

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

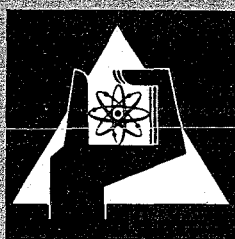
Dezember 1972

KFK 1573

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

**Dekontaminationsversuche an Metallflächen mit gas- und dampf-
förmigen Reagenzien**

S. Kunze



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KFK 1573

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

Dekontaminationsversuche an Metallflächen
mit gas- und dampfförmigen
Reagenzien

von

S. Kunze

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe

Zusammenfassung

Es wurden vergleichende Prüfungen der Dekontaminationswirksamkeit von dampfförmiger und flüssiger Salpetersäure (60° C und siedende Lösung) durchgeführt.

In den Versuchsreihen wurden verschiedenartig vorbehandelte Edelstahloberflächen (polierte, gebeizte, geschweißte, zusätzlich 500 Stunden bei 620° C und 1 atm heißdampfkorrodierte Proben) getestet.

Die Proben wurden mit schwach sauren, geträgerten Lösungen der Isotope ^{137}Cs , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^{144}Ce , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{59}Fe und ^{51}Cr oder Gemischen dieser Isotopen nach drei Verfahren (Eintrocknen auf der Oberfläche, Eintauchen in siedende Lösung, Einwirken unter Druck) kontaminiert und anschließend bei 200° bzw. 450° C wärmenachbehandelt.

Die Dekontaminationsuntersuchungen wurden in 2-, 4-, 8-molarer und azeotroper Salpetersäure mit bzw. ohne Netzmittelzusätze vorgenommen.

Ferner wurde das Korrosionsverhalten der Werkstoffe in netzmittelhaltiger und -freier Salpetersäure durch Bestimmung des Metallverlustes und metallographische Untersuchungen ermittelt und die Entfernbarekeit von Netzmittelrückständen auf Oberflächen durch einfaches Abspülen demonstriert.

Die Dekontaminationsergebnisse von 11 autoklavenkontaminierten Reaktormaterialien wurden in einer Tabelle zusammengefaßt.

Bei entsprechenden Versuchen, eine Dekontamination durch Beizen zwischen 100 und 400° C mit Chlorwasserstoff, Chlor, Stickstoffdioxid oder Gemischen dieser Gase mit Stickstoff oder Luft zu erreichen, ergaben sich trotz höherer Temperatur erheblich schlechtere Dekontaminationswerte.

Summary

Comparative tests of the decontaminating action of nitric acid both in the vapor phase and in the liquid phase (at 60° C in boiling solution) have been carried out. In the test series, stainless steel surfaces were investigated after conditioning by several methods (polishing, pickling, welding, or corroding in hot steam at 620° C and 1 atm for 500 hours).

The samples were contaminated with weakly acidic, carrier-containing solutions of the isotopes ^{137}Cs , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^{144}Ce , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{59}Fe and ^{51}Cr or mixtures thereof using three procedures (evaporation on the surface, submerging into a boiling solution, submerging under pressure), followed by a heat treatment at 200° C or 450° C.

The decontamination tests were done using 2-, 4-, 8-molar and azeotropic nitric acid with and without additions of surfactants.

Also the corrosion behavior of the materials was investigated in nitric acid with and without surfactants by determining the metal losses and by metallographic investigations; the removal of residual surfactants from the surfaces was demonstrated to be possible by simple rinsing.

The decontamination results of 11 reactor materials contaminated in an autoclave were tabulated.

Similar attempts to effect a decontamination by pickling between 100 and 400° C with hydrogen chloride, chlorine, nitrogen dioxide or mixtures thereof with nitrogen or air, led to lower decontamination factors despite the higher temperatures used.

Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung
2. Literaturübersicht
3. Herstellung der kontaminierten Proben
 - 3.1 Vorbehandlung der Proben
 - 3.2 Kontaminationsmittel
 - 3.3 Kontaminationsverfahren
4. Dekontaminationsversuche in der Dampfphase (Salpetersäuredampf)
 - 4.1 Dekontaminationsverfahren
 - 4.2 Meßtechnik
 - 4.3 Versuchsergebnisse
 - 4.3.1 Dekontaminationsergebnisse
 - 4.3.2 Oberflächenuntersuchungen
5. Dekontaminationsversuche in der Gasphase
 - 5.1 Ergebnisse
6. Schlußfolgerung

Manuskript eingereicht am 3.11.1972

1. Einleitung

Allen chemischen Oberflächendekontaminationsverfahren gemeinsam ist, daß die an der Oberfläche haftenden radioaktiven Verbindungen, die überwiegend als Oxide vorliegen, in wasserlösliche Salze übergeführt und anschließend mit geringen Mengen Wasser abgespült werden.

In Dekontaminationsanlagen werden kontaminierte Geräte und Anlagenteile, soweit es deren Beschaffenheit zuläßt, zur Reinigung in Becken mit Beizlösungen getaucht. Diese Methode erfordert zwar geringen apparativen Aufwand, jedoch den Einsatz relativ konzentrierter Lösungen, deren Standzeit infolge des sich rasch erhöhenden Aktivitätspegels sehr begrenzt ist. Da die erschöpften Lösungen in einen endlagerfähigen Zustand übergeführt - also neutralisiert und verfestigt - werden müssen, ergeben sich in der Folge erhebliche Volumina an radioaktiven Rückständen und hohe Kosten.

Diese Nachteile gaben Veranlassung zur Ausarbeitung des nachfolgend beschriebenen Dekontaminationsverfahrens in der Dampfphase.

Bei diesem Verfahren wird die Beizlösung verdampft, wobei sich das Beizgut über der Flüssigkeit in der Dampfphase befindet. Seine Kontaminationen werden durch die aufsteigenden Dämpfe gelöst und gelangen zum Großteil mit dem Kondensat in den Verdampfer zurück; der Rest wird durch Abspülen mit Wasser entfernt. Trotz der Aktivitätsanreicherung in der Ausgangslösung bleiben die Säuredämpfe praktisch frei von Radionukliden; ein vorzeitiges Unbrauchbarwerden der Reagenzien ist nicht zu befürchten. Der Anfall an radioaktivem Abfall wird demnach stark reduziert. Im Gegensatz zum Tauchverfahren kommen bei der Dekontamination mit gas- und dampfförmigen Reagenzien die kontaminierten Teile nur mit sauberen, in der Wirk-

samkeit nicht abfallenden Medien in Berührung. Dadurch wird jede Rückkontamination ausgeschlossen und eine höhere Reinigungswirkung erzielt. Als Nachteil des Verfahrens ist allerdings zu nennen, daß die Investitionskosten der Anlage aufgrund der erforderlichen Gasundurchlässigkeit und Resistenz gegenüber höheren Temperaturen und verstärkten chemischen Angriffen relativ hoch liegen.

Das Verfahren wurde zunächst im Labormaßstab getestet. Für die Untersuchungen wurden verschiedene Reaktorwerkstoffe (Edelstähle) eingesetzt.

Als Parameter wurden berücksichtigt

- Oberflächenvor- und -nachbehandlung der Proben
- Temperatur und Druck bei der Kontamination
- Konzentration und Einwirkdauer des Dekontaminationsmittels
- Netzmittelzusätze zum Dekontaminationsmittel

Zur Kontamination dienten die wichtigsten in der Praxis vorkommenden Spaltprodukte und Korrosionsnuklide.

2. Literaturübersicht

Die apparativ einfachste und derzeitig noch gebräuchlichste Ausführungsform des Beizens und auch des Dekontaminierens ist das Tauchverfahren, bei dem die zu reinigenden Gegenstände vollständig in die Beizlösungen (z.B. Salpetersäure) [1, 2, 3, 4] eingetaucht werden.

Bei ortsfesten Anlagen ist diese Methode jedoch nicht, bei voluminösen Gegenständen kaum durchführbar, oder mit zu umfangreichen Demontagearbeiten bzw. zu hohem Chemikalienverbrauch verbunden. Deshalb wurden für die Reinigung von z.B. Lagertanks, Kesseln, Rohrleitungen, Wärmetauschern, ja sogar Prozeßanlagen spezielle, überwiegend auf Sprühtechniken aufgebaute Verfahren entwickelt, die mit Wasserdampf, Schaum oder Beizgasen arbeiten. Diese Verfahren sind wirtschaftlich und wirksam; sie können auch für die Säuberung von Kleinteilen eingesetzt werden.

C.M. LOUCKS und Mitarbeiter [5, 6, 7] berichten über Wasserdampfreinigungsverfahren unter Zusatz von inhibierter Zitronen-, Ameisen-, Salz-, Phosphor- und Salpetersäure bei Temperaturen um 120° und 177° C.

R.D. TAYLOR und D.J. KVAM [8] sowie V. LEUPOLZ [9] beschreiben die Dekontamination von radioaktiv verschmutzten Anlagen und Geräten mit Wasserdampfsprühstrahlen ohne bzw. mit Zudosierung von Detergentien bei Temperaturen von 120° bis 145° C mit einem Dampfüberdruck von 7 bis 9 at.

Nach Ph. FOURNIER und St. LACHOVIEZ [10] können Zellen mit Heißwasserstrahlen von 80° C unter einem Druck von 10 bar mit Zusatz von Salpetersäure oder Natronlauge dekontaminiert werden.

D.B. CARROL, C.L. EDDINGTON und J.P. ENGLE [11] sowie R.B. WILSON [12] führten Dekontaminationsversuche mit stabilisiertem Schaum, unter Zusatz von Säuren und Surfactants bei Temperaturen oberhalb 30° C im Labor und Pilotanlagen durch.

Gasbeizversuche zur Entzunderung von Stahlbändern in inertgashaltigem (CO_2 oder N_2) Chlorwasserstoff bei Temperaturen zwischen $600 - 800^{\circ}$ C wurden von J. PEARSON und Mitarbeitern [13] vorgenommen.

M. LASER und E. MERZ [14] zeigten, daß die Fluorierung mit Schwefelhexafluorid oberhalb 800° C mit Erfolg zur Dekontamination von bestrahlten Brennelementen eingesetzt werden kann.

K. KNOTIK und H. BILDSTEIN [15] lieferten einen Beitrag zur Aufarbeitung von oxidischen thoriumhaltigen Kernbrennstoffpartikeln mit Chlorgas im Temperaturbereich zwischen 550 und $1\ 000^{\circ}$ C.

