



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 160 831
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86103900.8

(61) Int. Cl.⁴: G 21 F 9/00

(22) Anmeldetag: 01.04.86

(30) Priorität: 12.04.84 DE 3413868

(72) Erfinder: Bertholdt, Horst-Otto
Eichholzstrasse 7
D-8520 Erlangen(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.11.86 Patentblatt 86/46

(72) Erfinder: Hirning, Hans, Dipl.-Ing.
Gartenstrasse 25
D-8521 Grossenseebach(DE)

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

(72) Erfinder: Papesch, Rudolf
Friedrich-Bauer-Strasse 18
D-8520 Erlangen(DE)

(71) Anmelder: KRAFTWERK UNION
AKTIENGESELLSCHAFT
Wiesenstrasse 35
D-4330 Mülheim (Ruhr)(DE)

(72) Erfinder: Stamm, Hubert, Dipl.-Ing.
Äussere Grossweidemühlstrasse 48
D-8500 Nürnberg 90(DE)

(74) Vertreter: Mehl, Ernst, Dipl.-Ing.
Postfach 22 01 76
D-8000 München 22(DE)

(54) Verfahren zur chemischen Dekontamination von metallischen Bauteilen von Kernreaktoranlagen.

(57) Bei Verfahren zur chemischen Dekontamination von metallischen Bauteilen von Kernreaktoranlagen erfolgt eine oxidative Behandlung mit einer Permanganatlösung, bevor mit Dicarbonsäuren gebeizt wird. Erfindungsgemäß wird zur oxidativen Behandlung Permangansäure verwendet, die vorzugsweise durch Umwandlung von Kaliumpermanganat hergestellt wird. Bei Leichtwasserreaktoren kann die Permangansäure vorteilhaft direkt in das Primärkühlmittel eingegeben werden. Danach können in das angesäuerte Primärkühlmittel unmittelbar Dicarbonsäuren eingegeben werden, das dann durch Ionenaustauscherharze gereinigt wird und im Kernreaktor verbleibt.

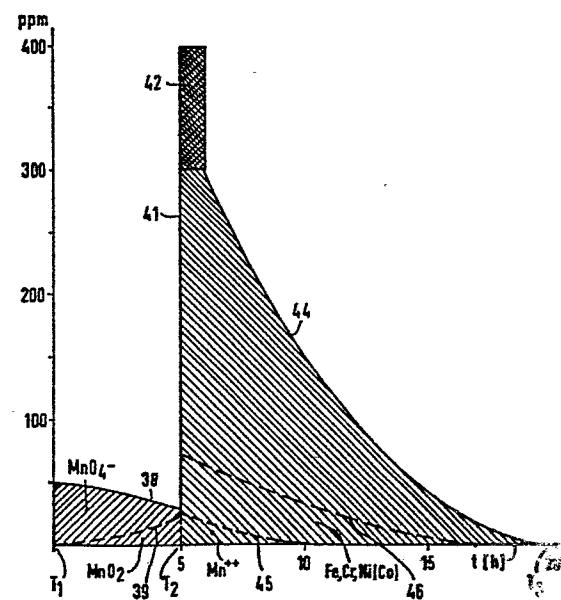


FIG 2

KRAFTWERK UNION AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen

VPA 84 P 6029 E

5 Verfahren zur chemischen Dekontamination von metallischen Bauteilen von Kernreaktoranlagen

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Dekontamination von metallischen Bauteilen von Kern-
10 reaktoranlagen, bei dem zunächst eine oxidative Behandlung mit einer Permanganatlösung erfolgt, bevor zur weiteren Behandlung Dicarbonsäuren eingesetzt werden.
- 15 Bei dem aus der DE-PS 26 13 351 bekannten und in der Praxis bewährten Verfahren wird zur oxidativen Behandlung eine alkalische Permanganatlösung bei einer Temperatur von etwa 100°C eingesetzt. Sie wird anschließend mit Deionat ausgespült, bevor dann mit einer Citrat-
20 Oxalat-Lösung weitergearbeitet wird, die mit Ammoniak auf einen pH-Wert von 3,5 eingestellt wird und die einen Inhibitor sowie Äthylendiamintetraessigsäure enthält. Der Inhibitor ist Eisen-III-Formiat.
- 25 Das bekannte Verfahren mit seinen einzelnen Stufen und den dazwischen liegenden Spülgängen arbeitet mit hohen Chemikalien-Konzentrationen und ist relativ zeitaufwendig. Es ist auch noch nicht für Primärsysteme von Kernreaktoren angewendet worden, die für diesen Zweck
30 praktisch entleert werden müßten und nach der Behandlung wieder zu füllen wären. Deshalb geht die Erfindung von der Aufgabe aus, eine Absenkung der Dosisbelastung von Inspektions- und Reparaturpersonal durch eine chemische Dekontamination des Primärsystems von

