

# **KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

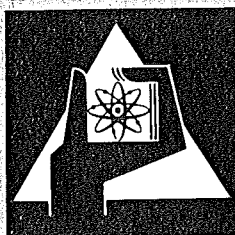
Dezember 1973

KFK 1848

Abteilung Dekontaminationsbetriebe

Entwicklung eines Reinigers für Dekontaminationszwecke  
mit reguliertem Schaumvermögen

S. Kunze



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



Kernforschungszentrum Karlsruhe

KFK 1848

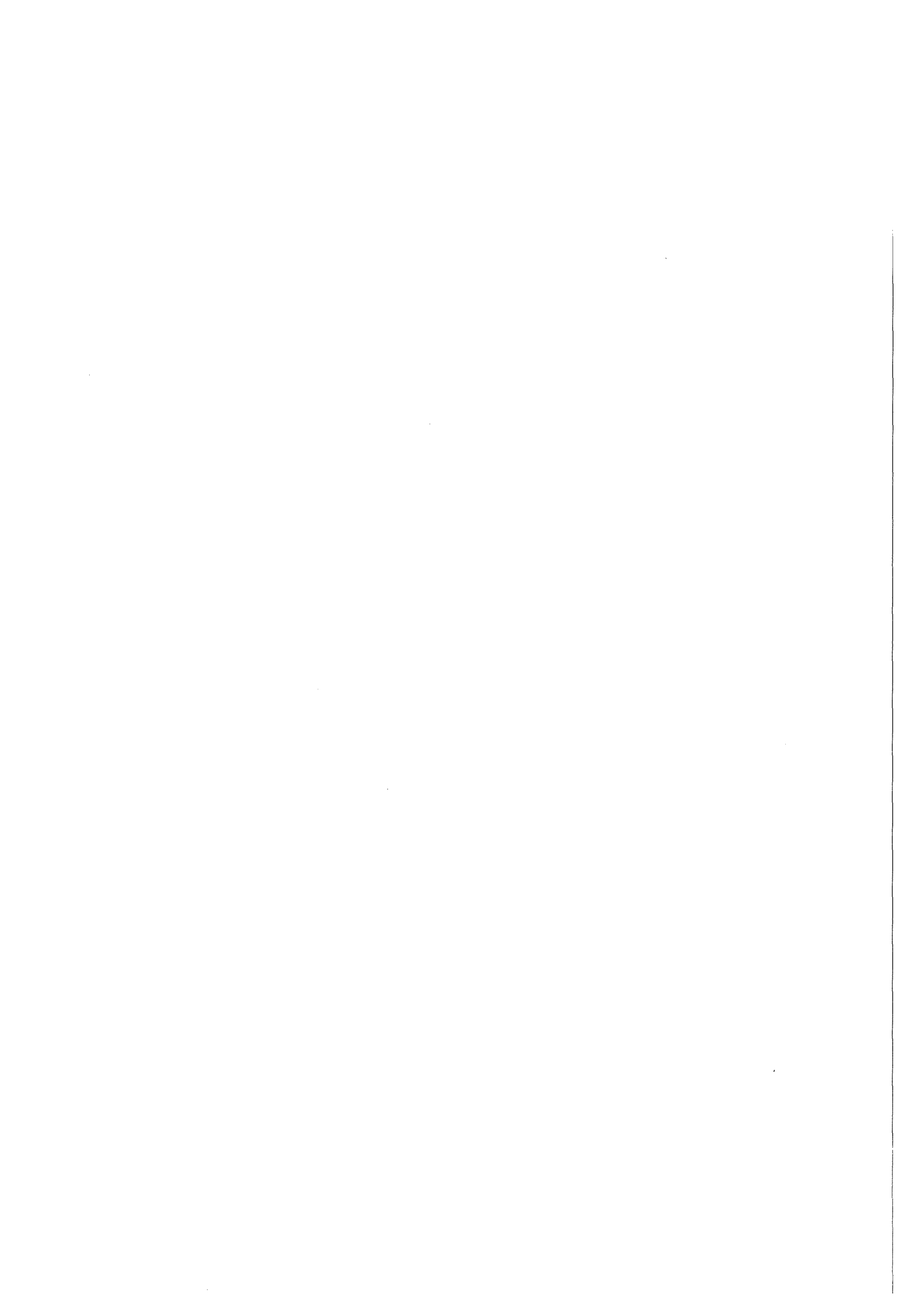
Abteilung Dekontaminationsbetriebe

Entwicklung eines Reinigers für Dekontaminationszwecke  
mit reguliertem Schaumvermögen

von

S. Kunze

Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe



## Zusammenfassung

Es wurden vergleichende Prüfungen der Dekontaminationswirkung von 1 %-igen wässrigen Reinigerlösungen an kontaminierten Edelstahlplättchen (Werkstoff Nr. 1.4541) unter Rühren nach festgelegten Zeitintervallen durchgeführt sowie die Schaumentwicklung und -beständigkeit von 0,5 und teilweise 10 %-igen wässrigen Reinigerlösungen bei 20 und 100° C ermittelt. Zur weiteren Klassifizierung der Reiniger wurden pH-Wert, Feststoffgehalt nach dem Trocknen bei 105° C und Veraschen bei 875° C bestimmt. Die Proben wurden mit schwach saurer, geträgerter Lösung der Isotopen  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  und  $^{60}\text{Co}$  durch Eintrocknen auf der Oberfläche kontaminiert. Geprüft wurden die im Kernforschungszentrum benutzten Haushalts-, Industrie- und Laborreiniger, Metallreiniger und Dekontaminationsmittel sowie einige auf dem Markt verbreitete Reinigungsmittel.

Infolge der nur teilweise befriedigenden Ergebnisse in bezug auf Dekontaminationswirksamkeit und Schaumbildung wurden durch Variationen von Art und Zusammensetzung an den am besten geeigneten nichtionogenen Tensidlösungen bei niedrigen Temperaturen mäßige, bei hohen Temperaturen niedrige Schaumwerte eingestellt. An dem Beispiel des anionaktiven Natriumalkylsulfonats, welches heute noch in vielen Reinigern enthalten ist, wurde die starke Schaumentwicklung und hohe Schaumstabilität bei erhöhten Temperaturen aufgezeigt.

Die schaumregulierten nichtionogenen Tensidmischungen wurden in Abhängigkeit vom Komplexbildnerzusatz und pH-Wert an verschiedenen Oberflächen auf die Dekontaminationswirkung untersucht. Als Komplexbildner wurden Ameisen-, Glucon-, Milch-, Oxal-, Thioglycol-, Wein-, Zitronensäure, Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat ( $\text{EDTA-Na}_2$ ) und Natriumorthophosphat verwendet. Untersucht wurden die Lösungen in pH-Bereichen von 3 bis 9 an PVC-Fußbodenbelag, epoxidlackbeschichteten Oberflächen und Edelstahloberflächen (Werkstoff Nr. 1.4541).

Aufgrund dieser Resultate wurde ein neues Dekontaminationsmittel "Papan-Dekopan 85" entwickelt. Seine Eigenschaften sind in die Tabelle der getesteten Reinigungsmittel eingetragen; ihre Abhängigkeit von Temperatur und Konzentratverdünungen ist den graphischen **Daten** zu entnehmen.

Das entwickelte Produkt wurde in der Gerätedekontamination der Abteilung Dekontaminationsbetriebe (ADB) sowie beim Einsatz des Dekontaminationstrupps mit Erfolg angewandt und wird in Lizenz von der Firma Max Morant, Aschau/Chiemgau hergestellt.

## Summary

### Development of a Cleanser for Decontamination Purposes with Controlled Foaming Characteristics

Comparative tests of the decontamination power of 1 % aqueous cleanser solutions were carried out on contaminated stainless steel plates (material no. 1.4541) with stirring after fixed time intervals; the amount and stability of foam produced from aqueous solutions containing 0.5 and (partly) 10 per cent of cleanser was measured at 20 and 100° C. For a further classification, the pH value and the residue after drying at 105° C and after incineration at 875° C of the cleanser were determined. The plates had been contaminated by evaporating to dryness a weakly acidic, carrier-containing solution of the isotopes  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ , and  $^{60}\text{Co}$ . The substances tested include the household, industrial and laboratory cleanser used in the nuclear research center, metal cleansers and decontamination agents and some commercial cleaning agents.

The results regarding decontamination power and foaming were only partly satisfactory. Variations of composition of the best fit non-ionic detergent solutions gave preparations showing moderate foaming at low temperatures, low foaming at high temperatures. Strong formation and high stability of foam at elevated temperatures were demonstrated to exist in the case of the anionic sodium alkylsulfonate which is still contained in many cleansers.

The influence of additions of complexing agents and of pH on the decontamination power of the non-ionic detergent mixtures with controlled foaming was studied on various surfaces. The complex formers included formic, gluconic, lactic, oxalic, thioglycolic, tartaric, citric acid, disodium-dihydrogenethylenediaminetetraacetate ( $\text{EDTA-Na}_2$ ), and sodium orthophosphate. The solutions were investigated in the pH range between 3 and 9 on PVC floorcovering, epoxy resin coatings, and stainless steel (material no. 1.4541).

Based on these results, a new decontaminating agent called "Papan-Dekopan 85" was developed. Its properties are included in the table of the cleansers tested; their

dependence from temperature and dilution is **plotted** in graphs.

The product has successfully been used in the equipment decontamination at the Decontamination Department (ADB) as well as by the decontamination squad in action. It is produced under license by Max Morant, Aschau/Chiemgau.



## Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung
2. Literaturübersicht
3. Untersuchungen handelsüblicher Reiniger
  - 3.1 Durchführung der Prüfungen
  - 3.2 Meßtechnik
  - 3.3 Ergebnisse
4. Entwicklung von schaumregulierten Dekontaminationslösungen
  - 4.1 Schaumwerte von Tensiden und Tensidgemischen
  - 4.2 Dekontaminationsversuche mit Tensidmischungen
  - 4.3 Dekontaminationsversuche mit Komplexbildnern
5. Papan-Dekopan 85
  - 5.1 Dekontaminationswirkung bei verschiedenen Konzentrationen
  - 5.2 Dekontaminationswirkung bei verschiedenen Temperaturen
6. Schlußfolgerung

## 1. Einleitung

Die Oberflächen von Räumen und Gegenständen in kerntechnischen Anlagen sowie radiochemischen Laboratorien werden als Folge des Umganges mit radioaktiven Stoffen häufig kontaminiert und müssen dekontaminiert werden, wenn die Gefahr besteht, daß die radioaktiven Stoffe weiterverbreitet bzw. inkorporiert werden.

