

(19)



(11)

EP 2 787 509 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
23.12.2015 Patentblatt 2015/52

(51) Int Cl.:
G21F 9/28 (2006.01) **G21F 9/00** (2006.01)
G21F 9/12 (2006.01) **G21F 9/30** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14158346.8**

(22) Anmeldetag: **07.03.2014**

(54) Verfahren zum Abbau einer Oxidschicht

Method for decomposing an oxide layer

Procédé de décomposition d'une couche d'oxyde

(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**

(30) Priorität: **08.03.2013 DE 102013102331**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.10.2014 Patentblatt 2014/41

(73) Patentinhaber:
• **Bertholdt, Horst-Otto**
90443 Nürnberg (DE)
• **NIS Ingenieurgesellschaft mbH**
63755 Alzenau (DE)

(72) Erfinder:
• **Bertholdt, Horst-Otto**
90443 Nürnberg (DE)

- **Loeb, Andreas**
61194 Niddatal (DE)
- **Runge, Hartmut**
63755 Alzenau (DE)
- **Stanke, Dieter**
63825 Schöllkrippen (DE)
- **Ländner, Alexander**
64850 Schaafheim (DE)

(74) Vertreter: **Stoffregen, Hans-Herbert**
Patentanwalt
Friedrich-Ebert-Anlage 11b
63450 Hanau (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-B1- 0 160 831 DE-A1-102004 045 297
US-A- 4 678 552

EP 2 787 509 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).

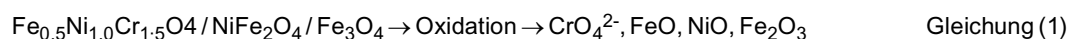
Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Abbau einer Chrom, Eisen, Nickel, Zink und Radionuklide enthaltenden Oxidschicht, insbesondere zum Abbau von auf Innenflächen von Systemen und Komponenten eines Kernkraftwerks abgeschiedenen Oxidschichten, mittels einer eine Säure enthaltenden wässrigen Dekontaminationslösung.

[0002] Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zum umfassenden Abbau der Radionuklide im Primärsystem sowie der Hilfssysteme in einem Kernkraftwerk unter Nutzung des vorhandenen Betriebsmediums und der kraftwerkseigenen Betriebssysteme.

[0003] Während des Leistungsbetriebes eines Kernkraftwerkes werden bei einer Betriebstemperatur von $> 180^{\circ}\text{C}$ auf den mediumbenetzten Innenflächen der Systeme und Komponenten oxidische Schutzschichten gebildet. Dabei werden Radionuklide mit in die Oxidmatrix eingebaut. Ziel chemischer Dekontaminationsverfahren ist es diese Oxidschicht aufzulösen um die mit eingebundenen Radionuklide entfernen zu können. Hierdurch soll erreicht werden, dass im Falle einer Revision die Strahlenbelastung des Revisionspersonals so gering wie möglich gehalten oder im Falle des Rückbaus des Kernreaktors die metallischen Werkstoffe der Komponenten problemlos einem Wiederverwertungskreislauf zugeführt werden können.

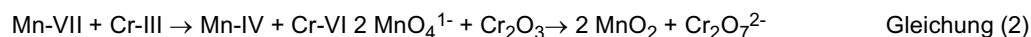
[0004] Die oxidischen Schutzschichten gelten auf Grund ihrer Zusammensetzung und Struktur ($\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$, NiFe_2O_4) als chemisch nicht auflösbar. Durch eine vorlaufende oxidative chemische Behandlung der Oxidstruktur kann diese aufgebrochen und die schwerlösliche Oxidmatrix in leichtlösliche Metalloxide überführt werden. Dieses Aufbrechen der Oxidmatrix geschieht mittels Oxidation des dreiwertigen Chroms in das sechswertige Chrom:



