

(19)



(11)

EP 3 244 418 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
19.01.2022 Patentblatt 2022/03

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
G21F 9/00 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
G21F 9/004; G21F 9/005

(21) Anmeldenummer: **17156827.2**

(22) Anmeldetag: **20.02.2017**

(54) **CHEMISCHE DEKONTAMINATION VON RADIOAKTIVEN METALLOBERFLÄCHEN**

CHEMICAL DECONTAMINATION OF RADIOACTIVE METALLIC SURFACES

DÉCONTAMINATION CHIMIQUE DE SURFACES MÉTALLIQUES RADIOACTIVES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **WINKLER, Hermann**
45665 Recklinghausen (DE)
- **HANNER, Helmut**
50931 Köln (DE)

(30) Priorität: **12.05.2016 DE 102016208202**

(74) Vertreter: **Keenway Patentanwälte Neumann**
Heine Taruttis
PartG mbB
Postfach 10 33 63
40024 Düsseldorf (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.11.2017 Patentblatt 2017/46

(73) Patentinhaber: **RWE Power AG**
45141 Essen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-00/51135 US-A- 5 752 206

(72) Erfinder:
• **HECKMANN, Simon**
45527 Hattingen (DE)

EP 3 244 418 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dekontamination von radioaktiven Metalloberflächen mittels einer Dekontaminationslösung. Weiterhin betrifft die Erfindung die erfindungsgemäße Verwendung einer Dekontaminationslösung.

[0002] Im Bereich der Kernreakorteknik kommt es unter anderem zur radioaktiven Kontamination von metallenen Bauteilen. Eine solche Kontamination erfolgt regelmäßig im regulären Betrieb von Reaktoren und betrifft insbesondere metallene Bauteile, die sich im Primärkreislauf, beispielsweise eines Druckwasserreaktors, befinden. Hierbei lagern sich unter anderem radioaktive Substanzen, größtenteils Metalloxide, auf der Oberfläche der Bauteile ab, wodurch diese radioaktiv kontaminiert werden.

[0003] Im Falle einer Revision des Kernkraftwerks wird es regelmäßig erforderlich, die kontaminierten Bauteile von der Radioaktivität, d.h. von den Ablagerungen auf der Metalloberfläche zu befreien, um das Revisionspersonal vor Strahlung zu schützen. Hiernach werden die Bauteile im Kernkraftwerk weiter betrieben.

[0004] Für die Entfernung solcher Ablagerungen kann grundsätzlich auf mechanische Mittel zurückgegriffen werden, wobei z.B. ein Abschleifen der kontaminierten Bereiche erfolgt. Dies ist insbesondere bei Bauteilen nachteilhaft, die aufgrund ihrer Dimensionen oder ihrer Positionierung schlecht für das Schleifwerkzeug zugänglich sind.

[0005] Weiterhin ist eine Dekontamination der Bauteile mit Oxalsäure bekannt, bei der jedoch zahlreiche Spülschritte erforderlich sind. Weiterhin handelt es sich bei diesem Verfahren um ein "sanftes Dekontaminationsverfahren", das darauf ausgelegt ist, lediglich die Ablagerungen aufzulösen und hierbei nicht das Bauteil selbst anzugreifen, welches nach der Dekontamination weiter betrieben werden und hier wieder seine ordnungsgemäße Funktion ausführen soll. Dies hat unter anderem zur Folge, dass das Strahlenniveau des Bauteils zwar generell abgesenkt wird, diese Absenkung jedoch nicht für eine Freigabefähigkeit des Bauteils ausreichen würde. In anderen Worten liegt den bisher bekannten Verfahren immer der Kerngedanke zugrunde, dass der Kernreaktor nach der Revision wieder in Betrieb gehen soll, die Bauteile also nicht - über einen einkalkulierten Materialabtrag hinaus - geschädigt werden sollen.

[0006] Weiterhin wird in allen bekannten Verfahren immer davon ausgegangen, dass die wesentlichen Anlagen des Kernreaktors, wie beispielsweise Pumpen oder Ionentauscher, genutzt werden können. Denn immer werden im Stand der Technik auch Ionenaustauscherharze zur Reinigung eingesetzt, was zu einer erheblichen Menge von radioaktivem Abfall führt, der mit immensen - auch finanziellen - Aufwand entsorgt werden muss. Dieses Problem wird dann noch verstärkt, falls neben der radioaktiv kontaminierten Metalloxidschicht auch Grundmaterial des Bauteils abgetragen werden soll, welches

teilweise ebenfalls radioaktiv kontaminiert ist. Dies ist daher der Fall, da bei der Auflösung des metallenen Grundmaterials eine hohe Ionenfracht anfällt, die ebenfalls über die Ionenaustauscherharze entsorgt werden muss.

[0007] Selbstverständlich treten die zuvor geschilderten Probleme nicht ausschließlich in Kernkraftwerken auf, sondern prinzipiell in Situationen, in denen metallene Bauteile mit Radioaktivität in Berührung kommen.

[0008] Dementsprechend besteht der Bedarf nach einem verbesserten chemischen Dekontaminationsverfahren von radioaktiv kontaminierten Metalloberflächen. Insbesondere besteht der Bedarf nach einem verbesserten Dekontaminationsverfahren welches nicht auf den Einsatz zusätzlicher Anlagenkomponenten - beispielsweise Ionentauscher oder Pumpen - angewiesen ist und bei dem die Menge des erzeugten kontaminierten Abfalls reduziert ist.

[0009] Die US 5 752 206 A beschreibt ein Verfahren zur In-situ-Dekontamination und Rückgewinnung von Metallen aus radioaktiv kontaminiertem Metall, das in Prozessanlagen, einschließlich Nebenanlagen von Prozessanlagen, enthalten ist, umfassen zwei grundlegende Schritte. Im ersten Schritt wird eine saure Dekontaminationslösung durch die Anlage zirkuliert und in Kontakt mit dem radioaktiv kontaminierten Metall gebracht, um die radioaktiven Verunreinigungen und einen ersten Oberflächenanteil des Metalls von der metallhaltigen Anlage zu entfernen. Im zweiten Schritt wird eine saure Aufschlusslösung durch die Anlage zirkuliert, um mindestens einen zweiten Teil des Metalls, der im Wesentlichen frei von radioaktiven Verunreinigungen ist, zu entfernen.

[0010] Die WO 00/51135 A betrifft die Behandlung radioaktiv kontaminierte Metallobjekte mit einer sauren Lösung, um die Auflösung einer oberflächenschicht der Objekte zu bewirken. Der pH-Wert der Lösung wird dann mit Calciumhydroxid und einer magnesiumhaltigen Verbindung angehoben, damit sich das gelöste Metall in fester Form aus der Lösung abscheidet.

[0011] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den in Anspruch 1 angegebenen Merkmalen gelöst. Weiterhin wird diese Aufgabe durch die Verwendung einer Dekontaminationslösung mit den in Anspruch 13 angegebenen Merkmalen gelöst.

[0012] Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in dessen Unteransprüchen angegeben.

