96052 Bamberg (DE)
- **Strohmer, Franz, Dr.**
96502 Bamberg (DE)

(74) Vertreter: **Mörtel & Höfner**

Patentanwälte

Äussere Sulzbacher Strasse 159/161

90491 Nürnberg (DE)

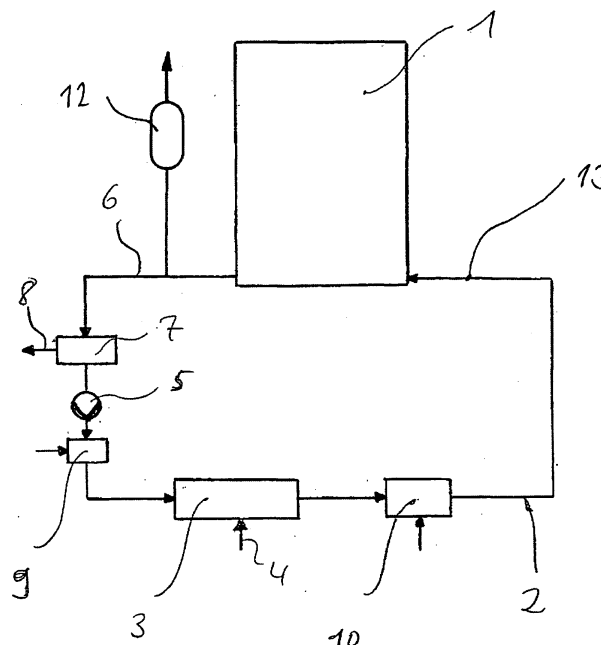
Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 16-05-2008 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Verfahren zur Dekontamination einer eine Oxidschicht aufweisenden Oberfläche einer Komponente oder eines Systems einer kerntechnischen Anlage**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dekontamination einer eine Oxidschicht aufweisenden Oberfläche einer Komponente oder eines Systems einer kern-

technischen Anlage, bei dem die Oxidschicht mit gasförmigem Stickoxid (NO_x) als oxidationsmittel behandelt wird.



EP 1 968 075 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dekontamination einer eine Oxidschicht aufweisenden Oberfläche einer Komponente oder eines Systems einer kerntechnischen Anlage. Während des Betriebs eines Leichtwasserreaktors bildet sich auf System- und Komponentenoberflächen eine Oxidationsschicht, die entfernt werden muss, um beispielsweise im Falle von Revisionsarbeiten die Strahlenbelastung des Personals möglichst gering zu halten. Als Material für ein System bzw. eine Komponente kommt vor allen Dingen austenitischer Chrom-Nickel-Stahl beispielsweise mit 72% Eisen, 18% Chrom und 10% Nickel in Frage. Durch Oxidation bilden sich auf den Oberflächen Oxidschichten mit spinellartigen Strukturen der allgemeinen Formel AB_2O_4 . Das Chrom kommt dabei immer in dreiwertiger, Nickel immer in zweiwertiger und Eisen sowohl in zwei- als auch in dreiwertiger Form in der Oxidstruktur vor. Derartige Oxidschichten sind chemisch nahezu unlöslich. Der Entfernung bzw. Auflösung einer Oxidschicht im Rahmen eines Dekontaminationsverfahrens geht somit stets ein Oxidationsschritt voraus, bei dem das dreiwertig gebundenen Chrom in sechswertiges Chrom überführt wird. Dabei wird die kompakte Spinellstruktur zerstört und es bilden sich Eisen-, Chrom- und Nickeloxide, die in organischen und mineralischen Säuren leicht löslich sind. Herkömmlicherweise schließt sich daher an einen Oxidationsschritt eine Behandlung mit einer Säure, insbesondere mit einer komplexierenden Säure, etwa Oxalsäure an.

[0002] Die erwähnte Voroxidation der Oxidschicht wird herkömmlicherweise in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat und Salpetersäure oder in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat und Natriumhydroxid durchgeführt. Bei einem aus EP 0 160 831 B1 bekannten Verfahren wird im sauren Bereich gearbeitet und anstelle von Kaliumpermanganat Permangansäure eingesetzt. Die genannten Verfahren haben den Nachteil, dass sich während der Oxidationsbehandlung Braunstein (MnO_2) bildet, der sich auf der zu behandelnden Oxidschicht absetzt und den Übertritt des Oxidationsmittels (Permanganat-Ion) in die Oxidschicht hemmt. Bei herkömmlichen Verfahren kann daher die Oxidschicht nicht in einem Schritt vollständig aufoxidiert werden. Vielmehr müssen als Diffusionssperre wirkende Braunsteinschichten durch zwischengeschaltete Reduktionsbehandlungen entfernt werden. Normalerweise sind drei bis fünf solcher Reduktionsbehandlungen erforderlich, was mit entsprechend hohem Zeitaufwand verbunden ist. Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren ist die große Menge an Sekundärabfall, die sich vor allem durch die Entfernung des Mangans mittels Ionentauscher ergibt.