3. Herstellung der kontaminierten Proben

Als Versuchsmaterial dienten Edelstahl-Plättchen (Werkstoff 1.4541) von 25 x 25 x 1,5 mm Größe bzw. kreisrunde Plättchen (Werkstoff 1.4301, 1.4571, 1.4961/81/88, Inconel 600 und 625, Incoloy 800 und Hastelloy X) von 28 mm Durchmesser und 0,6 - 1,0 mm Stärke.

3.1 Vorbehandlung der Probeplättchen

Um möglichst reproduzierbare Oberflächen zu erhalten, wurden die Plättchen in parallelen Versuchsreihen wie folgt vorbehandelt:

- a) Zur Herstellung polierter Proben (p) wurden die Plättchen im Vibrationspoliergerät nacheinander je 8 Stunden mit wasserfestem Carborundum-Schleifpapieren Korn 320, 400, 600 und einer wäßrigen Tonerdesuspension behandelt. Anschließend wurden sie in spülmittelhaltigem Wasser gereinigt und mit Isopropanol bzw. Aceton entfettet.
- b) Zur Herstellung gebeizter Proben (b) wurden die Plättchen 20 min. bei 80° C in eine Beizlösung aus HNO_3 , HF, H_2SO_4 und H_2O getaucht und anschließend mit dest. Wasser, Isopropanol und Aceton abgespült.
- c) Zur Herstellung geschweißter Proben (s) wurden die Plättchen in der Mitte mit einer Schweißnaht versehen und nur mit Aceton entfettet.
- d) Ein Teil der polierten, gebeizten und geschweißten Proben wurde zusätzlich 500 h bei 620° C und 1 atm im zirkulierenden Dampfstrom (2 - 4 cm/sec) mit einem O_2 -Gehalt von ca. 5 - 10 ppm [16] korrodiert.

3.2 Kontaminationsmittel

Als Kontaminationsmittel dienten geträgerte (0,01 molar), schwach salz- oder salpetersaure Lösungen von ^{137}Cs , ^{90}Sr / ^{90}Y , ^{144}Ce , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{59}Fe und ^{51}Cr oder Gemische dieser Isotope mit einer Aktivität von 10 bis 20 $\mu\text{Ci/ml}$.

3.3 Kontaminationsverfahren

Das Aufbringen der Einzelnuclid- bzw. Mischnuclidlösungen erfolgt nach drei Verfahren: Das Eintrockenverfahren simuliert leichte, das Einwirkverfahren mittelstarke Kontamination; die Bedingungen des Autoklavenverfahrens entsprechen ungefähr denen, die in einem Leichtwasserreaktor vorliegen.

3.3.1 Eintrockenverfahren

Auf die Mitte der Proben wurden 50 μl der Nuklidlösung pipettiert. Der Flüssigkeitstropfen wurde mit einem Oberflächentrockner, der 25 cm oberhalb der Probe angebracht war, eingedunstet. Anschließend wurde die Probe entweder 2 Stunden bei 200°C oder eine Stunde bei 450°C gehalten.

3.3.2 Einwirkverfahren

Die Proben wurden 500 Stunden in der trägerhaltigen Isotopenlösung am Rückfluß gekocht, anschließend in destilliertem Wasser gespült, mit Warmluft getrocknet und entweder 2 Stunden bei 200°C oder eine Stunde bei 450°C gehalten.

3.3.3 Autoklavenverfahren (Einwirkverfahren unter Druck)

Die Proben wurden 500 h in der flüssigen Phase der Kontaminationslösung, die in einem 2 Liter-Hochdruckautoklaven auf 300°C erhitzt wurde (entsprechender Dampfdruck: 88 atm), gehalten und anschließend 2 Stunden bei 200°C getrocknet.

Die Radionuklide wurden durch jedes der beschriebenen Kontaminationsverfahren so fest fixiert, daß sie mit netzmittelhaltigem, destilliertem Wasser nicht mehr zu entfernen waren.

4. Dekontaminationsversuche in der Dampfphase (Salpetersäuredampf)

Die Dekontamination in der Dampfphase erfolgt ähnlich wie beim Eintauchen in Flüssigkeiten durch die Wirkung von Beizsäuren. Durch Zusatz von oberflächenaktiven Netzmitteln, die resistent sowohl gegen starke Säuren als auch gegen hohe Temperaturen und wie die Beizsäuren selbst wasserdampfflüchtig sein müssen, wird die Korrosion gelenkt. Die Oberflächenspannung muß während des gesamten Dekontaminationsvorgangs möglichst gleichbleibend niedrig gehalten werden, um Tröpfchenbildung⁺ auf den Metalloberflächen zu vermeiden, da es andernfalls zu unterschiedlich starkem Oberflächenangriff und zu ungleichmäßiger Entfernung der Radionuklide kommen könnte.

Das wasserdampfflüchtige Dekontaminationsmittel muß folgenden Bedingungen genügen: es muß

- a) aus praxisnahen Gründen einen relativ niedrigen Siedepunkt haben,
- b) eine schnelle und vollständige Benetzung bewirken,
- c) das Material von der Oberfläche gleichmäßig abtragen, wobei weder Lochfraß noch intergranulare Korrosion auftreten dürfen,
- d) mit den abzulösenden Nukliden einschließlich dem Grundmaterial leichtlösliche Salze bilden.

Nach unseren Erfahrungen werden diese Bedingungen am besten durch Salpetersäure erfüllt, in der die Oberflächenspannung durch Zusatz von 100 bis 300 ppm wasserdampfflüchtiger Perfluorcarbonsäuren auf etwa 25 Dyn/cm bei 20° C herabgesetzt wurde.

⁺Nicht zu verwechseln mit der vorübergehenden Tröpfchenbildung des Anfangsstadiums, die auf Temperaturdifferenzen zwischen Apparatur und eingebrachtem Gut zurückgeht.

Die Konzentration an Salpetersäure im System $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (Abb. 1) ist unterhalb des azeotropen Punkts (69,5 Gew.o/o HNO_3) in der Dampfphase geringer als in der Flüssigkeit. Um im Dampf (genauer im Kondensat) eine 2-, 4-, 8-molare HNO_3 -Konzentration zu erhalten, wurde daher in der Flüssigkeit, entsprechend den Angaben aus der Literatur, eine Konzentration von 9,0; 11,1; 13,1 Mol/l vorgelegt.

4.1 Dekontaminationsverfahren

Wie aus Abb. 2 a zu ersehen ist, kommen in der reinen Dampfphase die kontaminierten Proben nur mit dem aufsteigenden netzmittelhaltigen Säuredampf in Berührung. Dekontaminationsflüssigkeit und Kondensat sind vom Probegut getrennt.

Bei der Reinigung im Kondensat (Prinzip Soxhlet) kondensieren die netzmittelhaltigen Säuredämpfe in einem aufsteigenden Kühler und tropfen als Kondensat in den Dekontaminationsraum zurück (Abb. 2 b). Ist die Flüssigkeit im seitlich angebrachten kommunizierenden Rohr des Kondensatraumes bis zur oberen Biegung gestiegen, wird sie abgehebert und fließt in den Destillierkolben zurück.

Zum Vergleich der Dekontamination in der Dampfphase mit den bisher üblichen Tauchverfahren wurden in Parallelversuchen Proben in der unbewegten Flüssigkeit bei 60°C bzw. in siedender Lösung am Rückfluß dekontaminiert; hierbei entsprachen die Konzentrationen der eingesetzten Säure bei beiden Versuchsanordnungen den Säuredampfkonzentrationen der Parallelversuche in der Dampfphase.

Nach der Entfernung aus dem Dekontaminationsmittel wurden alle Proben in destilliertem Wasser abgespült, mit Warmluft getrocknet und ihre Restaktivität gemessen.

4.2 Meßtechnik

Die getrockneten Proben wurden vor und nach dem Dekontaminationsprozeß an einem digitalen Strahlungsmeßgerät MSStr 1104/1 mit Methandurchflußzähler MSMD 632/3 für β -strahlende Nuklide bzw. NaJ (Tl)-Szintillationsmeßkopf MSSZ 830/1 für γ -strahlende Nuklide ausgemessen. Die Anfangszählrate der Proben betrug maximal mehrere hunderttausend Impulse/min und sank im Laufe der Dekontamination in den günstigsten Fällen bis zu einigen Impulsen/min über dem Untergrund.

Die Mittelwerte aus jeweils mindestens 2 Messungen (Impulse/min) dienten für die Berechnung der Restaktivitäten und der Dekontaminationsfaktoren.

Die Reproduzierbarkeit der Dekontaminationsergebnisse ist relativ gut. Sie beträgt ± 40 o/o.

4.3 Versuchsergebnisse

4.3.1 Dekontaminationsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in den Abbildungen 3 bis 8 zusammengefaßt, wo sie als Restaktivitäten in Prozent (Dx o/o) bzw. als Dekontaminationsfaktoren (DF)

$$Dx \text{ o/o} = \frac{\text{Restaktivität} \cdot 100}{\text{Anfangsaktivität}} \quad \text{bzw.} \quad DF = \frac{\text{Anfangsaktivität}}{\text{Restaktivität}}$$

aufgetragen sind.

4.3.1.1 Dekontamination von Edelstahlproben (1.4541) in Abhängigkeit von der Konzentration des Dekontaminationsmittels (Salpetersäure) (Abb. 3)

- a) Die Dekontamination im aufsteigenden Säuredampf liefert überwiegend um etwa eine Größenordnung günstigere Ergeb-

nisse als die Tauchbehandlung bei 60° C.

Der größte Teil (ca. 3/4) der Aktivität wird bereits bei der Säuredampfbehandlung - offenbar durch Kondensatfilmbildung - und der Rest beim Abspülen mit dest. Wasser entfernt.

- b) Der Dekontaminationsgrad erreicht in 4 molarem Salpetersäuredampf (= 4 m Kondensat) sein Maximum. In 8 molaren Salpetersäuredämpfen wird Edelstahl unter Bildung von nitrosen Gasen angegriffen, in azeotropen verläuft diese Reaktion sehr heftig.

In der Flüssigphase liegt das Maximum bei einem höheren Salpetersäuregehalt, nämlich bei einer Konzentration von 8 Mol/Liter, ohne daß es zu Zersetzungerscheinungen kommt.

- c) Zusätze des wasserdampfvlüchtigen kationischen Fluorcarbonnetzmittels FC 134⁺ erhöhen die Dekontaminationswirksamkeit von 4 m Salpetersäuredampf.
- d) Heißdampfkorrodierte Proben lassen sich sowohl in der Dampf- als auch in der Flüssigphase schlechter dekontaminieren als nichtheißdampfkorrodierte.

