

KfK 3403
Juni 1983

**Forschungs- und
Entwicklungsarbeiten des
Instituts für
Nukleare Entsorgungstechnik
zur Dekontamination von
Oberflächen**

Th. Dippel, D. Hentschel, S. Kunze
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
INSTITUT FÜR NUKLEARE ENTSORGUNGSTECHNIK

KfK 3403

Forschungs- und Entwicklungsarbeiten
des
Instituts für Nukleare Entsorgungstechnik
zur Dekontamination von Oberflächen

Th. Dippel, D. Hentschel, S. Kunze

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Forschungs- und Entwicklungsarbeiten des Instituts für Nukleare Entsorgungstechnik zur Dekontamination von Oberflächen

Dieser Bericht faßt die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten des Instituts für Nukleare Entsorgungstechnik des Kernforschungszentrums Karlsruhe GmbH der letzten Jahre zur Dekontamination von Oberflächen zusammen.

Nach der Entwicklung eines Verfahrens zur "Prüfung von Oberflächenbeschichtungen auf Dekontaminierbarkeit" wurden für die in- und ausländische Industrie 900 Beschichtungsmaterialien untersucht. Die Ergebnisse belegen folgenden grundsätzlichen Sachverhalt:

- Porenarme, glatte, wenig gefüllte Beschichtungen aus chemisch beständigen, wasserabweisenden Werkstoffen sind überwiegend sehr gut dekontaminierbar.
- Die Dekontaminierbarkeit dieser Werkstoffe nimmt jedoch bei hoher Verfüllung besonders mit hygroskopischen Füll- und/oder Farbstoffen stark ab.

Zur Dekontamination benutzte handelsübliche Reinigungs- und Waschmittel genügten nicht den drei grundsätzlichen Anforderungen nach guter Dekontaminationswirkung, geringer Schaumbildung und ausreichender thermischer Stabilität. Es wurde daher zur Dekontamination von Wänden, Böden etc. ein wasserverdünnbarer, flüssiger Reiniger entwickelt. Desgleichen wurde ein für die Dekontamination kontaminierter Berufskleidung optimiertes Waschpulver bereitgestellt. Die Entwicklungsarbeiten zur Dekontamination rostfreier Stähle führte zur Formulierung einer Dekontaminationspaste.

Bei allen Untersuchungen wurde stets auf eine Minimierung des Dekontaminationsabfalls hingearbeitet. Dies führte zu Dekontaminationstechniken, bei denen das Dekontaminationsmittel in Schichten aufgetragen wird. Vergleiche zwischen der allgemein angewandten Tauchbadtechnik und der Beschichtungstechnik zeigen, daß sich mit der Beschichtungstechnik bessere Dekontaminationsergebnisse erzielen lassen und die Mengen der erzeugten Dekontaminationsabfälle wesentlich geringer sind.

Summary

Research and Development Activities in the Institut für Nukleare Entsorgungstechnik on the Decontamination of Surfaces

This report summarizes the results of the R&D activities at the Institut für Nukleare Entsorgungstechnik of the Kernforschungszentrum Karlsruhe on the decontamination of surfaces within the recent years.

After developing a procedure for the "Testing of Surface Coating Materials for the Decontamination" about 900 different surface coating materials had been tested and evaluated for the domestic and foreign industry. The results prove the following basic facts:

- Surface coatings, low in porosity, forming a smooth surface and containing limited amounts of filler are in the majority very effectively decontaminated if they are prepared of chemically stable, water repellent materials.
- Decontamination results are drastically poorer if the degree of filling of the materials is high especially if hygroscopic fillers and/or hygroscopic colouring matters are used.

Currently available cleansers and washing powders used for decontamination did not fulfill the three basic demands for a decontamination agent: high efficiency, small foam generation and sufficient thermal stability. Therefore for the decontamination of walls, floors, etc. a water delutable, liquid cleanser was developed. In the same context a washing powder was optimized for the decontamination of contaminated clothing. The experiments on the decontamination of stainless steels ended up with the formulation of a pickling paste.

Furthermore all investigations were aimed at a minimization of the waste generation by the decontamination process. This resulted in decontamination techniques, in which the decontaminating agents were applied in thin layers. A comparison of the currently practiced dipping technique with the coating technique showed that the latter one gave the better decontamination results and that the amount of decontamination waste was reduced.

Inhaltsverzeichnis:

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Auswahl von Oberflächenmaterialien für Kontrollbereiche	2
2.1 Prüfung der Dekontaminierbarkeit von Oberflächenbeschichtungen	2
2.2 Möglichkeiten zur Erzielung guter Dekontaminationsergebnissen	5
3. Reinigungsmittel zur Entfernung von Oberflächenkontaminationen	7
3.1 Entwicklung von Reinigungsmitteln zur Entfernung von Oberflächenkontamination	7
3.1.1 Schaumwerte von Tensiden und Tensidgemischen	9
3.1.2 Dekontaminationswirkung von Komplexbildnern in Tensidlösungen	10
3.2 Entwicklung eines Waschpulvers für Textilien	10
3.3 Entwicklung einer Dekontaminationspaste	12
4. Entwicklung von Dekontaminationsverfahren	13
4.1 Dekontamination mit geschmolzenen Salzen	13
4.2 Dekontamination mit dampfförmigen Reagenzien	15
5. Versuche zur Reduzierung der Abfallmengen bei den derzeit in der Praxis angewandten Chemikalien	16
6. Zusammenfassung der Ergebnisse	18
Literatur	19
Abbildungen	21

1. Einleitung und Problemstellung

Bei der Handhabung offener radioaktiver Stoffe werden sowohl die eingesetzten Geräte und Maschinen, als auch die speziellen Arbeitseinrichtungen, wie Heiße Zellen, Handschuhboxen u.a. unvermeidlich kontaminiert. Treten aus diesen Arbeitseinrichtungen radioaktive Stoffe aus in Räume, die grundsätzlich frei von radioaktiven Stoffen gehalten werden müssen, so bezeichnet man diesen Vorgang ebenfalls als Kontamination.

Um zu verhindern, daß bei Wartungen, Umbauten und ganz allgemeinen Tätigkeiten in kerntechnischen Anlagen die arbeitenden Personen durch radioaktive Strahlung unzulässig belastet werden und radioaktive Stoffe in hierfür nicht vorgesehene Bereiche verbreitet werden, müssen Gegenstände und Einrichtungen, deren Oberflächen kontaminiert sind, gereinigt, d.h. dekontaminiert werden. Außerdem sind häufig auch wirtschaftliche Gesichtspunkte Anlaß zu Dekontaminationen; insbesondere dann, wenn es sich um die Wiederverwendung teurer Geräte und Anlagen handelt. Außerdem können über eine Dekontamination nicht mehr verwendbare Gegenstände so weit gereinigt werden, daß sie als nicht radioaktiver Abfall kostengünstig beseitigt werden können.

Da es sich hier stets um die Dekontamination von Oberflächen handelt, haben Art und Beschaffenheit der Oberflächen einen wesentlichen Einfluß auf das Dekontaminationsergebnis. Von den metallischen Werkstoffen sind die in der Kerntechnik in der Regel eingesetzten rostfreien Stähle gut dekontaminierbar. Anders verhält es sich bei nichtmetallischen Werkstoffen, hier insbesondere bei Anstrichsystemen und Fußbodenbeschichtungen und -belägen. Eine sachgerechte Auswahl aus der Vielzahl der auf dem Markt befindlichen Produkte ist unmöglich, wenn man die Zusammenhänge zwischen der Art der verwendeten Rohstoffe, der Zusammensetzung, den Herstellungsbedingungen und der Dekontaminierbarkeit nicht kennt.

Wiewohl heute eine Vielzahl von Dekontaminationsmitteln und -verfahren mit beachtlichem Erfolg eingesetzt werden, befriedigt das Dekontamina-

tionsergebnis häufig nur sehr bedingt, weil die Dekontaminationsverfahren mit folgenden Nachteilen behaftet sind:

- Die Dekontaminationswirkung ist begrenzt und läßt sich ohne einen merklichen korrosiven Angriff auf den Werkstoff nicht beliebig erhöhen. Damit sind jeder Dekontamination, die die Wiederverwendung der dekontaminierten Gegenstände zum Ziel hat, Grenzen gesetzt.
- Es entstehen verhältnismäßig große Mengen an radioaktiven Dekontaminationsabfällen.
- Viele Dekontaminationsmittel stören die Abfallkonditionierung durch z.B. Schäumen beim Eindampfen der Dekontaminationslösungen bzw. durch exotherme Reaktionen beim Bituminieren der Konzentrate.

Die F+E-Arbeiten zu den Dekontaminationsverfahren im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik konzentrierten sich daher vor allem auf die

- Erzielung einer hohen Dekontaminationswirkung bei weitgehender Schonung des Werkstoffes und
- die Erzeugung problemlos verarbeitbarer Abfälle bei gleichzeitiger Minimierung der Abfallmenge.

2. Auswahl von Oberflächenmaterialien für Kontrollbereiche

2.1 Prüfung der Dekontaminierbarkeit von Oberflächenbeschichtungen

Untersuchungen zur Dekontaminierbarkeit von Oberflächen haben nur dann Sinn, wenn es gelingt, Kontaminationen reproduzierbar aufzutragen und abzutragen.

Da in den 60er Jahren in Deutschland kein geeignetes Prüfverfahren existierte, wurde ein solches im KfK, zunächst nur für die eigenen Belange, entwickelt. Unter Verwendung dieses Verfahrens wurden auch für die in- und ausländische Industrie insgesamt fast 900 Dekontaminationsgutachten angefertigt (1).

Ein Teil der getesteten Beschichtungen wurde in kontaminationsgefährdeten Räumen und Betriebsanlagen des KfK zur Erprobung eingesetzt und beobachtet. Die dabei gesammelten Erfahrungen entsprachen den Resultaten des Prüfverfahrens.

Als Regel kann gelten, daß glatte, poren- und rißfreie Oberflächen gut dekontaminierbar sind, wenn das Material chemisch, mechanisch und thermisch beständig gegen die verwendeten Reinigungsmittel bzw. Dekontaminationsverfahren ist. Eine zweckmäßig geformte Oberfläche ohne tote Räume und Engstellen erleichtert stets die Dekontamination.

Von gleicher Bedeutung wie die Oberflächenbeschaffenheit sind die Kontaminationsbedingungen für den Erfolg einer Dekontamination. Die Art des Radionuklides, die Einwirkzeit, Temperatur, Druck und vor allem auch die chemischen Bedingungen sind hier die wesentlichen Faktoren.

Nach mehrjährigen Ringversuchen in drei Laboratorien in der Bundesrepublik Deutschland wurde dieses Prüfverfahren verbessert und 1980 als DIN-Prüfverfahren verabschiedet (2,3).