[0005] Als Oxidationsbehandlung hat sich weltweit die sogenannte "Permanganat-Voroxidation" entsprechend Gleichung (2) durchgesetzt, wobei folgende drei Oxidationsbehandlungen zur Verfügung stehen:

"NP" Oxidation = Salpetersäure + Kaliumpermanganat (nitric acid, permanganate) (siehe z. B. EP 0 675 973 B1)

"AP" Oxidation = Natriumhydroxid + Kaliumpermanganat (alkaline, permanganate) "HP" Oxidation = Permangansäure (siehe z. B. EP 0 071 336 A1, EP 0 160 831 B1)



[0006] Das Mangan-Ion liegt im Permanganat in der Oxidationsstufe 7 vor und wird entsprechend Gleichung (2) in die Oxidationsstufe 4 reduziert, zeitgleich wird das in dreiwertiger Oxidationsstufe vorliegende Chrom in die Oxidationsstufe 6 oxidiert. Für die Oxidation von 1 mol Cr_2O_3 werden, unter sauren Bedingungen entsprechend Gleichung (2), 2 mol MnO_4^{1-} benötigt.

[0007] Eine chemische Dekontamination eines gesamten Primärsystems einschließlich aller aktivitätsführenden Hilfssysteme wurde bisher nur in wenigen Kernkraftwerken durchgeführt. Weltweit wurden in den letzten Jahren an die 50 unterschiedlichste Dekontaminationsverfahren entwickelt. Von all diesen Verfahren haben sich nur die Technologien durchgesetzt, die auf einer vorlaufenden Voroxidation mit Permanganaten (MnO_4^{1-}) aufbauen.

[0008] Zur Verfügung stehende chemische Dekontaminationsverfahren werden grundsätzlich derzeit mit folgender Verfahrens-Sequenz (= Dekontaminations-Zyklus) durchgeführt:

Schritt I: Voroxidations-Schritt
Schritt II: Reduktions-Schritt
Schritt III: Dekontaminations-Schritt
Schritt IV: Zersetzungs-Schritt
Schritt V: Endreinigungs-Schritt.

[0009] Die Schrittfolge I bis V wird hierbei drei bis sechs Mal (drei bis sechs Dekontaminations -Zyklen) hintereinander durchgeführt.

[0010] Alle Verfahren verwenden Permanganate (Kaliumpermanganat, Permangansäure) zur Voroxidation (I) und Oxalsäure zur Reduktion (II). Unterschiede weisen die Verfahren nur im Dekontaminationsschritt (III) auf. Hier werden unterschiedliche Chemikalien und Chemikalienmischungen eingesetzt.

[0011] Die bisherigen Dekontaminationsverfahren bauen auf das zuvor erläuterte Konzept auf. Die schwerlöslichen

oxidischen Schutzschichten werden im Zuge eines Voroxidationsschrittes in leichter lösliche Oxidverbindungen umgewandelt und verbleiben auf der Systemoberfläche. Während der Voroxidation erfolgt daher kein Aktivitätsaustrag aus den zu dekontaminierenden Systemen. Ein Abbau der Dosisleistung findet in dieser Zeitphase einer Dekontamination bisher nicht statt.

[0012] Erst nach dem zweiten Verfahrensschritt (II) der Reduktion der Permanganate und des gebildeten Braunsteins mittels Oxalsäure sowie im Dekontaminationsschritt (III) werden die Oxide gelöst und die gelösten Kationen/Radionuklide ausgetragen und auf Ionenaustauscherharze gebunden.

[0013] Während der Voroxidation (I) bildet sich bei allen bisher zum Einsatz gelangten Dekontaminations-Technologien Manganoxihydrat $[\text{MnO}(\text{OH})_2]$ bzw. Braunstein (MnO_2), wie Gleichungen (2) verdeutlichen.