- 2 - VPA 84 P 6029 E

Kernreaktoren bzw. von Teilen davon zu ermöglichen, die mit geringerem Aufwand durchgeführt werden kann. Dabei soll als wichtige Nebenbedingung gewährleistet sein, daß bei der chemischen Dekontamination nur wenig

- 5 Sekundärabfall entsteht, der wiederum strahlungssicher beseitigt werden muß.

Erfindungsgemäß wird zur oxidativen Behandlung Permangansäure verwendet. Damit kann man, wie gefunden wurde,

- 10 für den gleichen Effekt mit wesentlich geringeren Konzentrationen auskommen und außerdem erreichen, daß auch die anschließende Behandlung mit Dicarbonsäuren mit viel kleineren Säuremengen auskommt, so daß auch entsprechend weniger Sekundärabfall entsteht. Vor
15 allem aber kann die Behandlung so erfolgen, daß die Permangansäure in das Primärkühlmittel eines wassergekühlten Kernreaktors eingegeben wird. Ein Ablassen des Primärkühlmittels ist also nicht mehr erforderlich. Das neue Verfahren kann vielmehr so ausgeführt werden,
20 daß das Primärkühlmittel durch Ionenaustauscherharze gereinigt wird und für den weiteren Betrieb im Kernreaktor verbleibt.

- Die Permangansäure wird vorteilhaft durch Umwandlung
25 von Kaliumpermanganat hergestellt. Dies kann durch Entzug von Kalium mittels Ionenaustauscher erfolgen. Die Umwandlung kann hierbei außerhalb des zu behandelnden Systems in besonderen Behältern, aber auch während der Dekontamination ganzer Primärkreise mit den
30 im Kernkraftwerk vorhandenen Hilfssystemen (wie Primärkühlmittelreinigung) erfolgen. Die Permangansäure liegt dann in einem Konzentrationsbereich von 20 bis 400 mg/kg vor.

- 3 - VPA 84 P 6029 E

Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung besteht darin, daß als Dicarbonsäuren ein Gemisch mit einem Oxalsäureanteil von höchstens $1/3$ verwendet wird. Dabei können als weitere Dicarbonsäuren des Gemisches
5 Dicarbonsäuren mit einer Kettenlänge von $C \geq 3$ und Hydroxidicarbonsäuren verwendet werden. Die Dicarbonsäuren werden insbesondere zur Reinigung von Primärkreisen unmittelbar in die Permangansäurelösung eingegeben. Man erspart damit die bisher üblichen Spülvorgänge und das Ablassen und Verwerfen oder Aufarbeiten
10 der Permanganatlösung.

Mit dem vorstehend geschilderten Verfahren ergibt sich eine gegenüber dem Bekannten vielfach geringere Chemikalien-Konzentration. Damit ist auch die Gefahr eines unerwünschten Angriffs auf die Grundmaterialien der zu dekontaminierenden Bauteile entsprechend verringert.
15 Die geringere Chemikalien-Konzentration führt darüber hinaus zu geringeren Mengen an Sekundärabfall. Dennoch erreicht man hohe Dekontaminationsfaktoren. Zwischen-
20 und Endspülschritte können ganz entfallen.

Zur näheren Erläuterung der Erfindung wird im folgenden anhand der beiliegenden Zeichnung ein Ausführungsbeispiel beschrieben. Dabei zeigt die Fig. 1 den Primärkühlkreis eines Druckwasserreaktors, der dekontaminiert werden soll, und die dazu benötigten kraftwerkseigenen Hilfseinrichtungen. In Fig. 2 ist der zeitliche Verlauf der Dekontaminationsbehandlung für einen
25 ersten Zyklus dargestellt.
30

Der Druckwasserreaktor umfaßt mit seinem Primärkreis 1 einen Reaktordruckbehälter 2, einen Dampferzeuger 3 und eine Hauptkühlmittelpumpe 4. Diese fördert das aus
35 dem Reaktordruckbehälter 2 über den heißen Strang 5 in

- 4 -

VPA 84 P 6029 E

den Dampferzeuger 3 gelangende Primärkühlwasser über den kalten Strang 6 in den Reaktordruckbehälter 2 zurück.