Die bisherigen Untersuchungen umfaßten 600 Anstrichsysteme und 300 Fußbodenbeschichtungen und -beläge sowie nichtmetallische Werkstoffe (4).

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Untersuchung der Anstrichsysteme zusammengestellt. Daraus ergibt sich:

- Nitrolacke, Dispersionsfarben und Produkte mit erhöhten Pigmentgehalten sind für Dekontaminationszwecke ungeeignet.
- Für Bereiche mit besonders starker Kontamination sowie hoher Strahlenbelastung setzt man überwiegend chemisch härtende Epoxidharze oder Polyurethane ein. Für Behälter eignen sich auch eingebrannte Phenolharze. Alle diese Lacktypen sind hoch chemikalienbeständig und für häufige Dekontaminationen bestens geeignet.

- Werden mäßige oder spezielle Anforderungen gestellt, so kann man auch auf preisgünstige chemisch weniger beständige und gegen Lösungsmittel empfindlichere, überwiegend physikalisch trocknende Produkte wie Chlor- und Cyclokautschuke, PVC-Mischpolymerisate sowie Polyester und Alkydharze zurückgreifen.
- Seit knapp 10 Jahren gewinnen auch die wasserverdünnbaren Epoxide wegen ihrer Lösungsmittelfreiheit an Bedeutung.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse von Fußbodenbeschichtungen zusammengefaßt.

Daraus ergibt sich:

- Die besten Dekontaminationsergebnisse wurden bei lösungsmittelfreien Epoxiden und Polyurethanen erreicht,
- gute bei Polyestern und Silikonkautschuk.

Von den Fußbodenbeschichtungen haben sich neben Epoxid in letzter Zeit auch Produkte auf Polyurethanbasis durchgesetzt. Beschichtungen aus letzterem Material sind zwar schwieriger herzustellen, führen aber zu blasen- und porenfreien Oberflächen. Die teuren Silikonkautschuke sowie feuchtigkeitsempfindliche Polyester kommen nur in Ausnahmefällen zur Anwendung.

Von den Fußbodenbelägen (Tab. 3) sind

- Linoleum und stark gefüllte Gummibeläge ungeeignet;
- Gummibeläge sind teilweise geeignet;
- PVC-haltige Materialien sind am besten geeignet.
- Für spezielle Zwecke wie Waschanlagen, Beckenauskleidungen kommen auch Steinzeugfliesen in Betracht.

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse von nichtmetallischen Werkstoffen. Es ergibt sich:

- Emaille, Fensterglas, organische Kunststoffe und Keramikplatten sind gut dekontaminierbar.
- Gummierungen, bis auf Hypalon, sind wenig geeignet.
- PVC-Gewebe sind nur dann einsetzbar, wenn das Gewebe vollständig von Kunststoff umhüllt ist.
- Fugenmassen, die auf Epoxid- oder Silikonkautschukbasis aufgebaut sind, sind ebenfalls geeignet.
- Die auf Thiokol (Polyethylensulfid) aufgebauten Fugenmassen sollten in Kontaminationsbereichen nicht verwendet werden.

2.2 Möglichkeiten zur Erzielung guter Dekontaminationsergebnisse

Als generelle Regel gilt, daß porenarme, glatte, wenig gefüllte Beschichtungen aus chemisch beständigem Material sehr gut dekontaminierbar sind. Die Ergebnisse der Entwicklungsarbeiten zu dekontaminationsfähigen Oberflächenmaterialien, die in Zusammenarbeit mit der Industrie durchgeführt wurden, sind in (5,6,7,8) zusammengefaßt. Es zeigte sich, daß für die Dekontaminierbarkeit vor allem der Aufbau der Oberflächenbeschichtungen von Bedeutung ist. Die Oberflächenbeschichtungen (Tabellen 1 bis 4) bestehen aus Bindemittel, Füll- und Farbstoffen, Härter und Weichmacher sowie Verlaufmittel und Lösungsmittel.

Aus den in den Tabellen zusammengefaßten Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Bindemittelbasis allein noch wenig über die Dekontaminationsgüte des Materials aussagt.

Dabei können vor allem die schlechteren Dekontaminationsergebnisse folgende Ursachen haben

- Die Bindemittel werden mit billigen Zusätzen gestreckt.
- Bei den chemisch härtenden Produkten ist nicht die optimale Härtermenge und -sorte gewählt worden.
- Die Zusätze von Weichmachern, Verlaufmitteln, Pigment- und Füllstoffen sind unzweckmäßig erhöht.

Erhöht man Pigment- und/oder Füllstoffanteile im Anstrichmittel so stark, daß deren Teilchen nach der Verfestigung auf der beschichteten Oberfläche vom Bindemittel nicht mehr vollständig umhüllt sind, so nimmt die Dekontaminierbarkeit unterschiedlich stark bis sprunghaft ab. Das trifft ganz besonders zu, wenn Füll- oder Farbstoffe hygroskopisch sind. Die Radionuklide haften dann an diesen Partikeln.

Da man in den letzten Jahren anstelle von glänzenden Beschichtungen glanzreduzierte bevorzugt - weil durch abnehmenden Glanz an beschichteten Oberflächen störende Lichtreflexe gemindert und Oberflächenunebenheiten weniger sichtbar werden - konzentrierten sich die Entwicklungsarbeiten auf diese Materialien.

Die Beispiele in Tabelle 5 zeigen, daß Mattlacke nicht durch Erhöhung von Pigment- bzw. Füllstoffmenge, sondern nur durch Zusätze an Mattierungsmitteln hergestellt werden können. Diese beeinflussen die Dekontaminierbarkeit wegen der geringen Mengen nicht oder nur wenig.

Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen an PVC-Belägen sind:

- Hochgefüllte Beläge, deren Zuschlagstoffe hydrophiler Natur sind, ergaben zunehmend schlechtere Dekontaminationswerte.
- Richtungslos gemusterte Beläge, bei denen im Bereich des Farbüberganges kein dichter und inniger Verbund gesichert ist, sind teilweise schlecht dekontaminierbar.

Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen an Gummibodenbelägen sind:

- Gut dekontaminierbare dunkle Beläge lassen sich durch Härten mit genau abgestimmten Mengen Ruß und/oder Graphit herstellen, im Gegensatz zu PVC, wo Ruß nur als Mischungspartner vorliegt und bei Zugabe größerer Mengen schlechte Dekontaminationswerte ergibt.

- Gut dekontaminierbare helle Gummibeläge lassen sich durch Zusätze an Hartkaolin, Bariumsulfat, Titandioxid und nur sehr geringen Mengen an aktiver hygroskopischer Kieselsäure herstellen. Steigende Mengen an hygroskopischen Füllstoffen mindern noch erheblicher als bei PVC-Belägen die Dekontaminierbarkeit.

3. Reinigungsmittel zur Entfernung von Oberflächenkontaminationen

3.1 Entwicklung von Reinigungsmitteln zur Entfernung von Oberflächenkontaminationen

Zur Entfernung von radioaktiven Kontaminationen auf Fußböden, Wänden etc. werden überwiegend wasserverdünnbare Reiniger verwendet. Optimalen Erfolg erzielt man natürlich mit Reinigern, die auf die spezielle Kontamination abgestimmt sind. Leider läßt sich dies wegen des dann erforderlichen umfangreichen Sortiments aus Preisgründen nicht realisieren. Ein Dekontaminationsmittel muß deshalb so zusammengesetzt sein, daß es für einen möglichst großen Teil der häufig vorkommenden Radionuklide gute Dekontaminationswirkung aufweist.

Eine weitere Forderung ist eine gute Verträglichkeit mit den Methoden der Abfallkonditionierung und der Endlagerung. Deshalb ist es z.B. unerlässlich, daß in solchen Reinigern nur schaumregulierte waschaktive Substanzen verwendet werden, damit bei der Aufkonzentrierung der radioaktiven Abwässer, z.B. durch Eindampfung, keine Störungen durch Schäumen auftreten.

Außerdem müssen alle in den Reinigern enthaltenen Substanzen so beschaffen sein, daß bei der Verfestigung der Reinigerrückstände (Verdampferkonzentrate) in z.B. Zement, Bitumen oder Kunststoff keine störenden Reaktionen in Gang gesetzt werden. So ist unter anderem für das Bituminieren eine thermische Stabilität bis ca. 2000 C oder beim Verfestigen mit Zement ein chemisch inertes Verhalten erforderlich.

Es war also unerlässlich alle Reiniger, Waschpulver und Pasten, die in den radioaktiven Abfall gelangen, auf Dekontaminationswirkung, Schaumverhalten und thermische Stabilität zu untersuchen (9).

Reiniger bzw. Dekontaminationsmittel haben grundsätzlich folgende Zusammensetzung:

- Konventionelle wasserverdünnbare Reiniger sind Gemische vorwiegend aus waschaktiven Substanzen mit komplexen Phosphaten, Silikaten, Borax, Soda, Sulfaten, Mineralsäuren und organischen Säuren, wasserlöslichen Lösungsmitteln, Hautschutzmitteln, evtl. Korrosionsschutz- und Desinfektionsmitteln, Schaumstabilisatoren sowie Farb- und Duftstoffen.
- Dekontaminationsmittel sollten ähnlich aufgebaut sein, da im allgemeinen der konventionelle Schmutz als Träger der Kontamination anzusehen ist und mit seiner Beseitigung in vielen Fällen auch der größte Teil der Radionuklide entfernt wird. Die dann noch verbleibende Restaktivität kann nur mit typischen Dekontaminationschemikalien behandelt werden. Diese setzen dann die durch physikalische und chemische Bindung auf der kontaminierten Oberfläche enthaltenen Radionuklide frei.

Die Untersuchungsergebnisse von 26 Reinigungsmitteln (10) sind in Abbildung 1 zusammengefaßt:

Aus der Gruppe der Haushalts-, Industrie- und Metallreiniger entspricht keines der untersuchten Produkte gleichzeitig den Anforderungen in Bezug auf Dekontaminationswirkung, Schaumverhalten und thermischer Stabilität. Produkt 14 kommt den geforderten Werten am nächsten.

Aus der Gruppe der Dekontaminationsmittel entsprechen die mit den Nummern 23 sowie 26 und teilweise 24 sowie 25 den Anforderungen (*, **).

Nachfolgend wird auf die beiden Hauptbestandteile, Tensidgemische und dekontaminationsspezifische Komplexbildner, in den Dekontaminationsmitteln eingegangen.