[0013] Im Genaueren handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um ein Verfahren zur Dekontamination einer radioaktiven Metalloberfläche aufweisend den Schritt des Inkontaktbringens zumindest eines Abschnitts der radioaktiven Metalloberfläche mit einer zumindest eine anorganische Säure umfassende Dekontaminationslösung, wobei zumindest unlösliche radioaktive Feststoffe aus dem Abschnitt der Metalloberfläche in die Dekontaminationslösung freigesetzt werden.

[0014] Ein Kerngedanke der vorliegenden Erfindung ist dabei die Verwendung einer anorganischen Säure in der Dekontaminationslösung, welche zur Freisetzung von unlöslichen radioaktiven Feststoffen aus dem mit der

Dekontaminationslösung in Kontakt gebrachten Abschnitt der radioaktiv kontaminierten Metalloberfläche führt.

[0015] Die Freisetzung erfolgt hierbei durch ein "Absprengen" der unlöslichen radioaktiven Feststoffe, d.h. Bereichen der auf der Metalloberfläche vorhandenen kontaminierten Ablagerungen, durch das bei der Reaktion der anorganischen Säure mit dem Metall der Metalloberfläche gebildeten Wasserstoffgas. In anderen Worten führt die Umsetzung der in der Dekontaminationslösung enthaltenen anorganischen Säure mit dem Metall der zu dekontaminierenden radioaktiven Metalloberfläche zur Entwicklung von Wasserstoffgasbläschen unterhalb und/oder innerhalb der auf der Metalloberfläche gebildeten radioaktiven Schicht von Ablagerungen. Durch die so gebildeten Wasserstoffgasbläschen erfolgt dann die Ablösung, d.h. die Entfernung, einzelner Bereiche der kontaminierten Ablagerungen von der Metalloberfläche.

[0016] Diese so entfernten Bereiche der Ablagerung bestehen in der Regel aus unlöslichen Feststoffen, wie beispielsweise den oben erwähnten Metalloxiden, und können - wie im Weiteren beschrieben werden wird - leicht aus der Dekontaminationslösung entfernt werden. Da die Ablagerungen auf der Metalloberfläche in der Regel eine deutlich höhere Radioaktivität aufweisen, als die darunterliegende Metalloberfläche des Bauteils, kann somit bereits ein großer Anteil der Aktivität des Bauteils entfernt werden. Dementsprechend wird im Gegensatz zu der im Stand der Technik bekannten Verwendung von Oxalsäure keine Auflösung der Ablagerungen angestrebt, sondern eine Absprengung derselben, wobei diese als unlösliche Feststoffe in die Dekontaminationslösung freigesetzt werden und hiernach leicht aus dieser entfernt werden können.

[0017] Im Gegensatz zu der im Stand der Technik bekannten Verwendung von Oxalsäure, die eine schwache und organische Säure ist, wird im erfindungsgemäßen Verfahren auf eine anorganische Säure zurückgegriffen, die bevorzugt zudem eine starke Säure ist. Hierdurch wird zum einen die zuvor beschriebene Erzeugung von Wasserstoff bei Umsetzung der Säure mit dem Metall erreicht, zum anderen weisen die klassischen anorganischen Säuren ein im Vergleich zu den organischen Säuren (wie beispielsweise Oxalsäure) deutlich kleineres Molekülvolumen auf. Hierdurch wird vorteilhafter Weise erreicht, dass die erfindungsgemäße Dekontaminationslösung leichter durch beispielsweise Risse in der Ablagerungsschicht auf der Metalloberfläche dringen kann. Weiterhin erfordert die Verwendung einer schwachen organischen Säure in der Regel auch, dass das Dekontaminationsverfahren bei Temperaturen von zumindest 80 °C ausgeführt wird, was einen erheblichen Aufwand zur Folge hat. Solche hohen Temperaturen werden vorteilhafter Weise mit dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht benötigt.

[0018] Ein weiterer genereller Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass wie zuvor be-

schrieben, die anorganische Säure nach dem Durchdringen der Ablagerungsschicht auf der Metalloberfläche mit dem Metall der Metalloberfläche selbst (dem Grundmaterial) umgesetzt wird und hierbei radioaktive Metallionen aus der Metalloberfläche entfernt werden, in dem diese ebenfalls in die Dekontaminationslösung freigesetzt werden. In anderen Worten ist mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens damit auch ein kontrolliertes Abtragen der radioaktiv kontaminierten Metalloberfläche selbst möglich. Diese Metallionen/Metallsalze können dann, wie im Weiteren beschrieben werden wird, vorteilhafter Weise - und bevorzugt zusammen mit den abgesprengten unlöslichen Feststoffen aus der Ablagerungsschicht - aus der Dekontaminationslösung entfernt und entsorgt werden. Hierdurch wird die Menge des zu entsorgenden kontaminierten Abfalls im Vergleich zu den bekannten Verfahren deutlich reduziert.

[0019] Der Begriff der Dekontamination ist dem Fachmann bekannt. Hierunter soll insbesondere die Verminderung und/oder Entfernung von an der Metalloberfläche befindlicher Radioaktivität verstanden werden. Insbesondere soll hierunter die Entfernung einer auf einem Bauteil befindlichen radioaktiven Schicht von Ablagerungen und/oder die Entfernung von radioaktiven Isotopen aus dem Grundmaterial der radioaktiv kontaminierten Metalloberfläche verstanden werden. Das Dekontaminationsverfahren der vorliegenden Erfindung kann vorzugsweise auch als chemische Dekontamination bezeichnet werden. Weiter vorzugsweise kann das Dekontaminierungsverfahren ein Dekontaminierungsverfahren für einen rückzubauenden Kernreaktor sein.

[0020] Die Freigabe von festen und flüssigen Stoffen ist nach der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) geregelt und im Wesentlichen aufgeteilt nach der uneingeschränkten Freigabe und der Freigabe zur Beseitigung auf Deponien. Bevorzugt handelt es sich nach der Dekontamination der Metalloberfläche um ein Bauteil, dass zur Beseitigung auf Deponien freigegeben ist. Noch bevorzugter handelt es sich nach der Dekontamination der Metalloberfläche um ein Bauteil, das zur uneingeschränkten Freigabe geeignet ist.

[0021] Unter dem Begriff der Metalloberfläche soll im Weiteren sowohl die eigentliche Oberfläche des mit der Dekontaminationslösung in Kontakt gebrachten metallenen Bauteils verstanden werden, als auch eine hierauf befindliche radioaktive Schicht von Ablagerungen, die sich beispielsweise während der gewöhnlichen Verwendung des Bauteils in einem Druckwasserreaktor bildet. Eine solche Ablagerungsschicht besteht bevorzugt aus schwerlöslichen Metalloxiden. In anderen Worten besteht die zu dekontaminierenden radioaktive Metalloberfläche bevorzugt zumindest aus einer Oberfläche aus metallenen Grundmaterial und einer darauf angeordneten Schicht von Ablagerungen.

[0022] Die Oberfläche des metallenen Grundmaterials hat bevorzugt eine Schichtdicke von $>0 \mu\text{m}$ und $\leq 50 \mu\text{m}$, noch bevorzugter $> 0 \mu\text{m}$ und $\leq 20 \mu\text{m}$. Die auf dieser Oberfläche des metallenen Grundmaterials angeordnete

Schicht von Ablagerungen ist bevorzugt diffusionsdurchlässig und/oder eine nicht durchgängige Schicht. Weiter bevorzugt weist die Schicht von Ablagerungen Risse und/oder Poren auf. Durch diese Schicht dringt die anorganische Säure der erfindungsgemäßen Dekontaminationslösung zu der Oberfläche des metallenen Grundmaterials vor.