- 5 Zur Behandlung des Primärkühlwassers dient ein Volumenregelsystem 8. Es ist an den kalten Strang 6 im Bereich zwischen der Pumpe 4 und dem Dampferzeuger 3 mit einer Auslaßleitung 10 angeschlossen. Sie verläuft über einen Rekuperativ-Wärmetauscher 12 und einen Kühler 13 zu einem Absperrventil 14. Daran schließen sich Stellventile 15, 16 und 17 an, die zu einem Speicherbehälter 18 führen. Aus dem Speicherbehälter 18 kann das Kühlmittel über eine Hochdruckeinspeisepumpe 20 in den Primärkreis 1 zurückgefördert werden. Dabei passiert das abgekühlte und gereinigte Primärkühlmittel den Rekuperativ-Wärmetauscher 12, bevor es über die Leitung 21 hinter der Pumpe 4 in den kalten Strang 6 zurück gelangt.
- 10
- 15
- 20 Parallel zu den Ventilen 15 bis 17 liegen Einrichtungen zur Kühlmittelbehandlung. Sie umfassen eine mit 24 angedeutete Kühlmittelreinigung sowie eine Kühlmittelentgasung 25. Für die Aufnahme größerer Kühlmittelmengen ist eine Kühlmittellagerung 26 vorgesehen. Die Einrichtungen 24 bis 26 sind ebenso wie eine Kühlmittelaufbereitung 27 an ein Abgassystem 28 angeschlossen, das die bei der Kühlmittelbehandlung anfallenden gasförmigen Aktivitätsträger aufnimmt.
- 25
- 30 Mit der Kühlmittelaufbereitung 27 wird dem Kühlmittel Bor entzogen, das zur Abbrandregelung verwendet wird. Das Bor und das borfreie Deionat kann einer Borsäure- und Deionateinspeisung 30 zugeführt werden, die über eine Leitung 31 an das Volumenregelsystem 8 angeschlossen ist.

- 5 - VPA 84 P 6 0 2 9 E

sen ist, in die auch eine Chemikalien-Einspeisung 32 einspeist.

- Die in der Kühlmittelreinigung entstehenden flüssigen
5 Abfälle können zu einer Behandlungsanlage 35 für
radioaktive Abwässer weitergeleitet werden, an die
sich die bei 36 angedeutete Behandlung radioaktiver
Konzentrate anschließt.
- 10 Zu einer Dekontamination des Primärkreises 1 ergibt
sich folgender verfahrenstechnischer Ablauf mit ein-
zelnen Schritten:
- 15 1.1. Primärkreis 1 mit Hauptkühlmittelpumpe 4 in Be-
trieb, Temperatur $\sim 90^{\circ}\text{C}$ $p \approx 30$ bar, Borkonzentra-
tion im Primärkühlmittel 2200 mg/kg.
 - 1.2. Ansetzen der HMnO_4 -Lösung im Borsäureansetzbe-
hälter der Borsäure- und Deionateinspeisung 30.
 - 1.3. Zudosieren von HMnO_4 im Primärkühlmittel bis zu
20 einer Konzentration von ~ 50 mg/kg.
 - 1.4. Erhöhen der Temperatur des Primärkreises 1 auf
 100°C .
 - 1.5. Oxidationsbehandlung durch Umwälzen mit Hauptkühl-
mittelpumpe 4, 5 Stunden.
 - 25 1.6. Absenken der Temperatur auf $50 - 60^{\circ}\text{C}$.
 - 1.7. Ansetzen der Dicarbonsäuremischung zum Beispiel im
Borsäureansetzbehälter der Borsäure- und Deionat-
einspeisung 30.
 - 1.8. Zudosierung der Dicarbonsäuren, Entgasung 25 ist
30 mit maximaler Leistung im Betrieb.
 - 1.9. Endkonzentration ca. 300 - 400 mg/kg für die Summe
der Dicarbonsäuren.
 - 2.0. Erhöhen der Temperatur des Primärkreises 1 auf
 100°C .