3.1.1 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 die Reinigungslösung erschöpft ist. Wegen der guten Dekontaminationsergebnisse und thermischen Stabilität wurden aus der Klasse der nichtionogenen Tenside als Grundbasis Nonylphenolpolyglycoläther ausgewählt. Das Schaumvermögen dieser Substanz ist mit abnehmender Wasserlöslichkeit bei steigender Temperatur von der Moleküllänge abhängig. Erreicht man durch Temperaturerhöhung den vorgewählten Trübungspunkt, so wird die lockere Bindung zwischen den Sauerstoffatomen des Polyglycoläthers und den Wasserstoffatomen des Wassers mehr oder weniger gelöst und die Schaumbildung hört praktisch auf. Dieser Vorgang ist praktisch reversibel. Durch Zusätze von schaumträgen nichtionogenen Fettalkohol-Alkylenoxid-Additionsprodukten, die gleichfalls ein ausgeprägtes Reinigungsvermögen sowie vorzügliche Netzkräft besitzen, aber begrenztes Lösungsvermögen in Wasser haben, können schaumarme bzw. schaumregulierte Tensidlösungen eingestellt werden.

*) Kunze, S., Kienhöfer, M., Lösch, G.:

Lizenzverträge mit dem Haka-Werk, Waldenbuch über Haka-Dekopur-RS, in Vorbereitung Haka-Dekopur-RA, Haka-Dekontaminationspaste (für Edelstähle) und Haka-Deko-Dusch (Körper- und Haarreinigungsmittel)

***) Kunze, S., Kienhöfer, M.:

Lizenzvertrag mit Fa. Morant über "Papan-Dekopan 85"

Abbildung 2 zeigt die Schaumentwicklung und -beständigkeit einer als Dekontaminationsreiniger geeigneten Tensidmischung. Diese schäumt bei Raumtemperatur, bei 100°C hingegen gehen die Schaumwerte, wie angestrebt, stark zurück.

Abbildung 3 zeigt die Schaumentwicklung des noch in vielen handelsüblichen Reinigern vorhandenen Natriumalkylsulfonat. Es schäumt bei 100° C noch stärker als bei Raumtemperatur.

Die in den Abbildung 2 und 3 untersuchten Reinigerverdünnungen entsprechen den durchschnittlichen Detergentiengehalten im Anlieferungszustand der Abwässer (1:200) und im Verdampferkonzentrat (1:10), die untersuchten Temperaturen entsprechen denen bei Zugabe in den Verdampfer (20° C) und beim Sieden der Lösung im Verdampfer (100° C).

3.1.2 Dekontaminationswirkung von Komplexbildnern in Tensidlösungen

Der Einfluß eines Zusatzes von Komplexbildnern auf schaumregulierte nichtionogene Tensidlösungen wurde an PVC-Fußbodenbelag, epoxidlackbeschichteten Oberflächen und rostfreiem Stahl getestet. Als Komplexbildner wurden Oxal- und Zitronensäure im pH-Bereich von 3 bis 9 verwendet. Die Ergebnisse (Abb. 4) zeigen, daß die Dekontaminationswirkung des gleichen Komplexbildners teilweise erheblich von dem zu dekontaminierenden Oberflächenmaterial abhängig ist.

Die entwickelten sauren, schwach sauren und alkalischen Dekontaminationsreiniger werden seit Jahren von Industriefirmen nach KfK-Lizenz hergestellt und vertrieben.

3.2 Entwicklung eines Waschpulvers für Textilien

Zur Entfernung radioaktiver Verschmutzungen aus Berufskleidung benötigt man schwach alkalisch reagierende Waschmittel, die neben hoher Dekontaminationswirkung und ausreichender Waschwirkung ebenfalls keine Probleme bei der Aufarbeitung des radioaktiven Abfalls hervorrufen.

Es wurden vergleichende Prüfungen mit den in Dekontaminationswäschereien zur Reinigung radioaktiv kontaminierter Berufskleidung verwendeten 30° C-, 60° C- und 95° C-Waschmittel durchgeführt (11). Die bei dieser Prüfung (Abb. 5) gewonnenen, nicht zufriedenstellenden Ergebnisse gaben Anlaß zur Entwicklung eines Dekontaminationswaschpulvers. Durch Sprühmischen von thermisch stabilen, schaumregulierten Tensiden und dekontaminationsspezifischen Reinigungsverstärkern könnte ein Waschpulver gefunden werden, das den Forderungen nach hoher Dekontaminationswirkung, geringerem Schäumen und thermischer Stabilität entspricht.

Bei der Anwendung des entwickelten Waschpulvers *) in der Praxis ergaben sich folgende Vorteile:

- In nur einer Waschstufe wird erfolgreich dekontaminiert.
- Dies bedeutet, daß mindestens 25 % weniger radioaktive Abwässer anfallen und damit jährlich Kosten in beachtlicher Höhe eingespart werden können.
- Die Betriebskosten wurden generell um 25 % gesenkt.
- Die bis 60° C ausreichende Waschtemperatur erspart das Bügeln für die Pflegeleicht-Kleidung.
- Die eingesetzte Waschmittelmenge konnte je kg kontaminierter Wäsche von 50 g auf 25 g reduziert werden.

*) Kunze, S., Franken, W., Lösch, G.:
Lizenzvertrag mit dem Haka-Werk, Waldenbuch über "Haka-Dekopur-W"
(Dekontaminationswaschpulver für Textilien)

3.3 Entwicklung einer Dekontaminationspaste

In der Regel werden zur Reinigung kontaminierter Geräte Bäder mit Chemikalienlösungen eingesetzt. Es liegt auf der Hand, daß hierbei nur ein

Bruchteil der eingesetzten Chemikalien genutzt werden kann, da die Lösungen nach Erreichen eines gewissen Aktivitätsgehaltes wegen der Gefahr der Rückkontamination bzw. aus Strahlenschutzgründen zum Abfall gegeben werden müssen.

Eine wesentlich bessere Ausnutzung der wirksamen Chemikalien war durch den Einsatz von Pasten zu erwarten, da diese einmal wegen ihrer hohen Viskosität in dünnen Schichten, zum anderen auch in vertikaler Richtung (Beispiel Rohrleitung/Schieber) aufgetragen werden können. Nach der Einwirkzeit werden sie mit einem Wasserstrahl abgespült.

Dekontaminationspasten sind generell wie folgt zusammengesetzt:

- beizenden Reagenzien z.B. Mineralsäuren oder organische Säuren
- quellenden Adsorptionsmitteln (Tonerde, Kaolin, Kieselgur)
- Trägermaterialien sowie Netz- und evtl. Dispergiermitteln.

Sie sollten einen gleichmäßigen Oberflächenabtrag aber keinen Lochfraß bzw. intergranulare Korrosion auslösen.

Erfahrungsgemäß kommen für die Reaktortechnik - wenn überhaupt - nur solche Pasten infrage, die auf Mineralsäure aufgebaut sind. Solche handelsüblichen Beizpasten enthalten bis 30 % Salzsäure, da ohne Salzsäure bei Raumtemperaturen die Reaktion zwischen Paste und zu reinigender Oberfläche nicht "anspringt".

Durch Ersatz der bisher verwendeten Adsorptionsmittel durch abfallverträgliche hochdispersive Materialien und durch Herabsetzung der Oberflächenspannung in der Mineralsäuremischung durch perfluorierte aliphati-

sche Säuremischungen konnten salzsäurefreie Dekontaminationspasten entwickelt werden (12). Ihre Wirksamkeit konnte bei Versuchen mit betrieblich kontaminierten Proben (Abb. 6) aus den Kernkraftwerken Lingen und Obrigheim bestätigt werden *). Sofern es nicht notwendig ist, schonend zu dekontaminieren, kann durch Zusätze von 1 bis 2 Gew. % Salzsäure die Einwirkzeit auf 1/3 reduziert werden.

Zur Zeit laufen in Zusammenarbeit mit der Fa. Kraftanlagen Heidelberg Versuche zur Entwicklung einer geeigneten Auftragsapparatur. An Prototypen konnte nachgewiesen werden, daß es möglich ist, Dekontaminationspasten in dünnen Schichten mit hohem Druck aufzusprühen oder bei niedrigem Druck aufzulegen. Es wird noch an der Dosierung gearbeitet, um die Menge des aufzutragenden Produktes weiter zu reduzieren. Bereits jetzt beträgt die Menge an radioaktiven Rückständen bei der Anwendung der Dekontaminationspaste nur 1/6 der bei der Tauchbehandlung anfallenden.

4. Entwicklung von Dekontaminationsverfahren

4.1 Dekontamination mit geschmolzenen Salzen

Der Grundgedanke dieser Versuche war die weitere Reduzierung des Dekontaminationsabfalls durch Einsatz eines nur aus dem wirksamen Agens bestehenden Dekontaminationsmittels. Hierzu boten sich Salzschnmelzen an. Um dieses Ziel zu erreichen müssen an die einzelnen Salze folgende Anforderungen gestellt werden:

*) Kunze, S., Kienhöfer, M., Lösch, G.:
Lizenzverträge mit dem Haka-Werk, Waldenbuch über Haka-Dekopur-RS, in Vorbereitung Haka-Dekopur-RA, Haka-Dekontaminationspaste (für Edelstähle) und Haka-Deko-Dusch (Körper- und Haarreinigungsmittel)

- preisgünstige Substanzen mit niedrigem Schmelzpunkt,
- gut haftend auf den zu dekontaminierenden Oberflächen,
- keine Zersetzung der Schmelzen bei der Arbeitstemperatur,
- geringe Korrosionswirkung auf das Material,
- hohe Dekontaminationswirkung,
- nicht hygroskopisch zur Vermeidung von Förderproblemen,
- wasserlöslich zum einfachen Abspülen,
- abfallverträglich.

Die wichtigsten Salzschnmelzen sind in Tabelle 6 zusammengefaßt (13). Die Einwirkzeit der Salze auf das kontaminierte Material betrug max. 60 Minuten. Von den untersuchten Salzen erfüllte KH_2PO_4 die Anforderungen am besten.

Im Hinblick auf das Ziel, den Dekontaminationsabfall durch den Einsatz geschmolzener Salze weiter zu reduzieren, ist ihre Anwendung in Form von Bädern unzweckmäßig. Sie würde zu wesentlich größeren Abfallmengen führen, als sie schon beim Einsatz flüssiger Dekontaminationsmitteln in Form von Tauchbädern anfallen. Es war deshalb eine Methode zu finden, mit der das geschmolzene Salz in dünnen Schichten aufgetragen werden kann. Mit einer Flammenspritzeanlage wurde daher das KH_2PO_4 in dünnen Schichten auf im Autoklaven kontaminierten Edelstahlproben und auf Proben aus Kernkraftwerken aufgesprüht. Die Abbildung 7 zeigt den Dekontaminationsablauf und die erzielten Restaktivitäten von $< 10 \%$.

Die dazu verwendete Flammenspritzeanlage (Abbildung 8) besteht

- aus einer Dosiervorrichtung,
in der das auf $80 \mu\text{m}$ vermahlene und getrocknete Pulver aus einem Vorratsgefäß mittels Stickstoff gedrückt wird. Die Dosierung zur Spritzvorrichtung erfolgt mit Hilfe eines rotierenden, im Mantel mit Kerben versehenen Zylinders.