An die Beständigkeit sämtlicher Beschichtungen in Überwachungsbereichen, besonders aber in Kontrollbereichen gegen mechanische und chemische Beanspruchung werden weit höhere Anforderungen (Haftfestigkeit, Elastizität, Porenfreiheit, Chemikalienbeständigkeit etc.) gestellt als auf konventionellem Gebiet. Besonders hervorzuheben ist, daß die Materialien gegen Reinigungsmittel und mechanische Beanspruchung wie Wischen, Scheuern, Bürsten auch bei wiederholter Anwendung beständig sein müssen. Eine schnelle und ausreichende Dekontamination wird somit erleichtert, wenn bereits bei der Einrichtung kontaminationsgefährdeter Räume nur solche Oberflächenbeschichtungen verwendet werden, die bereits auf ihre Dekontaminierbarkeit geprüft sind.

Optimalen Erfolg erzielt man natürlich, wenn der verwendete Reiniger auf die spezielle Kontaminationsart abgestimmt ist. Leider läßt sich dies wegen des dann erforderlichen umfangreichen Reinigersortiments aus wirtschaftlichen Gründen nicht realisieren. Ein Reiniger für Dekontaminationszwecke muß demzufolge eine gute Dekontaminationswirkung für einen möglichst großen Teil der praktisch vorkommenden radioaktiven Stoffe aufweisen. Eine weitere Forderung, die an einen Dekontaminationsreiniger gestellt wird, ist eine gute Verträglichkeit mit den Methoden der Beseitigung radioaktiver Abwässer, insbesondere wenn sie über einen Verdampfungsprozeß aufgearbeitet werden. Dabei treten Temperaturen um 100<sup>o</sup> C auf. Die meisten der eingesetzten Dekontaminations-Reagenzien bedingen dabei ein mehr oder weniger ausgeprägtes Schäumen des Abwassers, das diesen Aufarbeitungsprozeß stark stört. Ein optimaler Reiniger soll deshalb während des Dekontaminationsprozesses Schaumbildung zeigen, damit der Verbraucher in der Lage ist zu beurteilen, wie weit die Reinigungslösung verbraucht ist; hingegen bei der Aufarbeitung im Abwasser möglichst wenig Schaum bilden. Der gebildete Schaum soll vor allem im letzten Fall nur sehr geringe Schaumbeständigkeit aufweisen.

Im folgenden wird die Prüfung einer Anzahl von im Handel befindlichen Reinigern sowie für Dekontaminationszwecke angebotene Produkte und die Untersuchung der für Dekontaminationsmittel wichtigsten Daten (Feststoffgehalt, Schaumwerte, Dekontaminationswirkung) beschrieben. Die Ergebnisse der Prüfungen gaben Anlaß zur Entwicklung, Herstellung und praktischen Erprobung eines schaumregulierten Reinigers für Dekontaminationszwecke.

## 2. Literaturübersicht

Die Entfernung des Schmutzes von äußeren Oberflächen wie z. B. Fußbodenbelägen erfolgt in der Regel mit wässrigen Reinigungsmitteln (DISCH [1 ]), die in erster Linie waschaktive Substanzen (BUEREN und GROSSMANN [2] ) enthalten und in speziellen Fällen durch Zusätze von sogenannten Buildern auch sauer oder alkalisch eingestellt sind.

Methoden zur Gebrauchswertprüfung von Reinigungsmitteln wurden von FRIES [3 ] sowie OEHLER, RINCKLEB und TEICHMANN [4 ] zusammengefaßt.

Prüfmethoden auf Dekontaminierbarkeit von Anstrichsystemen, Fußbodenbelägen und nichtmetallischen Werkstoffen wurden von KIENHOEFER, KUNZE und HEPP [5 ] vorgestellt, und es wurde auf die gesammelten Erfahrungen mit den eingesetzten Materialien in Kontaminationsbereichen eingegangen.

Beziehungen zwischen konventioneller Oberflächenreinigung und Dekontamination wurden von UNGER und RICHTER [6 ] dargestellt, die gebräuchlichsten Dekontaminationsgrundchemikalien tabelliert und Untersuchungen zur Reduzierung der Konzentration des Dekontaminationsmittels angestellt.

Speziell die Reinigung von Edelstählen unter Verwendung von organischen Säuren beschreibt DOWNEY [7 ] .

Der Einfluß der mechanischen Einwirkung auf die Oberfläche während des Dekontaminationsvorganges wurde von SCHEEL und PALME [8 ] untersucht.

Die Dekontaminationswirkung einer Reihe handelsüblicher Reinigungsmittel wurde an verschiedenen Oberflächenbeschichtungen durch Scheuern von TOMPKINS, BIZZELL und WATSON [9 ], an geschliffenen und feuerpolierten Glasflächen durch Wischen von VOGG [10 ], an Norm-Glasschliffen durch statische und dynamische Versuche von SCHMITZ [11 ] und an Anstrichen durch Abwaschen von SCHMITT [12 ] ermittelt.

Anforderungen an Oberflächen und Auswahl von Oberflächenmaterialien hinsichtlich der Dekontaminierbarkeit sowie die wichtigsten Dekontaminationsreagenzien und

eine Übersicht der speziellen Dekontaminationsmittel für verschiedene Stoffe und kontaminierter Anlagenteile wurden von MOLDENHAWER [13] sowie STEPHAN [14] zusammengestellt. HILL, BARAB und HOBERT [15] liefern einen Beitrag über Wasserstrahlreinigungsverfahren bis 90° C und Einsatz vom milden Haushaltsreiniger bis zur alkalischen Permanganatlösung.

JORDAN [16] benutzte zur Dekontamination von Metalloberflächen Schaum, der z. B. Oxalsäure, Ammonzitate, oberflächenaktive Stoffe oder Turco-Reinigungsmittel enthält.

OTTO und RABOLD [17] empfehlen für Kunststoff- und Lackoberflächen wässrige detergentien- und komplexbildnerhaltige Lösungen und gehen kurz auf die Entfernung der Schaumbildner vor der Verdampfung des radioaktiven Abwassers durch das Koagulationsverfahren ein. TSCHAKERT [18] berichtet über die Bildung und den Zerfall des Schaumes, über die Schaumbestimmungsmethoden, über die praktische Auswertung des Schaumverhaltens von oberflächenaktiven Substanzen und über den biologischen Abbau von Tensiden.

### 3. Untersuchungen handelsüblicher Reiniger

Wo Fußböden, Wände und Einrichtungen in Kontrollbereichen mit offenen radioaktiven Stoffen in Berührung kommen können, werden Oberflächenkontaminationen entweder sofort durch Einzelprüfungen mit Kontaminationsmonitoren oder spätestens bei der routinemäßigen Überwachung durch Wischprobenenteste erfaßt. Sind die Aktivitätsgrenzwerte überschritten worden, so muß dekontaminiert werden.

Als erstes wird man die nächstliegende Möglichkeit nutzen, die kontaminierten Oberflächen mit reinem Wasser abzuwaschen und das radioaktive Wasser mit saugfähigem Material wie Filterpapier oder Zellstoff aufzunehmen. Wenn das nicht ausreicht oder wenn die Verschmutzung von vornherein sehr stark ist, greift man zu den im Handel erhältlichen Reinigern. Führen milde wässrige Reiniger oder deren Verdünnungen nicht zum erforderlichen Dekontaminationserfolg, so wendet man stärkere wässrige Reiniger an, erhöht gegebenenfalls die Temperatur der Lösung, beschleunigt durch die mechanische Bearbeitung wie Wischen, Scheuern, Bürsten oder setzt sogar organische Lösungsmittel ein. Lösungsmittel bzw. höherprozentige lösungsmittelhaltige Reiniger sind selbst für das in kontaminationsgefährdeten Räumen überwiegend eingesetzte lösungsmittelbeständige PVC nur bedingt anwendbar, da sie die Weichmacher aus dem Kunststoff zu lösen vermögen und dadurch das Gefüge der Beläge verändern. Die Aufeinanderfolge starker Dekontaminationsmittel und -bedingungen haben häufig den Nachteil, daß die Oberflächen bald Glanzverlust und Farbänderung zeigen, weicher bzw. fester werden, in Wiederholungsfällen immer schlechtere Dekontaminationsresultate liefern. Deshalb sollte man sie möglichst selten anwenden. An dieser Stelle ist auch der Isotopenaustausch mit inaktiven Ionen zu erwähnen. Diese Methode ist jedoch nur erfolgversprechend, wenn die zu entfernenden Radionuklide bekannt sind. Es hat sich deshalb die Aufgabe gestellt, Reiniger, die in das radioaktive Abwasser gelangen, auf ihre Einsatzmöglichkeit zu untersuchen.

### 3.1 Durchführung der Prüfungen

Die vergleichenden Prüfungen umfaßten die Bestimmung des pH-Wertes (Glaselektrode), des Feststoffgehaltes nach dem Trocknen bei 105° C und nach dem Veraschen bei 875° C, der Schaumentwicklung und -beständigkeit durch Reibung einer Perlonbürste an einem Siebzylinder bei konstanter Tourenzahl nach Dr. H. Wilmsmann mit dem Reibschaumgerät 90 der Firma Ehrhardt und Metzger Nachfolger Marquard KG, Darmstadt, sowie der Dekontaminationswirkung. Zu deren Bestimmung wurden Edelstahlplättchen (Werkstoff-Nr. 1.4541, 2,5 x 2,5 x 0,1 cm) mit 0,1 ml einer schwach salz- oder salpetersauren Nuklidlösung, welche <sup>45</sup>Ca, <sup>137</sup>Cs, <sup>106</sup>Ru und <sup>60</sup>Co in annähernd gleicher Konzentration enthält, kontaminiert (spezifische Aktivität der Lösung 10  $\mu$ Ci/ml). Die aufgetropfte Lösung wurde mit dem Fön eingetrocknet und 2 Stunden bei 200° C gehalten. Danach wurden 2 kontaminierte Plättchen an einen Rührer befestigt und bei 500 Upm nacheinander 5, 10 und 20 Minuten lang in jeweils 400 ml einer 1 %-igen wässrigen Reinigerlösung bei 60° C gerührt. Nach dem Herausnehmen wurden die Plättchen 10 sec. in destilliertem Wasser gespült, getrocknet und die Restaktivität bestimmt.

### 3.2 Meßtechnik

Die getrockneten Proben wurden vor und nach dem Dekontaminationsprozeß an einem digitalen Strahlungsmeßgerät MSSr 1104/1 mit Methandurchflußzähler MD 632/3 der Firma AEG-Telefunken für  $\beta$ -strahlende Nuklide ausgemessen. Die Anfangszählrate der Proben betrug maximal einige hunderttausend Impulse/min und sank im Laufe der Dekontamination in den günstigsten Fällen bis zu mehreren hundert Impulsen/min über dem Untergrund.