[0003] Neben der Permanganatoxidation wird in der Literatur die Oxidation mittels Ozon in wässriger saurer Lösung unter Zusatz von Chromaten, Nitraten oder Cer-IV-Salzen beschrieben. Die Oxidation mit Ozon unter den genannten Bedingungen erfordert Prozesstemperaturen im Bereich von 40-60°. Unter diesen Bedingungen ist jedoch die Löslichkeit und die thermische Beständigkeit des Ozons relativ gering, so dass es nahezu unmöglich ist, an einer Oxidschicht Ozonkonzentrationen zu erzeugen, die ausreichend hoch sind, um die Spinellstruktur der Oxidschicht in akzeptabler Zeit aufzubrechen. Außerdem ist die Einbringung von Ozon in große Wasservolumina technisch aufwendig. Daher hat sich, trotz ihrer Nachteile, die Oxidation mit Permanganat bzw. Permangansäure weltweit durchgesetzt.

[0004] Davon ausgehend ist es die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Dekontamination einer eine Oxidschicht aufweisenden Oberfläche einer Komponente oder eines Systems einer kerntechnischen Anlage vorzuschlagen, welches wirksam arbeitet und insbesondere einstufig durchführbar ist.

[0005] Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gelöst, dass die Oxidation der Oxidschicht mit gasförmigen Stickoxid (NO_x) durchgeführt wird. Durch eine derartige Verfahrensweise wird zunächst der Vorteil erzielt, dass das Oxidationsmittel mit einer erheblich höheren Konzentration auf die Oxidschicht appliziert werden kann, als dies bei einer wässrigen Lösung mit ihrer begrenzten Lösefähigkeit für das Oxidationsmittel der Fall ist. Außerdem ist Stickoxid in wässriger Lösung weniger beständig als in der Gasphase. Hinzu kommt noch, dass ein Oxidationsmittel in wässriger Lösung, etwa dem Primärkühlmittel eines Leichtwasserreaktors, in der Regel eine Vielzahl von Reaktionspartnern findet, so dass ein Teil des Oxidationsmittels auf seinem Weg von der Einspeisestelle zur Oxidschicht verbraucht wird.

[0006] Bei völlig trockener Oxidschicht würden die erforderlichen Oxidationsreaktionen, insbesondere die Umwandlung von Chrom-III zu Chrom-VI, langsam ablaufen. Daher ist es vorteilhaft, wenn während der Behandlung auf der Oxidschicht ein Wasserfilm aufrechterhalten wird. Das Stickoxid (NO_x) findet dann in dem die Oxidschicht bedeckenden Wasserfilm bzw. in mit Wasser gefüllten Poren der Oxidschicht die zum Ablaufen der oxidativen Umsetzungen erforderlichen wässrigen Bedingungen vor. Für den Fall, dass ein vorher mit Wasser gefülltes System entleert und anschließend die Gasphasenoxidation durchgeführt wird, ist die Oxidschicht noch mit Wasser benetzt bzw. durchfeuchtet, ein Wasserfilm also schon vorhanden, so dass dieser gegebenenfalls während der Gasphasenoxidation nur noch aufrechterhalten werden muss. Ein Wasserfilm wird vorzugsweise mit Hilfe von Wasserdampf erzeugt bzw. aufrechterhalten.

[0007] Damit die gewünschten Oxidationsreaktionen in ökonomisch vertretbaren Zeiträumen ablaufen, kann eine erhöhte Temperatur erforderlich sein. Bei einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante ist daher vorgesehen, dass der Oberfläche eines Systems oder einer Komponente bzw. der auf ihr vorhandenen Oxidschicht Wärme zugeführt wird, was etwa mit Hilfe einer externen Heizeinrichtung oder vorzugsweise mit Hilfe von Heißdampf oder Heißluft erfolgt. Im erstgenannten Fall entsteht gleichzeitig auch der gewünschte Wasserfilm auf der Oxidschicht.