- aus einer Spritzpistole,
diese besteht aus der Brenndüse, Materialzuführung und Düsenkranz, durch den Preßluft zur Kühlung der Werkstoffe geleitet wird.

Die zudosierten und in der Flamme aufgeschmolzenen Salzpartikel treffen auf das vorgewärmte Werkstück, auf dem sie haften bleiben und nach vorgegebener Einwirkzeit wieder abgelöst werden.

Nach Abschluß der Laborversuche (14) wurde in Zusammenarbeit mit den Kraftanlagen Heidelberg mit der Entwicklung einer technischen Versuchsanlage begonnen. Dabei wird das Salzpulver mit Hilfe eines Sprühgerätes auf induktiv aufgeheizte Werkstücke aufgesprüht. Mit dieser Anlage wurden Kondensatablaufrohre des Dampfungformers des Kernkraftwerks Lingen (Werkstoff 1.4550) dekontaminiert. Nach ca. einer Stunde Einwirkzeit und Abspülen mit Wasser konnten Restaktivitäten bis zu 5 % (DF= 20) erreicht werden.

4.2 Dekontamination mit dampfförmigen Reagenzien

Die Dekontaminationsversuche mit dampfförmigen Reagenzien bieten eine weitere Möglichkeit die Menge der Dekontaminationsabfälle zu reduzieren. Bei diesem Verfahren kommen die zu dekontaminierenden Teile nur mit sauberen Reagenzien in Berührung. Ein vorzeitiges Unbrauchbarwerden der Chemikalien - wie bei den Flüssigkeiten - durch sich rasch erhöhenden Aktivitätspegel ist hier nicht möglich (15).

Für die Dekontamination in der Dampfphase wurden benutzt

- 2 bis 4-molare Salpetersäuredämpfe mit Zusätzen von stabilen, wasserdampf-flüchtigen Netzmitteln (16). Die Netzmittel sind perfluorierte aliphatische Säuren und/oder Salze und dienen zur Lenkung einer gleichmäßigen Materialabtragung, wobei Zusätze in Mengen von 100 bis maximal 200 ppm ausreichend sind,
- Fluß- und Salpetersäure-Wasserdampfmischungen, wobei das Verhältnis Flußsäure zu Salpetersäure immer größer 1 ist (17).

Für die Dekontamination in der Gasphase kamen wegen Gefüge- und Festigkeitsänderungen der rostfreien Stähle nur Temperaturen bis maximal 400°C in Frage. Aus den in Tabelle 7 zusammengefaßten Ergebnissen läßt sich entnehmen, daß Trockengase wie HCl, Cl₂ und NO₂ nicht geeignet sind. Dagegen ergeben Salpetersäuredämpfe mit Netzmitteln sehr gute, Flußsäure/Salpetersäure-Dämpfe die besten Resultate.

Als Nachteile dieser Verfahren sind allerdings die hohen Investitionskosten aufgrund der erforderlichen Gasdichtheit der Anlage und die Resistenz der Anlage gegen höhere Temperaturen sowie starkem chemischen Angriff zu nennen.

5. Versuche zur Reduzierung der Abfallmengen bei den derzeit in der Praxis angewandten Chemikalien

Aus der Literatur ergab sich, daß für die Dekontamination großer Komponenten neben Salpetersäure und dem 3/20iger Reagenz (3 % HF/20 % HNO₃) überwiegend ein Zweistufenverfahren angewandt wird. Und zwar wird in der

- ersten Stufe mittels alkalischer Permanganatlösung (AP) bis 80° C die kontaminationstragende Oxidschicht oxidativ zerstört und anschließend in der
- zweiten Stufe die eigentliche Dekontamination, eine Behandlung mit Komplexbildnern oder sauren Salzen, durchgeführt (Oxalsäure, Zitronensäure bzw. Kombinationen davon, ammoniak. Zitronensäurelösung mit EDTA, Amidosulfonsäure und Natriumbisulfat).

Beide Stufen können mehrmals hintereinander angewandt werden. Die Dekontaminationsergebnisse an Edelstahlproben (Tab. 8), die im Autoklaven kontaminiert wurden, zeigen, daß nach der AP-Stufe (18)

- mit Oxalsäure und Zitronensäure in Natronlauge (Citrox N) gute Ergebnisse (< 10 % Restaktivität),

- mit ammoniakalischer Zitronensäure und EDTA (ACE) keine befriedigenden Ergebnisse (> 10 % Restaktivität) erzielt wurden.

Eine Reduzierung der Konzentration der alkalischen Permanganatlösung von $18/3$ % auf $9/2$ % ist möglich, wenn man nach dieser Behandlung Citrox N oder Oxalsäure einsetzt. Allerdings sind in diesen Fällen geringfügige höhere Restaktivitäten als bei der Anwendung der $18/3$ % AP-Lösung zu erwarten. Auch eine Reduzierung der Konzentration auf ein Viertel der Originallösung bringt noch recht gute Dekontaminationsergebnisse.

Bei Salpetersäure (Abb. 9) stellt die Konzentration von 20 % für die drei Radionuklide Co, Ce, Ru ein Optimum dar. Die Restaktivität sinkt zwar bei Erhöhung der Konzentration, jedoch ist der Effekt sehr gering. Das $3/20$ iger Reagenz zeigte bei Halbierung der Konzentration die gleichen Dekontaminationsergebnisse. Sie lassen folgende Aussagen über die Minimierung von Dekontaminationsmitteln zu:

- Entscheidend für die anfallenden Abfallmengen ist in erster Linie die alkalische Permanganatlösung, da sie in ihrer Zusammensetzung mit 18 bzw. 3 g mehr Chemikalien enthält als das eigentliche Dekontaminationsmittel.
- Eine Senkung der Konzentration auf $9/2$ ist möglich, wenn man in der 2. Stufe Citrox N einsetzt und die Einwirkzeit und evtl. auch die Temperatur der Lösung etwas erhöht.

Die Optimierung stellt somit einen Kompromiß zwischen Dekontaminationswirkung und anfallender Abfallmenge dar. Es sei noch erwähnt, daß Oxalsäure schwer lösliche Niederschläge mit Eisen bildet, sodaß ein Einsatz nur in Verbindung mit Zitronensäure (Citrox N) zu empfehlen ist.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Untersuchung der Dekontaminierbarkeit von rd. 900 Proben zeigten,

- daß porenarme, glatte, wenig gefüllte Schichten aus chemisch beständigen, wasserabweisenden Materialien überwiegend sehr gute Dekontaminationsergebnisse geben,
- daß hingegen bei hoher Verfüllung dieser Materialien besonders mit hygroskopischen Füll- und/oder Farbstoffen die Dekontaminierbarkeit stark bis sprunghaft abnimmt.

Da keines der auf dem Markt verbreiteten Reinigungsmittel und Waschmittel gleichzeitig den drei Anforderungen nach guter Dekontaminationswirkung, geringer Schaumbildung und ausreichender thermischer Stabilität entsprach, wurden abfallverträgliche

- wasserverdünnbare Reinigungsmittel zur Entfernung der Oberflächenkontamination von Wänden, Fußböden etc., und
- Waschpulver für die Dekontamination von kontaminierter Berufskleidung entwickelt; desgleichen Pasten zur Dekontamination rostfreier Edelstähle.

Die neu entwickelten Dekontaminationsverfahren werden mit geringerem Anfall an Abfällen den in der Praxis angewandten Verfahren (Tabelle 9) gegenübergestellt. Vergleiche zwischen Tauchbadtechnik und Beschichtungstechnik zeigen, daß mit der Beschichtungstechnik

- bessere Dekontaminationsergebnisse zu erzielen und
- die anfallenden Abfallmengen wesentlich geringer sind (19).

Literatur

- (1) Kunze, S.:
Untersuchungen zur Dekontaminierbarkeit von Anstrichsystemen nach dem Karlsruher Verfahren.
Industrie-Lackier- Betrieb Heft 8 (1974), S. 297
- (2) Kunze, S., Dippel, Th., Hentschel, D.:
Dekontaminationsprüfungen an Schutzschichten, Kerntechnik 18. Jahrgang (1976) No. 11, S. 495
- (3) DIN 25415 Tl. 1, Ausgabe 1980 (Vornorm)
- (4) Kunze, S., Lösch, G.:
Oberflächenschutzmaterialien für kerntechnische Anlagen. Atomwirtschaft - Atomtechnik 24. Jahrgang (1976) Nr. 10, S. 484
- (5) Kunze, S.:
Vergleichende Prüfungen der Dekontaminierbarkeit glanzabgestufter Anstrichsysteme. Industrie-Lackier-Betrieb, 43. Jahrgang, Heft 2 (1975), S. 43
- (6) Kunze, S., Merten, E., Schmidt, H.-R.:
Anstrichsysteme mit verschiedenen Glanzstufen für kerntechnische Anlagen. Atom + Strom 22. Jahrgang (1976), Heft 6, S. 146
- (7) Kunze, S., Lösch, G., Schmidt, H.-R.:
Einfluß des Füllstoffgehaltes auf die Dekontaminierbarkeit von Zweikomponenten-Beschichtungssystemen. Atom + Strom 27. Jahrgang (1981), Heft 3, S. 73
- (8) Kunze, S.:
Dekontaminierbare Fußbodenmaterialien für Kernkraftwerke. Atom + Strom 22. Jahrgang (1976), Heft 4, S. 105
- (9) Kunze, S.:
Waste compatible cleansers for elimination of surface contaminations. Atomkernenergie Bd. 34 (1979), Lfg. 2, S. 147
- (10) Kunze, S.:
Entwicklung eines Reinigers für Dekontaminationszwecke mit reguliertem Schaumvermögen. Bericht KfK 1848 (1973)
- (11) Kunze, S., Henning, K.:
Entwicklung eines Waschpulvers zur Dekontamination von Textilien. Atom + Strom 23. Jahrgang (1977), Heft 3, S. 71
- (12) Kunze, S.:
Entwicklung einer Dekontaminationspaste, Projekt Nukleare Sicherheit, KfK 2050 (1974), S. 248, KfK 2130 (1975), S. 314

- (13) Hentschel, D., Dippel, Th., Kunze, S.:
Dekontamination kerntechnischer Komponenten mit Salzschnmelzen.
Atomwirtschaft-Atomtechnik 21. Jahrgang (1976), No. 9/10, S. 467
- (14) Dippel, Th., Kunze, S., Hentschel, D.:
Patent 2511112
- (15) Kunze, S.:
Dekontaminationsversuche an Metallflächen mit gas- und dampf-
förmigen Reagenzien. Bericht KfK 1573 (1972)
- (16) Kunze, S.:
Patent 2333516
- (17) Kunze, S., Lösch, G.:
Patent angemeldet
- (18) Hentschel, D.:
Optimierung der Dekontamination großer Komponenten, Projekt Nukle-
are Sicherheit, KfK 2500 (1977), S. 550, KfK 2600 (1977), S. 561
- (19) Dippel, Th., Hentschel, D., Kunze, S.:
Dekontamination und Dekontaminationsabfälle, Kerntechnik 18. Jahr-
gang (1976), No. 12, S. 526