[0014] Das Manganoxihydrat/Mangandioxid ist unlöslich und scheidet sich auf der Innenoberfläche der Komponenten / Systeme ab. Mit zunehmender Manganoxihydrat / Mangandioxid Abscheidung wird die gewünschte Oxidation der oxidischen Schutzschicht behindert. Zusätzlich verbleiben die umgewandelten Eisen und Nickeloxide ungelöst auf der Oberfläche, so dass sich die Sperrschicht auf der Oberfläche weiter verstärkt.

[0015] Am Ende des Voroxidationsschrittes liegen im zu dekontaminierenden System folgende neue, im Verfahrensschritt (I) eingebrachte bzw. entstandene chemische Verbindungen vor:

auf der Systemoberfläche: MnO_2 , NiO , FeO , Fe_2CO_3 , Fe_3O_4

in der Voroxidationslösung: KMnO_4 , NaOH bzw. HNO_3 , kolloidales $\text{MnO}(\text{OH})_2$, CrO_4^{2-} bzw. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

[0016] Am Ende des Voroxidationsschrittes liegen demnach noch sämtliche Metalloxide einschließlich der Radionuklide im zu dekontaminierenden System vor. Das sich gebildete Manganoxihydrat/Mangandioxid wurde teilweise in nicht durchströmte Systembereiche eingetragen und kann in den weiterführenden Verfahrensschritten nicht mehr ausgetragen/entfernt werden.

[0017] Nach dem Stand der Technik erfolgt im Zuge der Oxidation der Oxidschicht kein Abbau von Radioaktivität, also keine Dekontamination, da praktisch keine Kationen aus der Oxidschicht heraus gelöst werden, welche mit Hilfe eines Kationentauschers entfernt werden könnten. Die Auflösung der Oxidschicht erfolgt vielmehr in einem zweiten Verfahrensschritt mit Hilfe von Oxalsäure, dem ein Reduktionsschritt zur Reduktion überschüssiger Permangansäure sowie von Manganoxihydrat vorgeschaltet ist. Erst nach diesen Verfahrensschritten werden Kationen durch Ionentausch aus der Reinigungslösung (Dekontaminationslösung) entfernt.

[0018] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden, insbesondere eine Vereinfachung des Verfahrensablaufs zu ermöglichen, wobei die Bildung von Braunstein und Metall-Oxalate vermieden werden soll. Das Entstehen von CO_2 soll ausgeschlossen werden. Auch soll das Freisetzen oxidischer Partikel weitgehend vermieden werden.

[0019] Zur Lösung der Aufgabe ist im Wesentliche vorgesehen, dass das Auflösen der Oxidschicht in einem einzigen Behandlungsschritt mit Hilfe einer wässrigen in einem ersten Kreislauf (K1) strömenden Dekontaminationslösung mit Methansulfonsäure als Säure erfolgt, dass Methansulfonsäure während der gesamten Dekontaminationsdurchführung sowohl als Protonenlieferant zur Einstellung der Dekontaminationslösung auf einen pH-Wert $\leq 2,5$ als auch als Oxidlösemittel in der Dekontaminationslösung verbleibt, dass der Aufschluss von chromhaltigen Oxidschichten mit Permangansäure erfolgt und dass nach Abbau der Permangansäure die Lösung bei Aufrechterhaltung des Betriebs des ersten Kreislaufs (K1) über eine Bypass-Leitung in einem zweiten Kreislauf (K2) einen Ionenaustauscher (IT) durchströmt, in dem die in der Dekontaminationslösung vorhandenen 2- und 3-wertigen Kationen sowie die gelösten Radionuklide fixiert werden, bei gleichzeitiger Freisetzung von Methansulfonsäure.

[0020] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe im Wesentlichen dadurch gelöst,

- dass die Oxidation der Oxidschicht und deren Auflösung in einem einzigen Behandlungsschritt mit Hilfe einer wässrigen Dekontaminationslösung erfolgt,
- dass Methansulfonsäure als Dekontaminationssäure eingesetzt wird,
- dass die Methansulfonsäure sowohl zum Einstellen des pH-Wertes als auch zum Auflösen der Metalloxide verwendet wird, und
- dass die löslichen Methansulfonate, nach Abbau der Permangansäure, über eine Bypass-Leitung einen Ionenaustauscher durchströmt, in dem die gelösten Kationen und Radionuklide fixiert werden, bei gleichzeitiger Freisetzung von Methansulfonsäure.