Die Mittelwerte aus jeweils mindestens 2 Messungen dienen für die Berechnung der Restaktivitäten bzw. Dekontaminationsfaktoren.

Die Reproduzierbarkeit der Dekontaminationsergebnisse ist relativ gut. Sie beträgt  $\pm$  15 %.

### 3.3 Ergebnisse

Die Untersuchungsergebnisse von 20 Reinigungsmitteln<sup>+</sup> wurden in Tabelle 1 zusammengestellt. Es lassen sich nachfolgende Tatsachen entnehmen:

- a) Saure Reiniger sind für Dekontaminationszwecke geeigneter als alkalische. Von 4 untersuchten sauren bzw. schwachsauren Reinigern liegen bei 3 Produkten (Muster 5, 16 und 20) die Restaktivitäten nach 20 Minuten Behandlungsdauer in 1 %-igen wässrigen Lösungen unter 5 %; von 16 alkalischen Reinigern unterschreiten dagegen nur 2 (Muster 9 und 13 schwach alkalische) diesen Wert.
- b) Der erste Dekontaminationsschritt ist der wirksamste. Nach Verdoppelung der Dekontaminationszeit von 5 auf 10 und von 10 auf 20 Minuten nimmt die Restaktivität wesentlich langsamer bzw. bei einigen kaum noch ab.
- c) Reinigungsmittel aus der Gruppe der Haushalts-, Industrie- und Laborreiniger sowie einige Dekontaminationsmittel ergeben die höchsten Schaumwerte und sind deshalb zu meiden. Reiniger, deren Restaktivitäten nach 20 Minuten Einwirkzeit unter 5 % liegen, zeigen bis auf Muster 9 und 20 am Siedepunkt nur mäßige Schaumwerte. Keine Schaumprobleme bei der Aufarbeitung der radioaktiven Abwässer durch Verdampfung ergeben bei mäßigen Dekontaminationsergebnissen die Muster 8 und 18.
- d) Die in fester Form vorliegenden Reinigungsmittel sind bis auf Muster 20, welches Oxal- und Zitronensäure enthält, aus anorganischen Substanzen, überwiegend Phosphaten, aufgebaut.
- e) Außer den 5 dekontaminationswirksamsten Reinigern (Muster 5, 9, 13, 16 und 20), von denen 3 als Dekontaminationsmittel deklariert sind, sind die Haushalts- und Industrie- bzw. Laborreiniger in bezug auf die Dekontaminationswirksamkeit besser als alle anderen Produkte, die ebenfalls als Dekontaminationsmittel angeboten werden.

---

<sup>+</sup> Die Namen der untersuchten Reinigungsmittel, die in Tabelle 1 aufgeführt sind, wurden als Muster 1 - 20 verschlüsselt. Der Schlüssel kann auf Anforderung nur zum internen Gebrauch zur Verfügung gestellt werden.



Auf die Tabellierung der Meßergebnisse der Oberflächenspannung von 1 %-igen Reinigerlösungen wurde verzichtet, da diese zwischen 27 und 40 dyn/cm, überwiegend um 32 dyn/cm (Wasser = 72,6 dyn/cm), lagen.

#### 4. Entwicklung von schaumregulierten Dekontaminationslösungen

Da im allgemeinen der konventionelle Schmutz als Träger der Kontamination anzusehen ist und mit seiner Beseitigung in vielen Fällen auch der größte Teil der Radioaktivität entfernt wird, sollen Dekontaminationsmittel als Basis einen ähnlichen Aufbau wie die herkömmlichen Reinigungsmittel haben.

Wasserlösliche Allzweckreiniger bestehen hauptsächlich aus Gemischen waschaktiver Substanzen mit komplexen Phosphaten, Silikaten, Borax, Soda, Sulfaten, Mineralsäuren oder organischen Säuren, wasserlöslichen Lösungsmitteln, Hautschutzmitteln, evtl. Korrosionsschutz- und Desinfektionsmitteln, Schaumstabilisatoren sowie Farb- und Duftstoffen. Die für Dekontaminationszwecke eingestellten Reiniger enthalten zusätzlich typische Dekontaminationschemikalien, welche die durch Diffusions-, Sorptions- und andere Bindungsprozesse auf der kontaminierten Oberfläche enthaltenen Nuklide freisetzen und in eine chemische Form überführen, aus der sie nicht mehr abgeschieden werden.

Seitdem Äthylenoxid großtechnisch zugänglich ist, ist die Erzeugung nichtionogener Tenside schnell angewachsen. Aufgrund der in weiten Grenzen variablen Schaumeinstellung werden diese Tenside für die Herstellung von Reinigern für Dekontaminationszwecke geeigneter sein als die noch dominierenden auch bei höheren Temperaturen stark schäumenden anionischen Tenside. Letztere führen bei der Aufarbeitung der Abwässer durch Aufkonzentrierung leicht zu starkem Schäumen. Dadurch können Radionuklide in das Verdampferkondensat mitgerissen werden.

Die nun folgenden Versuchsreihen wurden unter zwei Gesichtspunkten ausgeführt, nämlich für einen Dekontaminationsreiniger geeignete Tensidlösungen zu finden und die Wirksamkeit dieser Lösungen mit Zusätzen der wichtigsten Komplexbildner in Abhängigkeit vom pH-Wert an verschiedenen Oberflächen zu untersuchen.

#### 4.1 Schaumwerte von Tensiden und Tensidgemischen

Eine zu geringe oder gar keine Schaumentwicklung während des Dekontaminationsprozesses ist ebenso unerwünscht wie eine zu starke, weil dann der Benutzer nicht in der Lage ist zu beurteilen, wie weit seine Reinigungslösung verbraucht ist.

Wegen der guten Dekontaminationsergebnisse (Abschnitt 4.2) wurden aus der Klasse der nichtionogenen Tenside als Grundbasis die Nonylphenolpolyglycoläther ausgewählt. Das Schaumvermögen dieses Typs ist wegen der abnehmenden Wasserlöslichkeit mit steigender Temperatur im Vergleich zu den anionischen Produkten wie z. B. den gängigen Alkylsulfonaten verhältnismäßig gering.

Für die Oberflächen- und Tauchbadreinigung auf dem Dekontaminationssektor zwischen 20 und 70° C wurden Nonylphenolpolyglycoläther<sup>+</sup> mit einem Trübungspunkt oberhalb dieser Temperatur verwendet. Erreicht man durch Temperaturerhöhung den vorgewählten Trübungspunkt, so wird die lockere Bindung zwischen den Sauerstoffatomen des Polyglycoläthers und den Wassermolekülen mehr oder weniger gelöst und die Schaumbildung hört praktisch auf. Dieser Vorgang ist reversibel. Durch Zusätze von schaumträgern nichtionogenen Fettalkohol-Alkylenoxid-Additionsprodukten<sup>++</sup>, die gleichfalls ein ausgeprägtes Reinigungsvermögen sowie vorzügliche Netzkraft besitzen, aber begrenztes Lösevermögen in Wasser haben, können schaumarme bzw. schaumregulierte Tensidlösungen eingestellt werden. Die Abb. 1 a - d zeigen Schaumentwicklung und -beständigkeit eines Versuchsproduktes für Dekontaminationszwecke in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Tenside. Die Schaumwerte wurden mit dem unter 3.1 beschriebenen Reibschaumgerät durchgeführt. Die im Rahmen dieser Versuche angewandten Reinigerverdünnungen entsprechen den durchschnittlichen Detergentiengehalten im Anlieferungszustand der Abwässer (1 : 200) und im Verdampferkonzentrat (1 : 10), die untersuchten Temperaturen denen bei Zugabe in den Verdampfer (20° C) und beim Sieden der Verdampferlösung (100° C).

---

<sup>+</sup> Produkte der Chemischen Werke Hüls oder Farbwerke Hoechst

<sup>++</sup> Produkte der Chemischen Werke Hüls

Bei einer Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den 4 Abbildungen ergibt sich:

- 1) Mit steigenden Temperaturen nehmen Schaumentwicklung und -beständigkeit von nichtionogenen wässrigen Tensidlösungen ab.
- 2) Dieser Effekt wird durch Zusatz bzw. Erhöhung des Anteils der schaumarmen Komponenten (Fettalkohol- Alkylenoxid- Additionsprodukte) erhöht.
- 3) Höhere Tensidkonzentrationen zeigen bei gleichen Temperaturen höhere Schaumwerte. Tensidlösungen mit Zusätzen an schaumarmen Komponenten setzen am Siedepunkt Schaumentwicklung und Schaumbeständigkeit herab.

Der Temperaturverlauf der Schaumentwicklung bei anionenaktiven Tensiden wurde am Beispiel des noch heute in vielen Reinigern verwendeten Natriumalkylsulfonates in Abb. 2 graphisch dargestellt und ergab im Gegensatz zu nichtionogenen Tensiden nicht nur bei 20° C, sondern vor allem auch bei erhöhter Temperatur unerwünscht hohe Werte. Die Schaumbeständigkeit hingegen nimmt wie bei den nichtionogenen Tensiden ab. Die Werte von Natriumalkylsulfonat liegen aber wesentlich höher als bei den Nonylphenolpolyglycoläthern (Abb. 1 a).

#### 4.2 Dekontaminationsversuche mit Tensidmischungen

Abb. 3 stellt die Abhängigkeit der Dekontaminationswirkung der unter Abschnitt 4.1 getesteten nichtionogenen Tenside vom Mischungsverhältnis im Dekontaminationsmittel dar. Die Edelstahlplättchen wurden wie unter Abschnitt 3.1 kontaminiert und nach bestimmten Zeitintervallen bei 60° C dekontaminiert. Die graphische Darstellung zeigt:

- 1) Die Kontamination ist nach 20 min. Einwirkung praktisch entfernt. Eine Verdopplung der Zeit ergibt nur eine unwesentliche Steigerung der Effektivität.
- 2) Der Zusatz von schaumarmen Komponenten (B) zu den Nonylphenolpolyglycoläthern (A) bewirkt bei ca. 1/3 - Anteil B eine Steigerung, beim Mischungsverhältnis 1 : 1 ist das Maximum bereits überschritten und bei ca. 2/3 - Anteil B liegen die Dekontaminationswerte unter denen der Komponente A.