Tabelle 1: Dekontaminierbarkeit von Anstrichsystemen⁺

Probentyp	Bewertung der Proben					Gesamtzahl der untersuch- ten Proben
	sehr gut	gut	mittel- mäßig	schlecht	sehr schlecht	
1. <u>physikalisch trocknende Produkte</u>						
1.1 <u>lösungsmittelhaltig</u>						
Chlor kautschuk	12	3	2	2	2	21
Cyclo kautschuk	13	9	3	2	2	29
Nitrolacke	-	-	2	-	-	2
Phenolharze	7	4	1	-	-	12
Polymethacrylate (Acrylharze)	5	1	1	-	1	8
PVC-Mischpolymerisate	17	13	6	1	3	40
Siliconharze	4	1	-	-	-	5
1.2 <u>wasserverdünnbar</u>						
Dispersionsfarben	-	2	4	4	6	16
2. <u>chemisch härtende Produk- te</u>						
2.1 <u>lösungsmittelhaltig</u>						
Epoxid ⁺⁺	168	48	16	6	3	} 302
" amingehärtet	18	4	1	1	-	
" erh. Pigmentgehalt	-	2	2	3	3	
" polyamidgehärtet	6	6	-	-	-	
" Teerzusatz	1	7	3	1	3	
Polyester	11	1	-	1	-	13
Polyurethan	43	12	3	1	1	60
Siliconkautschuk	4	-	-	-	-	4
2.2 <u>lösungsmittelfrei</u>						
Epoxid	14	5	5	1	1	26
2.3 <u>wasserverdünnbar</u>						
Epoxid	6	5	1	1	1	14
3. <u>oxidativ trocknende Pro- dukte</u>						
Alkyharze	4	3	-	1	1	} 55
" " Cyclo kautschuk- Kombination ⁺⁺	20	10	4	2	1	
Alkydharz-Kombinationen	5	3	1	1	-	
						607

+ Beschichtungen, Lacke, Versiegelungen

++ nicht näher spezifiziert

Tabelle 2: Dekontaminierbarkeit von Fußbodenbeschichtungen

Materialtyp	Bewertung der Proben					Gesamtzahl der untersuchten Proben
	sehr gut	gut	mittel-mäßig	schlecht	sehr schlecht	
Epoxid	11	4	3	1	-	19
Epoxid lösungsmittelfrei	4	1	-	-	-	5
Polyester	2	2	1	1	-	6
Polyurethan	3	2	1	1	-	7
Polyurethan lösungsmittelfrei	3	-	-	-	-	3
Siliconkautschuk	2	1	-	-	-	3
						43

Tabelle 3: Dekontaminierbarkeit von Fußbodenbelägen

Probentyp	Bewertung der Proben					Gesamtzahl der untersuchten Proben
	sehr gut	gut	mittel-mäßig	schlecht	sehr schlecht	
Gummi natürl. und synth. Kautschuke	11	3	6	5	8	33
Gummi stark gefüllt	-	-	-	1	7	8
Linoleum	-	-	-	2	2	4
Linoleum zusätzlich beschichtet	-	2	-	-	-	2
PVC	27	15	8	5	5	60
Steinzeugfließe ohne Berücksichtigung der Fugenmasse	8	3	1	1	1	14
						121

Tabelle 4: Dekontaminierbarkeit von nichtmetallischen Werkstoffen

Material	Bewertung der Proben					Gesamtzahl der untersuchten Proben
	sehr gut	gut	mittelmäßig	schlecht	sehr schlecht	
Emaile	3	1	-	-	-	4
Fensterglas	2	1	-	-	-	3
Gummierungen	2	4	5	4	9	24
Keramik	9	-	-	-	4	13
Neopren	2	-	1	-	-	3
Plexiglas	2	1	-	-	-	3
Polypropylen	2	-	-	-	-	2
Polystyrol	2	-	-	-	-	2
PVC beschichtetes Gewebe	4	3	4	3	2	16
Teflon	2	-	-	-	-	2
Fugenmassen	3	3	2	4	4	16
						88

Tabelle 5: Dekontaminationsergebnisse von glanzabgestuften Anstrichsystemen

Farbe (Pigment)	Restaktivität in %		
	glänzend	seidenglänzend	matt
<u>A: Glanzabstufung nur durch Mattierungsmittel</u>			
Titandioxid	0,08	0,09	0,13
Chromoxidgrün	0,10	0,08	0,10
Eisenoxidschwarz	0,09	0,10	0,12
Grau (TiO ₂ + Ruß)	0,12	0,12	0,12
<u>B: Glanzabstufung durch Pigmenterhöhung und Mattierungsmittel</u>			
Titandioxid	0,11	0,14	0,91
Chromoxidgrün	0,09	0,10	0,83
Eisenoxidschwarz	0,18	0,86	1,10
Grau (TiO ₂ + Ruß)	0,10	0,50	6,40

Dekontaminationsergebnisse von glanzabgestuften Anstrichsystemen durch Füllstoffe

Füllstoffe	Restaktivität in %		
	glänzend	seidenglänzend	matt
* TiO ₂ +BaSO ₄ +BaSO ₄	0,06	0,11	0,63
* TiO ₂ +BaSO ₄ +Talkum	0,08	0,08	0,52
* TiO ₂ +BaSO ₄ +Spezialkreide	0,05	0,08	0,55
* TiO ₂ +BaSO ₄ +Al-Silikat	0,04	0,08	0,56

*TiO₂ ist überwiegend ein Farbstoff
 die Mischungen bestehen aus 40 Gew.% TiO₂ + 30 Gew.% BaSO₄+
 30 Gew.% (BaSO₄ oder Talkum oder Spezialkreide oder Al-Silikat)

Tabelle 6: Dekontaminationsergebnisse mit Salzschnelzen an rostfreien Stählen

Schmelzen	Arbeits- temperatur °C	Restaktivität in %		Bemerkungen
		β,γ-Nuklide Co-60/Ce-144 Ru/Rh-106 kontaminiert im Autoklaven	anstelle Pu UO ₂ (NO ₃) ₂ /Th(NO ₃) ₄ kont. 1h eintrocknen bei 400°C	
<u>Organische Schmelzen</u> Benzoe-Salicylsäure etc.	100-160	58-80	-	ungeeignet bei Arbeitstemperatur teilweise Sublimation
<u>Nitrate</u> NaNO ₃ /KNO ₃ " " /NaNO ₂	250 160	29-61 31-66	4,8-12 10-15	ungeeignet, vermutlich Aufbau von Oxidschichten
<u>Sulfate</u> NaHSO ₄ /KHSO ₄ /Al ₂ O ₃ KHSO ₄ /K ₂ S ₂ O ₇	180 240	11-37 ⁺ 23-54 ⁺	0,1 0,1-3,2	wenig wirksam für β,γ-strahlende Nuklide
<u>Chloride</u> AlCl ₃ /KCl " " /NaCl	180 130	3,9-8,9 ⁺ 0,6-4,0	0,9-1,0 0,1-7,6	geeignet für Tauchbad nicht geeignet zum Flammen- spritzen (hygroscopisch)
<u>Hydroxide</u> NaOH/KOH " " /Na ₂ O ₂ " " " /Na ₂ CO ₃ " " " /Al ₂ O ₃	320 280 280 280	2,4-25 ⁺ 0,3-4,9 13-19 ⁺ 5-62 ⁺	<0,1-3,0 0,1-1,9 0,1-2,2	wie Chloride trotz Zusätze von Na ₂ CO ₃ bzw. Al ₂ O ₃ nicht geeignet zum Flammenspritzen
<u>Phosphate</u> K H ₂ PO ₄ NH ₄ H ₂ PO ₄ " /KH ₂ PO ₄	280 220 280	0,4-2,3 1,6-8,6 ⁺ <0,1-0,7	0,1 - -	nur KH ₂ PO ₄ für Abfall geeignet Aufbringen durch Flammenspritzen Abfallreduzierung: Tauchbad ca. 10-30 kg/m ² Flammenspritzen < 1 kg/m ²

⁺ Restaktivitäten von Ru/Rh-106

Tabelle 7: Dekontaminationsergebnisse mit dampfförmigen Reagenzien an rostfreien Stählen

kontaminierte Proben	Restaktivität in %					
	Trockengase bis 400° C			wasserdampfhaltige Reagenzien		
	HCl	Cl ₂	NO ₂ ^{xx}	4 m HNO ₃ mit Netz- mitteln	0,13 m HF+ 0,06 m HNO ₃	0,4 m HF+ 0,1 m HNO ₃
Edelstahl 1.4541 im Autoklaven	12 - 75 (7h)	22 - 80 (7h)	44 - 90 (7h)	2,5 - 5 (4h)	1.4 (4h)	0,05 (4h)
Proben ^x KKW Lingen					10,9 (4h)	0,01 (4h)

x) Kondensatablauf - Stücke des Dampfumformers, Werkstoff 1.4550

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

Tabelle 8: Dekontaminationsergebnisse an Proben aus rostfreiem Stahl, nach Vorbehandlung mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (AP)

Zusammensetzung der AP g/100 ml	Restaktivität % nach 1 h AP- Behandlung ^{144}Ce ^{60}Co		Zusammensetzung der Dekontaminations- lösungen in g/100 ml H_2O	Restaktivität / % nach			
				1h		2h	
				^{144}Ce	^{60}Co	^{144}Ce	^{60}Co
18 g Natronlauge +3 g Kaliumper- manganat	80,2	87,2	3,26 Citronens. 3,0 Oxals. 1,4 NaOH 1/4 Konzentration = Citrox N	4,6	3,5	3,5	3,2
	85,8	90,6		8,3	4,3	6,0	3,0
	84,1	86,7	8,5 Citronens. 1,5 NH_3 0,4 EDTA 1/4 Konzentration = ACE	8,5	21,7	7,8	17,8
90,0	85,6	55,8		47,0	44,0	35,5	
9 g Natronlauge +2 g Kaliumper- manganat	80,0	86,5	3,26 Citronens. 3,0 Oxals. 1,4 NaOH 1/4 Konzentration = Citrox N	16,3	5,0	12,7	4,2
	87,2	95,5		13,5	8,2	10,2	6,5
	92,1	89,0	8,5 Citronens. 1,5 NH_3 0,4 EDTA 1/4 Konzentration = ACE	12,5	19,0	9,0	14,5
86,5	90,3	31,0		36,9	25,8	32,7	