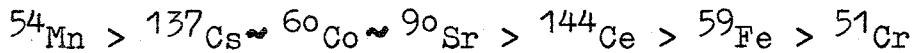
Die geringere Dekontaminierbarkeit ist wahrscheinlich auf die einige μ -dicken, haftfesten und schwerlöslichen, aber kontaminationsdurchlässigen Oxidschichten (bestehend aus α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ und Cr-Spinellen) [16] auf dem Metall zurückzuführen.

4.3.1.2 Entfernbarekeit von Einzelnuclidien

- 4.3.1.2.1 Abb. 4 zeigt den Einfluß der Wärmenachbehandlung bei der Kontamination von Edelstahl (1.4541) mit Einzelnuclidien auf die Entfernbarekeit dieser Nuclide durch 4 m Salpetersäure mit Zusatz von 200 ppm Fluorcarbonnetzmittel (FC 134)⁺

⁺FC-Produkte sind von der 3 M-COMPANY mbH

- a) Für die eingesetzten Einzelnuclide gilt folgende Reihenfolge abnehmender Dekontaminierbarkeit:



- b) Nach dem Eintrockenverfahren kontaminierte Proben lassen sich am leichtesten, im Autoklaven kontaminierte Proben am schlechtesten dekontaminieren.
- c) Bei 450°C nachfixierte Kontaminationen haften fester als bei 200°C nachbehandelte. Besonders deutlich wird das bei ^{51}Cr , ^{144}Ce , ^{59}Fe und ^{90}Sr (Differenz bis zu zwei Größenordnungen).
- d) Ein Vergleich zeigt, daß im allgemeinen bei der Tauchbehandlung polierte Oberflächen (4 a) besser als gebeizte Oberflächen (4 b) und im aufsteigenden Säuredampf gebeizte Oberflächen (4 b) besser als polierte Oberflächen (4 a) zu dekontaminieren sind.

4.3.1.2.2 In Abb. 5 ist der Einfluß der Heißdampfkorrosion auf die Entfernbarekeit von Einzelnucliden zusammengefaßt.

- a) Die Dekontaminationsergebnisse heißdampfkorrodierteter Oberflächen sind mit Ausnahme der mit ^{51}Cr kontaminierten Proben schlechter als die heißdampfbehandelter Oberflächen.
- b) Unter vergleichbaren Kontaminations- und Dekontaminationsbedingungen (Einwirkverfahren) nimmt für unterschiedlich vorbehandelte Oberflächen die Dekontaminierbarkeit wie folgt ab:

Dampfphase: gebeizte > polierte > geschweißte Oberflächen
Flüssigphase: polierte > gebeizte > geschweißte Oberflächen.

4.3.1.3 Entfernbarekeit von Nuklidgemischen

4.3.1.3.1 Abb. 6 zeigt den Einfluß der Wärmenachbehandlung bei der Kontamination von Edelstahl (1.4541) mit Nuklidgemischen auf die Entfernung dieser Nuklide durch 4 m Salpetersäure mit Zusatz verschiedener Netzmittel

a) Auch beim Einsatz von verschiedenen Netzmitteln bestätigt sich, daß die bei 450° C nachbehandelten Plättchen wesentlich schlechter zu dekontaminieren sind als die bei 200° C nachfixierten.

b) Die Wirksamkeit der Fluorcarbonnetzmittel nimmt in der reinen Dampfphase in der Reihenfolge

FC 134 > FC 126 > FC 26

ab, in der Flüssigkeit bei 60° C in der Reihenfolge

FC 126 > FC 26 > FC 134;

d.h. FC 134 ist in der Dampfphase das beste, in der Flüssigphase das schlechteste Netzmittel.

c) Im allgemeinen führen Netzmittelmischungen in der Flüssigkeit zu besseren, in der Dampfphase zu schlechteren Dekontaminationsergebnissen als reine Netzmittel.

4.3.1.3.2 Einfluß der Einwirkzeit des Dekontaminationsmittels auf die Dekontamination in Gegenwart von verschiedenen Netzmitteln

Längere Einwirkzeiten verbessern die Dekontaminationsergebnisse. Gelegentlich verhalten sich Einwirkzeiten und Dekontaminationsfaktoren zueinander linear proportional (beispiels-

weise bewirkt eine Ausdehnung der Behandlungsdauer von 4 auf 8 Stunden eine DF-Verdopplung).

4.3.1.3.3 Einfluß der Netzmittel auf die Dekontamination unterschiedlich kontaminierter Edelstahlproben (1.4541) (Abb. 8 a - c)

- a) Unter milden Bedingungen (Eintrocknenverfahren) kontaminierte Proben lassen sich mit und ohne Netzmittelzusatz etwa gleich gut dekontaminieren. Die Restaktivitäten nach acht Stunden Behandlungsdauer liegen zwischen 0,1 und 0,01 o/o.
- b) Bei Proben, die unter mittleren Bedingungen (Einwirkverfahren in siedender Lösung) kontaminiert wurden, bewirkt der Zusatz von Netzmitteln eine wesentliche Verbesserung der Dekontamination. So wird in der Dampfphase mit FC 134 und FC 126 ein Absinken der Aktivität bis zu 0,01 o/o erreicht. Mischungen von Netzmitteln zeigen geringere Wirkung. In der Flüssigphase werden sowohl durch einzelne Netzmittel - mit Ausnahme von FC 134 - als auch durch Netzmittelmischungen Restaktivitäten zwischen 1 und 0,1 o/o erhalten.
- c) Im Autoklaven aufgebrauchte Kontaminationen haften am festesten. Bei Verwendung von Netzmitteln liegt auch hier die Restaktivität nach der Dekontamination mit dampfförmiger Salpetersäure um fast eine Größenordnung niedriger als nach der Dekontamination mit flüssiger Salpetersäure bei 60° C (2,5 bis 10 o/o nach acht Stunden).
- d) Die unter vergleichbaren Bedingungen (mit und ohne Netzmittelzusatz) erzielten Ergebnisse der Dekontamination im Kondensat (Prinzip Soxhlet) und in siedender Lösung liegen in der gleichen Größenordnung wie die Resultate der Dekontamination in der Dampfphase.

- e) Die Dekontaminationsfaktoren für unterschiedlich vorbehandelte Oberflächen (8 a, b, c) nehmen in der Regel wie folgt ab:

Eintrocken- und Einwirkverfahren:

Dampfphase: gebeizte > polierte > geschweißte Oberflächen

Flüssigphase: polierte > gebeizte > geschweißte Oberflächen

Autoklavenverfahren:

Dampfphase: geschweißte > gebeizte > polierte Oberflächen

Flüssigphase: gebeizte > polierte > geschweißte Oberflächen

Daß autoklavenkontaminierte Schweißnahtproben in der Dampfphase besonders gut dekontaminierbar sind, war an sich nicht zu erwarten. Die Ursache könnte in einer bei der Kontamination um die Schweißnaht aufgebauten Oxidschicht liegen, die sich durch Salpetersäuredampf bevorzugt ablösen läßt.

4.3.1.4 Dekontaminationsergebnisse von 11 autoklavenkontaminierten Reaktormaterialien (Edelstählen) in Abhängigkeit vom Netzmittel (Tabelle 1).

- a) Die Dekontaminierbarkeit im Säuredampf nimmt wie folgt ab:

Incoloy 800, 1.4301 > Hastelloy X, 1.4541, 1.4571, 1.4580,
Inconel 600, Inconel 625 > 1.4961, 1.4981, 1.4988.

- b) Bei Zusätzen von Netzmitteln liegen die Ergebnisse der Dekontamination im Säuredampf um das 4- bis 10-fache höher als die in der Flüssigkeit bei 60° C.

- c) Der Zusatz von FC 126 erhöht die Dekontaminationseffektivität der Säure geringfügig mehr als der von FC 134. Die Resultate von Mischzusätzen FC 126/FC 134 streuen zum überwiegenden Teil zwischen denen der Einzelkomponenten.

- d) Die Dekontaminationsergebnisse von Schweißnahtproben liegen etwas günstiger als die von gebeizten Proben.

4.3.2 Oberflächenuntersuchungen

4.3.2.1 Untersuchungen der Oberflächenabtragungen

Die Gewichtsverluste von 11 inaktiven Reaktormaterialien nach 4 und 8 Stunden Behandlung in 4 m Salpetersäure wurden durch Wägung ermittelt (Tabelle 2).

- a) Die Materialabnahmen sind in der Flüssigkeit wesentlich geringer als im Dampf und entsprechen somit den Dekontaminationsergebnissen.
- b) Gewichtsverluste werden durch Zusatz von Netzmitteln in der Säurelösung reduziert, im Säuredampf überwiegend erhöht.
- c) Näherungsweise nehmen die Materialabtragungen im Säuredampf wie folgt ab:

Inconel 600, Inconel 625, Hastelloy X > 1.4988, 1.4961, 1.4580, 1.4541 > 1.4981, 1.4571, 1.4301, Incoloy 800.

Bemerkenswert ist, daß durch die Einwirkung von Salpetersäure - wahrscheinlich aufgrund der Oberflächenrauigkeit - hohe Substanzverluste nur mittlere, und geringe Substanzverluste oft die besten Dekontaminationsergebnisse geben (Tabelle 1).

4.3.2.2 Metallographische Untersuchungen

Zur Kontrolle der Oberflächenveränderungen durch den Dekontaminationsvorgang wurden polierte Proben, die 8 Stunden entweder netzmittelhaltigen oder netzmittelfreien Säuredämpfen ausgesetzt waren, metallographisch untersucht. Nach Herstellung ungeätzter

Probenquerschliffe wurden typische, die gesamte Probenrand-schicht charakterisierende Einzelphotographien in 500-facher Vergrößerung aufgenommen (Abb. 9).

Auf den Bildern ist deutlich zu erkennen, daß der Zusatz von Netzmitteln zum Säuredampf eine gleichmäßigere Abtragung von der Oberfläche bewirkt.

4.3.2.3 Entfernung der Netzmittelrückstände von Edelstahloberflächen

Um einen Überblick darüber zu gewinnen, inwieweit beim Wiedereinsatz dekontaminierter Materialien Metallkorrosion durch Fluorionen aus Rückständen von Perfluorcarbonnetzmitteln zu befürchten ist, wurden einige Spülversuche durchgeführt.