[0023] Bei dem Metall der zu dekontaminierenden Metalloberfläche kann es sich prinzipiell um jegliches geeignetes Metall handeln. Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall um ein unedles Metall, d.h. in anderen Worten um ein Metall dessen Redoxpaare ein negatives Standardpotenzial bezüglich der Normal-Wasserstoffelektrode aufweisen. Noch bevorzugter handelt es sich bei dem Metall um ein Übergangsmetall, d.h. um ein Metall mit den Ordnungszahlen von 21-30, 39-48, 57-80 und 89-112. Noch weiter bevorzugt ist das Übergangsmetall ein Übergangsmetall der ersten Übergangsreihe. Ebenfalls weiter bevorzugt ist das Übergangsmetall ein zweiwertiges Übergangsmetall. Ganz besonders bevorzugt ist das Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Eisen, Mangan, Chrom, Titan, Kupfer, Kobalt und Kombinationen zumindest zwei dieser Metalle. Noch bevorzugter ist das Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Chrom, Kobalt, Eisen und Kombinationen zumindest zwei dieser Metalle. Noch bevorzugter handelt es sich bei dem Metall um Nickel oder eine Nickel-Legierung.

[0024] Erfindungsgemäß wird weiterhin zumindest ein Abschnitt der Metalloberfläche mit der Dekontaminationslösung in Kontakt gebracht. Bevorzugt werden mehrere Abschnitte und noch bevorzugter eine gesamte Metalloberfläche mit der Dekontaminationslösung in Kontakt gebracht. In anderen Worten wird bevorzugt zumindest eine Oberfläche des zu dekontaminierenden Bauteils mit der Dekontaminationslösung in Kontakt gebracht. Noch bevorzugter werden eine oder alle Oberflächen des zu dekontaminierenden Bauteils mit der Dekontaminationslösung in Kontakt gebracht. Zur verbesserten Verständlichkeit wird im Folgenden auf die radioaktive Metalloberfläche Bezug genommen, obgleich damit auch immer ein Abschnitt derselben gemeint ist.

[0025] Das erfindungsgemäße Inkontaktbringen der radioaktiven Metalloberfläche mit der Dekontaminationslösung kann auf jegliche geeignete Art und Weise erfolgen. Bevorzugt wird die zu dekontaminierende Metalloberfläche mit der Dekontaminationslösung benetzt. Weiter bevorzugt wird die zu dekontaminierenden Metalloberfläche in die Dekontaminationslösung eingetaucht, besonders bevorzugt vollständig eingetaucht. Ebenfalls bevorzugt handelt es sich - wie weiter unten ausgeführt werden wird - bei der zu dekontaminierenden Metalloberfläche um die innere Mantelfläche eines metallenen und zylinderförmigen Bauteils (wie beispielsweise ein Rohr eines Rekuperators) und die Dekontaminationslösung wird in den Hohlraum des zylinderförmigen Bauteils eingeführt.

[0026] Erfindungsgemäß umfasst die Dekontaminationslösung zumindest eine anorganische Säure. Bevorzugt umfasst die Dekontaminationslösung weiterhin zumindest Wasser, womit die anorganische Säure in wässriger Lösung vorliegt. Besonders bevorzugt besteht die Dekontaminationslösung aus Wasser und einer anorganischen Säure. In anderen Worten handelt es sich dann bei der Dekontaminationslösung um eine wässrige Säure.

[0027] Erfindungsgemäß ist die Verwendung jeglicher geeigneter anorganischer Säure möglich. Wie oben beschrieben zeichnet sich die überwiegende Mehrheit dieser anorganischen Säuren dadurch aus, dass sie eine geringe Molekülgröße, in anderen Worten ein geringes Molekülvolumen aufweisen. Dies ermöglicht vorteilhafter Weise - und insbesondere in Abgrenzung zu den im Stand der Technik verwendeten organischen Säuren - ein Durchdringen der wasserunlöslichen Schicht auf der Oberfläche des Grundmaterials und damit die erfindungsgemäße Bildung von Wasserstoffgasbläschen innerhalb und/oder unterhalb dieser wasserunlöslichen Schicht.

[0028] Unter dem Begriff der anorganischen Säure soll - wie allgemein bekannt - eine Säure verstanden werden, die mit Ausnahme von Kohlensäure keine Kohlenstoffatome aufweist. Bevorzugt soll unter dem Begriff der anorganischen Säure eine Säure verstanden werden, die mit Ausnahme von Kohlensäure keine Kohlenstoff-, Schwefel-, oder Stickstoffatome umfasst. Dies weist den weiteren Vorteil auf, dass keine problematischen Endprodukte (beispielsweise Nitrat- oder Sulfatverbindungen) entstehen können.

[0029] Weiter bevorzugt handelt es sich bei der anorganischen Säure um eine starke Säure. Noch bevorzugter handelt es sich bei der anorganischen Säure um einen Halogenwasserstoff. Diese Säuren zeichnen sich insbesondere durch einen niedrigen pKs-Wert und eine geringe Molekülgröße aus und sind damit für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet. Hinzu kommt, dass die Halogenide besonders gut zur Salzbildung geeignet sind, was - wie im Weiteren noch ausgeführt werden wird - ebenfalls besonders vorteilhaft für das erfindungsgemäße Verfahren ist. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei der Säure um eine Säure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Salzsäure (HCl), Bromwasserstoffsäure (HBr), Jodwasserstoffsäure (HI), Flußsäure (HF), oder Mischungen davon. Noch bevorzugter handelt es sich bei der Säure um Salzsäure oder Flußsäure. Am bevorzugtesten handelt es sich bei der Säure um Salzsäure. Dieses ist besonders vorteilhaft, da bei der Umsetzung besonders unschädliche Endprodukte entstehen und eine vergleichsweise einfache arbeitssicherheitstechnische Handhabung möglich ist.

[0030] Bei den aus der Metalloberfläche in die Dekontaminationslösung freigesetzten unlöslichen radioaktiven Feststoffen handelt es sich im Wesentlichen um Bestandteile der abgesprengten auf die Metalloberfläche aufgelagerten Schicht. In anderen Worten handelt es

sich um kleinere Bereiche dieser aufgelagerten Schicht, d.h. Bruchstücke derselben. Bevorzugt handelt es sich bei diesen unlöslichen Feststoffen um wasserunlösliche und/oder säureunlösliche Feststoffe. Weiter handelt es sich bei den freigesetzten unlöslichen Feststoffen um Metalloxide, weiter vorzugsweise um Spinelle. Bei Spinellen handelt es sich um, für gewöhnlich in Kristallform vorliegende, schwerlösliche Minerale aus der Mineralklasse der Oxide und Hydroxide und bevorzugt um Oxide mit dem Stoffmengenverhältnis Metall : Sauerstoff = 3 : 4.