[0008] Bei einer weiteren besonders bevorzugten Verfahrensvariante wird als Oxidationsmittel Ozon verwendet. Bei

den in oder an der Oxidschicht ablaufenden Redox-Reaktionen wird Ozon zu Sauerstoff umgesetzt, der ohne weitere Nachbehandlung dem Abluftsystem einer kerntechnischen Anlage zugeführt werden kann. Ozon ist außerdem in der Gasphase wesentlich beständiger als in der wässrigen Phase. Löslichkeitsprobleme wie in der wässrigen Phase, insbesondere bei höheren Temperaturen, treten nicht auf. Das Ozongas kann somit in hohen Dosen an eine wasserbenetzte Oxidschicht herangeführt werden, so dass die Oxidation der Oxidschicht, insbesondere die Oxidation von Chrom-III zu Chrom-VI schneller vonstatten geht, insbesondere wenn bei höheren Temperaturen gearbeitet wird.

[0009] Nicht nur Ozon, sondern auch andere Oxidationsmittel haben in saurer Lösung ein höheres Oxidationspotential als in alkalischer Lösung. Ozon beispielsweise hat in saurer Lösung ein Oxidationspotential von 2,08 V, in basischer Lösung dagegen nur von 1,25 V. Bei einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante werden daher in dem die Oxidschicht benetzenden Wasserfilm saure Bedingungen geschaffen, was insbesondere durch die Zudosierung von Stickoxiden geschehen kann. Insbesondere im Falle von Ozon als Oxidationsmittel wird ein pH-Wert von 1 bis 2 eingehalten. Das Ansäuern des Wasserfilms erfolgt vorzugsweise mit Hilfe von gasförmigen Säureanhydriden. Diese bilden unter Wasseranlagerung im Wasserfilm Säuren.

[0010] Wenn die Säureanhydride oxidierend wirken, können sie gleichzeitig als Oxidationsmittel eingesetzt werden, wie dies bei einer weiter unten beschriebenen bevorzugten Verfahrensvariante der Fall ist.

[0011] Wie bereits erwähnt wurde, können die ablaufenden Oxidationsreaktionen durch Anwendung erhöhter Temperaturen beschleunigt werden. Im Falle der Oxidation mit Ozon hat sich ein Temperaturbereich von 40-70°C als besonders vorteilhaft herausgestellt. Ab 40 °C laufen die Oxidationsreaktionen in der Oxidschicht mit akzeptabler Geschwindigkeit ab. Eine Temperatursteigerung ist jedoch nur bis etwa 70 °C zweckmäßig, da bei höheren Temperaturen der Zerfall des Ozons in der Gasphase merklich zunimmt. Die Dauer für die Oxidationsbehandlung der Oxidschicht kann außer durch die Temperatur auch durch die Konzentration des Oxidationsmittels beeinflusst werden. Im Fall von Ozon werden innerhalb des o.g. Temperaturbereichs erst ab etwa 5 g/Nm³ akzeptable Umsatzraten, optimale Verhältnisse bei Konzentrationen von 100 bis 120 g/Nm³ erreicht.

[0012] Bei einer weiteren bevorzugten Verfahrensvariante werden zur Oxidation Gemische verschiedener Stickstoffoxide wie NO, NO₂, N₂O und N₂O₄ eingesetzt. Auch bei Verwendung von Stickoxiden kann die Oxidationswirkung durch Anwendung erhöhter Temperaturen gesteigert werden, wobei eine solche Steigerung ab etwa 80 °C spürbar ist. Die beste Effektivität wird erreicht, wenn in einem Temperaturbereich von etwa 110 °C bis etwa 180 °C gearbeitet wird. Die Oxidationswirkung kann außerdem, wie im Falle von Ozon auch, durch die Konzentration der Stickoxide beeinflusst werden. Eine NO_x-Konzentration von weniger als 0,5 g/Nm³ ist kaum wirksam. Vorzugsweise wird bei NO_x-Konzentrationen von 10 bis 50 g/Nm³ gearbeitet.

[0013] Bevor nach Abschluss der Oxidationsbehandlung eine Auflösung der auf einer Bauteiloberfläche vorhandenen Oxidschicht eingeleitet wird, ist eine Spülung der auf die oben geschilderte Art und Weise behandelten Oxidschicht, beispielsweise mit Deionat zweckmäßig. Bei einer bevorzugten Verfahrensvariante wird jedoch eine Oxidschicht im Anschluss an die Oxidationsbehandlung mit Wasserdampf beaufschlagt wird, wobei an der Oxidschicht eine Kondensation des Wasserdampfes erfolgt. Damit Wasserdampf kondensieren kann ist gegebenenfalls eine Abkühlung der Bauteiloberflächen bzw. einer auf ihnen vorhandenen Oxidschicht auf eine Temperatur unterhalb 100 °C erforderlich. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass durch diese Behandlung in oder an den Oxidschichten oder Bauteiloberflächen anhaftende Aktivität, etwa in Partikelform oder in gelöster oder kolloidaler Form in das Kondensat übertritt und mit diesem von den Oberflächen entfernt wird. Dieser Effekt macht sich bei Wasserdampf-Temperaturen oberhalb von 100 °C deutlich bemerkbar. Ein weiterer Vorteil dieser Vorgehensweise ist die vergleichsweise geringe Menge an anfallender Kondensatflüssigkeit.