Tabelle 9: Zusammenfassung der Ergebnisse von Dekontaminationsverfahren

kontaminierte Proben	Restaktivität in %									
	Tauchbadtechnik				Beschichtungstechnik					
	Zweistufenverfahren AP-Citrox N		4 n HNO ₃ -Lsg. 60°C Netzmittel		dünnere Film		dünne Schichten			
					HNO ₃ -Dampf Netzmittel		HNO ₃ /HF- Dampf		Pasten	
ohne	mit	ohne	mit	HNO ₃ /HF		HNO ₃ /HF 1,12 % HCl				
Edelstahl 1.4541 im Autoklaven kont.	3,0-4,2 (2h)	20-25 (4h)	12-17 (4h)	9-10 (4h)	2,2-5 (4h)	10,7 (2h) 0,05 (4h)	5,7 (2h)	< 0,1 (2h)	0,1 (1h)	
Proben ^x KKW Lingen						8,7 (2h) 0,3 (3h) < 0,01 (4h)	62 (2h) < 1 (4,5h)	< 0,02 (2h)	2,5-5 (1,5h)	
Proben ^{xx} KKW Obrigheim							27 (2h) < 1 (4,5h)	< 0,02 (2h)	10 (2h)	
erzeugte Abfallmengen	enthält noch sehr viel inaktiven Abfall			Anfall sehr geringer Mengen			enthält noch Träger- stoffe		enthält keine wirk- losen Begleitstoffe	
	vorwiegend AP		durch Neutralisa- tion	mittelaktiver Abfall			schwach- bis mittel- aktiver Abfall		schwach- bis mittel- aktiver Abfall	
	viel schwach- bis mittelaktiver Abfall		schwachaktiver Ab- fall, ohne Denitrie- rung das 3-fache v. Zweistufenverfahren	weniger als 1/6 des Abfalls vom Zweistufenverfahren						

^x Kondensatablaufrohrstücke des Dampfumformers, Werkstoff 1.4550,

^{xx} Herkunft und Werkstoff unbekannt

Abb. 1 Dekontaminationsergebnisse mit Reinigern an Fußbodenbelägen

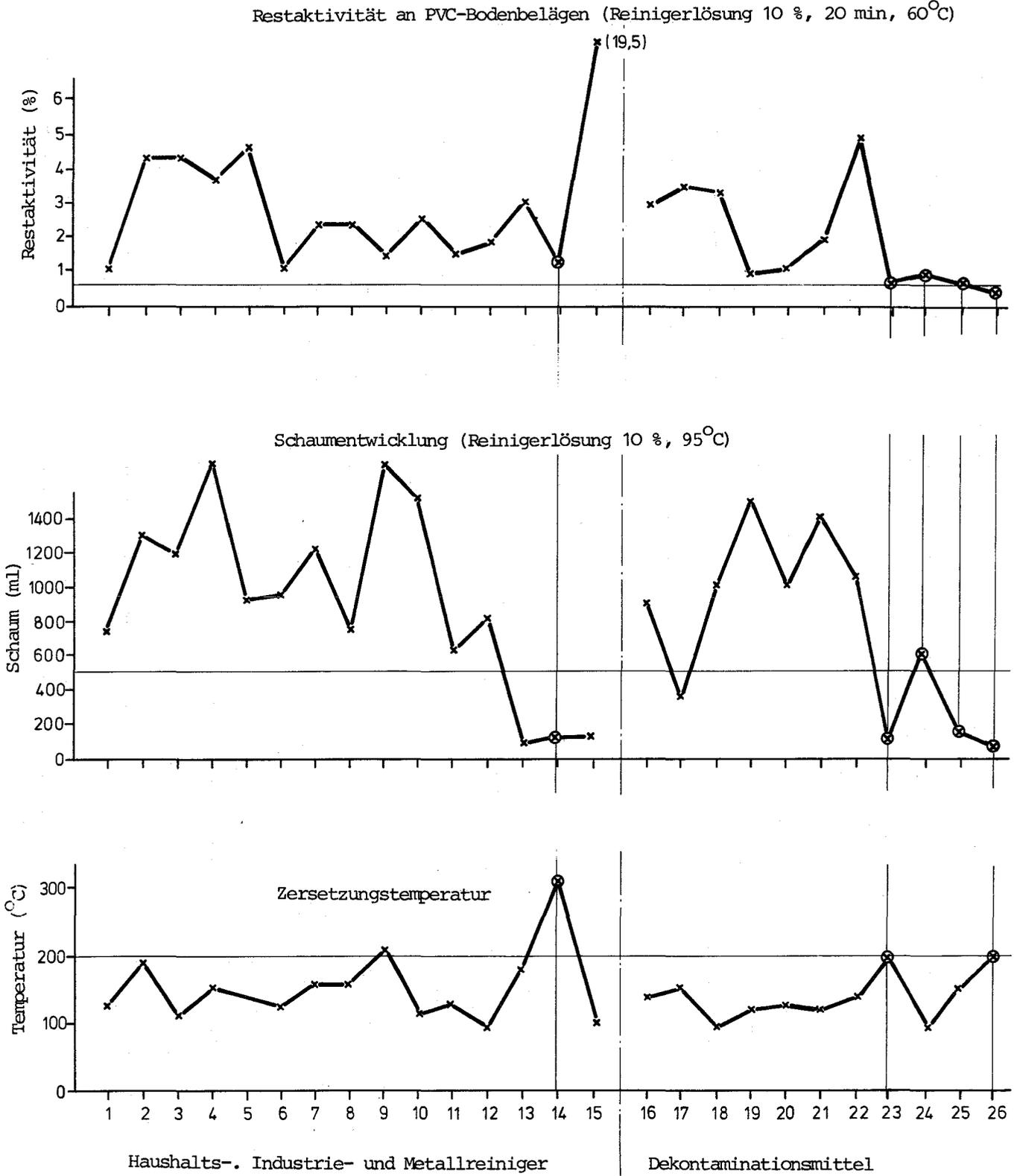


Abb.2 Schaumentwicklung u. Schaumbeständigkeit von Reinigern in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Tenside

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.

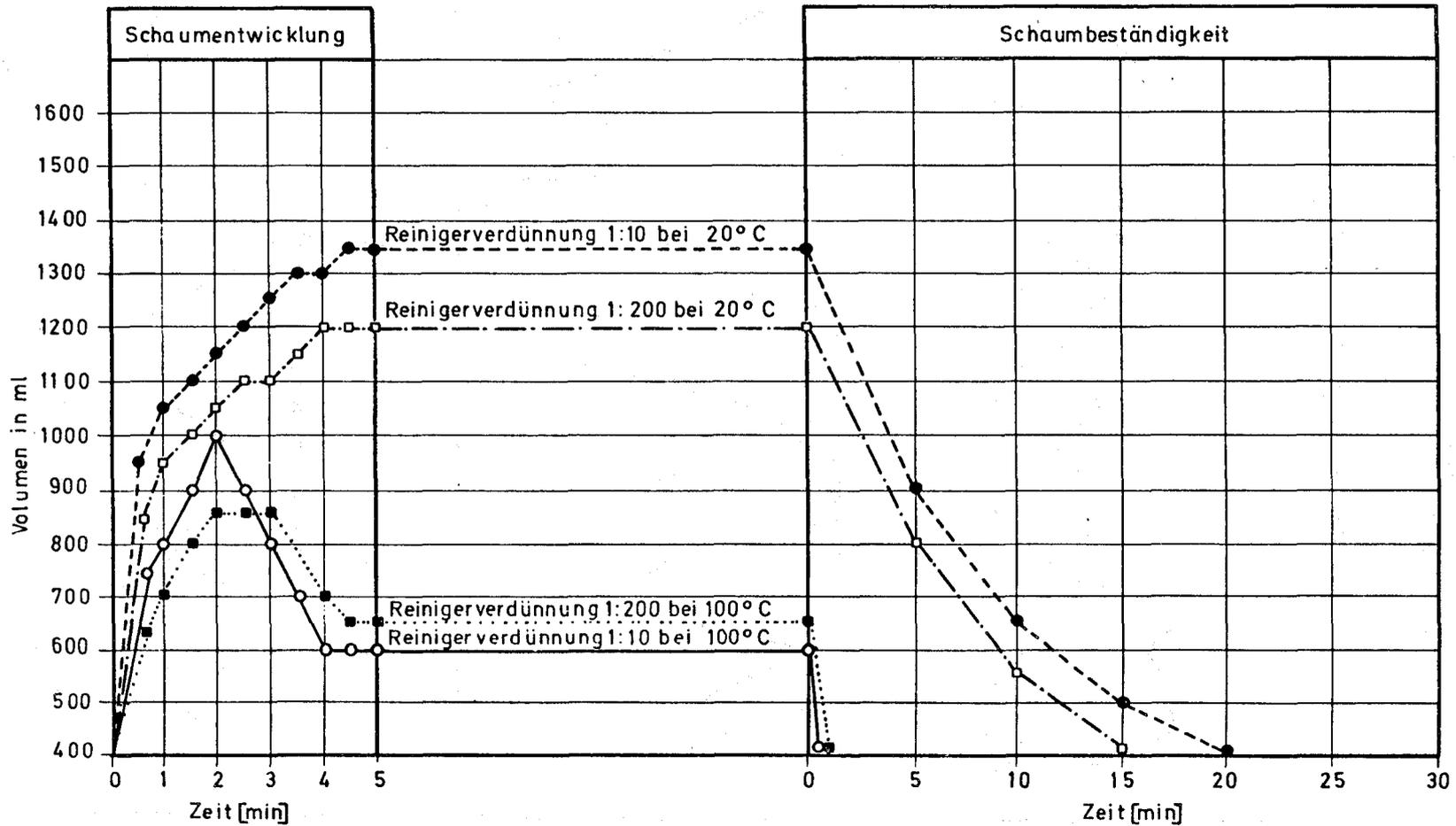


Abb. 3 Schaumentwicklung und Schaumbeständigkeit eines anionaktiven Waschrohstoffes