Als Beurteilungsgrundlage diente der Durchmesser eines Wassertropfens von 10 µl auf netzmittelhaltigen bzw. netzmittelfreien Oberflächen. Versuche mit Netzmittellösungen von bekannten Konzentrationen ergaben, daß der Tropfendurchmesser bei Netzmittelgehalten unter 1 ppm dem reinen Wassers (etwa 4 mm) entspricht. Messungen an Proben, die in netzmittelhaltigem Salpetersäuredampf dekontaminiert wurden, zeigten, daß der Netzmittelgehalt auf der Oberfläche bereits nach 10 Sek. Tauchen in Wasser von 50° C unter die nachweisbare Grenze sinkt.

5. Dekontaminationsversuche in der Gasphase

Die in der Literatur [13-15] angegebenen Gasbeiztemperaturen zwischen 550° und $1\ 000^{\circ}$ C müssen für die Dekontamination wieder einzusetzender Gegenstände wegen möglicher Gefüge- und Festigkeitsänderungen des Materials sowie Verformungen von Präzisionsteilen auf 100° bis 400° C beschränkt werden.

Die Versuche wurden an mischnuklidkontaminierten Edelstahlproben im kontinuierlichen Gasstrom (2 - 6 l/h) mit trockenem Chlorwasserstoff, Chlor, Stickstoffdioxid⁺ oder Mischungen eines dieser Gase mit bis zu 75 Vol.o/o Luft oder Stickstoff in einer muffelofenbeheizten Glasapparatur durchgeführt. Nach einer Behandlungsdauer von 7 Stunden und anschließendem Abspülen der Proben mit Wasser wurden die Restaktivitäten ermittelt.

Um Veränderungen in der Gaszusammensetzung zu vermeiden, wurde bei sämtlichen Versuchen das Beizgas nach dem Überstreichen der kontaminierten Flächen in angeschlossenen Absorptionsgefäßen, zuerst Natronlauge dann Kaliumjodid-Natriumthiosulfatlösung, vollständig absorbiert. Das Kaliumjodid zeigt durch Abscheiden von Jod an, wann in der Absorptionslösung das Thiosulfat aufgebraucht ist.

5.1 Ergebnisse

Gase bzw. Mischungen der Gase mit N ₂ oder Luft	Restaktivitäten in o/o	
	Eintrocknenverfahren	Autoklavenverfahren
HCl	0,03 - 12,5	12 - 75
Cl ₂	0,03 - 60	22 - 80
NO ₂	0,2 - 60	44 - 90

⁺wegen des Zerfalls von NO₂ → NO + 1/2 O₂ nur bis 200° C

Die Reihenfolge abnehmender Dekontaminierwirksamkeit der Beizgase ist: $\text{HCl} > \text{Cl}_2 > \text{NO}_2$.

Die niedrigsten Restaktivitäten wurden bei prozentual mittleren Reaktions-/Inertgasgemischungen (Luft besser als Stickstoff), bei mittleren bis höheren Beizgastemperaturen und mittleren Strömungsgeschwindigkeiten erzielt.

Wie ein Vergleich der Ergebnisse (siehe 4.3.1.3 und 5.1) verdeutlicht, ist der Dekontaminationserfolg des Trockengasverfahrens trotz höherer Temperaturen wesentlich schlechter als der der Salpetersäuredampfbehandlung.

6. Schlußfolgerung

Austenitische Edelstähle lassen sich am besten und gleichmäßigsten im aufsteigenden, netzmittelhaltigen Säuredampf dekontaminieren.

Gute Erfolge erzielt man auch in kondensiertem Säuredampf. Die hierbei erreichbaren Dekontaminationseffekte liegen ähnlich wie die, die beim Eintauchen in siedende Lösungen erhalten werden. Letzterem Verfahren haftet jedoch der Nachteil an, daß die Beizlösungen aufgrund der Aktivitätsanreicherung frühzeitig unbrauchbar werden.

Herrn Endlich und Herrn Lösch danke ich für die Durchführung der Reihenuntersuchungen.

Frau Starch danke ich für die Durchsicht der Arbeit.

Literaturverzeichnis

- [1] STEPHAN, H.
Dekontaminationsverfahren.
Kerntechnik 3 (1961) 102-105
- [2] MOLDENHAWER, H.F.
Kontamination und Dekontamination von Oberflächen.
Kernenergie 5 (1962) 585-600
- [3] VAN der WESTHUIZEN, H.J.; VAN AVERBEKE, J.W.; BRUYNINCKX,
G.L.F.E.
Decontamination of radioactively contaminated materials.
PEL-187 (1969)
- [4] HEINZ, W.; CENTENO, J.; VAN GEEL, J.
Erfahrungen bei der Dekontamination von Teilen der
Eurochemanlage nach vier Jahren aktiven Betriebes.
Tagungsbericht der Reaktortagung, Bonn 1971 694-697
- [5] LOUCKS, C.M.; BROWN, W.B.
Chemical cleaning of metal surfaces employing steam.
U.S. Patent 3.084.076; patented Apr. 2, 1963,
filed Apr. 11, 1960
- [6] LOUCKS, C.M.; BROWN, W.B.
Reactor vessels cleaned with nitric "vapor".
Chemical Engineering (Febr. 1961) 166-168
- [7] LOUCKS, C.M.
Use of non-condensed phase for cleaning hard-to-get-at
surfaces.
Power Engineering (June 1961) 58-59
- [8] TAYLOR, R.D.; KVAM, D.J.
A versatile steam-detergent decontamination gun.
UCRL-50007-66-1 (1966)
- [9] LEUPOLZ, V.
Dekontamination radioaktiv "verschmutzter" Anlagen und
Geräte.
Kerntechnik 8 (1966) 555-559
- [10] FOURNIER, Ph.; LACHOVIEZ, St.
Die industrielle Ausführung von Dekontaminationsanlagen.
Atompraxis 15 (1969) 48-51
- [11] CARROLL, D.B.; EDDINGTON, C.L.; ENGLE, J.P.
Chemical cleaning with foamed solvents.
Int. Water Conference, 22. Annual Meeting, Pittsburgh
(1961) 35-40

- [12] WILSON, R.B.
Decontamination as a naval problem.
Proceedings of the First Int. Symposium on the Decontamination of Nuclear Installations, Harwell, England, May 1966. Cambridge At the University Press (1967) 237-242
- [13] PEARSON, J.; BULLOUGH, W.; CANNING, T.C.
Gas-pickling of steel.
Journal of the Iron and Steel Institute (1950) 185-190
- [14] LASER, M.; MERZ, E.
Spaltprodukt-Dekontamination bei der Uranverflüchtigung mit Schwefelhexafluorid.
Nukleonik 11 No. 2 (1968) 57-60
- [15] KNOTIK, K.; BILDSTEIN H.
Beitrag zur Aufarbeitung von oxydischen thoriumhaltigen Kernbrennstoffpartikeln mit Chlorgas.
Kerntechnik 13 (1971) 323-329
- [16] LEISTIKOW, S.; POTT, E.; v. BERG, H.
Beitrag zum Problem der isothermen Heißdampfkorrosion der Legierung Incoloy 800 in Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung.
KFK-1054 (1969)

Abb.: 1

Gleichgewichtskonzentrationen zwischen Gas- und Flüssigphase von HNO_3 - H_2O Gemischen bei 760 Torr

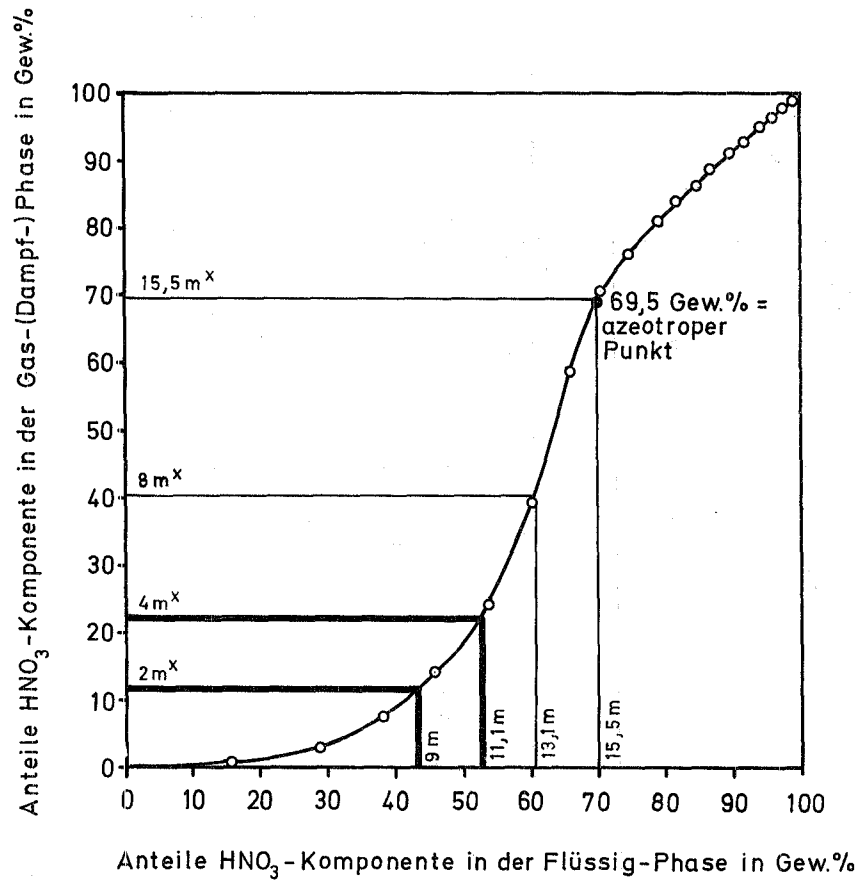


Abb.: 2

Dekontamination in der Dampfphase

a, im aufsteigenden Dampf

b, im Dampf / Kondensat (Soxhlet)