[0014] Überschüssiger Wasserdampf, also solcher der nicht an den behandelten Oberflächen kondensiert ist, wird aus dem zu reinigenden System oder einem Behälter, in dem eine oxidative Behandlung durchgeführt wurde, entfernt und kondensiert. Zusammen mit dem von einer Bauteiloberfläche ablaufenden Kondensat wird es über einen Kationentauscher geführt wird. Auf diese Weise wird das Kondensat von der Aktivität befreit und kann problemlos entsorgt werden. Vorher kann allerdings eine weitere Behandlung zweckmäßig sein, insbesondere wenn Nitrationen enthalten sind, die aus der oxidativen Behandlung einer Oxidschicht oder einer Ansäuerung eines Wasserfilms mit Stickoxiden stammen. Die Nitrate werden vorzugsweise dadurch aus dem Kondensat entfernt, dass sie mit einem Reduktionsmittel, insbesondere mit Hydrazin zu gasförmigen Stickstoff umgesetzt werden. Dabei wird zweckmäßigerweise ein Molverhältnis von Nitrat zu Hydrazin von 1:0,5 bis 2:5 eingestellt.

[0015] Die beigefügte Abbildung zeigt ein Flussdiagramm für ein Dekontaminationsverfahren. Das zu dekontaminierende System 1, beispielsweise der Primärkreis einer Druckwasseranlage wird zunächst entleert. Bei der Dekontamination eines Bauteils, beispielsweise einer Primärsystem-Rohrleitung, wird dieses in einem Behälter angeordnet. Ein solcher Behälter würde im Flussdiagramm dem System 1 entsprechen. An das System 1 bzw. den Behälter ist ein Dekontaminationskreislauf 2 angeschlossen. Dieser ist gasdicht ausgeführt. Vor der Inbetriebnahme erfolgt eine Prüfung des Dekontaminationskreislaufs 2 und des Systems auf Dichtigkeit beispielsweise durch Evakuieren. Als nächster Schritt wird die gesamte Anlage also System 1 und Dekontaminationskreislauf 2 aufgeheizt. Zu diesem Zweck ist in den Dekontaminationskreislauf 2 eine Einspeisestation 3 für Heißluft und/oder Heißdampf angeordnet. Die Zuführung von