[0021] Dabei ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass zu Beginn des Verfahrensablaufs der pH-Wert durch Zudosieren der Methansulfonsäure vorgegeben wird. Während des oxidativen Abbaus der Schicht und der in diesem Zusammenhang

durchgeführten Verfahrensschritte bedarf es keiner weiteren Zugabe von Methansulfonsäure. Erfindungsgemäß ist ein Verfahren zum Abbau des Aktivitätsinventars in Komponenten und Systemen vorgesehen, wobei mit einer Dekontaminationslösung die Oxidschichten der mediumbenetzten Innenflächen entfernt werden. Dabei können die Dekontamination mit kraftwerkseigenen Systemen ohne Hilfe von externen Dekontaminationshilfssystemen durchgeführt werden, der Aktivitätsabbau ohne Braunstein-Bildung und sonstige Kationen-Ausfällungen sowie ohne CO_2 -Anfall und ohne Freisetzung von oxidischen Partikeln stattfinden und die Metalloxide zeitgleich chemisch gelöst werden und als Kationen / Anionen zusammen mit dem Mangan und den Nukliden (Co-60, Co-58, Mn-54 etc.) auf Ionenaustauscherharzen fixiert werden.

[0022] Das Verfahren kann unter Verwendung des Kreislaufs oder eines Teilkreislaufs durchgeführt werden, der in einer kerntechnischen Anlage wie Kernkraftwerk vorhanden ist. Insoweit werden anlageeigene wie kraftwerkseigene Systeme genutzt.

[0023] Im Gegensatz zu den bisherigen zuvor erläuterten Dekontaminations-Konzepten erfolgt erfindungsgemäß die chemische Umwandlung der schwerlöslichen Oxide in leichtlösliche Oxide, das Auflösen der Oxide/Radionuklide und der Austrag und das Fixieren der gelösten Kationen an Ionenaustauscher in einem einzigen Verfahrensschritt.

[0024] Des Weiteren und im Gegensatz zum Stand der Technik wird erfindungsgemäß im Zuge des Voroxidations-schrittes die eingesetzten Permangansäure vollständige zum Mn^{2+} -Kation umgewandelt. Eine Manganoxhydrolyt/Braunstein-Ausfällung findet nicht statt.

[0025] Durch die Reaktion von Mn-VII zu Mn-II stehen 5 Äquivalente (Elektronen) für die Oxidation von Cr_2O_3 zur Verfügung. Dies bedeutet, dass im Vergleich mit den bisherigen Dekontaminationsverfahren entsprechend der erfindungsgemäßen Lehre nahezu die doppelte Cr_2O_3 Menge zu Chromat/Dichromat aufoxidiert werden kann.

[0026] Bei den bisherigen permanganatbasierten Dekontaminations-Konzepten werden pro 100 g eingesetzter Permanganat-Ionen:

43 g Cr-III zu Cr-VI aufoxidiert

72,5 g $\text{MnO}(\text{OH})_2$ fallen aus.

[0027] Beim Dekontaminations-Konzept entsprechend der vorliegenden Erfindung werden pro 100 g eingesetzter Permanganat-Ionen

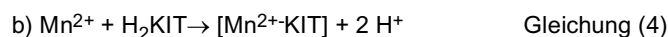
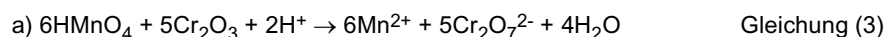
73 g Cr-III zu Cr-VI aufoxidiert

es treten keine $\text{MnO}(\text{OH})_2$ / MnO_2 - Ausfällungen auf.