- 6 - VPA 84 P 6029 E

- 2.1. Inbetriebnahme der Kühlmittelreinigung 24.
- 2.2. Entfernen der gelösten Kationen (Aktivität) sowie der Dicarbonsäuren mittels Anionen/Kationentauscher.
- 5 2.3. Primärkühlmittel gereinigt.
- 2.4. Bei Bedarf Wiederholung des Vorganges 1.2. - 2.3. (2. Zyklus).
- 2.5. Bei Bedarf Wiederholung des Vorganges 1.2. - 2.3. (3. Zyklus).
- 10 In Fig. 2 ist für einen einzelnen Zyklus die Chemikalien-Konzentration auf der Ordinate in ppm dargestellt. Die Abszisse ist die Zeitachse mit einem Höchstwert von 20 Stunden.
- 15 Ausgehend von einer im Zeitpunkt T_1 durch Zuführen von Permangansäure in den Primärkreis beginnenden Permanganatkonzentration von 50 ppm erfolgt eine oxidative Behandlung, die zu einer Auflockerung des Gefüges der die Kontamination verursachenden Oxidschicht führt. Dieser Vorgang ist durch den Kurvenzug 38 ange deutet. Er zeigt eine schwach abnehmende Konzentration an MnO_4^- und einen mit dem gestrichelten Kurvenzug 39 angedeuteten Anstieg des MnO_2 -Gehalts.
- 20 25 Nach 5 Stunden wird im Zeitpunkt T_2 die Temperatur im Primärsystem auf $\leq 60^\circ C$ abgesenkt und die Dicarbonsäuremischung unmittelbar in die Permangansäurelösung eingegeben. Dabei handelt es sich um Dicarbonsäuren bzw.
- 30 35 Hydroxidicarbonsäuren, die bis zu einer Konzentration von 300 mg/kg im Primärkühlmittel eingegeben werden, wie durch den Kurventeil 41 gezeichnet ist, sowie um weitere 100 mg/kg-Anteile Oxalsäure, wie der Kurventeil 42 zeigen soll. Als Dicarbonsäuren werden zum Beispiel Mesoxalsäure, Malonsäure, Dihydroxyfumarsäure

- 7 -

VPA 84 P 6 0 2 9 E

und Dihydroxyweinsäure verwendet. Bei der Zugabe reagiert das im System vorhandene HMnO_4 und MnO_2 mit der Oxalsäure und wird zu Mn^{++} -Ionen reduziert. Die Oxalsäure wird dabei zu CO_2 oxidiert, wobei das CO_2 über den

5 Entgaser abgeführt wird.

Nach Ablauf der HMnO_4 -Oxalsäurereaktion wird der Inhalt des Primärkreises wieder auf 100°C erwärmt. Teile des Primärkühlmittels werden dann im Nebenschluß 10 über Ionenaustauscherfilter gefahren, die Teil der Kühlmittelreinigung 24 bzw. Kühlmittelaufbereitung 27 sind, so daß dabei die im Kraftwerk bereits vorhandenen Einrichtungen benutzt werden. Im Lauf von 20 Stunden bis zum Zeitpunkt T_3 kann dabei die Chemikalien-Konzentration auf praktisch Null abgefahren werden (Kurvenzug 44). Dabei verringert sich der aus der oxidativen Umsetzung stammende Mangangehalt, wie durch den gestrichelten Kurventeil 45 angedeutet ist. Zugleich werden aber auch die Bestandteile der Oxidschicht aus- 20 gefiltert. Dies geschieht nach dem Kurvenzug 46, der den Gehalt an Eisen, Chrom, Nickel und gegebenenfalls Kobalt darstellt. Der Entzug der Kationen und der Dicarbonsäure über die Ionenaustauscher wird hierbei so gesteuert, daß die Dicarbonsäure äquivalent zu den 25 gelösten Kationen im Überschuß vorliegt. Dies ist entscheidend, um ein Wiederausfällen der gelösten Aktivität zu vermeiden.

9 Patentansprüche

2 Figuren

Patentansprüche

1. Verfahren zur chemischen Dekontamination von metallischen Bauteilen von Kernreaktoranlagen, bei dem zuerst eine oxidative Behandlung mit einer Permanganatlösung erfolgt, bevor zur weiteren Behandlung Dicarbonsäuren eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß zur oxidativen Behandlung Permangansäure verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Permangansäure durch Umwandlung von Permanganatsalzen zum Beispiel aus Kaliumpermanganat hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung sowohl außerhalb der zu dekontaminierenden Bauteile als auch während der Behandlung im System erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Permangansäure in einem Konzentrationsbereich von 20 bis 400 mg/kg verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus Dicarbonsäuren mit einem Oxalsäureanteil von höchstens 1/3 verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Dicarbonsäuren des Gemisches sowohl Hydroxidicarbonsäuren als auch höherkettige Dicarbonsäuren verwendet werden.