#### 4.3 Dekontaminationsversuche mit Komplexbildnern

Der Einfluß eines Zusatzes von Komplexbildnern auf schaumregulierte nichtionogene Tensidlösungen wurde an PVC-Fußbodenbelag, epoxidlackbeschichteten Oberflächen und Edelstahl (Werkstoff Nr. 1.4541) getestet. Als Komplexbildner wurden Ameisensäure, Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat (EDTA-Na<sub>2</sub>), Glucon-, Milchsäure, Natriumorthophosphat, Oxal-, Thioglycol-, Wein- und Zitronensäure verwendet. Untersucht wurden die Lösungen im pH-Bereich von 3 bis 9.

Kontaminiert und dekontaminiert wurde wie unter 3.1 beschrieben. Es wurde bei epoxidlackbeschichteten Oberflächen und PVC-Fußbodenbelag die 2 Stunden Alterung nicht bei 200° C, sondern bei Raumtemperatur aus Gründen der Materialbeständigkeit durchgeführt.

Den Versuchsergebnissen (Abb. 4 a - c) lassen sich folgende Regelmäßigkeiten entnehmen:

a) Die Dekontaminierbarkeit nimmt wie folgt ab:

PVC-Fußbodenbelag ➤ epoxidlackbeschichtete Oberflächen ➤ Edelstahloberflächen  
(Werkstoff Nr. 1.4541)

b) Fast sämtliche Oberflächen sind im sauren Bereich besser zu dekontaminieren als im alkalischen.

c) Die Komplexbildner lassen sich nach ihrer Wirksamkeit näherungsweise in 3 Gruppen zusammenfassen:

EDTA-Na<sub>2</sub>, Thioglycolsäure, Zitronensäure ➤ Natriumphosphat,  
Milchsäure, Weinsäure ➤ Ameisensäure, Gluconsäure, (Oxalsäure).

Die Dekontaminationsergebnisse der ersten Gruppe sind sowohl in stärker sauren als auch alkalischen Tensidlösungen auf allen Oberflächen am besten. Enthalten die Dekontaminationslösungen Komplexbildner der letzten Gruppe, so liegen die Resultate (Sonderstellung der Oxalsäure auf Edelstahl) sogar unter denen von wässrigen Tensidgemischen. Die mit Komplexbildnern der mittleren Gruppe eingestellten Reiniger zeigen praktisch nur im sauren Gebiet eine Steigerung der Effektivität.

## 5. Papan-Dekopan 85

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde ein eigener Reiniger entwickelt, der hervorragende Dekontaminationswirkung mit relativ geringer Schaumbildung verbindet. Die Ergebnisse der Untersuchungen wie unter 3.1. beschrieben sind in Tabelle 1 eingetragen. Durch gezielte Auswahl geeigneter nichtionogener Tensidmischungen ließ sich bei niedrigen Temperaturen ( $20^{\circ}\text{C}$ ) eine mäßige Schaumentwicklung und -beständigkeit erreichen. Mit zunehmender Temperatur wird die Schaumbeständigkeit geringer und sinkt bei  $100^{\circ}\text{C}$  unter eine Minute. In der Praxis bedeutet dies, daß Papan-Dekopan 85 bei  $100^{\circ}\text{C}$  nicht mehr schäumt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß es aus einem Gemisch mehrerer waschaktiver Substanzen besteht, von denen ein Teil praktisch kein Schaumvermögen bei deutlich ausgeprägtem Wasch- und Reinigungsvermögen sowie vorzüglicher Netzkraft besitzt, während die anderen eine temperaturabhängige Schaumentwicklung zeigen. Diese Komponenten bewirken, daß die Reinigerlösung mit steigender Temperatur trüber und wasserunlöslicher wird und sogar in einem vorgewählten Temperaturbereich ausflockt. Dieser Vorgang ist, wie unter 4.1. beschrieben, reversibel und beeinträchtigt die (zurückgewonnene) Reinigungskraft von Papan-Dekopan nach dem Abkühlen nur geringfügig.

### 5.1 Dekontaminationswirkung bei verschiedenen Konzentrationen

Die Konzentration des Dekontaminationsmittels ist von großer Bedeutung und muß so eingestellt sein, daß ein Überschuß an Reinigungskraft gesichert ist. Dieser ist erforderlich, weil die abgelösten Schmutzpartikel in der Reinigerlösung emulgiert werden, neue Grenzflächen bilden und somit reinigungsaktive Substanzen blockieren.

Um die Dekontaminationswirkung in Abhängigkeit von der Konzentration des Reinigers zu prüfen, wurden Edelstahlplättchen wie unter 3.1. beschrieben kontaminiert und bei  $60^{\circ}\text{C}$  dekontaminiert. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, bleibt das Dekontaminationsvermögen von Papan-Dekopan 85 bis hinunter zu Verdünnungen von 1 : 100 weitgehend unverändert. Erst über dieses Verdünnungsverhältnis hinaus nimmt die Wirksamkeit stark ab. Das ist vermutlich einmal bei hohen konventionellen Schmutzanteilen auf das Unterschreiten der kritischen Micellbildungskonzentration<sup>+</sup>, zum

---

<sup>+</sup> Die kritische Micellbildungskonzentration  $C_k$  ist die Konzentration eines Tensides in Wasser, bei der die Oberflächenspannung ihren niedrigsten Wert erreicht.

anderen bei größeren Mengen an Radionukliden auf einen vorzeitigen Verbrauch der Komplexbildner zurückzuführen. Verdoppelt man die Einwirkzeiten von Papan-Dekopan-Lösungen von 20 auf 40 Minuten, so läßt sich wie unter 4.2. ermittelt auch hier keine wesentliche Verbesserung der Dekontaminationswirksamkeit erzielen.

Für die Praxis bedeutet dies, daß

- 1) in den meisten Fällen für normal verschmutzte und kontaminierte Flächen Reinigerkonzentrationen zwischen 1 und 5 % ausreichen,
- 2) für stärker verschmutzte Flächen Konzentrationen um 10 % empfehlenswert sind und
- 3) bei besonders hartnäckigen Stellen die Konzentrationen bis zum unverdünnten Reiniger gesteigert werden sollten.

#### 5.2 Dekontaminationswirkung bei verschiedenen Temperaturen

Untersucht wurde die Abhängigkeit der auf den Proben verbliebenen Restaktivität von der Temperatur der Reinigerlösung und der Eintauchzeit. Die Reihenuntersuchungen wurden durchgeführt wie unter 3.1. beschrieben.

Wie aus den Kurven der Abb. 6 ersichtlich, nimmt die Wirksamkeit mit steigender Temperatur zu. Die Verdoppelung der Einwirkzeit bei höheren Temperaturen ergibt nur eine minimale Verbesserung der Dekontaminationsergebnisse. Die angewandten Temperaturen lagen immer unter dem Trübungspunkt der 1 %-igen Papan-Dekopan-Lösung.

## 6. Schlußfolgerung

Die Ergebnisse zeigen, daß das entwickelte Produkt ein für Dekontaminationszwecke geeigneter Reiniger ist. Es enthält schaumregulierte nichtionogene Tenside sowie wirksame Mischungen von Komplexbildnern und ist auf pH  $\approx$  4,5 eingestellt.

Papan-Dekopan 85 ist

- nicht brennbar
- in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar
- phosphat- und chloridfrei, also umweltfreundlich, haut- und metallschonend
- in radioaktiven Abwässern durch Verdampfung gut aufzuarbeiten.

Papan-Dekopan 85 wurde in der Gerätedekontamination der Abteilung ADB der Gesellschaft für Kernforschung sowie beim Einsatz des Dekontaminationstrupps intensiv getestet.

Als Oberflächen- und Tauchbadreiniger sowie als Zusatz in Hochdruckstrahl- und Dampfstrahlgeräten zur Dekontamination von Reaktorteilen haben sich Verdünnungen bis 1 : 100 bewährt. Die Dekontaminationsergebnisse waren gegenüber den untersuchten und bisher eingesetzten Reinigern (siehe Tabelle 1) deutlich besser. Weder bei der Aufarbeitung Papan-Dekopan-haltiger, aktiver Abwässer durch Verdampfung gab es Störungen, noch traten beim Einsatz von Wassersauggeräten Schaumprobleme auf. Papan-Dekopan 85 wird in Lizenz von der Firma Max Morant, Aschau/Chiemgau, hergestellt.

Herrn Lösch und Herrn Stober danke ich für die Durchführung der Analysen und Reihenuntersuchungen.



## Literaturverzeichnis

- [1 ] DISCH, K.  
Fußbodenbeläge aus Kunststoff und ihre Reinigung.  
Fette. Seifen. Anstrichmittel 70 (1968) 675-680
- [2 ] BUEREN, H.; GROSSMANN, H.  
Grenzflächenaktive Substanzen.  
Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1971) 13-14, 22-24,  
29-32, 80, 140-141, 158-159
- [3 ] FRIES, W.  
Reinigungsmittel mit oberflächenaktiven Substanzen für den  
Haushalt.  
Fette. Seifen. Anstrichmittel 65 (1963) 953-958
- [4 ] OEHLER, E.; RINCKLEB, W.; TEICHMANN, L.  
Beitrag zur Beurteilung von Reinigungsmitteln.  
Deutsche Textiltechnik 10 (1960) 589-593
- [5 ] KIENHÖFER, M.; KUNZE, S.; HEPP, H.  
Methode zur Prüfung der Dekontaminierbarkeit von Anstrichsystemen,  
Fußbodenbelägen und nichtmetallischen Werkstoffen.  
KFK-1499 (1972)
- [6 ] UNGER, H.; RICHTER, K.-J.  
Wirksamkeit von Dekontaminationschemikalien und ihre  
Beziehungen zu konventionellen Reinigungsmitteln.  
SZS 13 (1971) 20-38
- [7 ] DOWNEY, T.A.  
Organic Acids in Metal Cleaning and Finishing.  
Metal Finishing, October (1962) 50-65
- [8 ] SCHEEL, H.; PALME, G.  
Einfluß der mechanischen Einwirkung auf die Oberfläche während  
des Dekontaminationsvorganges.  
SZS 3 (1965) 27-38
- [9 ] TOMPKINS, P.C.; BIZZEL, O.M.; WATSON, C.D.  
Paints, Plastics and Floor Materials.  
Ind. Eng. Chem. 42 (1950) 1475-1481
- [10 ] VOGG, H.  
Kontaminations- und Dekontaminationsversuche an geschliffenen  
und feuerpolierten Glasflächen.  
G-I-T 6 (1968) 572-578
- [11] SCHMITZ, J.  
Untersuchungen zur Dekontaminationswirkung handels- und  
laborüblicher Reinigungsmittel.  
KFK-1019 (1969).