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

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

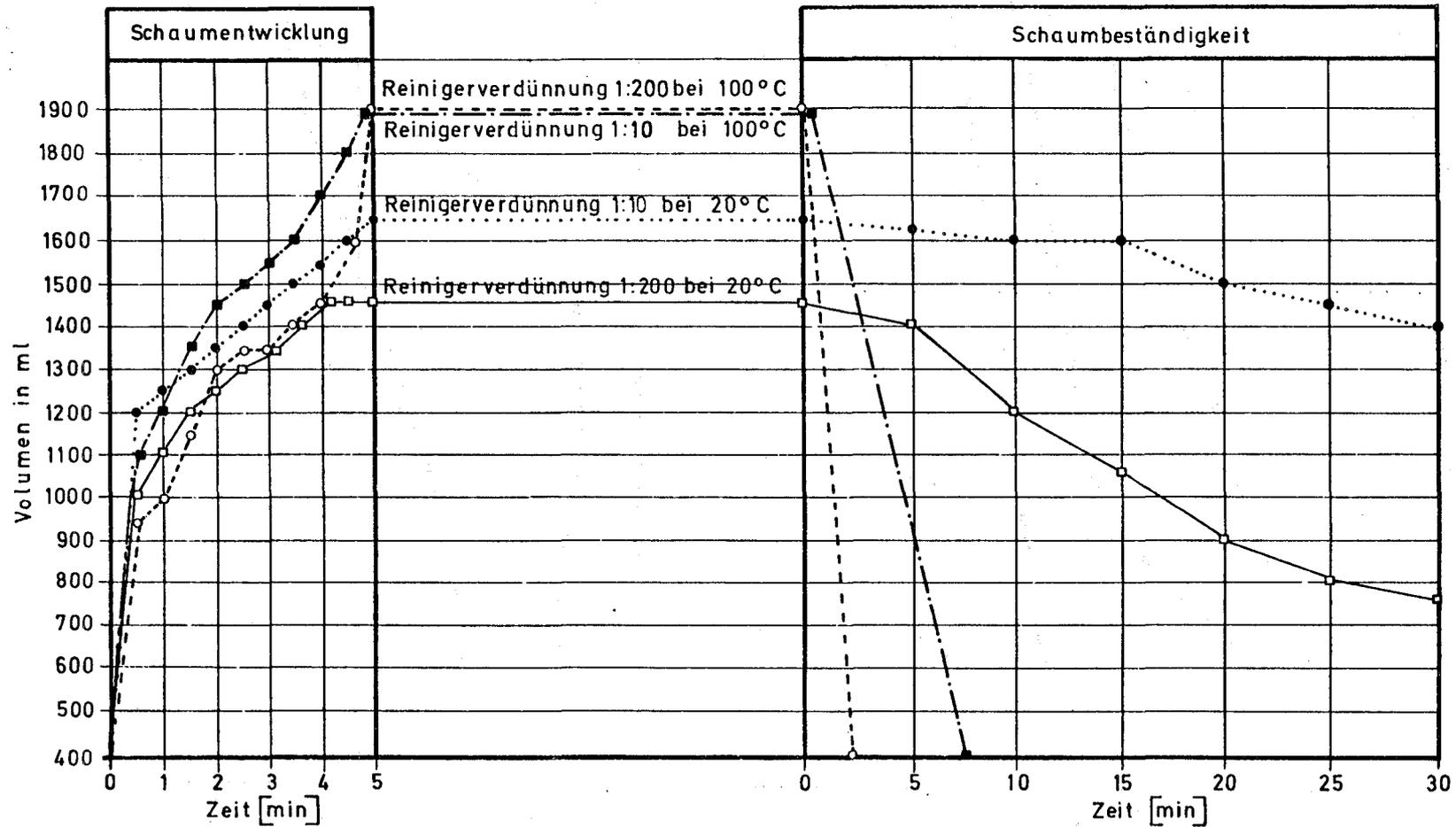


Abb. 4 Dekontaminationsergebnisse von Reinigerlösungen an Oberflächen verschiedener Materialien

I Tensidgemisch in Wasser mit Oxalsäure

II Tensidgemisch in Wasser mit Zitronensäure

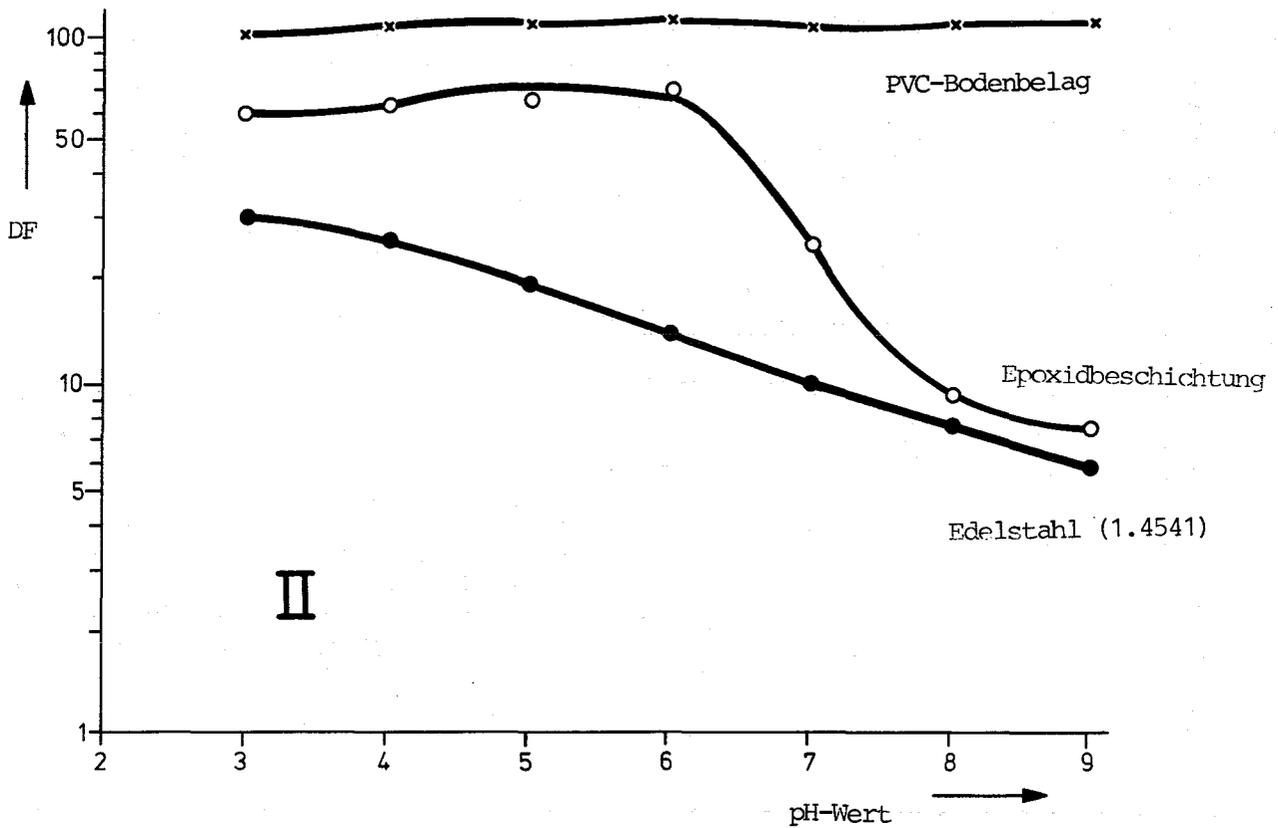
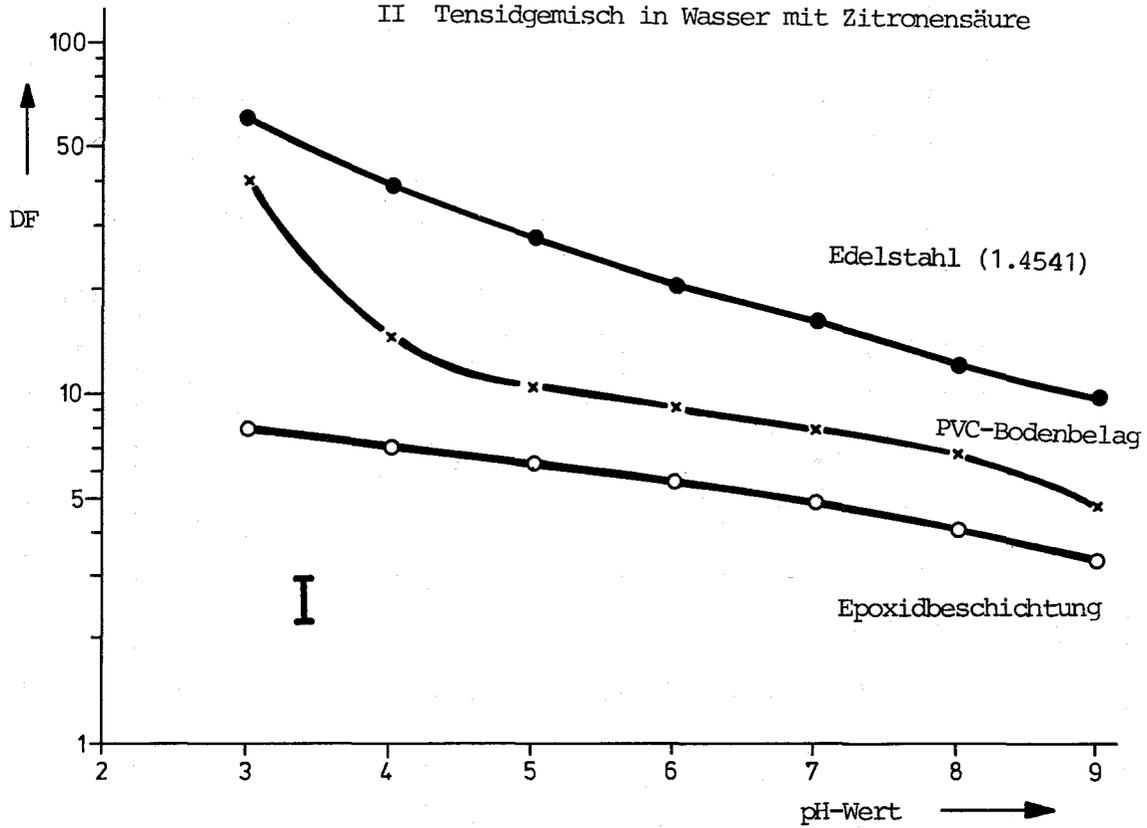


Abb. 5 Dekontaminationsergebnisse mit Waschpulvern an Geweben
 (Standardgewebe weiß, Polyester/Baumwolle-Standardgewebe, 65 % PES und 35 % BW, gem. Wäschereiforschung Krefeld e.V.)