Luft bzw. Dampf erfolgt über eine Zuleitung 4. Im Dekontaminationskreislauf 2 ist weiterhin eine Pumpe 5 vorhanden, um das System 1 mit dem entsprechenden gasförmigen Medium zu füllen und dieses, solange erforderlich, in der gesamten Anlage umzuwälzen. Mit Hilfe heißer Luft oder Heißdampf wird das System auf die vorgesehene Prozesstemperatur, im Falle von Ozon auf 50-70°C gebracht. Zur Erzeugung eines Wasserfilms auf der Oxidschicht des Systems 1 bzw. einer in einem Behälter vorhandenen Systemkomponente wird über die Einspeisestation 3 Wasserdampf zudosiert. Sich abscheidendes oder kondensierendes Wasser wird am Systemausgang 6 mit Hilfe eines Flüssigkeitsabscheiders 7 abgetrennt und mit Hilfe einer Kondensatleitung 8 aus dem Dekontaminationskreislauf 2 entfernt. Zur Beschleunigung der CrIII/CrVI-Oxidation wird der die zu oxidierende Oxidschicht benetzende Wasserfilm angesäuert. Dazu werden an einer Einspeisestation 9 des Dekontaminationskreislaufes 2 gasförmige Stickoxide oder fein vernebelte Salpetersäure zudosiert. Die Stickoxide lösen sich im Wasser unter Bildung der entsprechenden Säuren, etwa unter Bildung von Salpeter- oder salpetriger Säure. Die zudosierten Mengen an NO_x bzw. Salpetersäure/salpetriger Säure werden so gewählt, dass sich im Wasserfilm ein pH-Wert von etwa 1 bis 2 einstellt. Sobald die erforderlichen Prozessparameter, also gewünschte Temperatur des Systems bzw. eines auf einer Oberfläche vorhandenen Oxidfilms, Vorhandensein eines Wasserfilms und Säuregrad des Wasserfilms, erreicht sind, wird dem System 1 über eine Einspeisestation 10 Ozon mit einer Konzentration im Bereich von vorzugsweise 100 bis 120 g/Nm³ bei in Betrieb befindlicher Pumpe 5 kontinuierlich zugeführt. Soweit erforderlich, erfolgt parallel zur Ozoneinspeisung eine kontinuierliche Einspeisung von NO_x (oder auch HNO_3) zur Aufrechterhaltung der sauren Bedingungen im Wasserfilm und Heißluft oder Heißdampf zur Aufrechterhaltung der Solltemperatur. Am Systemaustritt 6 wird ein Teil des sich im Dekontaminationskreislauf 2 befindlichen Gas/Dampfgemisches ausgeleitet, damit frisches Ozongas und gegebenenfalls sonstige Hilfsstoffe wie NO_x zudosiert werden können, wobei die ausgeleitete Menge der zudosierten Gasmenge entspricht. Die Ausleitung erfolgt über einen Gaswäscher zur Abscheidung von $\text{NO}_x/\text{HNO}_3/\text{HNO}_2$ und anschließend über einen Katalysator 12, in welchem eine Umwandlung von Ozon zu Sauerstoff erfolgt. Die ozonfreie, gegebenenfalls noch Wasserdampf enthaltende Sauerstoff-Luftmischung wird dem Abluftsystem des Kraftwerkes zugeführt. Während der Oxidationsbehandlung wird am Systemrücklauf 13 mit Hilfe von Messsonden (nicht dargestellt) die Ozonkonzentration gemessen. Eine Temperaturüberwachung erfolgt mit entsprechenden, im Bereich des Systems 1 angeordneten Messfühlern. Die Menge des zudosierten NO_x erfolgt in Abhängigkeit von der zugeführten Wasserdampfmenge. Pro Nm³ Wasserdampf wird mindestens 0,1g NO_x zugeführt und dadurch ein pH des Wasserfilms von <2 gewährleistet.

[0016] Wenn das in einer Oxidschicht vorhandene Cr-III in Cr-VI zumindest in einem wesentlichen Umfang umgewandelt ist, werden Ozon-, NO_x -, Heißlufterinspeisung abgestellt und ein Spülschritt eingeleitet. Vorzugsweise wird dazu die Oxidschicht mit Wasserdampf beaufschlagt und dafür Sorge getragen, dass die Bauteilflächen bzw. eine sich darauf befindliche Oxidschicht eine Temperatur von unter 100 °C aufweisen, damit der Wasserdampf daran kondensieren kann. Wie bereits weiter oben erwähnt, wird durch diese Behandlung in oder an der Oxidschicht vorhandene Aktivität entfernt. Außerdem werden die jeweiligen Oberflächen von Säureresten, hauptsächlich also von Nitraten freigespült. Diese sind bei der oxidativen Behandlung eines Oxidfilms oder bei der Ansäuerung eines auf einer Oxidschicht vorhandenen Oxidfilms aus den dazu verwendeten Stickoxiden durch Reaktion mit Wasser entstanden. Nach dem mit Wasserdampf durchgeführten Spülschritt liegt somit eine wässrige Nitrat und radioaktive Kationen enthaltende Lösung vor. Zunächst wird das Nitrat mit Hilfe eines Reduktionsmittels, die besten Ergebnisse wurden mit Hydrazin erzielt, zu gasförmigen Stickstoff umgewandelt, und damit aus der Kondensatlösung entfernt. Um das Nitrat vollständig zu entfernen wird vorzugsweise eine stöchiometrische Menge an Hydrazin eingesetzt, d.h. es wird ein Molverhältnis von Nitrat zu Hydrazin von 2:5 eingestellt. Als nächstes werden die aktiven Kationen entfernt, indem die Lösung über einen Kationenaustauscher geführt wird.