[0031] Weiter weist das erfindungsgemäße Verfahren den weiteren Schritt der Abtrennung der unlöslichen Feststoffe aus der Dekontaminationslösung auf. Auf hierfür geeignete Abtrennverfahren wird weiter unten eingegangen.

[0032] Ebenfalls werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren neben den unlöslichen radioaktiven Feststoffen auch wasserlösliche radioaktive Metallsalze aus dem Abschnitt der Metalloberfläche in die Dekontaminationslösung freigesetzt. In anderen Worten werden zumindest unlösliche radioaktive Feststoffe und wasserlösliche radioaktive Metallsalze aus dem Abschnitt der Metalloberfläche in die Dekontaminationslösung freigesetzt.

[0033] Wie zuvor bereits beschrieben ist diese zusätzliche Freisetzung der radioaktiven Metallsalze auf die Umsetzung der Oberfläche des metallenen Grundmaterials mit der Säure zurückzuführen, die zu der Bildung von Wasserstoff führt. Vorteilhafter Weise führt ein solches Umsetzen damit auch zur kontinuierlichen Auflösung der Oberfläche des metallenen Grundmaterials, die in der Regel ebenfalls radioaktiv kontaminiert ist. Diese Abtragung der Oberfläche des metallenen Grundmaterials trägt damit ebenfalls zur Dekontamination der Oberfläche, bzw. des Bauteils dessen Oberfläche behandelt wird bei. Der Umfang dieser Abtragung kann, wie weiter unten ausgeführt werden wird, bevorzugt über Prozessparameter wie beispielsweise Temperatur oder Zeit des Inkontaktbringens kontrolliert werden.

[0034] Die Metallsalze liegen bevorzugt in gelöster Form vor. Insbesondere handelt es sich bei den Metallsalzen besonders bevorzugt um ein Metallsalz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Nickelchlorid, Chromchlorid, Eisenchlorid und Kobaltchlorid.

[0035] Weiter weist das erfindungsgemäße Verfahren den weiteren Schritt der Zugabe einer Base zu der Dekontaminationslösung auf, wobei die in der Dekontaminationslösung enthaltenen Metallsalze als Metallhydroxide ausgefällt werden. Es können die so ausgefallenen Metallhydroxide dann - genau wie die unlöslichen Feststoffe - aus der Dekontaminationslösung abgetrennt werden. Vor der Zugabe der Base wird ebenfalls bevorzugt die Metalloberfläche außer Kontakt mit der Dekontaminationslösung gebracht. Dies kann beispielsweise durch Entfernen des Bauteils aus der Dekontaminationslösung erreicht werden. Die außer Kontakt mit der Dekontaminationslösung gebrachte Metalloberfläche kann weiter bevorzugt einem Spülschritt unterzogen werden. Dies

kann beispielsweise durch Abspülen des Bauteils mit Wasser erfolgen.

[0036] Bei der Base kann es sich um jegliche geeignete Base handeln, die dazu führt, dass die Dekontaminationslösung alkalisch gestellt wird und eine Ausfällung der zuvor gelösten Metallsalze als Metallhydroxide erfolgt. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der verwendeten Base um Natriumhydroxid (NaOH) oder Kalziumhydroxid (Ca(OH)₂). Dies hat den Vorteil, dass die in der Dekontaminationslösung in Lösung verbleibenden Endprodukte, hier NaCl oder CaCl₂, im Wesentlichen wasserlöslich und unschädlich sind und die Dekontaminationslösung nach Abtrennung der unlöslichen Feststoffe und der gefällten Metallhydroxide als Abwasser entsorgt werden kann. NaOH ist die bevorzugteste Base des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0037] Die erfindungsgemäße Abtrennung der unlöslichen radioaktiven Substanzen (Feststoffe, bzw. gefällte Metallsalze) aus der Dekontaminationslösung kann bevorzugt nach der Zugabe der Base zu der Kontaminationslösung, d.h. erst nach der Fällung der Metallsalze erfolgen. Dies hat den Vorteil, dass die unlöslichen Feststoffe und die gefällten Metallsalze gleichzeitig, d.h. mittels eines Abtrennungsschritts, erfolgt.

[0038] Besonders bevorzugt erfolgt jedoch die Abtrennung der unlöslichen radioaktiven Feststoffe aus der Dekontaminationslösung vor der Zugabe der Base, d.h. vor der Fällung der Metallsalze. Dies hat den Vorteil, dass die radioaktiven Feststoffe, die den Hauptteil der Radioaktivität tragen, gesondert und damit in einem kleineren Volumen abgetrennt werden, welches unter besonderen Vorkehrungen entsorgt werden und beispielsweise in ein Endlager überführt werden muss. Weiter bevorzugt erfolgt die Abtrennung der gefällten Metallsalze aus der Dekontaminationslösung mittels eines weiteren Abtrennschritts, der dann nach der Zugabe der Base zu der Dekontaminationslösung erfolgt. Vorteilhafter Weise werden bei einem solchen Vorgehen zwei Fraktionen von abgetrennten radioaktiven Materialien erhalten, wobei die erste Fraktion die mittelaktiven Feststoffe umfasst und die zweite Fraktion die deutlich weniger aktiven gefällten Metallsalze. Letztere Fraktion, die einen deutlich größeren Gewichtsanteil als die erste Fraktion aufweist, kann dann getrennt von der ersten Fraktion mit deutlich weniger Aufwand entsorgt werden.

[0039] Die Abtrennung sowohl der unlöslichen Feststoffe, als auch der gefällten Metallsalze aus der Dekontaminationslösung kann mittels jeglichen geeigneten Verfahrens oder Hilfsmittels erreicht werden. Beispielsweise und bevorzugt erfolgt eine solche Abtrennung durch Filterung, Absaugen, Zentrifugation, Sedimentation und/oder mechanischer Sammlung. Ganz besonders bevorzugt wird eine Abtrennung über eine Filterung oder eine Sedimentation. Erstere führt zu einer besonders gründlichen Abtrennung mit einer anschließenden leichten Entsorgung des Filterkuchens. Letztere stellt eine äußerst kosteneffiziente Methode dar, die keinerlei zusätzliche Hilfsmittel erfordert.

[0040] Ebenfalls bevorzugt werden die aus der Dekontaminationslösung abgetrennten unlöslichen Feststoffe in einem weiteren Schritt vor ihrer Entsorgung in ihrem Gewicht und/oder Volumen reduziert. Vorteilhafter Weise wird durch eine solche Gewichts- und/oder Volumenreduktion eine erleichterte und kostengünstigere Weiterverarbeitung und Entsorgung/Endlagerung erreicht. Dies erfolgt bevorzugt darüber, dass die Feststoffe getrocknet, verbrannt und/oder verascht werden. Dieses Vorgehen ist insbesondere bei einer Abtrennung über eine Filterung und einer Trocknung, Verbrennung und/oder Veraschung des resultierenden Filterkuchens von Vorteil. Ebenfalls bevorzugt werden die aus der Dekontaminationslösung abgetrennten Feststoffe zusätzlich oder anstelle zu der Trocknung verbrannt und/oder verascht.

[0041] Bevorzugt können die unlöslichen Feststoffe in einem weiteren Schritt nach dem Trocknen, Verbrennen und/oder dem Veraschen in einem Endlager eingelagert werden.