- [ 12] SCHMITT, B. F.  
Prüfung der Dekontaminierbarkeit von Anstrichen.  
Kerntechnik 11 (1969) 397-402
- [ 13 ] MOLDENHAWER, H. F.  
Kontamination und Dekontamination von Oberflächen.  
Kernenergie 5 (1962) 585-600
- [ 14] STEPHAN, H.  
Dekontaminationsverfahren.  
Kerntechnik 3 (1961) 102-105
- [ 15] HILL, A. J.; BARAB, A. S.; HOBERT, R. H.  
Remote Decontamination of Equipment in a Radiochemical  
Separations Plant.  
DP-1266 (1971)
- [ 16] JORDAN, W. T.  
Method of Decontaminating Radioactive Metal Surfaces.  
U. S. Patent 3.615.817; filed Feb. 4. 1969, patented Oct.  
26. 1971
- [ 17] OTTO, R.; RABOLD, H.  
Eine Dekontaminationslösung für radionuklidkontaminierte  
Kunststoff- und Lackoberflächen.  
Kernenergie 11 (1968) 74-76
- [ 18] TSCHAKERT, H. E.  
Schaum, ein anwendungstechnisches Problem.  
Tenside 3 (1966) 317-322, 359-365, 388-394.

Tabelle:1

### Untersuchungsergebnisse von Reinigungsmitteln

Reiniger	pH-Wert		Feststoffgehalt in%		Schaumentwicklung <sup>x</sup>		Schaumbeständigkeit		Restaktivität <sup>XX</sup> in %		
	Original	1%ige Lösg.	nach 2h bei 105°C	nach 1h bei 875°C	in ml bei 20°C	in ml bei 100°C	in Minuten bei 20°C	in Minuten bei 100°C	nach 5 min.	nach 10 min.	nach 20 min.
<u>Haushaltsreiniger</u>											
Muster 1	fest	8	95,1	63,2	1000	>1500	>30	10	22,3	15,9	10,9
Muster 2	dickflüssig	7,1	55,0	11,3	900	900	>30	5	18,5	15,5	13,1
Muster 3	7,6	7,1	40,1	4,4	900	1500	>30	30	15,1	13,6	12,6
<u>Industrie-u. Laborreiniger</u>											
Muster 4	fest	11,8	94,7	84	1050	>1500	30	7	18	16,8	13,9
Muster 5	4,4	5,0	34,1	10,2	1000	1000	>30	5	5,1	4,1	3,9
Muster 6	13	11,4	10,4	7,5	550	1000	30	5	25,2	17,8	17,6
Muster 7	12,6	11,8	51,3	34,9	600	300	>30	5	19	16,9	16,1
<u>Metallreiniger</u>											
Muster 8	fest	5	99,8	66,7	600	150	17	< 1	22,9	21,9	18,4
Muster 9	fest	10,1	99,3	94,9	1000	400	10	2	4,8	3,8	2,8
Muster 10	fest	12,8	92,6	80,8	500	750	5	2	40,4	38,6	37
<u>Dekontaminationsmittel</u>											
Muster 11	13	11,6	14,2	7,2	>1500	800	15	10	40,9	32,9	31,8
Muster 12	13,5	10,8	16,2	11,2	1500	400	10	3	15	13,4	10,8
Muster 13	8,1	7,7	41,4	0,8	950	1050	25	10	6,5	5,3	3,7
Muster 14	8,2	8,5	18,4	3,1	700	800	>30	10	27,5	23,1	21,6
Muster 15	8,2	8,5	18,6	3,2	650	1050	25	30	19,9	12,1	10,5
Muster 16	4,4	4,9	14,1	2,7	650	850	>30	5	7,3	6,4	4,6
Muster 17	13,2	10,2	13,5	12,4	950	500	20	2	31,7	31,3	29,5
Muster 18	9	9,2	36,6	4,7	200	100	1	1	19	14,8	11,4
Muster 19	8,9	9,1	16,3	4,7	1000	750	30	7	30,1	28,6	23,9
Muster 20	fest	4,1	89,2	1,6	>1500	350	1	1	6,6	3,5	1,8
Papan-Dekopan 85	4,5	4,7	38,8	1,8	700	200	15	< 1	2,9	1,7	0,8

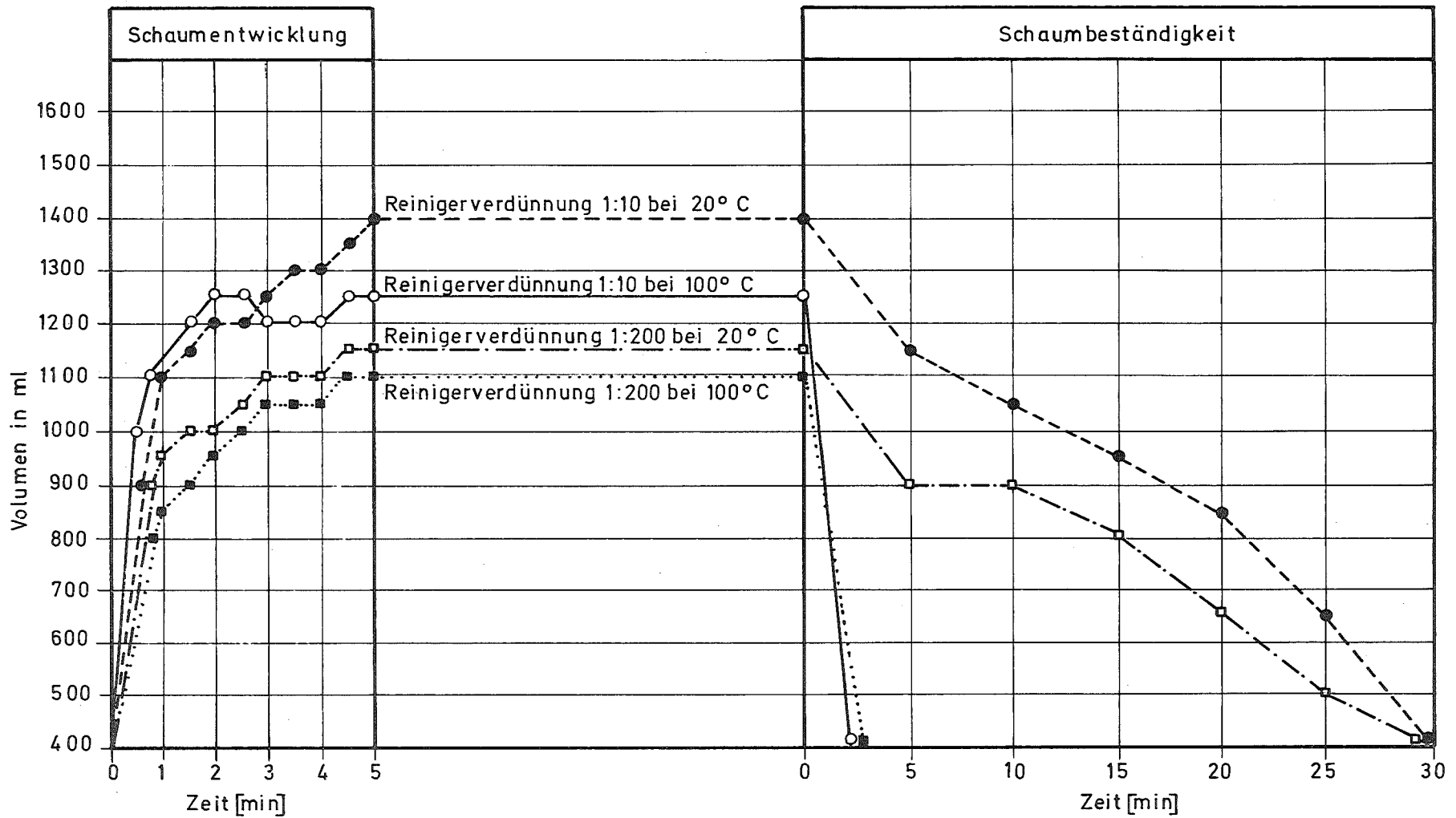
x geprüft mit dem Reibschaumgerät 90 der Fa. Ehrhardt u. Metzger, Darmstadt, Reiniger zu Wasser im Verhältnis 1:200

xx an mischnuklidkontaminierten Edelstahlproben(14541) in 1%iger wässriger Reinigerlösung.

**Abb.1a Schaumentwicklung u. Schaumbeständigkeit des Versuchsproduktes in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Tenside**

Reiniger: 1 Teil Nonylphenolpolyglycoläther u. Komplexbildner u. Wasser (pH = 4,5)