[0017] Natürlich kann die Spülung einer oxidativ behandelten Oxidschicht auch erfolgen, indem das System 1 mit Deionat aufgefüllt wird. Beim Auffüllen wird das verdrängte Gas über den Katalysator 12 geführt und dabei das sich darin befindliche Rest-Ozon zu O_2 reduziert und, wie weiter oben schon erwähnt dem Abluftsystem des Kernkraftwerkes zugeführt. Die auf der Oberfläche der zu dekontaminierenden Bauteile bzw. der dort noch vorhandenen Oxidschicht vorliegenden Nitrationen, die durch Zudosierung von Salpetersäure oder durch Oxidation von NO_x entstanden sind, werden vom Deionat aufgenommen und verbleiben während der sich nun anschließenden zum Auflösen der Oxidschicht dienenden Behandlung in der Dekontaminationslösung. Dieser wird zu dem genannten Zwecke eine organische komplexierende Säure, vorzugsweise Oxalsäure, etwa entsprechend einem in EP 0 160 831 B1 beschriebenen Verfahren bei einer Temperatur von beispielsweise 95°C zugesetzt. Dabei wird die Dekontaminationslösung mit Hilfe der Pumpe 5 im Dekontaminationskreislauf 2 umgewälzt, wobei über einen Nebenschluss (nicht dargestellt) ein Teil der Lösung über Ionenaustauscherharze geführt und aus der Oxidschicht herausgelöste Kationen an den Austauscherharzen gebunden werden. Am Ende der Dekontamination erfolgt schließlich noch eine oxidative Zersetzung der organischen Säure mittels einer UV-Bestrahlung zu Kohlendioxid und Wasser, etwa entsprechend dem in dem EP-Patent 0 753 196 B1 beschriebenen Verfahren.

[0018] In einem Laborversuch wurde eine Gasphasenoxidation an einem Rohrstück einer Primärsystemrohrleitung durchgeführt. Dazu wurde ein dem beigefügten Flussdiagramm entsprechender Versuchsaufbau verwendet. Die Rohrleitung stammte aus einer Druckwasseranlage mit mehr als 25 Jahren Leistungsbetrieb und war mit einer Innenplattierung

aus austenitischen Fe-Cr-Ni-Stahl (DIN 1.4551) versehen. Dementsprechend dicht und schwer löslich war die auf der Rohrrinnenfläche vorhandene Oxidformation. In einem zweiten Laborversuch wurde die Oxidschicht von aus Inconel 600 bestehenden Dampferzeugerrohren, die 22 Jahre im Leistungsbetrieb waren, mit Ozon in der Gasphase voroxidiert. Sowohl zum ersten als auch zum zweiten Laborversuch wurden jeweils Vergleichsversuche mit Permanganat als Oxidationsmittel durchgeführt. In weiteren Versuchen wurden Originalproben aus einer Druckwasseranlage, die sich 3 Jahre lang im Leistungsbetrieb befanden, ausschließlich einer NO_x-Gasphasenoxidation unterzogen. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1, 2 und 3 zusammengefasst. Unter dem in den Tabellen angegebenen Begriff "Zyklus" ist 1 Voroxidations- und 1 Dekontaminationsschritt zu verstehen.

Tabelle 1: Dekontamination einer austenitischen Fe/Cr/Ni-Stahlplattierung (DIN 1.4551) aus einer Primärrohrlleitung eines Druckwasserreaktors

Dekontaminationsverfahren	Voroxidations-schritt Summe der Behandlungszeit [h]	Dekontaminationsschritt Summe der Behandlungszeit [h]	DF
Dekontverfahren auf Basis Permanganat + Oxalsäure 3 Zyklen, Temp. 90-95°C	40-60	20	10-17
Dekontverfahren auf Basis Ozon/NO _x -Gasphase 1 Zyklus, Temp. 50-55°C	12	6	300-400

Tabelle 2: Dekontamination von DWR/Dampferzeugerrohren aus Inconel 600

Dekontaminationsverfahren	Voroxidations-schritt Summe der Behandlungszeit [h]	Dekontaminationsschritt Summe der Behandlungszeit [h]	DF
Dekontverfahren auf Basis Permanganat + Oxalsäure 3 Zyklen, Temp. 90-95°C	40-60	20	3-8
Dekontverfahren auf Basis Ozon/NO _x -Gasphase 1 Zyklus, Temp. 50-55°C	6	6	30-60

Tabelle 3 Original Probe aus einer DWR Anlage (Werkstoff Nr. 1.4550, 3 Jahre Leistungsbetrieb)

Dekontaminationsverfahren	Behandlungsdauer gesamt	DF
Dekontverfahren auf Basis Permanganat + Oxalsäure 3 Zyklen, Temp. 90-95°C	36 Stunden	20-35
NO _x Behandlung 1 Zyklus, Temp. 150-160°C	12 Stunden	100-280