[0042] Ebenfalls bevorzugt werden die aus der Dekontaminationslösung abgetrennten ausgefällten Metallhydroxide in einem weiteren Schritt vor ihrer Entsorgung in ihrem Gewicht und/oder Volumen reduziert. Erneut können diese hierbei getrocknet, verbrannt und/oder verascht werden. Vorteilhafter Weise wird durch eine solche Gewichts- und/oder Volumenreduktion eine erleichterte und kostengünstigere Weiterverarbeitung und Entsorgung/Endlagerung erreicht. Ebenfalls bevorzugt werden die aus der Dekontaminationslösung abgetrennten ausgefällten Metallhydroxide zusätzlich oder anstelle zu der Trocknung verbrannt und/oder verascht.

[0043] Bevorzugt können die ausgefällten Metallhydroxide in einem weiteren Schritt nach dem Trocknen, Verbrennen und/oder dem Veraschen in einem Endlager eingelagert werden.

[0044] Wie bereits zuvor ausgeführt, werden bevorzugt in einem weiteren Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens die unlöslichen radioaktiven Feststoffe und/oder die gefällten Metallhydroxide in einem Endlager entsorgt. Die Dekontaminationslösung ihrerseits kann vorteilhafterweise nach Abtrennung der unlöslichen Feststoffe und der gefällten Metallhydroxide in einem weiteren Schritt als Abwasser entsorgt werden. Das dekontaminierte metallene Bauteil, welches nach Durchführung der erfindungsgemäßen Dekontamination bevorzugt eine Aktivität aufweist, die zur uneingeschränkten Freigabe berechtigt, kann, ebenfalls bevorzugt, als Metallschrott entsorgt werden und beispielsweise einem Metallrecycler veräußert werden.

[0045] Besonders bevorzugt umfasst das Metall der zu dekontaminierenden Metalloberfläche zumindest Nickel, weiter bevorzugt eine Legierung. Insbesondere bei Nickel oder Nickel-Legierungen zeigte sich eine besonders hohe Dekontamination unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0046] Weiter besonders bevorzugt handelt es sich bei der zu dekontaminierenden radioaktiven Metalloberflä-

che um die Oberfläche eines Bauteils einer kerntechnischen Anlage, z.B. eines Kernkraftwerks. Weiter bevorzugt um die Oberfläche eines Bauteils eines Druckwasserreaktors, noch bevorzugter um die Oberfläche eines Bauteils des Primärkreislaufs eines Druckwasserreaktors.

[0047] Ebenfalls bevorzugt handelt es sich bei dem Bauteil um ein Bauteil eines rückzubauenden Kernreaktors und/oder um ein Bauteil welches auszutauschen ist, d.h. nach der Dekontamination entsorgt werden soll.

[0048] Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Bauteil um ein Bauteil des Dampferzeugers, insbesondere eines Rohrbündelwärmeübertragers (Rekuperator), wie dieser beispielsweise in dem Primärkreislauf eines Druckwasserreaktors zu finden ist. Noch bevorzugter handelt es sich bei dem Bauteil um zumindest ein Rohr eines Rohrbündelwärmeübertragers. Entsprechend handelt es sich bei der zu dekontaminierenden radioaktiven Metalloberfläche insbesondere um die Oberfläche eines Rohrs eines Rohrbündelwärmeübertragers, noch bevorzugter um die innere Oberfläche, d.h. die innere Mantelfläche, zumindest eines Rohrs eines Rohrbündelwärmeübertragers.

[0049] Ein Rohrbündelwärmeübertrager ist im Allgemeinen aus einem Hohlzylinder aus Stahlblech aufgebaut, in dessen Innerem sich hunderte bis tausende Rohre befinden. Durch den Metallzylinder strömt das erste Medium, durch die Rohre das zweite. Bei diesem Vorgang kühlt das heißere Medium ab, während das kältere Medium aufgeheizt wird. Im Betrieb des Kernreaktors werden dabei insbesondere die inneren Oberflächen der Rohre radioaktiv kontaminiert. Da diese jedoch eine sehr geringe Nennweite von beispielsweise ungefähr 14 mm bei einer relativ großen Länge, beispielsweise ungefähr 16 m, aufweisen, ist eine Dekontamination mit im Stand der Technik bekannten mechanischen Verfahren nicht umsetzbar, sodass bei einem Austausch oder Rückbau erhebliche Mengen an kontaminierten Abfall anfallen.

[0050] Ein weiterer grundsätzlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass dieses diffusionskontrolliert ist, d.h. dass beispielsweise ein intensives Umpumpen der Dekontaminationslösung nicht erforderlich ist, wie dies beispielsweise im Stand der Technik der Fall ist. Demnach ist das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt dadurch gekennzeichnet, dass es diffusionskontrolliert ist, bzw. dass kein Umpumpen/Umwälzen der Dekontaminationslösung erforderlich ist.

[0051] Dennoch wird erfindungsgemäß nicht ausgeschlossen und sogar bevorzugt, dass die Dekontaminationslösung umgewälzt wird. Hierdurch wird eine Steigerung des Dekontaminationsprozesses erreicht. Weiterhin wird die Dekontaminationslösung bevorzugt gefiltert, beispielsweise um wie oben beschrieben die unlöslichen Feststoffe und/oder die gefällten Metallhydroxide aus der Dekontaminationslösung zu entfernen. Ganz besonders bevorzugt werden eine Umwälzung und eine Filterung der Dekontaminationslösung kombiniert, weiter bevorzugt erfolgen Umwälzung und/oder Filterung der Dekon-

taminationslösung kontinuierlich.

[0052] Für die Umwälzung der Dekontaminationslösung kann jegliches dem Fachmann bekannte geeignete Verfahren und jegliche dem Fachmann bekannte geeignete Vorrichtung, beispielsweise Pumpen, Verwendung finden. Besonders bevorzugt wird hierbei jedoch auf bereits vorhandene Apparaturen eines Kernreaktors zurückgegriffen. Insbesondere wird die Umwälzung bevorzugt durch zumindest eine Pumpe erreicht, die Teil des Primärkreislaufs eines Druckwasserreaktors ist. Dementsprechend kann in einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Dekontaminationslösung in den Primärkreislauf eines Kernreaktors, bevorzugt eines Druckwasserreaktors, eingebracht werden.

[0053] Obgleich das erfindungsgemäße Verfahren bei jeder geeigneten Temperatur durchführbar ist, stellte sich heraus, dass insbesondere ein Temperaturbereich von $\geq 40^\circ\text{C}$ bis unterhalb der Verdampfungstemperatur der Dekontaminationslösung zu besonders guten Ergebnissen führte. Dementsprechend wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von $\geq 40^\circ\text{C}$ bis unterhalb der Verdampfungstemperatur der Dekontaminationslösung, noch bevorzugter in einem Bereich von $\geq 40^\circ\text{C}$ bis $\leq 90^\circ\text{C}$, bevorzugter $\geq 40^\circ\text{C}$ bis $\leq 70^\circ\text{C}$ und am bevorzugtesten $\geq 50^\circ\text{C}$ bis $\leq 60^\circ\text{C}$ ausgeführt.