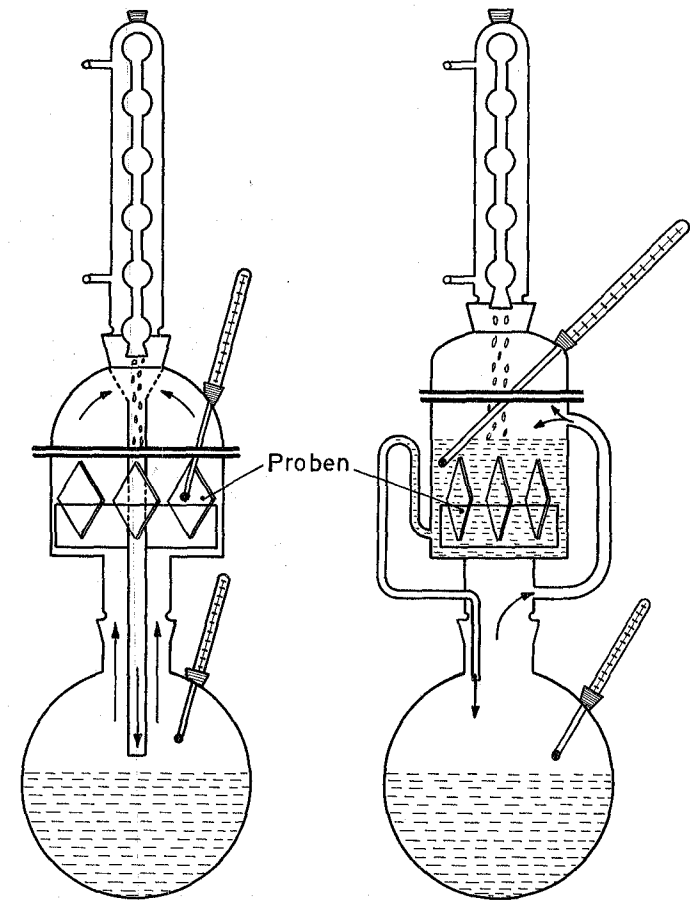


Abb:3

Dekontamination von Edelstahlproben(1.4541) in Abhängigkeit von der Konzentration des Dekontaminationsmittels (HNO₃)

Kontamination: Mischnuklide, Einwirkverfahren, Nachbehandlung 2h bei 200°C

Dekontamination: I= Tauchen bei 60°C, II= Säuredampf, Siedetemperatur

Dekontaminationsdauer: 8 Stunden

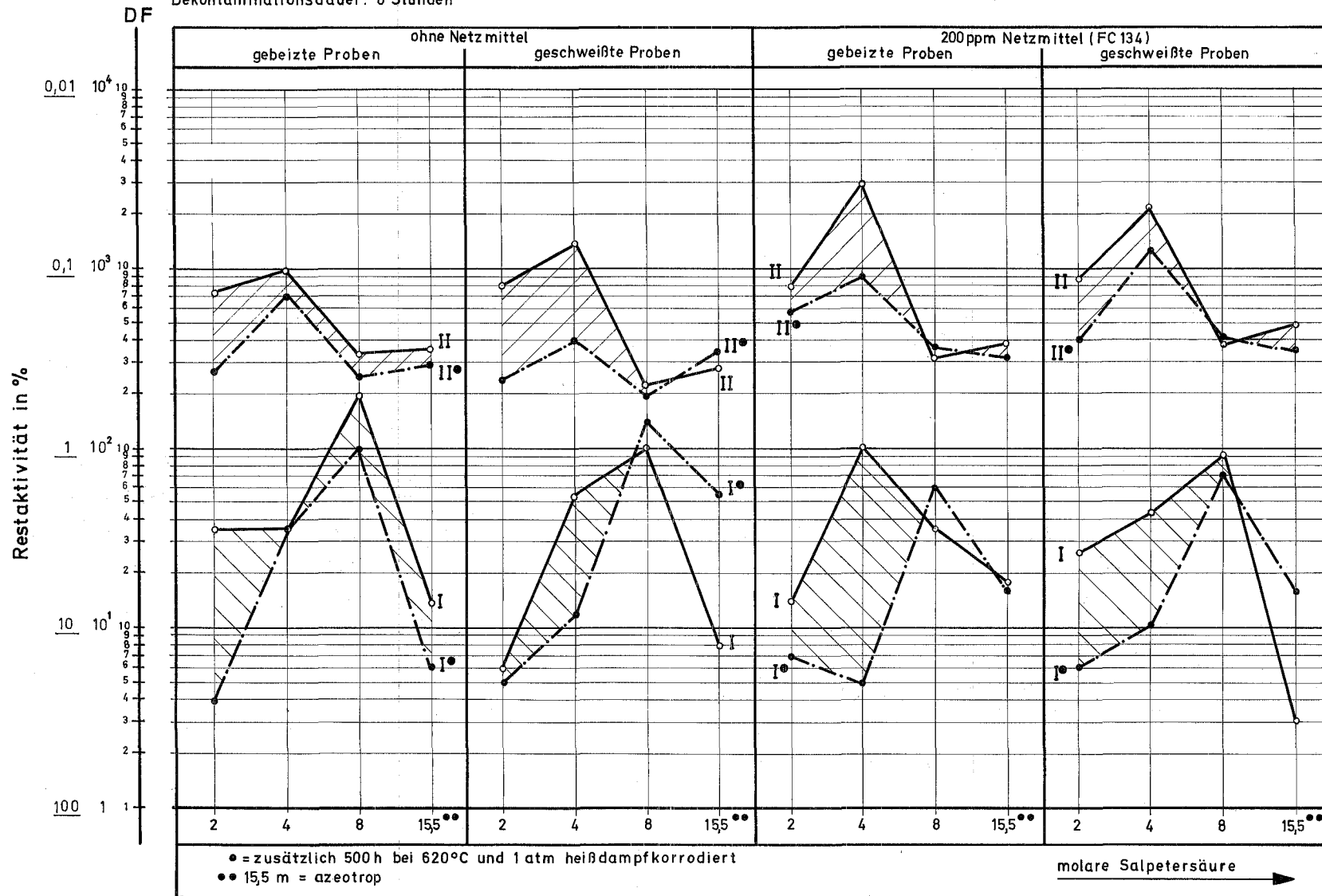


Abb: 4a

Einfluß der Wärmenachbehandlung auf die Entfernbareit von Einzelnucliden

— polierte Oberflächen —

Dekontamination: 4 m Salpetersäure + 200ppm Netzmittel (FC134), I=Tauchen bei 60°C, II= Säuredampf, Siedetemperatur
 Dekontaminationsdauer: 4 Stunden

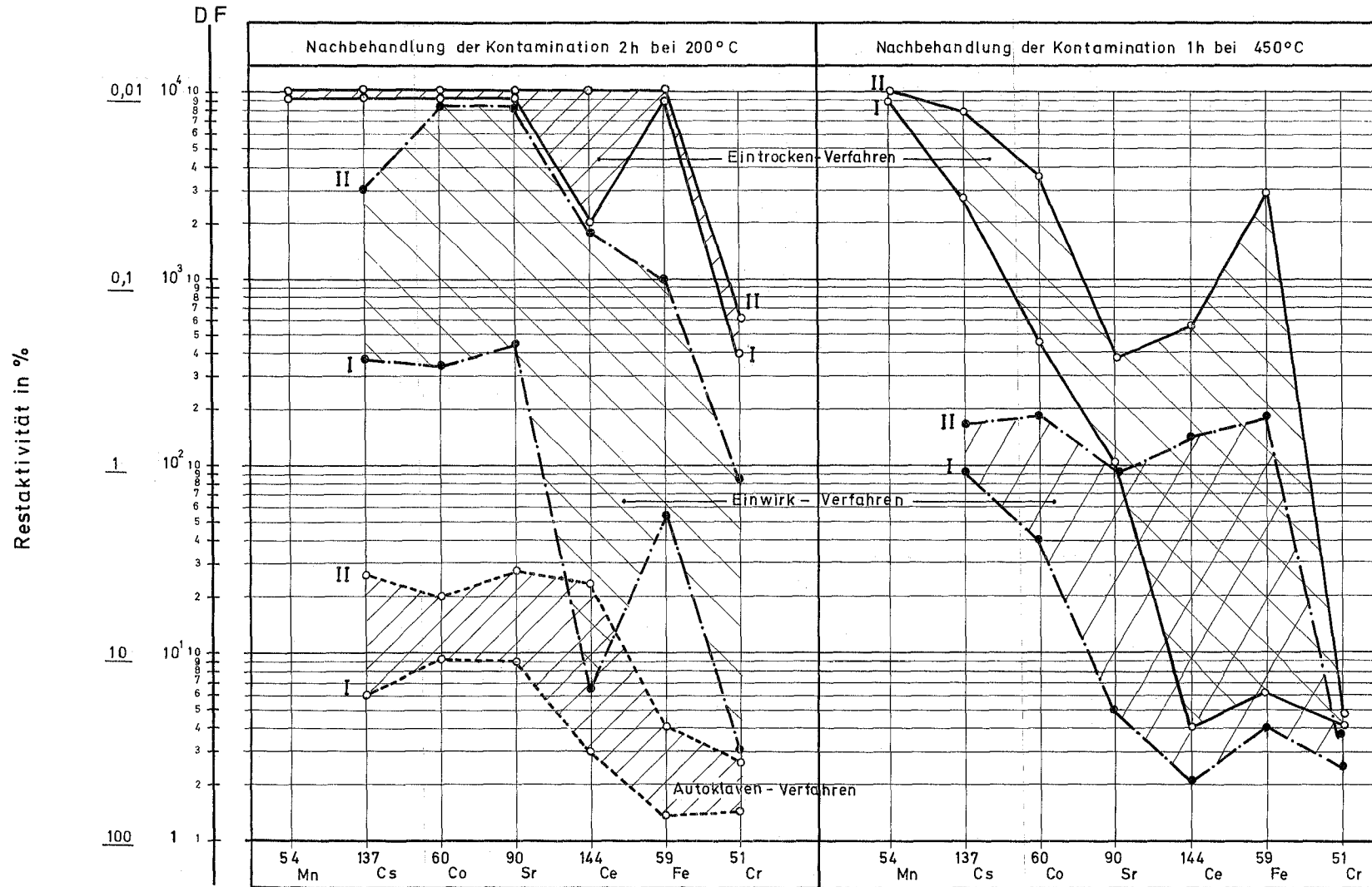


Abb: 4b

Einfluß der Wärmenachbehandlung auf die Entfernbareit von Einzelnukliden

— gebeizte Oberflächen —

Dekontamination: 4m Salpetersäure + 200 ppm Netzmittel (FC 134), I=Tauchen bei 60°C, II= Säuredampf, Siedetemperatur