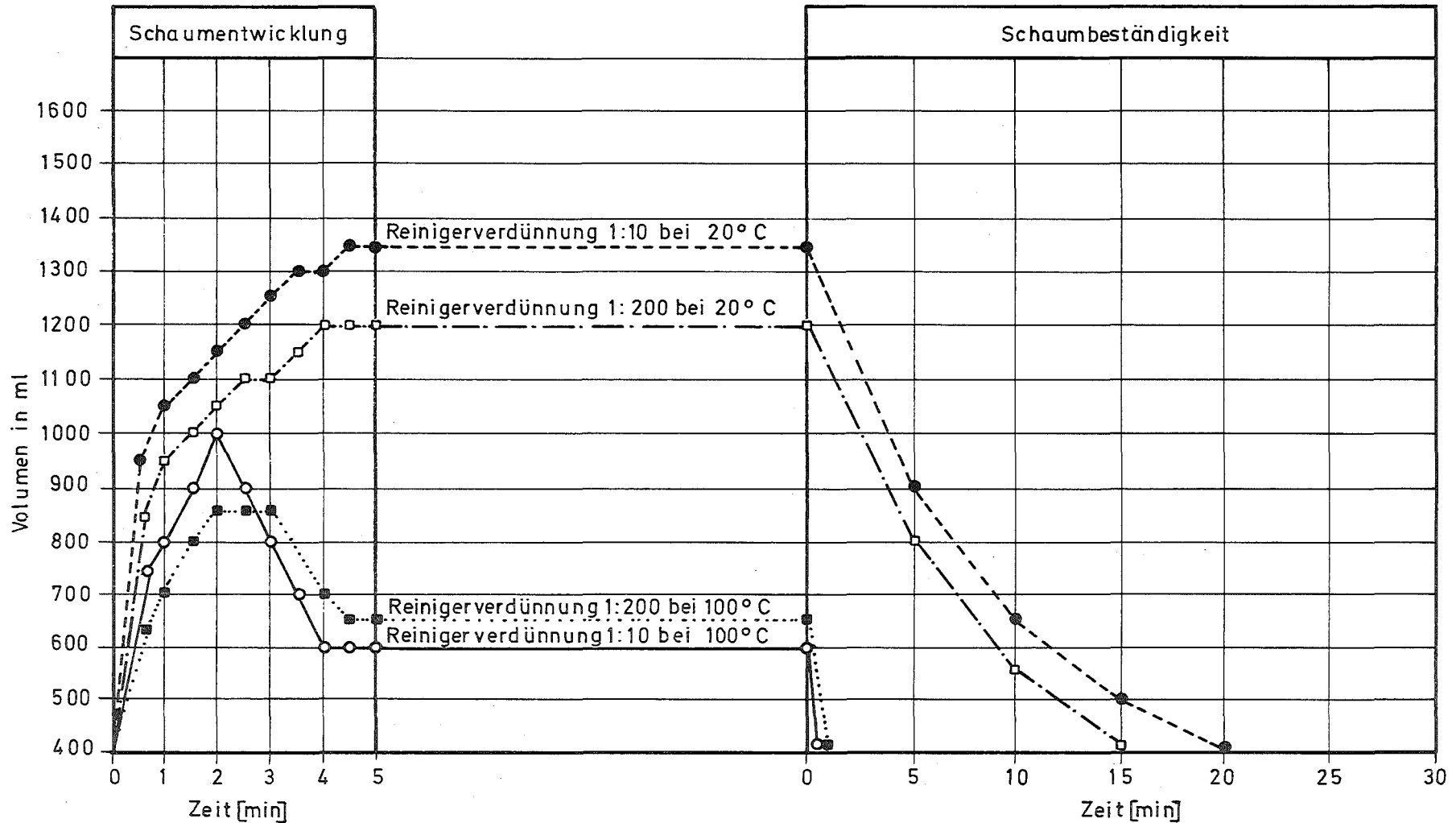
Bemerkungen: —



**Abb. 1b Schaumentwicklung u. Schaumbeständigkeit des Versuchsproduktes in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Tenside**

Reiniger: 0,643 Teile Nonylphenolpolyglycoläther u. 0,357 Teile Fettalkohol - Alkylenoxid - Additionsprodukt u. Komplexbildner u. Wasser (pH=4,5)

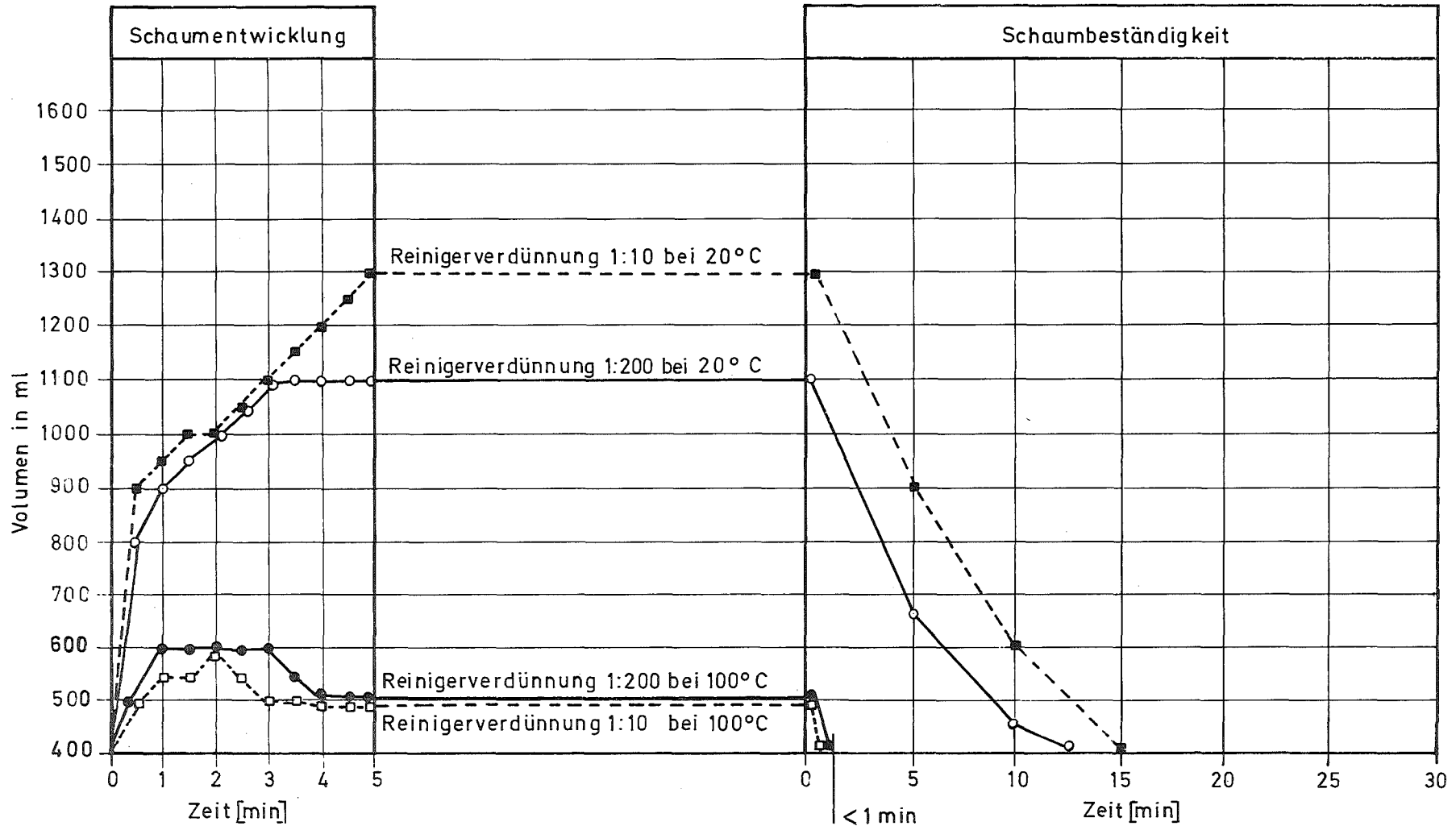
Bemerkungen: Bei 100°C sofort nach Abstellen des Rührwerks kein Schaum mehr.



**Abb. 1c Schaumentwicklung und Schaumbeständigkeit des Versuchsproduktes in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Tenside.**

Reiniger: 0,5 Teile Nonylphenolpolyglycoläther u. 0,5 Teile Fettalkohol-Alkylenoxid-Additionsprodukt und Komplexbildner und Wasser (pH = 4,5)

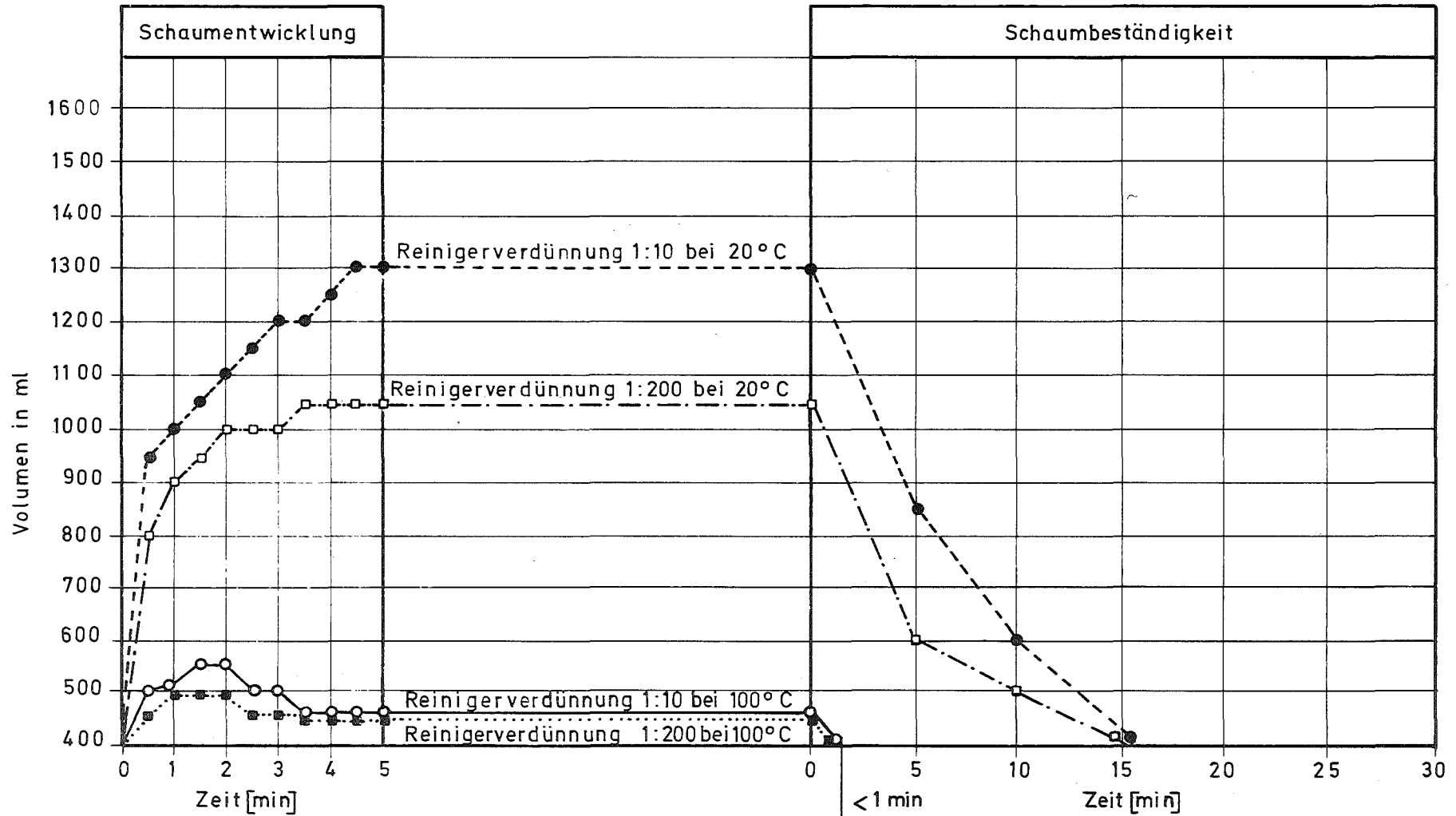
Bemerkungen: Bei 100°C sofort nach Abstellen des Rührwerks kein Schaum mehr.



**Abb.1d Schaumentwicklung u.Schaumbeständigkeit des Versuchsproduktes in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Tenside**

Reiniger: 0,357 Teile Nonylphenolpolyglycoläther u. 0,643 Teile Fettalkohol-Alkylenoxid-Additionsprodukt u. Komplexbildner u.Wasser. (pH=4,5)

Bemerkungen: Bei 100°C sofort nach Abstellen des Rührwerks kein Schaum mehr.