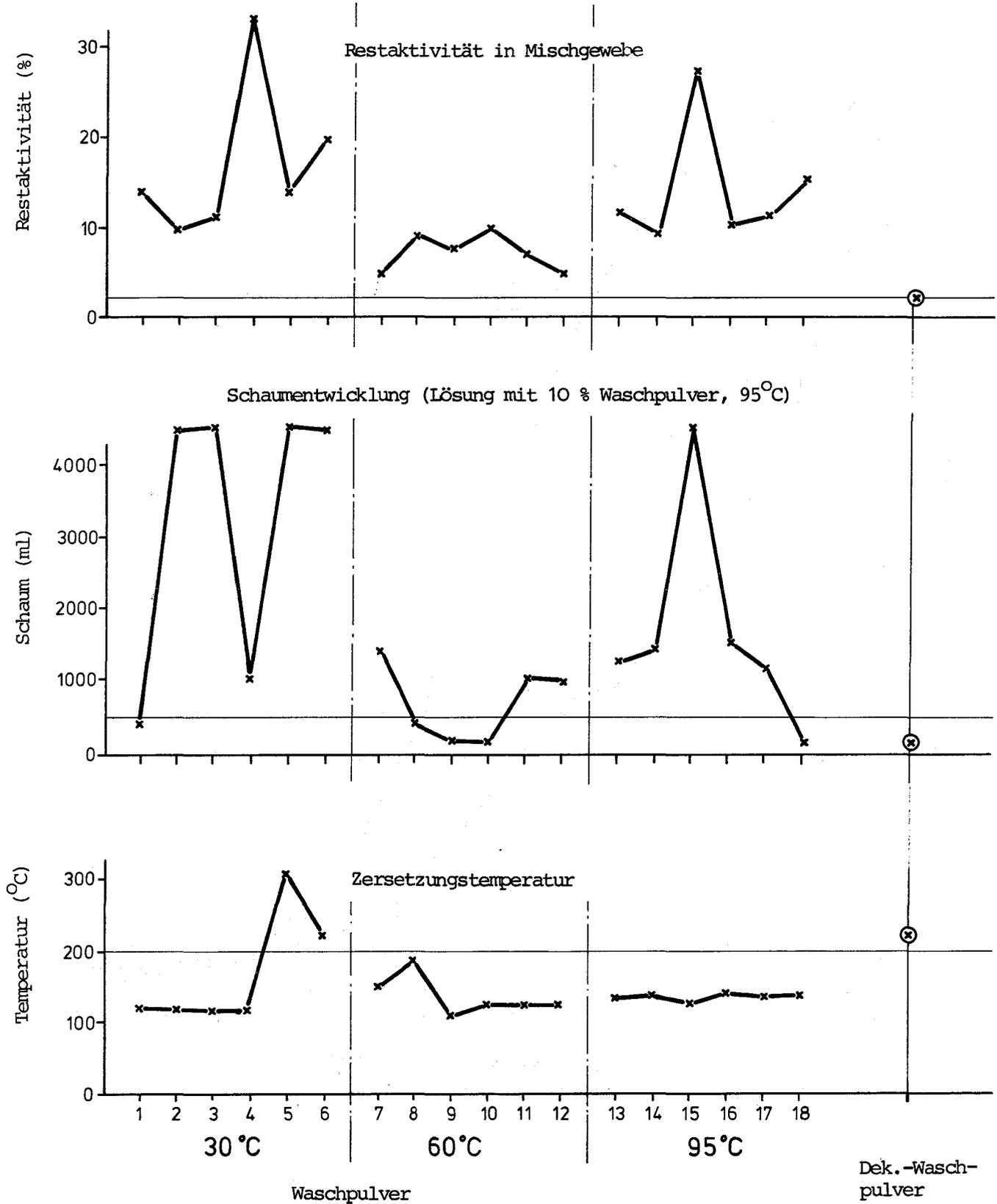


Abb. 6 Abnahme der ^{60}Co -Aktivität von in Reaktoren kontaminiertem austenitischen Stahl
- salzsäurefreie Pasten -

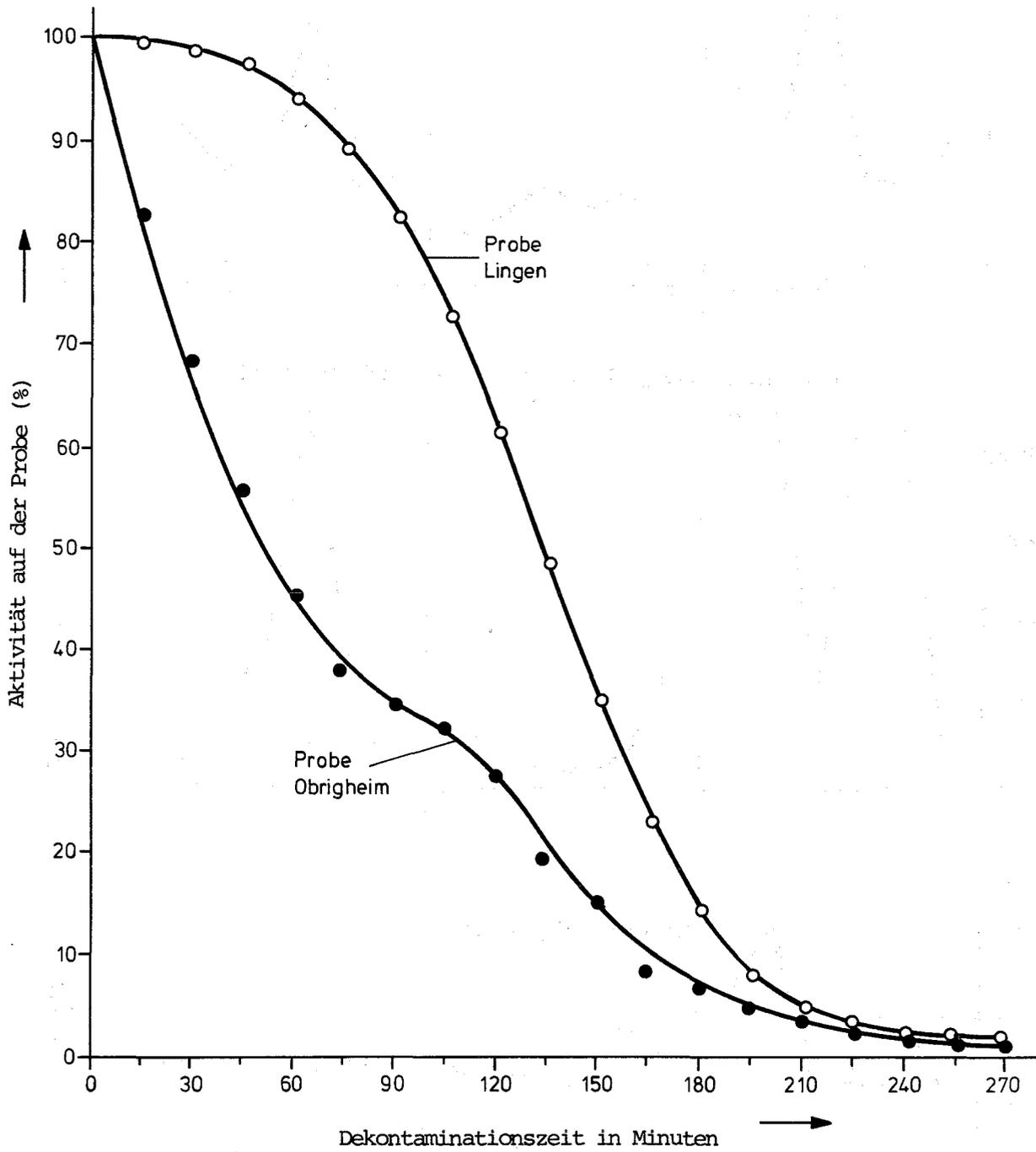


Abb. 8 Versuchsaufbau zur technischen Demonstration der Dekontamination mit Salzschnmelzen (schematisch)

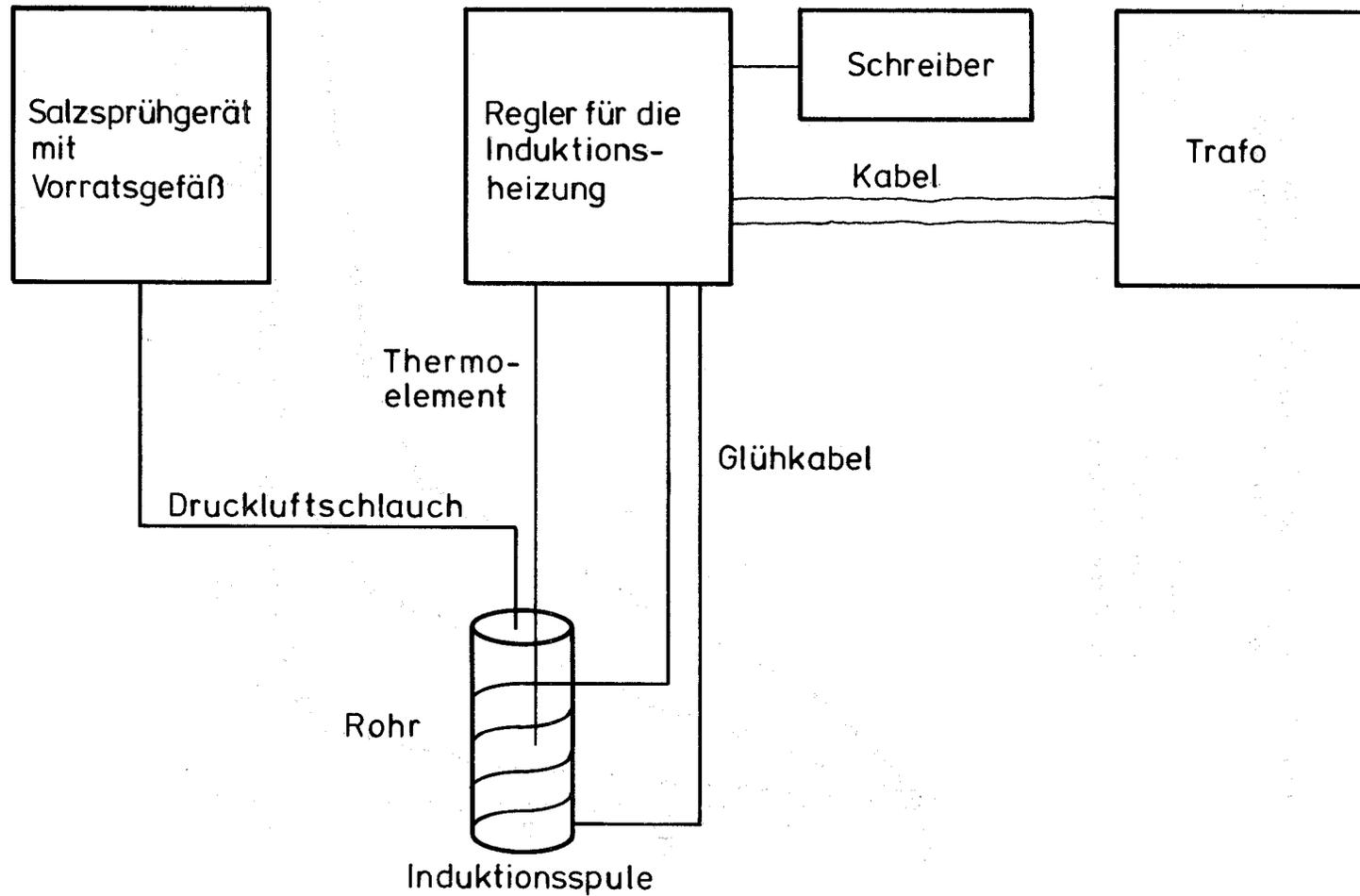


Abb. 9 Abhängigkeit der Restaktivität an kontaminierten Edelstahlproben von der Salpetersäurekonzentration

Behandlungszeit: 2h
Arbeitstemperatur: 80° C