[0054] Weiterhin stellte sich heraus, dass - bevorzugt bei den zuvor genannten Temperaturbereichen - das Inkontaktbringen für eine Dauer $\geq 3\text{h}$ besonders gute Ergebnisse erzielte. Bevorzugt erfolgt daher das Inkontaktbringen für eine Dauer $\geq 3\text{h}$, noch bevorzugter für eine Dauer von $\geq 3\text{h}$ und $\leq 50\text{h}$. Innerhalb dieser Zeitspanne kam es vorteilhafter Weise zu einem ausreichenden Materialabtrag und damit einer ausreichenden Dekontamination, sodass die kontaminierte Oberfläche bzw. das dekontaminierte Bauteil als unbedenklich eingestuft werden kann.

[0055] Wie bereits oben schon ausgeführt kann das erfindungsgemäße Dekontaminationsverfahren jederzeit und insbesondere bei einem ausreichenden Materialabtrag ohne größere Probleme abgebrochen werden. Hierzu umfasst das erfindungsgemäße Verfahren den weiteren Schritt des Spülens der zu dekontaminierenden Metalloberfläche mit einer Spüllösung. Weiter bevorzugt umfasst diese Spüllösung Wasser und/oder besteht aus Wasser.

[0056] Ganz besonders bevorzugt umfasst die Dekontaminationslösung 37%ige HCl in einer wässrigen Verdünnung von $\geq 1:2$ und $\leq 1:10$. Weiter bevorzugt besteht die Dekontaminationslösung aus 37%iger HCl in einer wässrigen Verdünnung von $\geq 1:2$ und $\leq 1:10$.

[0057] Die Verwendung von Salzsäure in diesem zuvor genannten Konzentrationsbereich führte zu besonders guten Ergebnissen.

[0058] Weiterhin bevorzugt wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zumindest während des Inkontaktbringens eine Beschallung mit Ultraschall ausgeführt.

Hierbei kann die Dekontaminationslösung und/oder die zu dekontaminierende Metalloberfläche mit Ultraschall beschallt werden. Eine solche Ultraschallbeschallung führt ebenfalls zu einer verbesserten Effizienz der Dekontaminierung.

[0059] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung einer zumindest eine anorganische Säure umfassenden Dekontaminationslösung zur Dekontamination einer radioaktiven Metalloberfläche. Die bezüglich des erfindungsgemäßen Verfahrens gemachten weiteren Erläuterungen gelten analog.

[0060] Die zuvor beschriebenen einzelnen Ausführungsformen der Erfindung sind frei miteinander kombinierbar, solange nicht explizit etwas Gegenteiliges ausgeführt wurde, oder ein offensichtlicher Ausschluss entgegensteht.

[0061] Weitere Vorteile, Einzelheiten und Merkmale der Erfindung ergeben sich nachfolgend aus den Ausführungsbeispielen.

Ausführungsbeispiel 1

[0062] Ein Kernreaktor vom Typ eines Druckwasserreaktors wird rückgebaut. Dabei werden metallene Bauteile, die während des Betrieb des Kernreaktors radioaktiv kontaminiert wurden, chemisch dekontaminiert, um sie anschließend aus dem Sicherheitsbereich entfernen und darüber hinaus noch als unbedenkliches Altmetall entsorgen/veräußern zu können.

[0063] Im Weiteren wird aus Gründen der verbesserten Lesbarkeit lediglich auf einige bestimmte metallene Bauteile, nämlich die Rohre des Rohrbündelwärmeübertragers (RWÜ) des rückzubauenden Druckwasserreaktors Bezug genommen werden. Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren jedoch auf sämtlich weitere Bauteile des Reaktors übertragbar.

[0064] Der RWÜ des zurück zu bauenden Druckwasserreaktors befindet sich in dessen Primärkreislauf und weist eine Anzahl von ungefähr 16.000 Rohren mit einem Innendurchmesser von ungefähr 14 mm und einer Länge von jeweils 17 m auf. Die Rohre bestehen weiterhin aus einer Nickel-Legierung, genauer einem Alloy 600.

[0065] Aufgrund des regulären Betriebs des Druckwasserreaktors hat sich auf der Innenseite dieser Rohre, d.h. auf deren inneren Mantelflächen, eine unlösliche radioaktiv kontaminierte Schicht abgelagert, die im Wesentlichen aus Metalloxiden besteht. Weiterhin wurde auch das metallische Grundmaterial, d.h. eine ungefähr 20 μm dicke Schicht der Innenseite dieser Rohre radioaktiv kontaminiert. Die Schichtdicke ist abhängig von der Betriebsdauer und von der Fahrweise und wird bei langen Betrieb deutlich dicker sein.

[0066] Zur Dekontamination dieser Rohre des RWÜ wurden diese in einem ersten Schritt aus dem RWÜ ausgebaut und in Teilstücke geringerer Länge von ungefähr 1 m zerteilt. Danach wurden diese Teilstücke aufrechtstehend in ein Behältnis überführt, in welchem die erfindungsgemäße Dekontaminationslösung vorgelegt war.

Hierbei wurden die kontaminierten Oberflächen auf der Innenseite der Teilstücke vollständig mit der Dekontaminationslösung in Kontakt gebracht.

[0067] Als Dekontaminationslösung wurde eine 37%ige Salzsäure (HCl) in einer 1:10 Verdünnung in Wasser (10%ige wässrige Salzsäure) verwendet. Weiterhin hatte die Dekontaminationslösung eine Temperatur von 60 °C. Diese Temperatur wurde im weiteren Verlauf der Dekontamination im Wesentlichen aufrechterhalten.

[0068] Nach dem Einbringen der Teilstücke in die Dekontaminationslösung konnte nahezu unmittelbar die Erzeugung von Wasserstoffbläschen erkannt werden. Demnach wurde die Säure in der Dekontaminationslösung mit dem in den Rohren enthaltenen Metall umgesetzt.

[0069] Die durch die Wasserstoffbläschen abgesprengten Bereiche der unlöslichen Schicht von Ablagerungen auf den Rohren wurden weiterhin in die Dekontaminationslösung freigesetzt und sanken aufgrund der Schwerkraft auf den Boden des Behältnisses herab.

[0070] Nach einer Dauer von ungefähr 4-5 Stunden war ein ausreichender Materialabtrag des Grundmaterials der Rohre erfolgt, sodass diese aus dem Behältnis entnommen werden konnten. Hiernach wurden die Teilstücke einem Spülschritt mit einer Spüllösung die im Wesentlichen aus Wasser bestand unterzogen, um anhaftende Aktivität zu entfernen. Die Teilstücke/Rohre wiesen lediglich eine derart geringe Kontamination auf, dass sie auf einer Deponie entsorgt werden konnten.

[0071] Die noch in dem Behälter befindliche Dekontaminationslösung wurde in einen zweiten Behälter überführt, wobei die sedimentierten unlöslichen Feststoffe der Spinellschicht in dem ersten Behälter verblieben und in einfacher Weise gesammelt werden konnten. Bei den ungefähr 16.000 Rohren des RWÜ fielen so ungefähr lediglich 10 kg mittelaktiver Feststoffe an. Diese wurden nach Trocknung und Veraschung vorschriftsmäßig verpackt.