[0019] Es ist erkennbar, dass für die Gasphasenoxidation mit Ozon eine wesentlich geringere Behandlungszeit bei niedrigerer Temperatur erforderlich war als bei einer Voroxidation mit Permanganat. Überraschenderweise hat sich auch gezeigt, dass die sich der Voroxidation anschließende Dekontaminationsphase, bei der also die vorbehandelte Oxidschicht mit Hilfe von Oxalsäure abgelöst wurde, ebenfalls in wesentlich kürzerer Zeit durchgeführt werden konnte. Als weiteres überraschendes Ergebnis wurde festgestellt, dass bei einer erfindungsgemäßen Vorgehensweise wesentlich höhere Dekontaminationsfaktoren (DF) erreicht werden können. Da die Nachbehandlung bei den Versuchen und ihren entsprechenden Vergleichsversuchen jeweils gleich war, kann dieses Ergebnis nur als Auswirkung der Voroxidation in der Gasphase interpretiert werden. Diese schließt einen Oxidfilm offenbar in einer Weise auf, die das nachfolgende Auflösen der Oxidschicht mit Oxal- oder auch einer anderen komplexierenden organischen Säure erheblich begünstigt.

[0020] Vergleichbare Ergebnisse (siehe Tabelle 3) wurden bei einer ausschließlich mit NO_x als Oxidationsmittel arbeitenden Voroxidation erreicht.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Dekontamination einer eine Oxidschicht aufweisenden Oberfläche einer Komponente oder eines Systems einer kerntechnischen Anlage, bei dem die Oxidschicht mit gasförmigem Stickoxid (NO_x) als Oxidationsmittel behandelt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass während der Behandlung auf der Oxidschicht ein Wasserfilm aufrechterhalten und ein wasserlösliches Oxidationsmittel verwendet wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Wasserfilm mit Hilfe von Wasserdampf erzeugt wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Oberfläche bzw. der auf ihr vorhandenen Oxidschicht Wärme zugeführt wird.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Wärmezufuhr mit Hilfe von Heißdampf oder Heißluft erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Wärmezufuhr mit Hilfe einer externen Heizeinrichtung erfolgt.
- 30 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die zu behandelnde Oberfläche auf eine Temperatur von mindestens 80 °C, aufgeheizt wird.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 7,
gekennzeichnet durch
eine Temperatur von 110°C bis 180°C.
- 40 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass während der Behandlung eine NO_x -Konzentration von mindestens 1 g/Nm³ eingehalten wird.
- 45 10. Verfahren nach Anspruch 9,
gekennzeichnet durch
eine NO_x -Konzentration von 10 bis 50 g/Nm³.
- 50 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass im Anschluss an die Oxidationsbehandlung die behandelten Oberflächen mit Wasserdampf behandelt werden, wobei an den Oberflächen eine Kondensation des Wasserdampfes erfolgt.
- 55 12. Verfahren nach Anspruch 11,
gekennzeichnet durch
eine Temperatur des Wasserdampfes von größer 100 °C
13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass überschüssiger Wasserdampf kondensiert wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet,

dass das Kondensat über einen Kationentauscher geführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 12, 13 oder 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Kondensat zur Entfernung von darin enthaltenem Nitrat mit einem Reduktionsmittel behandelt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Reduktionsmittel Hydrazin eingesetzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,

gekennzeichnet durch

ein Molverhältnis von Nitrat zu Hydrazin von mindestens 1 zu 0,5.

18. Verfahren nach Anspruch 17,

gekennzeichnet durch

ein Molverhältnis von Nitrat zu Hydrazin von 1:0,5 bis 2:5.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