[0028] Nach der erfindungsgemäßen Lehre werden sowohl der pH-Wert als auch die Permangansäure und der Protonenlieferant (Methansulfonsäure) nach einem festen logistischen Schema so aufeinander abgestimmt, dass im Zuge der Dekontamination-Durchführung:

- kein Braunstein entstehen kann
- die durch den Zerfall der schwerlöslichen Spinell- / Magnetit-Oxide entstehenden Einzeloxide (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , NiO) zeitgleich chemisch gelöst werden
- die sich bildende Mangan-, Eisen- und Nickel-Methansulfonate eine hohe Löslichkeit aufweisen
- die gelösten Kationen (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} und Mn^{2+}) sowie die Radionuklide auf Ionenaustauscher fixiert werden.

[0029] Die zuvor beschriebene Bildung von Mangandioxid nach der NP-, AP- bzw. HP-Oxidation wird erfindungsgemäß durch Einsatz von Permangansäure im sauren Bereich ($\text{pH} < 2,5$, vorzugsweise $\text{pH} \leq 2,2$, insbesondere $\text{pH} \leq 2$) vermieden. Das sich im sauren Medium bildende Mn^{2+} wird entsprechend der Erfindung mittels Ionenaustauscher bereits während des "Dekontaminations-Schritts" aus der Lösung entsprechend Gleichung (3) entfernt:



[0030] Die Fig. 1 zeigt das Zusammenspiel zwischen dem pH-Wert (= Säurekonzentration) und des Permanganat-Gehalts. Wird der pH-Wert in der dargestellten Kurve überschritten, entsteht bei der Oxidation-Reaktion Braunstein [Gleichungen (2) und (3)]. Wird die Kurve unterschritten, läuft die Reaktion zum Mn^{2+} Kation [Gleichung (4)].

[0031] Entsprechend vorliegender Erfindung wird der erforderliche pH-Wert von $< 2,5$, insbesondere $\leq 2,2$, bevorzugt $\text{pH} \leq 2,0$ durch Zugabe von Methansulfonsäure eingestellt. Von allen zur Verfügung stehenden Säuren erfüllt Methansulfonsäure die für den erfindungsgemäßen Dekontaminationsprozess erforderlichen Bedingungen, wie

- Methansulfonsäure ist gegenüber Permanganat beständig
- sie wird weder oxidativ zerstört noch chemisch verändert

- Permangansäure wird durch Methansulfonsäure nicht reduziert, eine Braunsteinbildung (MnO_2) findet nicht statt
- Metalloxide werden aufgelöst und bilden leichtlösliche Methansulfonate
- eine zusätzliche Zugabe von Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure), organischen Carbonsäuren (Oxalsäure, Ascorbinsäure etc.) und Komplexbildner ist nicht erforderlich
- die gelösten Kationen werden auf Kationenaustauscherharze gebunden, die Methansulfonsäure steht dem Prozess wieder zur Verfügung
- ein Grundmaterialangriff findet nicht statt.

[0032] Aufgrund der vorstehend aufgeführten Eigenschaften steht Methansulfonsäure am Ende des "oxidativen Dekontaminations-Schrittes" für die Folgeschritte weiterhin zur Verfügung.

[0033] Die im Zuge des "oxidativen Dekontaminations-Schrittes" entstehenden Oxide (NiO , Ni_2O_3 , FeO ,) werden von der Methansulfonsäure bereits während der " HMnO_4 -Phase" aufgelöst.

[0034] Entsprechend vorliegender Erfindung wird für die pH Einstellung Methansulfonsäure verwendet. Die Menge der Methansulfonsäure, die zur Vermeidung der $\text{MnO}(\text{OH})_2$ Bildung erforderlich ist, orientiert sich an der Permanganat-Konzentration. Mit steigender Permanganat-Konzentration muss der pH Wert erniedrigt, das heißt eine höhere Säurekonzentration eingestellt werden (Fig. 1).