## Abb.2 Schaumentwicklung und Schaumbeständigkeit eines anionaktiven Waschrohstoffes

Reiniger: 1 Teil Natriumalkylsulfonat (30% ige Lösung) und Wasser

Bemerkungen: Schaumentwicklung bei 100° C größer als bei 20° C

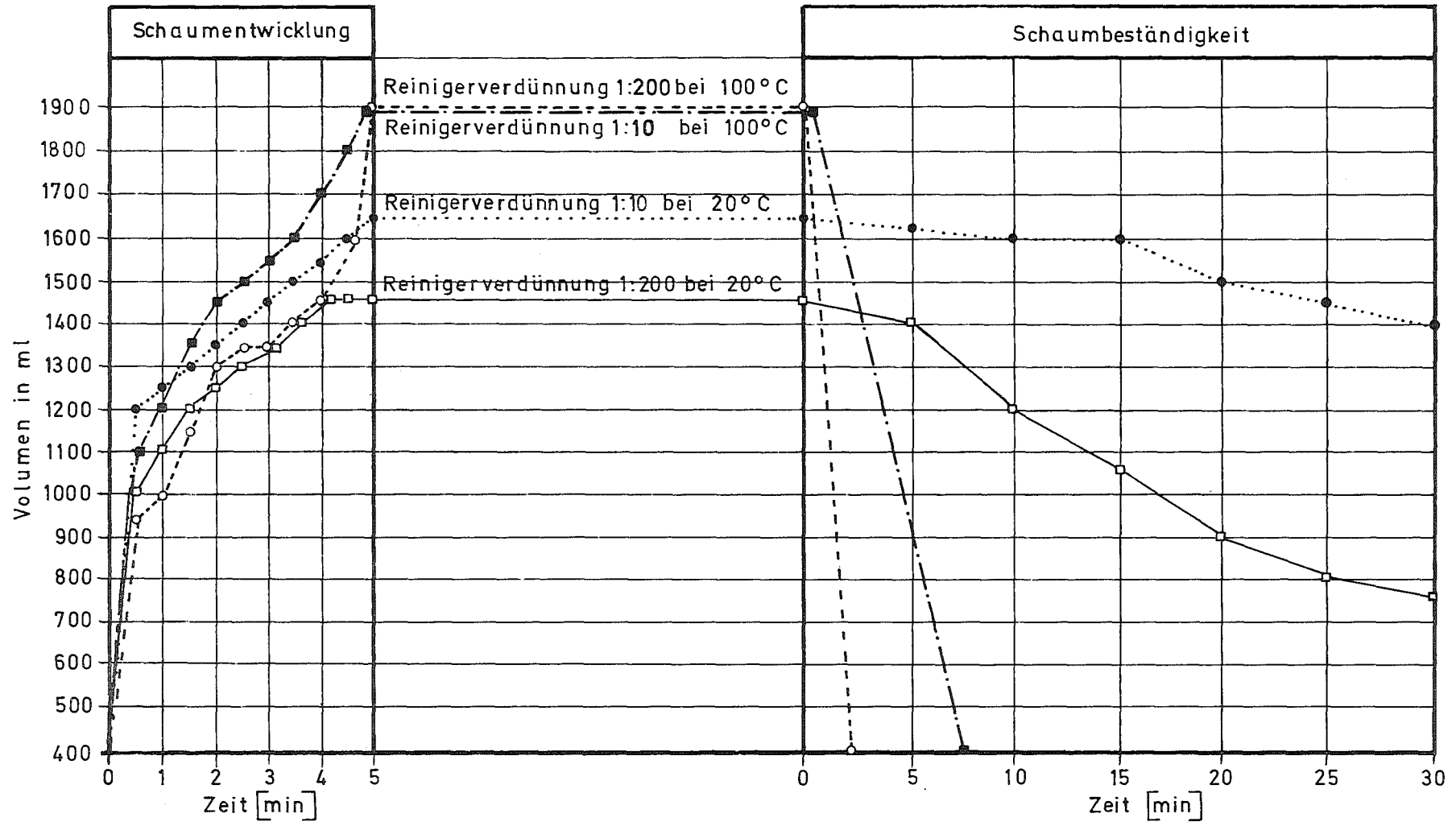




Abb: 3 Zeitabhängigkeit der Dekontamination vom Mischungsverhältnis zweier nichtionogener Tenside im Dekontaminationsmittel

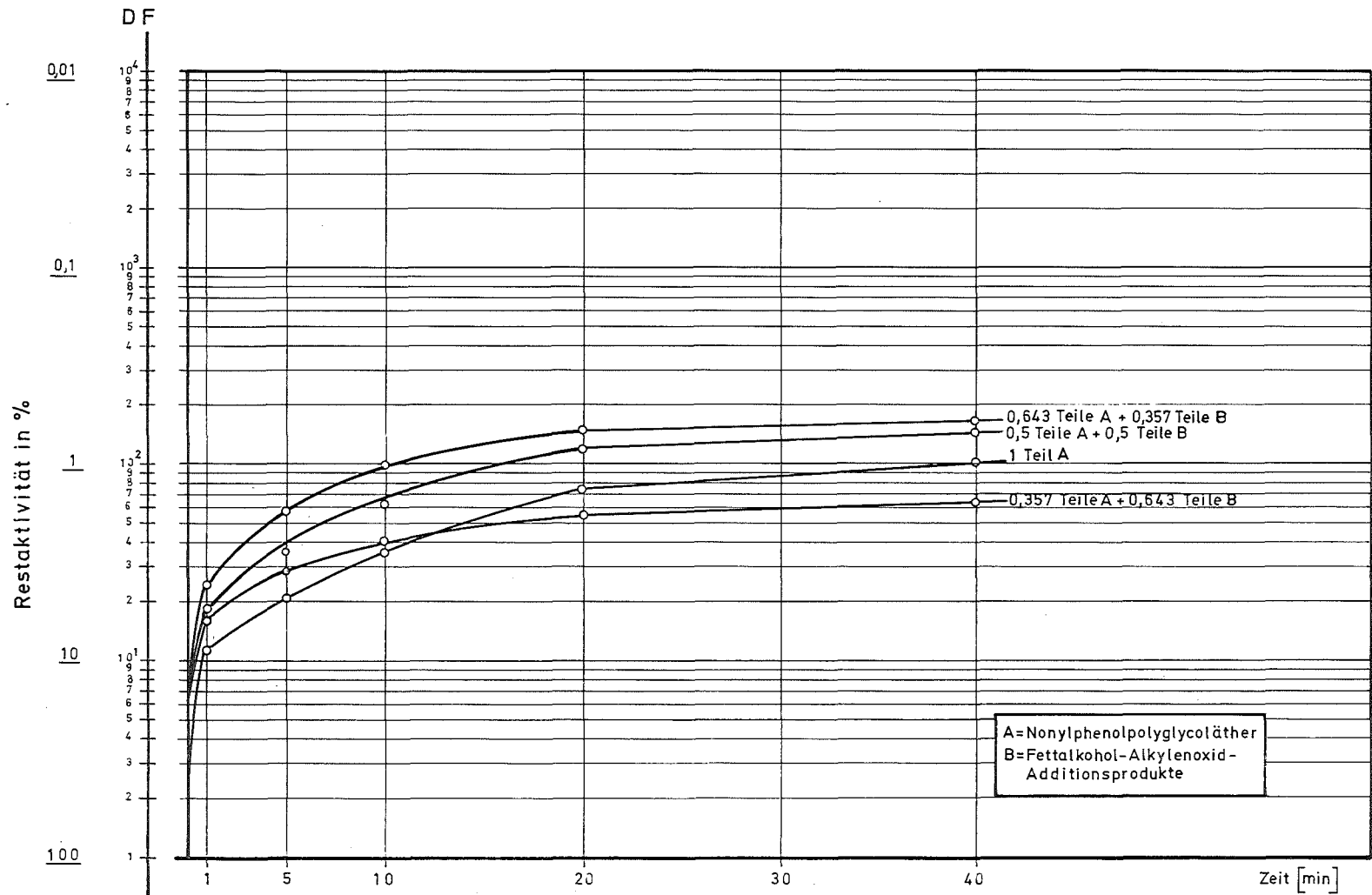




Abb: 4b Abhängigkeit der Dekontamination vom pH-Wert u. Komplexbildnerzusatz in tensidhaltigen Reinigungslösungen  
- an epoxidlackbeschichteten Oberflächen -

- 1: Tensidgemisch in Wasser
- 2: Ameisensäure u. Tensidgemisch in Wasser
- 3: EDTA - Na<sub>2</sub> u. " " " "
- 4: Gluconsäure u. " " " "
- 5: Milchsäure u. " " " "

- 6: Natriumorthosphosphat u. Tensidgemisch in Wasser
- 7: Oxalsäure u. " " " "
- 8: Thioglycolsäure u. " " " "
- 9: Weinsäure u. " " " "
- 10: Zitronensäure u. " " " "