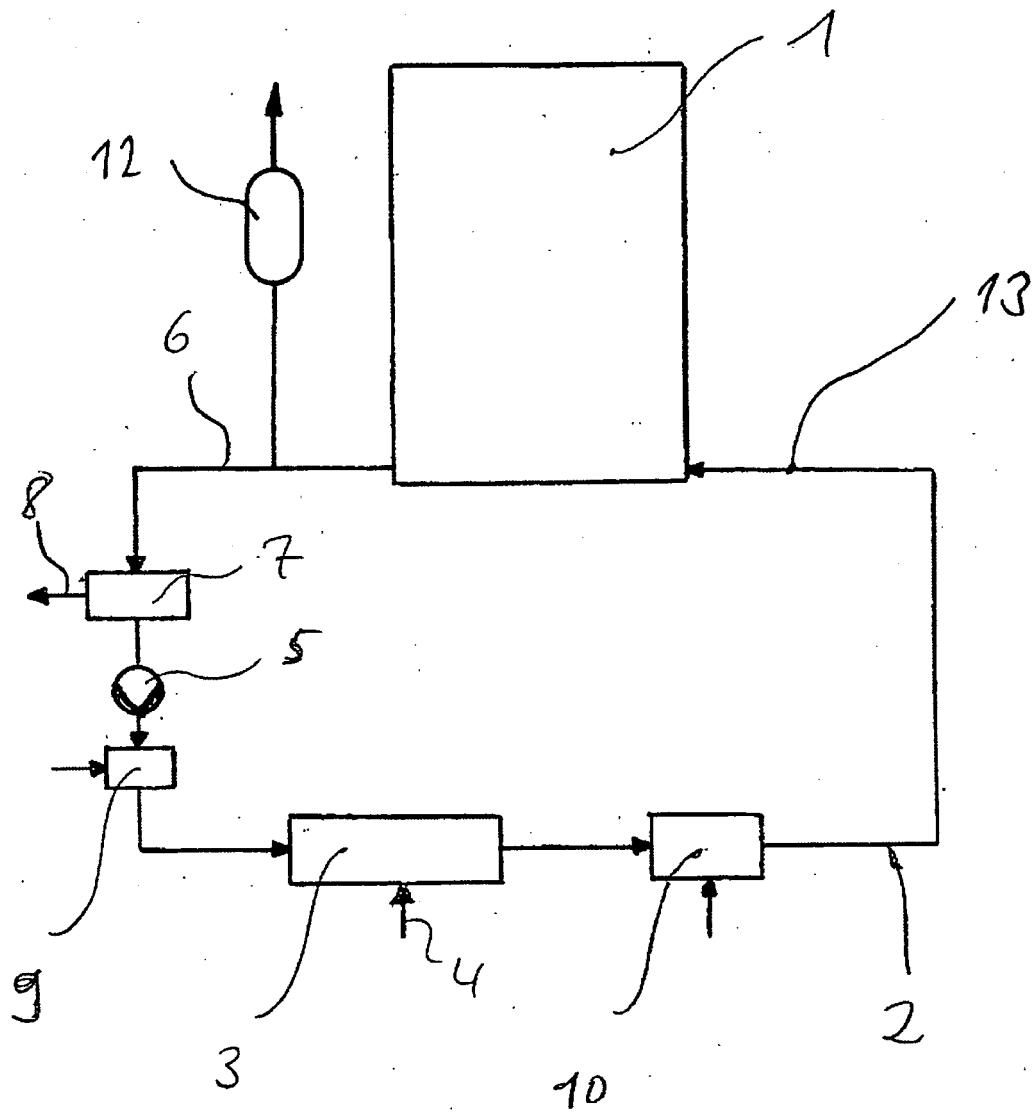
dadurch gekennzeichnet,

dass im Anschluss an die Oxidationsbehandlung die Oxidschicht mit einer wässrigen Lösung einer organischen Säure behandelt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19,

gekennzeichnet durch

die Verwendung von Oxalsäure.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 08 00 9058

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 98/53462 A (BRITISH NUCLEAR FUELS PLC [GB]; RUSHTON ALAN [US]; ARMIT JAMES CLARK [US]) 26. November 1998 (1998-11-26) * Seite 4, Zeile 1 - Seite 7, Absatz 2 *	1,2,9, 10,19	INV. G21F9/00
A	US 4 287 002 A (TOROK JOHN) 1. September 1981 (1981-09-01) * Spalte 4, Zeile 40 - Spalte 7, Zeile 20; Ansprüche 1,6; Beispiel 12 *	1-20	ADD. G21F9/28
A	US 2004/035443 A1 (YAITA YUMI [JP] ET AL) 26. Februar 2004 (2004-02-26) * das ganze Dokument *	1-20	
A	EP 0 727 243 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 21. August 1996 (1996-08-21) * das ganze Dokument *	1-20	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			G21F G21C A62D B08B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 5. August 2008	Prüfer Lohberger, Severin
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

5

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 08 00 9058

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-08-2008

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9853462	A	26-11-1998	AU	724767 B2	28-09-2000
			AU	7069898 A	11-12-1998
			CA	2288761 A1	26-11-1998
			EP	0981820 A1	01-03-2000
			JP	2001525937 T	11-12-2001
			US	6231683 B1	15-05-2001
			ZA	9803908 A	09-11-1999

US 4287002	A	01-09-1981	CA	1117852 A1	09-02-1982
			DE	3013551 A1	16-10-1980
			ES	8103453 A1	16-05-1981
			FR	2454159 A1	07-11-1980
			JP	1390951 C	23-07-1987
			JP	55135800 A	22-10-1980
			JP	61058800 B	13-12-1986
			SE	434894 B	20-08-1984
			SE	8001827 A	10-10-1980

US 2004035443	A1	26-02-2004	KEINE		

EP 0727243	A1	21-08-1996	DE	69613496 D1	02-08-2001
			DE	69613496 T2	25-04-2002
			FR	2730641 A1	23-08-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0160831 B1 [0002] [0017]
- EP 0753196 B1 [0017]