Dekontaminationsdauer: 4 Stunden

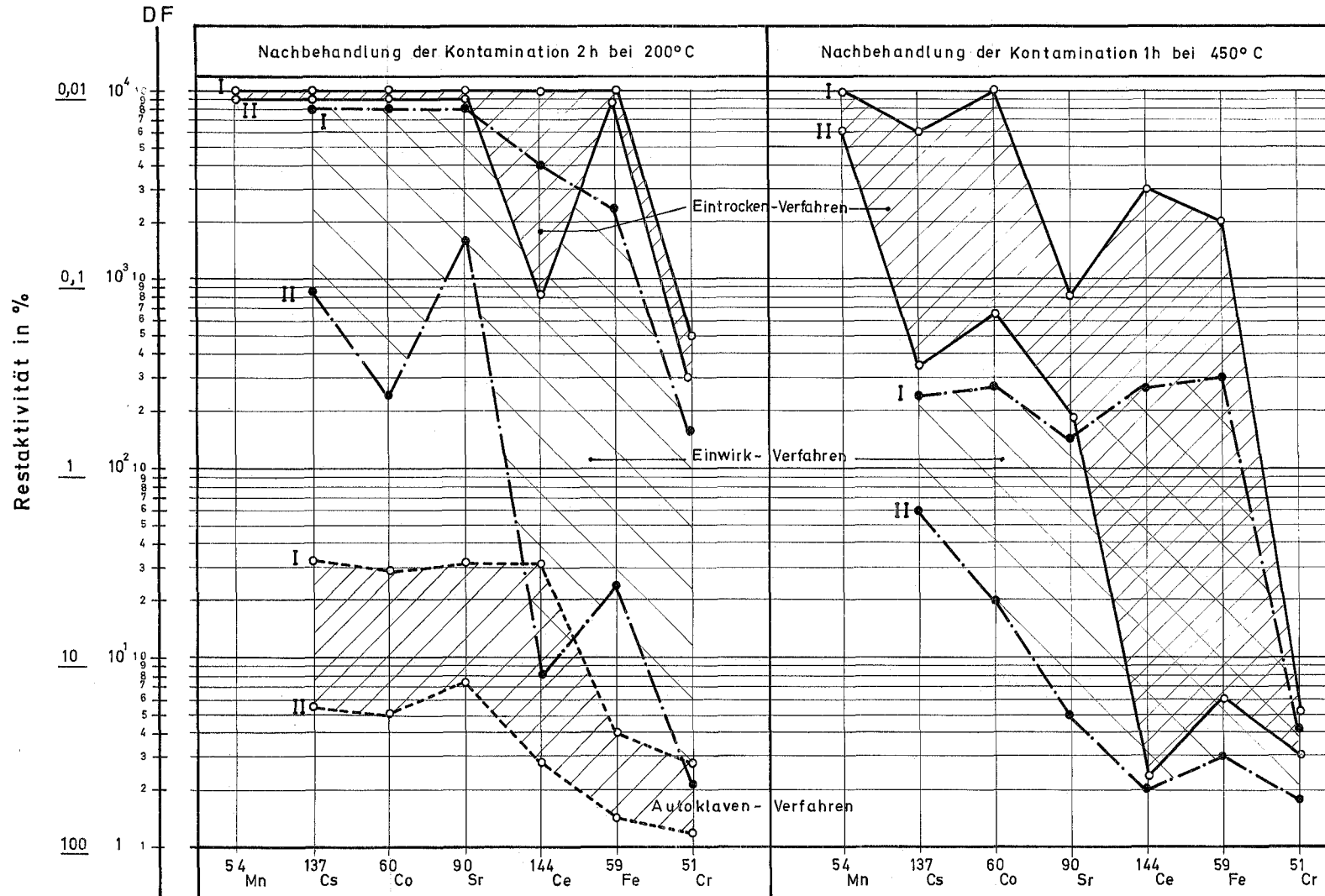


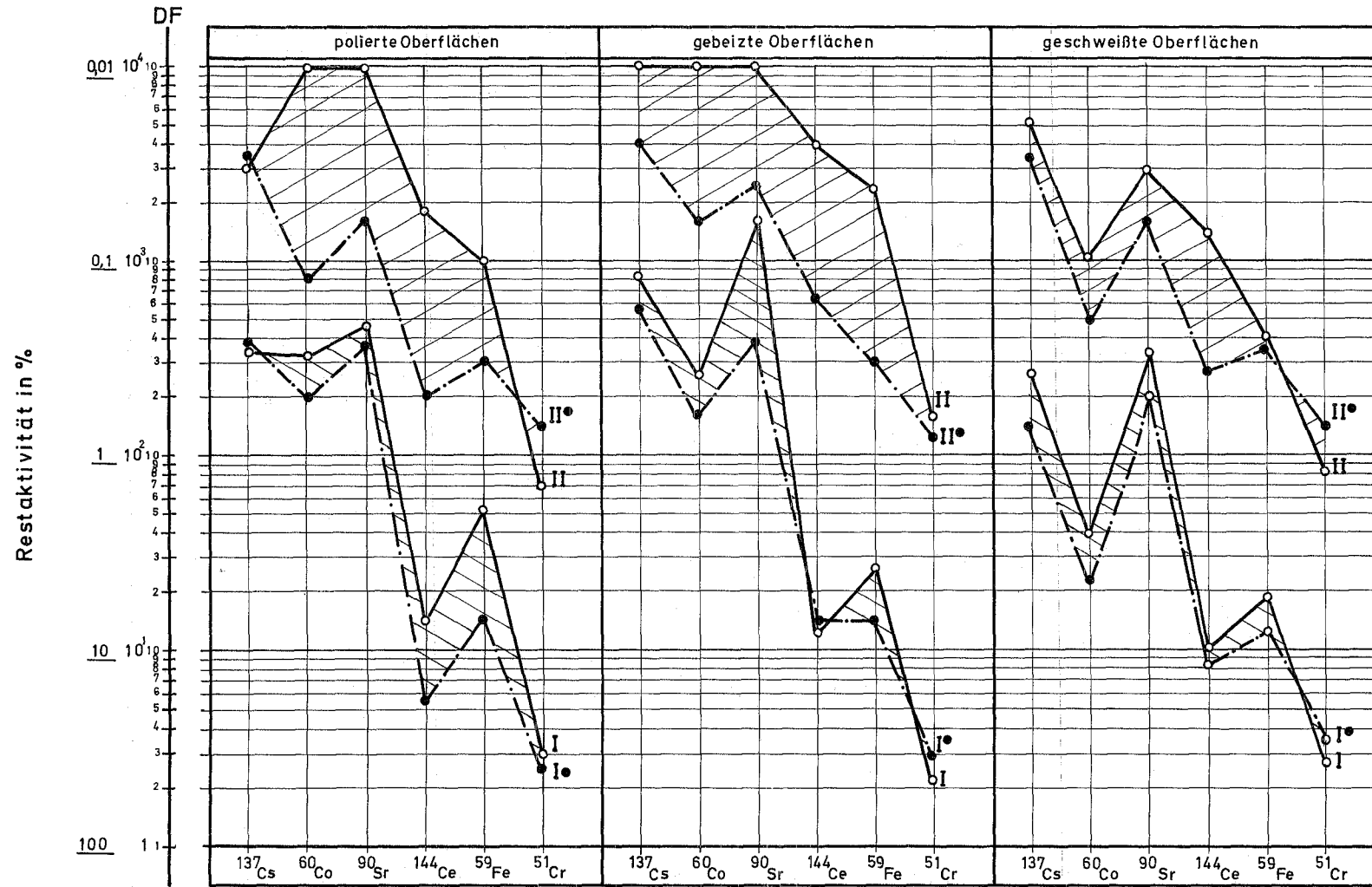
Abb: 5

Einfluß der Heißdampfkorrosion auf die Entfernbareit von Einzelnucliden

Kontamination: Einwirk-Verfahren, Einzelnuclide, Nachbehandlung: 2h bei 200°C

Dekontamination: 4m Salpetersäure + 200 ppm Netzmittel (FC 134), I=Tauchen bei 60°C, II= Säuredampf, Siedetemperatur

Dekontaminationsdauer: 4 Stunden



• zusätzlich 500h bei 620°C und 1atm heißdampfkorrodert

Abb. 6

Einfluß der Wärmenachbehandlung auf die Dekontaminierbarkeit in Gegenwart von verschiedenen Netzmitteln

Kontamination: Nuklidmischung, Einwirkverfahren, Nachbehandlung: A = 2 h bei 200°C, B = 1 h bei 450°C
 Dekontamination: 4 m Salpetersäure, I = Tauchen bei 60°C, II = Säredampf, Siedetemperatur
 Dekontaminationsdauer: 8 Stunden