- 9 - VPA 84 P 6 0 2 9 E

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Di-
carbonsäuren unmittelbar in die Permangansäure-Lösung
eingegeben werden.

5

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Per-
mangansäure in das Primärkühlmittel eines wasserge-
kühlten Kernreaktors eingegeben wird.

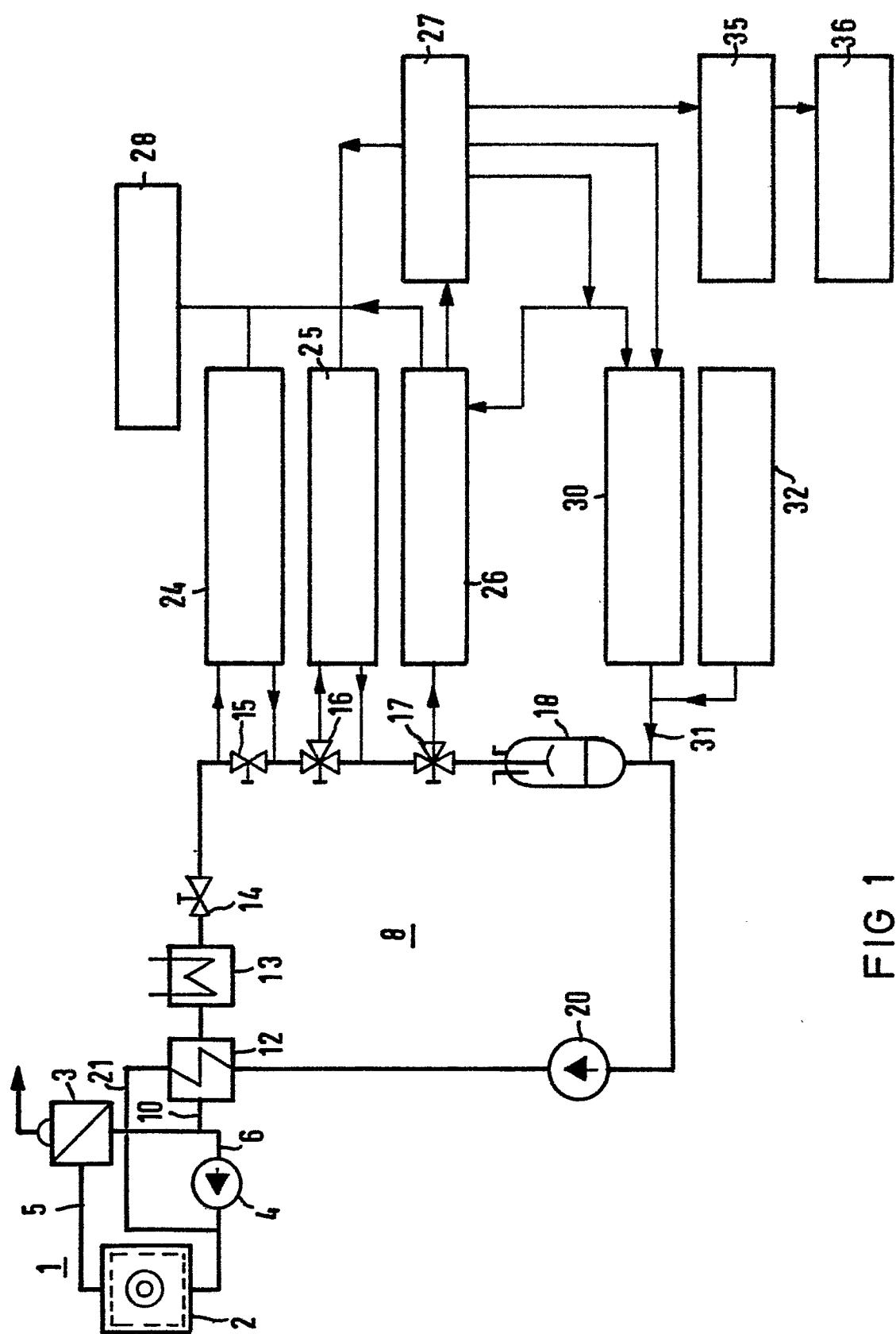
10

9. Verfahren nach Anspruch 8, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t, daß das Primärkühlmittel
durch Ionenaustauscherharze gereinigt wird und für
den weiteren Betrieb im Kernreaktor verbleibt.