[0072] In einem weiteren Schritt wurde dann der in den zweiten Behälter überführten Dekontaminationslösung Natriumhydroxid als Base zugeführt, um die Dekontaminationslösung alkalisch zu stellen. Hierauf fielen die in Lösung befindlichen Metallsalze als unlösliche Metallhydroxide aus und sedimentierten erneut aufgrund der Schwerkraft auf den Boden des zweiten Behälters.

[0073] Die verbleibende Dekontaminationslösung konnte nun nach Neutralisation abgepumpt werden und, da sie keine Aktivität über der uneingeschränkten Freigabegrenze mehr aufwies, über das Abwasser entsorgt werden. Die sedimentierten ausgefällten Metallhydroxide, die eine ungefähr 2000-fach geringere Aktivität als die unlöslichen Feststoffe der Spinellschicht aufwiesen, wurden erneut gesammelt. Bei den ungefähr 16.000 Rohren des RWÜ fielen so ungefähr 3-4 t (feuchten) Metallhydroxids an. Nach Trocknung und Veraschung wurde diese schwächeraktiven Abfallprodukte dann vorschriftsmäßig endgelagert.

Ausführungsbeispiel 2

[0074] Das Ausführungsbeispiel 2 entspricht im Wesentlichen dem Ausführungsbeispiel 1 und es soll im Folgenden nur auf die Unterschiede zwischen den beiden Ausführungsbeispielen eingegangen werden.

[0075] Im Ausführungsbeispiel 2 wurden die Teilstücke der zu dekontaminierenden Rohre liegend in den ersten Behälter eingebracht, in dem die Dekontaminationslösung kontinuierlich durch eine Pumpe umgewälzt wurde. In einer solchen Konfiguration ist die Zerteilung der Rohre auch in längere Teilstücke denkbar, oder von einer Zerteilung kann gänzlich abgesehen werden.

[0076] Durch das kontinuierliche Umwälzen der Dekontaminationslösung wurde der in Ausführungsbeispiel 1 beschriebene rein diffusionskontrollierte Prozess in seiner Effizienz gesteigert, da die Dekontaminationslösung im Bereich der zu dekontaminierenden Oberfläche ständig ausgetauscht wird.

[0077] In weiterer Vorteil der Umwälzung der Dekontaminationslösung wird insbesondere dann ersichtlich, wenn wie in Ausführungsbeispiel 2 geschehen, zusätzlich noch ein austauschbares Partikelfilter in den Umwälzkreislauf eingebracht wird. Dieses austauschbare Partikelfilter diente vor der Zugabe der Base in die Dekontaminationslösung dazu, die in die Dekontaminationslösung freigesetzten Feststoffe herauszufiltern.

[0078] Nach Abschluss der ersten Phase der Dekontaminationsreaktion (vor Zugabe der Base), die im Fall des Ausführungsbeispiels auf ungefähr 3-4 Stunden reduziert werden konnte, konnte dann das austauschbare Partikelfilter durch ein zweites Partikelfilter ersetzt werden und das erste Partikelfilter nach der oben beschriebenen Gewichts- und Volumenreduktion in ein Endlager überführt werden.

[0079] Mittels des zweiten Partikelfilters wurden dann die ausgefällten Metallhydroxide in gleicher Weise aus der Dekontaminationslösung entfernt und anschließend entsorgt.

Ausführungsbeispiel 3

[0080] Im Ausführungsbeispiel 3 wurde die Dekontaminationslösung (erneut 10%ige wässrige Salzsäure) direkt in den Primärkreislauf des Druckwasserreaktors eingeführt. In anderen Worten erfolgte keine vorgelagerte Zerlegung desselben zu Teilstücken und die gesamte innere Oberfläche des Primärkreislaufs wurde mit der erfindungsgemäßen Dekontaminationslösung in Kontakt gebracht.

[0081] Weiterhin wurde - unter Zuhilfenahme einer Pumpe, die bereits Teil des Primärkreislaufs des Kernreaktors war - die Dekontaminationslösung kontinuierlich umgewälzt. In diesen Umwälzkreislauf der Dekontaminationslösung war erneut ein austauschbares Partikelfilter integriert. Womit zunächst die unlöslichen Feststoffe und - nach Austausch - die gefällten Metallhydroxide aus der Dekontaminationslösung entfernt wurden.

[0082] Ausführungsbeispiel 3 zeigt, dass eine Dekontamination vorteilhafter Weise auch ohne ein Zerlegen/Zerteilen der Bauteile möglich ist.

Ausführungsbeispiel 4

[0083] Das Ausführungsbeispiel 4 entspricht im Wesentlichen dem Ausführungsbeispiel 1 und es soll im Folgenden nur auf die Unterschiede zwischen den beiden Ausführungsbeispielen eingegangen werden.

[0084] Es wurden verschiedene weitere Dekontaminationslösungen erprobt. Insbesondere wurde eine 30%ige wässrige Salzsäure bei einer Temperatur von 50 °C verwendet. Weiterhin wurde eine 50%ige wässrige Salzsäure bei einer Temperatur von 40 °C verwendet. Auch Flusssäure wurde erprobt, sowie Kombinationen von HCl und HF.

[0085] Es konnten vergleichbare Ergebnisse wie in Ausführungsbeispiel 1 beobachtet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Dekontamination einer radioaktiven Metalloberfläche aufweisend die Schritte:

- Inkontaktbringen zumindest eines Abschnitts der Metalloberfläche mit einer zumindest eine anorganische Säure umfassenden Dekontaminationslösung,

wobei zumindest unlösliche radioaktive Feststoffe und wasserlösliche radioaktive Metallsalze aus dem Abschnitt der Metalloberfläche in die Dekontaminationslösung freigesetzt werden und wobei die freigesetzten unlöslichen Feststoffe Metalloxide, insbesondere Spinelle umfassen;

- Zugabe einer Base zu der Dekontaminationslösung, wobei die in der Dekontaminationslösung enthaltenen Metallsalze als Metallhydroxide ausgefällt werden; und
- Abtrennung der unlöslichen Feststoffe aus der Dekontaminationslösung und/oder Abtrennung der unlöslichen Feststoffe und der ausgefallten Metallhydroxide aus der Dekontaminationslösung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die unlöslichen Feststoffe und/oder die ausgefallten Metallhydroxide in einem weiteren Schritt in ihrem Gewicht und/oder Volumen reduziert werden.
3. Verfahren nach einem der zuvor stehenden Ansprüche 1-2, wobei in einem weiteren Schritt die abgetrennten unlöslichen Feststoffe und/oder die abgetrennten gefällten Metallhydroxide in einem Endlager entsorgt werden und/oder die Dekontaminati-

onslösung als Abwasser entsorgt wird.