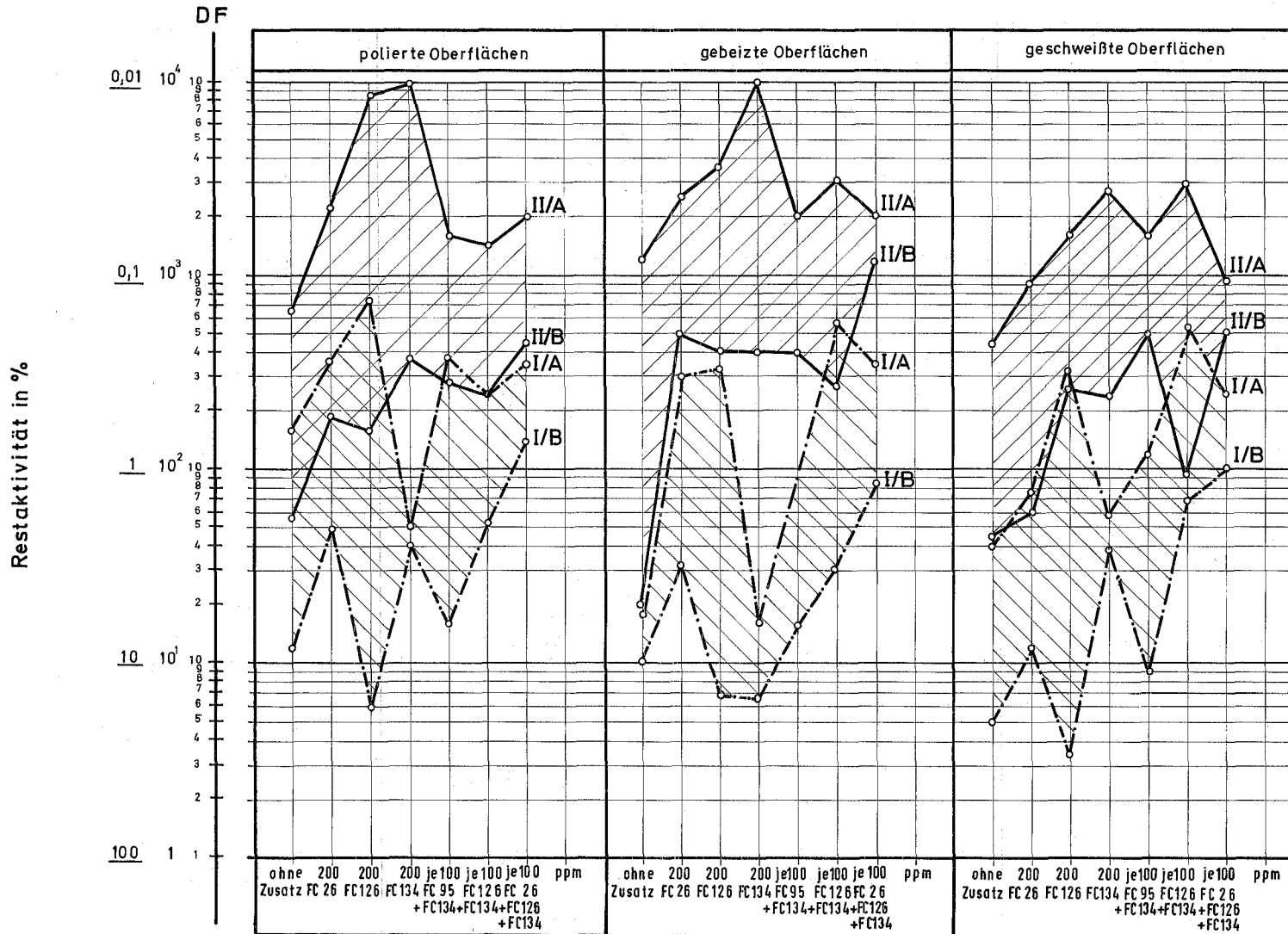


Abb: 8a Einfluß des Netzmittels auf die Dekontamination an unterschiedlich kontaminierten Edelstahlproben (1.4541)

— polierte Oberflächen —

Kontamination : Nuklidgemisch, 2h bei 200°C nachbehandelt
 Dekontamination: 4m Salpetersäure
 Dekontaminationsdauer : 8 Stunden

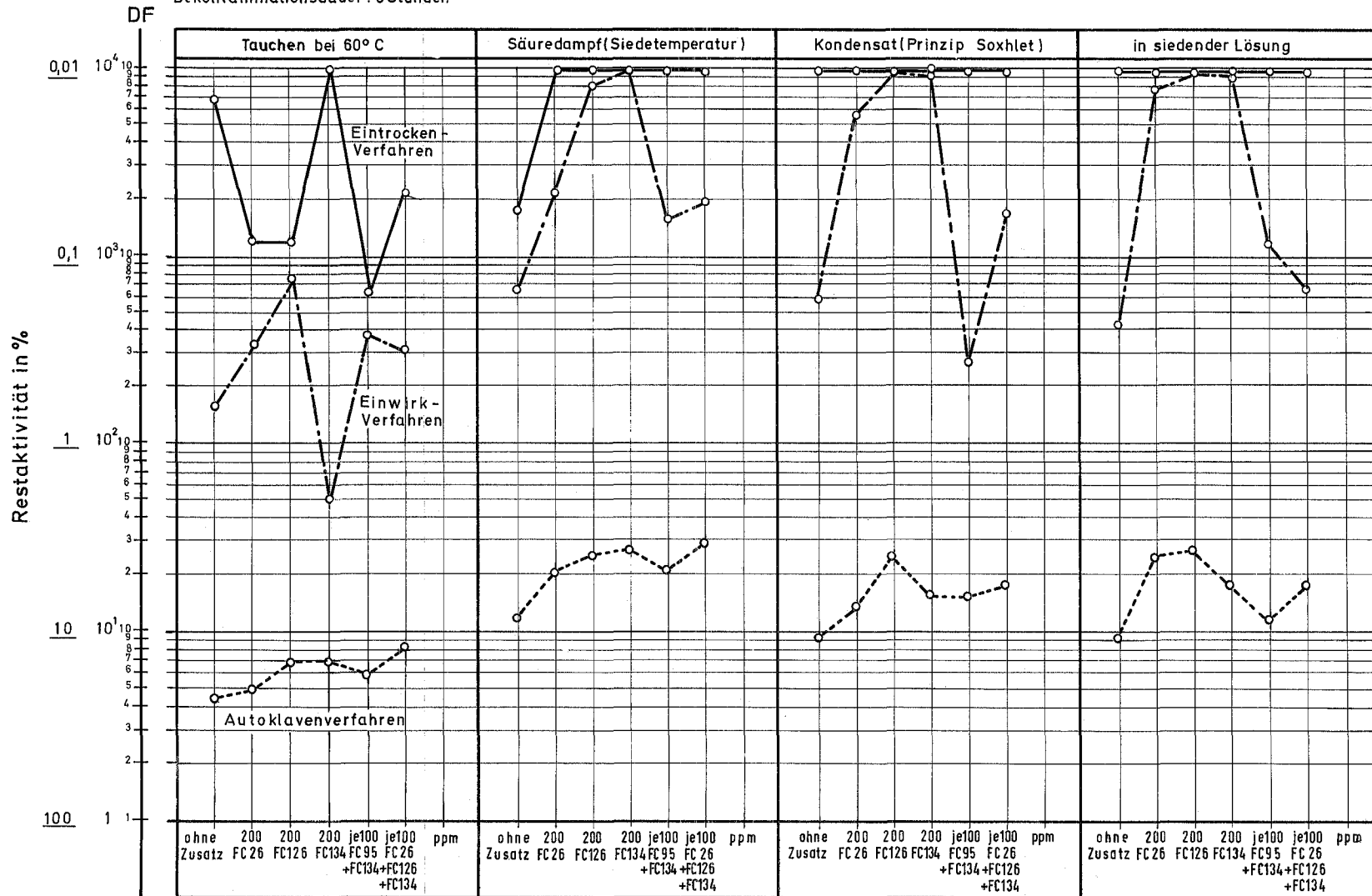


Abb:8b

Einfluß des Netzmittels auf die Dekontamination an unterschiedlich kontaminierten Edelstahlproben(1.4541)