15

0160831

-112-



-212-

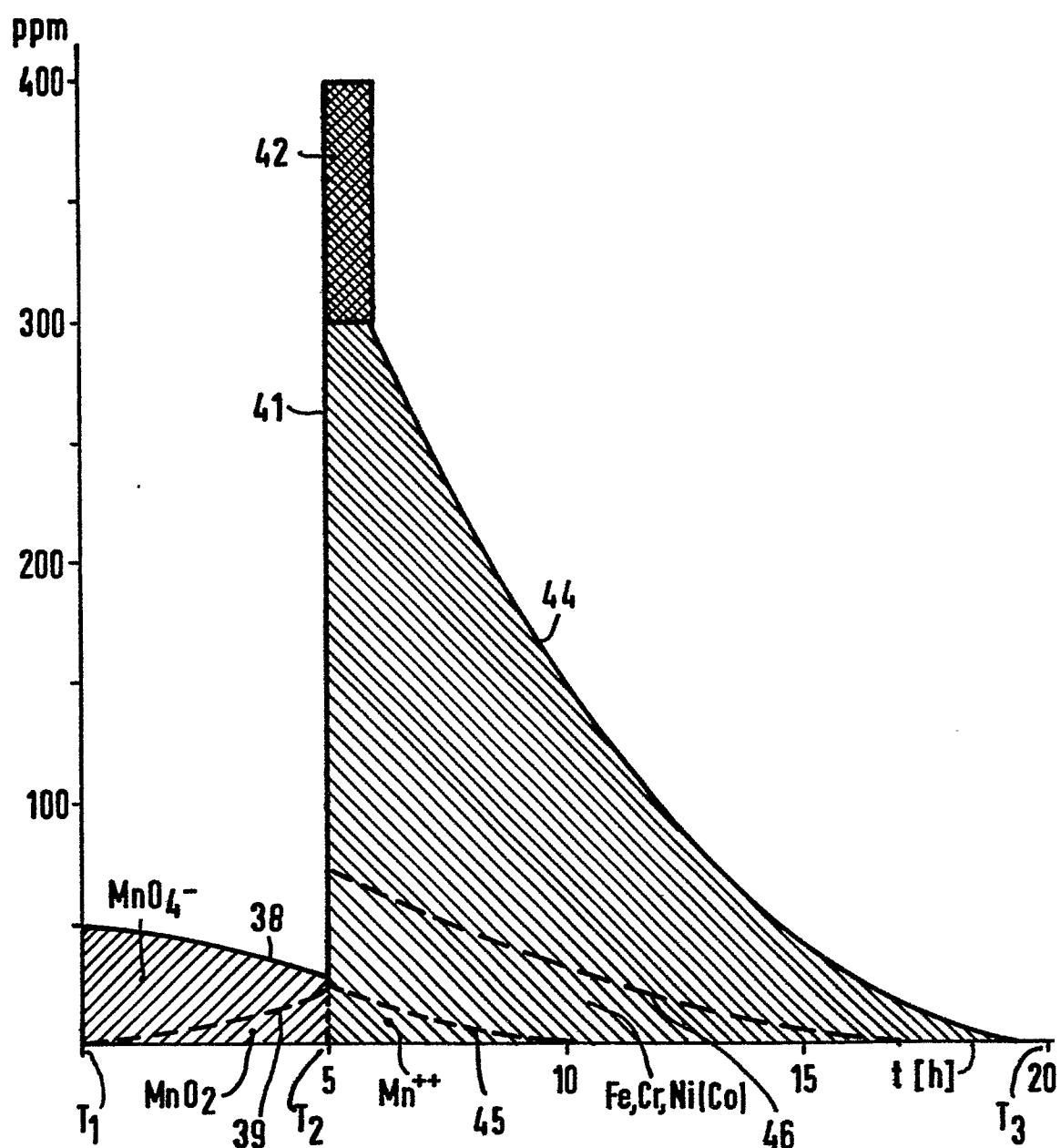


FIG 2