4. Verfahren nach zumindest einem der zuvor stehenden Ansprüche, wobei die Metalloberfläche zumindest ein unedles Metall, bevorzugt zumindest Nickel oder eine Nickel-Legierung.
5. Verfahren nach zumindest einem der zuvor stehenden Ansprüche, wobei die Oberfläche die Oberfläche eines Bauteils des Primärkreislaufs eines Kernreaktors, insbesondere eines Rohrs eines Rohrbündelwärmeübertragers ist.
6. Verfahren nach zumindest einem der zuvor stehenden Ansprüche, wobei eine kontinuierliche Umwälzung und/oder Filterung der Dekontaminationslösung erfolgt.
7. Verfahren nach zumindest einem der zuvor stehenden Ansprüche, wobei die Dekontaminationslösung in den Primärkreislauf eines Kernreaktors eingebracht wird.
8. Verfahren nach zumindest einem der zuvor stehenden Ansprüche, wobei die Säure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Salzsäure (HCl), Bromwasserstoffsäure (HBr), Jodwasserstoffsäure (HI), Flusssäure (HF), oder Mischungen davon.
9. Verfahren nach zumindest einem der zuvor stehenden Ansprüche, wobei das Verfahren bei einer Temperatur im Bereich von ≥ 40 °C bis unterhalb der Verdampfungstemperatur der Dekontaminationslösung ausgeführt wird.
10. Verfahren nach zumindest einem der zuvor stehenden Ansprüche, wobei das Inkontaktbringen für eine Dauer von ≥ 3 h, bevorzugt für eine Dauer im Bereich von ≥ 3 h und ≤ 50 h erfolgt.
11. Verfahren nach zumindest einem der zuvor stehenden Ansprüche, wobei die Dekontaminationslösung 37%ige HCl in einer wässrigen Verdünnung von $\geq 1:2$ und $\leq 1:10$ umfasst.
12. Verfahren nach zumindest einem der zuvor stehenden Ansprüche, wobei zumindest während des Inkontaktbringens eine Beschallung mit Ultraschall ausgeführt wird.
13. Verwendung einer zumindest eine anorganische Säure umfassenden Dekontaminationslösung zur Dekontamination einer radioaktiven Metalloberfläche in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

Claims

1. Method for decontaminating a radioactive metal surface comprising the steps of:

- bringing at least one portion of the metal surface into contact with a decontamination solution comprising at least one inorganic acid,

wherein at least insoluble radioactive solids and water-soluble radioactive metal salts are released from the portion of the metal surface into the decontamination solution and wherein the released insoluble solids comprise metal oxides, in particular spinels;

- adding a base to the decontamination solution, wherein the metal salts contained in the decontamination solution are precipitated as metal hydroxides; and

- separating the insoluble solids from the decontamination solution and/or separating the insoluble solids and the precipitated metal hydroxides from the decontamination solution.

2. Method according to claim 1, wherein the weight and/or volume of the insoluble solids and/or of the precipitated metal hydroxides are reduced in a further step.

3. Method according to either of the preceding claims 1-2, wherein, in a further step, the separated insoluble solids and/or the separated precipitated metal hydroxides are disposed of in a repository and/or the decontamination solution is disposed of as wastewater.

4. Method according to at least one of the preceding claims, wherein the metal surface is at least a base metal, preferably at least nickel or a nickel alloy.

5. Method according to at least one of the preceding claims, wherein the surface is the surface of a component of the primary circuit of a nuclear reactor, in particular a tube of a tube bundle heat exchanger.

6. Method according to at least one of the preceding claims, wherein the decontamination solution is continuously circulated and/or filtered.

7. Method according to at least one of the preceding claims, wherein the decontamination solution is introduced into the primary circuit of a nuclear reactor.

8. Method according to at least one of the preceding claims, wherein the acid is selected from the group consisting of hydrochloric acid (HCl), hydrobromic acid (HBr), hydriodic acid (HI), hydrofluoric acid (HF), or mixtures thereof.

9. Method according to at least one of the preceding claims, wherein the method is carried out at a temperature in the range of from $\geq 40^{\circ}\text{C}$ to below the evaporation temperature of the decontamination solution.

10. Method according to at least one of the preceding claims, wherein the process of bringing a portion of the metal surface into contact with the decontamination solution takes place for a duration of ≥ 3 hours, preferably for a duration in the range of ≥ 3 hours and ≤ 50 hours.

11. Method according to at least one of the preceding claims, wherein the decontamination solution comprises 37% HCl in an aqueous dilution of $\geq 1:2$ and $\leq 1:10$.

12. Method according to at least one of the preceding claims, wherein at least during the process of bringing a portion of the metal surface into contact with a decontamination solution, treatment with ultrasound is carried out.

13. Use of a decontamination solution comprising at least one inorganic acid for decontaminating a radioactive metal surface in a method according to any of claims 1 to 12.

Revendications

1. Procédé de décontamination d'une surface métallique radioactive présentant les étapes :

- de mise en contact d'au moins une section de la surface métallique avec une solution de décontamination comprenant au moins un acide inorganique,

au moins des solides radioactifs insolubles et des sels métalliques radioactifs hydrosolubles étant libérés de la section de la surface métallique dans la solution de décontamination et les solides insolubles libérés comprenant des oxydes métalliques, en particulier des spinelles ;

- d'ajout d'une base à la solution de décontamination, les sels métalliques contenus dans la solution de décontamination étant précipités sous forme d'hydroxydes métalliques ; et
- de séparation des solides insolubles de la solution de décontamination et/ou de séparation des solides insolubles et des hydroxydes métalliques précipités de la solution de décontamination.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les

solides insolubles et/ou les hydroxydes métalliques précipités sont réduits en poids et/ou en volume dans une étape supplémentaire.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes 1 à 2, dans lequel, dans une étape supplémentaire, les solides insolubles séparés et/ou les hydroxydes métalliques précipités séparés sont éliminés dans un dépôt et/ou la solution de décontamination est éliminée en tant qu'eaux usées. 5
10
4. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel la surface métallique comprend au moins un métal commun, de préférence au moins du nickel ou un alliage de nickel. 15
5. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel la surface est la surface d'un composant du circuit primaire d'un réacteur nucléaire, en particulier d'un tube d'un échangeur de chaleur à faisceau tubulaire. 20
6. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel une recirculation et/ou un filtrage continu de la solution de décontamination sont effectués. 25
7. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel la solution de décontamination est introduite dans le circuit primaire d'un réacteur nucléaire. 30
8. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel l'acide est choisi dans le groupe constitué par l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide bromhydrique (HBr), l'acide iodhydrique (HI), l'acide fluorhydrique (HF) ou leurs mélanges. 35
9. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel le procédé est mis en œuvre à une température comprise dans la plage de ≥ 40 °C jusqu'à une température inférieure à la température d'évaporation de la solution de décontamination. 40
45
10. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel la mise en contact a lieu pendant une durée ≥ 3 heures, de préférence pendant une durée comprise dans la plage de ≥ 3 heures à ≤ 50 heures. 50
11. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel la solution de décontamination comprend du HCl à 37 % dans une dilution aqueuse de $\geq 1:2$ et $\leq 1:10$. 55
12. Procédé selon au moins l'une des revendications précédentes, dans lequel une sonication avec des

ultrasons est effectuée, au moins pendant la mise en contact.

13. Utilisation d'une solution de décontamination comprenant au moins un acide inorganique pour la décontamination d'une surface métallique radioactive dans un procédé selon l'une des revendications 1 à 12.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5752206 A [0009]
- WO 0051135 A [0010]