— gebeizte Oberflächen —

Kontamination: Nuklidgemisch, 2h bei 200°C nachbehandelt

Dekontamination: 4m Salpetersäure

Dekontaminationsdauer: 8 Stunden

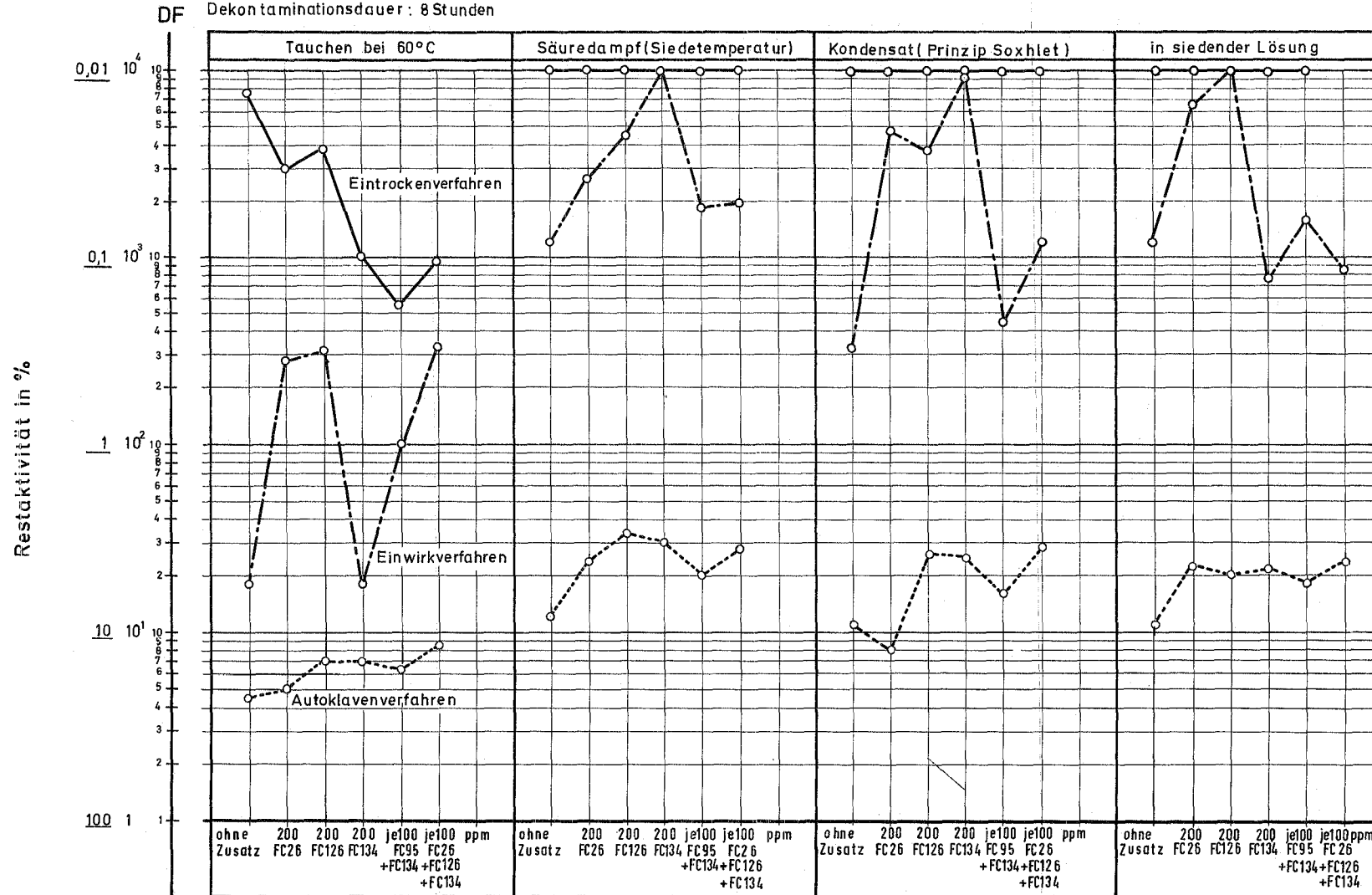


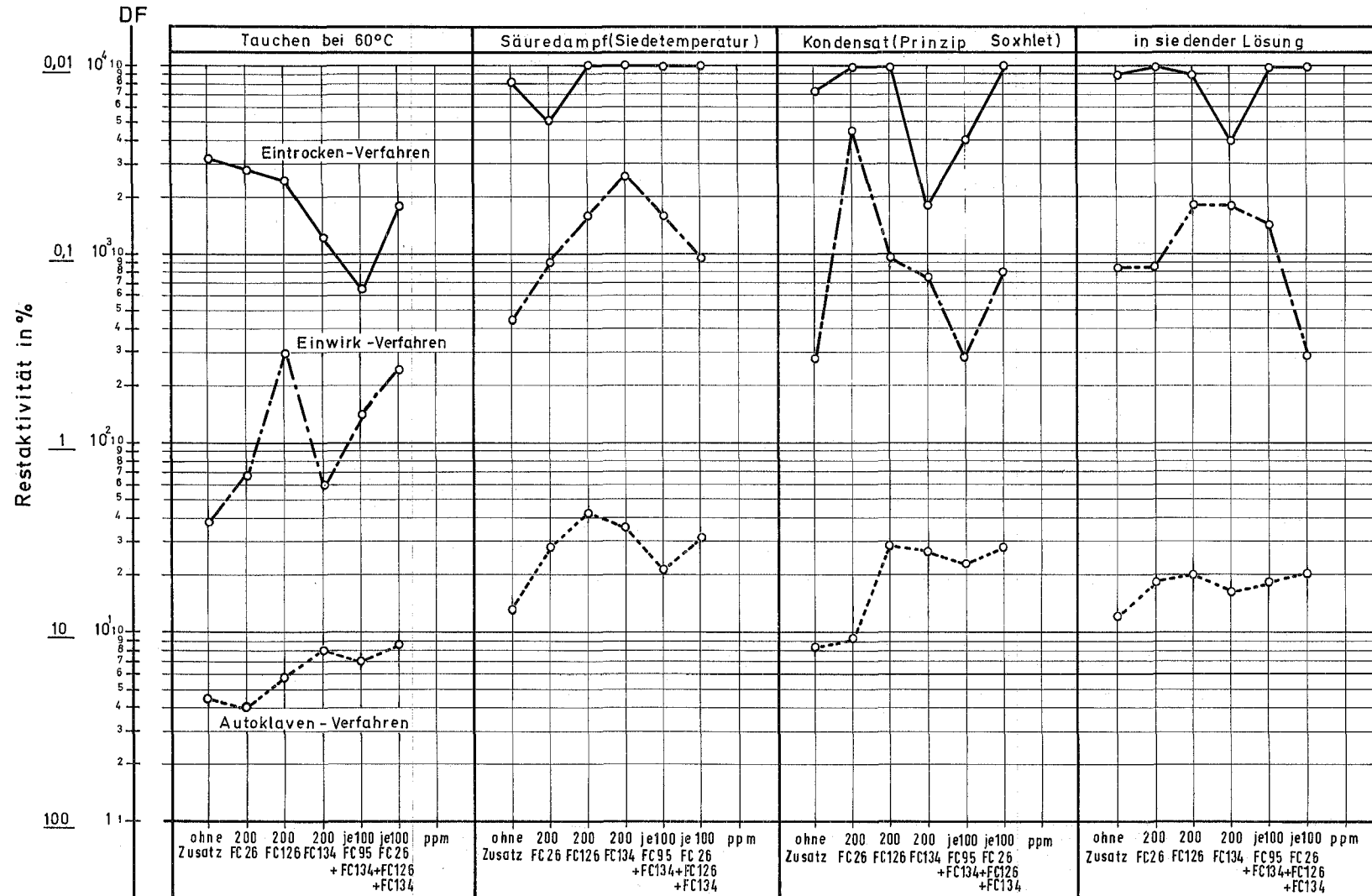
Abb: 8c Einfluß des Netzmittels auf die Dekontamination an unterschiedlichen kontaminierten Edelstahlproben (1,4541)

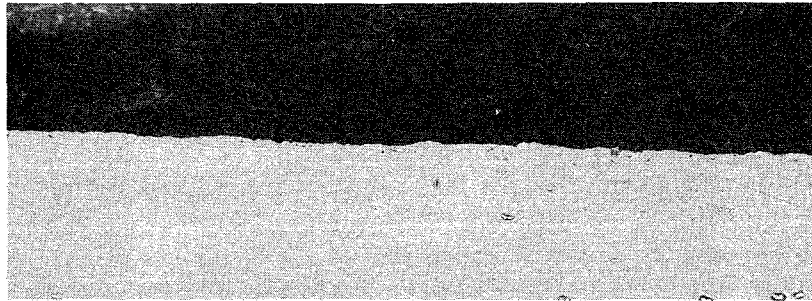
— geschweißte Oberflächen —

Kontamination : Nuklidgemisch, 2h bei 200°C nachbehandelt

Dekontamination: 4m Salpetersäure

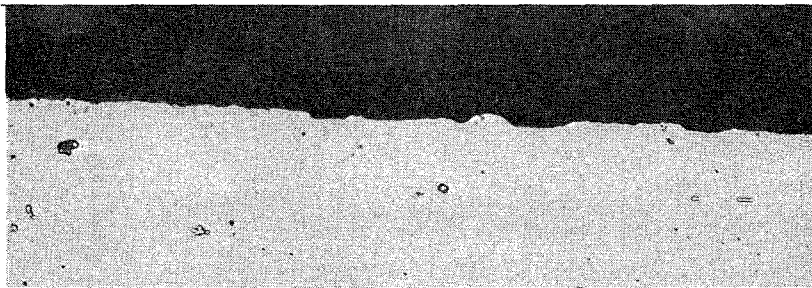
Dekontaminationsdauer: 8 Stunden





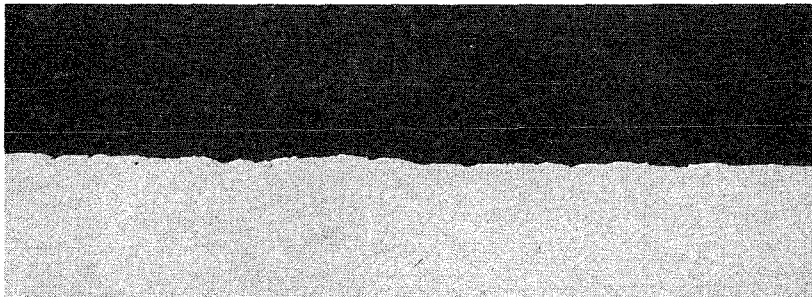
Ausgangszustand

500 x



8 Stunden
in 4 m HNO_3 -Dampf

500 x



8 Stunden in netzmittelhal-
tigem 4 m Salpetersäuredampf

500 x

Abb.: 9 Probenrandschichtaufnahmen in 500-facher Vergrößerung von polierten Edelstahlproben (1.4541)

Tabelle 1: Dekontaminationsfaktoren von autoklavenkontaminierten
 Reaktormaterialien in Abhängigkeit vom
 Netzmittel

Vorbehandlung: b = gebeizte Proben; s = geschweißte Proben
Kontamination: Autoklavenverfahren (500 h bei 300° C und 88 atü), anschließend
 2 h bei 200° C nachbehandelt
Dekontamination: I: Flüssigkeit bei 60° C, II: Dampfphase, Siedetemperatur
Dekontaminationsmittel: 4 m HNO₃ mit bzw. ohne Netzmittel, Dekontaminationsdauer: 8 h

Material	ohne Netzmittel				200 ppm FC 126				200 ppm FC 134				100 ppm FC 126 + 100 ppm FC 134			
	I		II		I		II		I		II		I		II	
	b	s	b	s	b	s	b	s	b	s	b	s	b	s	b	s
1.4301	3	3	10	9	10	9	40	40	5	4	40	42	8	8	39	40
1.4541	4	5	11	13	7	6	32	43	7	7	30	33	8	8	32	32
1.4571	3	2	10	9	5	10	36	45	8	4	30	30	10	8	31	37
1.4580	5	4	10	9	8	9	36	38	6	5	31	32	9	9	32	30
1.4961	3	3	10	8	8	8	32	26	5	4	28	28	7	5	30	22
1.4981	4	4	9	8	10	8	30	35	5	4	26	28	8	6	29	31
1.4988	4	3	8	7	6	4	31	36	5	3	30	29	8	5	31	26
Inconel 600	6	5	15	22	9	7	40	42	8	7	35	28	9	7	36	29
Inconel 625	4	4	10	9	10	8	45	50	10	7	36	33	10	8	38	36
Incoloy 800	4	4	9	8	12	10	52	52	6	6	58	50	14	12	56	44
Hastelloy X	5	4	11	13	9	9	40	41	5	4	30	33	8	8	36	33

Tabelle 2: Gewichtsverluste von oberflächengebeizten Reaktormaterialien in Salpetersäure

behandelt in: I = Flüssigkeit bei 60° C II = Dampfphase, Siedetemperatur
 Behandlungsmittel: 4 m HNO₃ mit bzw. ohne Netzmittel

Material	Gewichtsverluste in mg/dm ²															
	ohne Netzmittel				200 ppm FC 126				200 ppm FC 134				100 ppm FC 126 + 100 ppm FC 134			
	I		II		I		II		I		II		I		II	
	4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h	4 h	8 h
1.4301	1	2	5	7	< 1	< 1	3	4	1	1	3	5	1	1	6	8
1.4541	4	5	9	11	< 1	1	3	7	1	2	8	11	< 1	1	9	10
1.4571	2	2	5	6	< 1	< 1	5	6	1	1	4	5	< 1	< 1	6	8
1.4580	7	7	9	10	< 1	1	4	5	1	1	10	14	< 1	< 1	7	8
1.4961	2	3	11	12	1	1	8	8	< 1	1	8	9	1	1	8	12
1.4981	2	3	8	8	< 1	< 1	6	7	1	1	6	8	< 1	< 1	6	7
1.4988	2	2	6	8	< 1	< 1	7	18	1	1	10	21	< 1	< 1	6	12
Inconel 600	2	3	25	56	< 1	1	40	100	1	1	51	111	1	1	81	96
Inconel 625	2	2	21	28	1	1	18	30	1	1	20	32	1	1	20	30
Incoloy 800	2	3	3	3	< 1	1	3	4	1	2	3	4	< 1	< 1	4	5
Hastelloy X	3	3	19	29	1	1	20	32	1	2	23	38	1	1	23	38