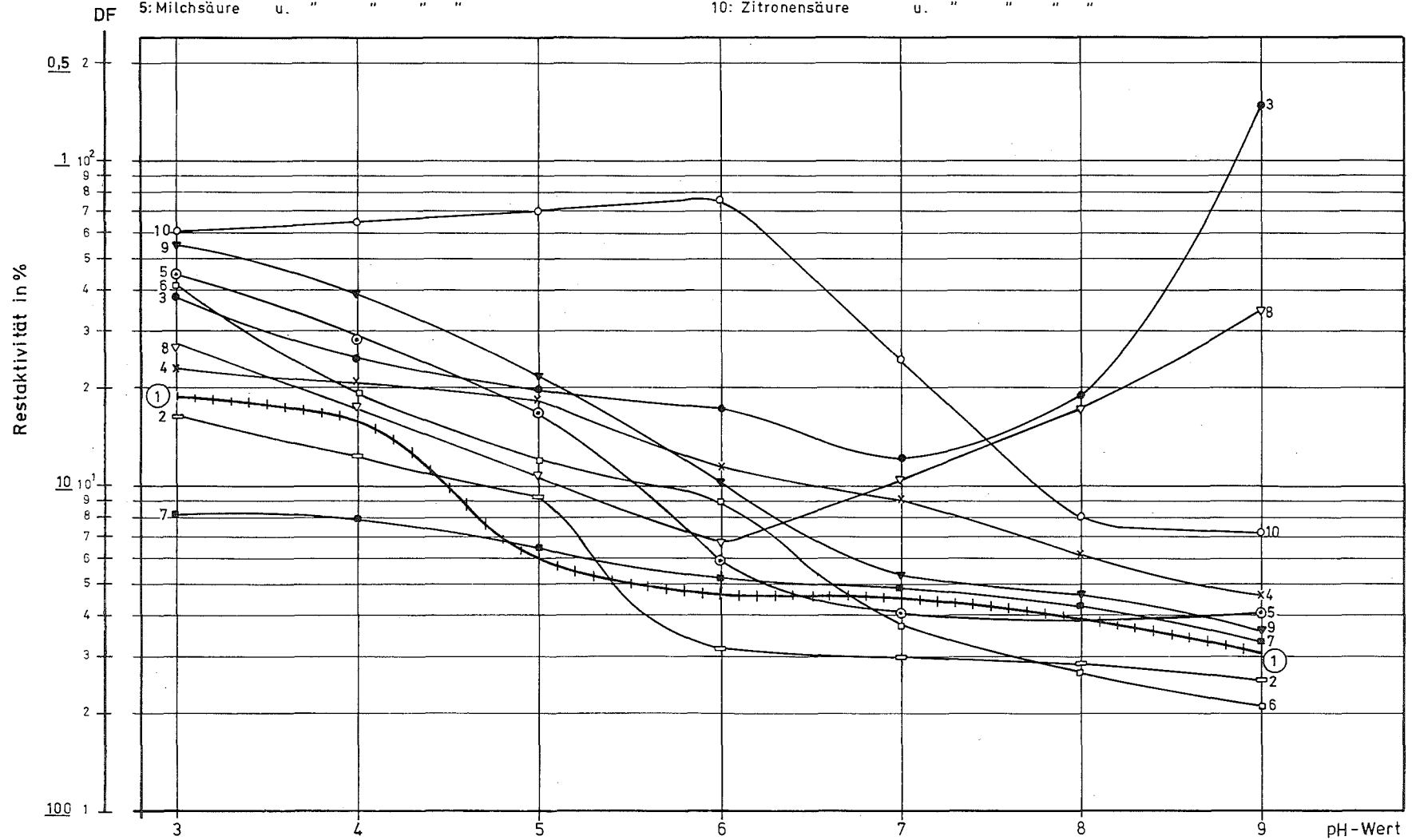


Abb. 4c Abhängigkeit der Dekontamination vom pH-Wert u. Komplexbildnerzusatz in tensidhaltigen Reinigungslösungen

- an Edelstahloberflächen(1.4541) -

- |  |   |
|--|---|
| 1: Tensidgemisch in Wasser                 | 6: Natriumorthosphat u. Tensidgemisch in Wasser |
| 2: Ameisensäure u. Tensidgemisch in Wasser | 7: Oxalsäure u. " " " "                         |
| 3: EDTA - Na <sub>2</sub> u. " " " "       | 8: Thioglycolsäure u. " " " "                   |
| 4: Gluconsäure u. " " " "                  | 9: Weinsäure u. " " " "                         |
| 5: Milchsäure u. " " " "                   | 10: Zitronensäure u. " " " "                    |

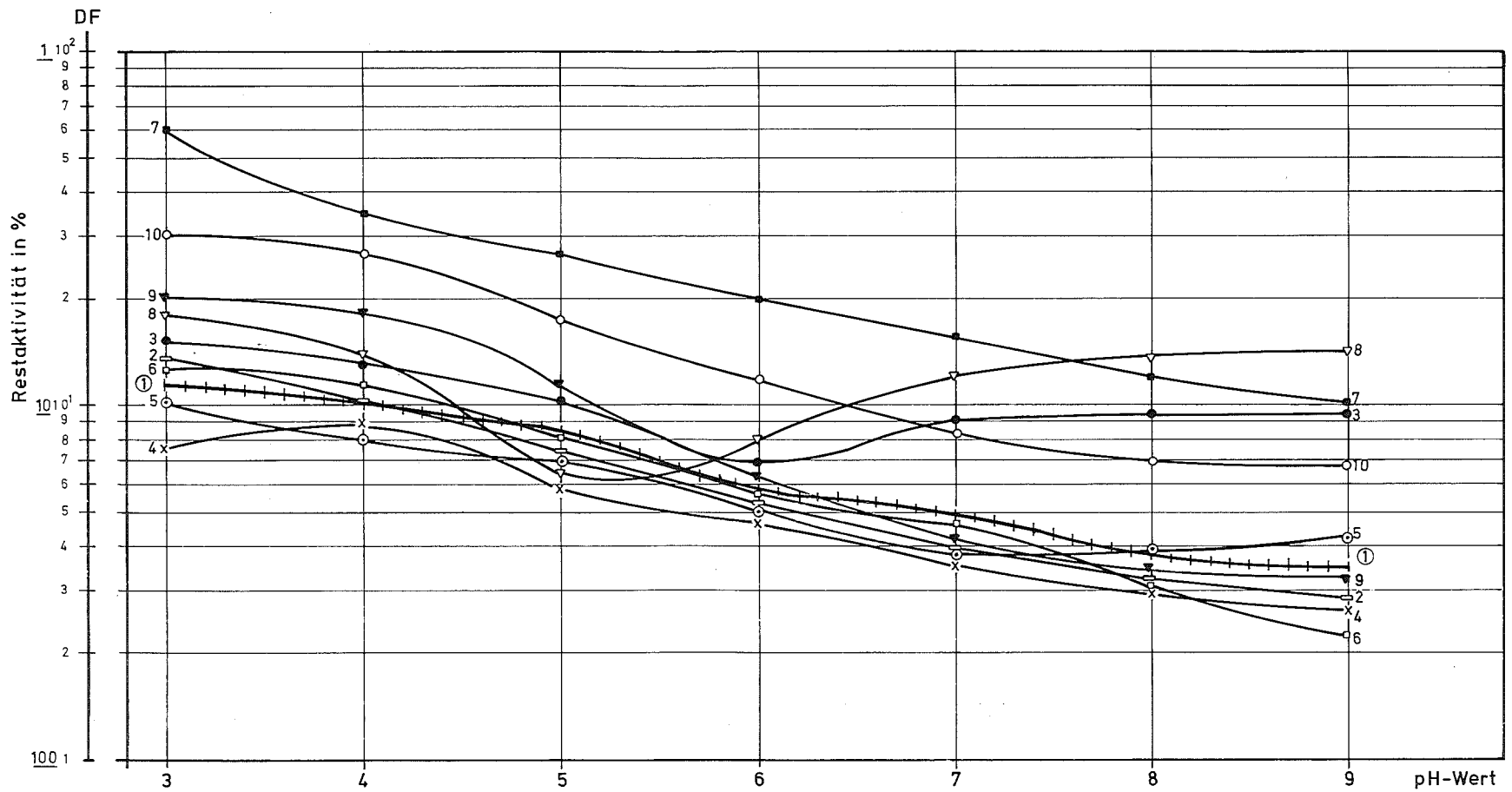


Abb: 5 Zeitabhängigkeit der Dekontamination bei verschiedenen Konzentrationen von Papan-Dekopan85

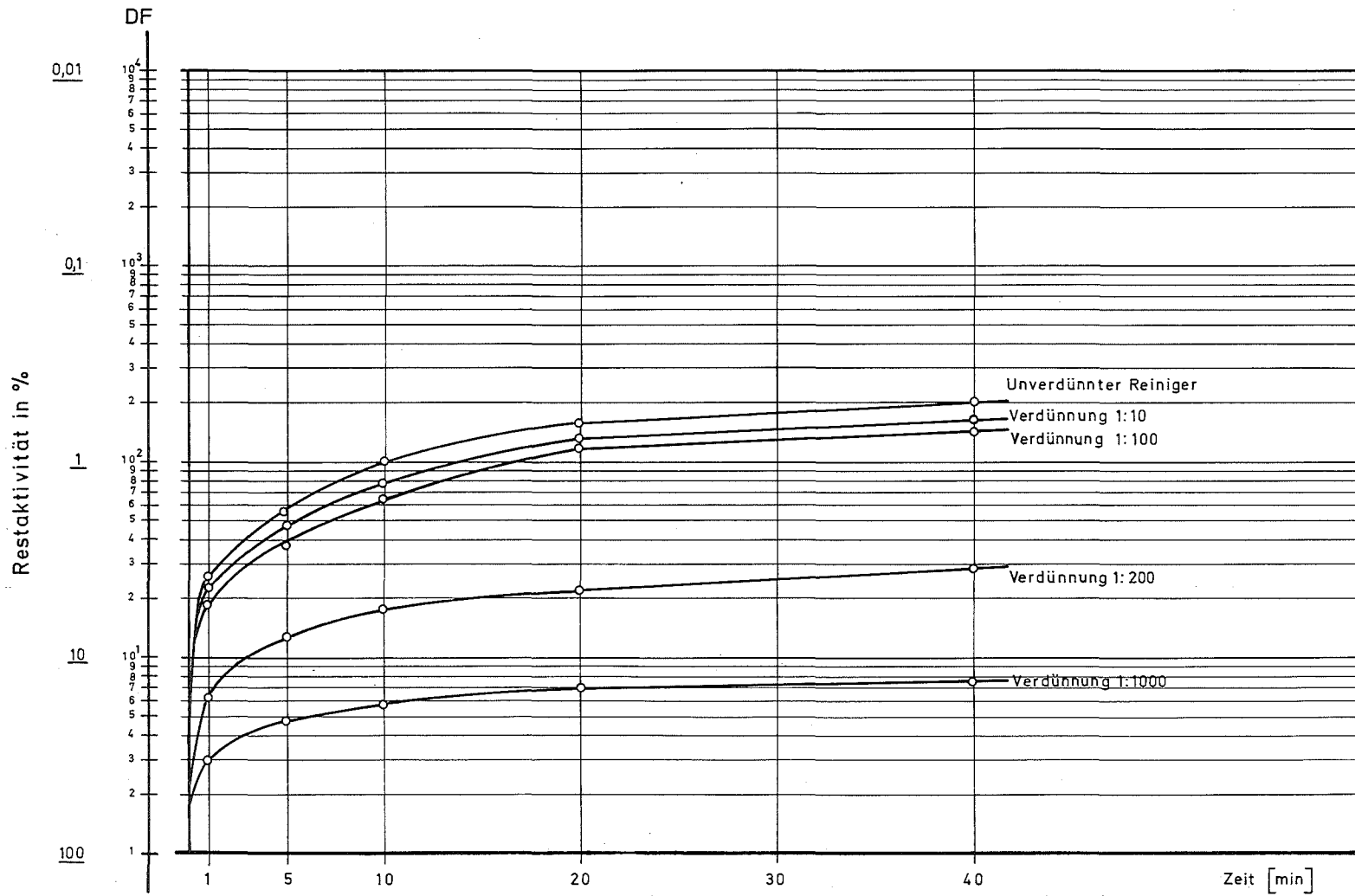


Abb: 6 Zeitabhängigkeit der Dekontamination bei verschiedenen Temperaturen