[0035] Als Richtwert gelten folgende pH-Werte:

- bei 0,1 mol Permangansäure pro Liter ein pH-Wert von ca. 1
- bei 0,01 mol Permanganat pro Liter ein pH-Wert von ca. 2.

[0036] Während der Durchführung der " HMnO_4 -Phase" wird die Konzentration der freien Protonen (H^+) durch die Bildung von Metall-Methansulfonate reduziert. Die Menge der gelösten Fe-, Ni-, Zn-, Mn-Kationen werden daher in die Ermittlung des zusätzlichen Methansulfonsäure-Bedarfs entsprechend folgender Formeln mit einbezogen:

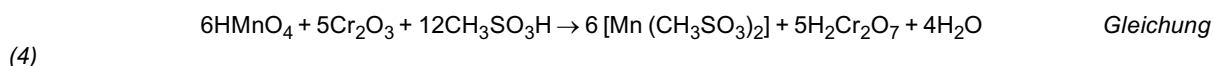
$$\text{mg CH}_3\text{SO}_3^{-1}/\text{Liter} = [\text{mg Kation}/\text{Liter}] \times [\text{Kationen-spezifischer Faktor}].$$

[0037] In Abhängigkeit von der Fe/Cr/Ni/Zn - Zusammensetzung der Schutzschicht kann entsprechend vorliegender Erfindung in Abhängigkeit von der eingesetzten HMnO_4 - Menge jeweils vorlaufend exakt die Menge der Einzelkationen berechnet werden, die in der jeweiligen " HMnO_4 -Phase" freigesetzt werden. Dies ist möglich, da sich die eingesetzte HMnO_4 -Menge zu 100% in Mn^{2+} umwandelt und dabei die erzeugte Dichromat-Menge stöchiometrisch entsteht. Die Menge des oxidierten Cr-III gibt wiederum die Menge der umgewandelten Fe-/Cr-/Ni-/Zn - Oxide und somit der in der " HMnO_4 -Phase" entstehenden Fe-/Ni-/Zn-/Mn - Ionen vor.

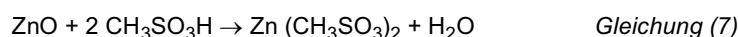
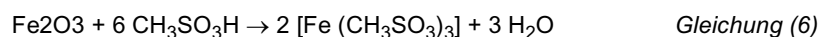
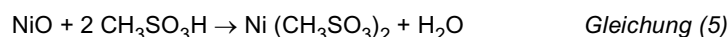
[0038] Während der Oxidumwandlung in der " HMnO_4 -Phase" und des zeitgleich ablaufenden Auflöserns der neuen Oxidstrukturen wird das zu dekontaminierende System im Kreislauf K1 ohne Ionenaustauscher - Einbindung, also ohne Kreislauf K2 betrieben. Dies soll prinzipiell anhand Fig. 3 verdeutlicht werden. Während der gesamten Dekontaminations-durchführung ist der Kreislauf K1 in Betrieb. Der Kreislauf K2 wird im Bypass zu Kreislauf 1 zugeschaltet, wenn die Umwandlung der HMnO_4 -Menge zu 100% in Mn^{2+} beendet ist.

[0039] Um den erforderlichen Einsatz von Methansulfonsäure zu minimieren, wird die oxidative " HMnO_4 -Phase" vorzugsweise mit einer HMnO_4 -Konzentration von ≤ 50 ppm HMnO_4 durchgeführt. Während des " HMnO_4 -Phase" laufen folgende chemische Teilreaktionen ab (Gleichungen (4) bis (7)):

Oxidieren und Lösen des in der Schutzschicht ($\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$) eingebundenen Cr_2O_3 :



[0040] Durch die Oxidation des Cr-III-Oxids unter Bildung von wasserlöslichem Dichromat werden Ni-II-Oxid (NiO), Fe-III-Oxid (Fe_2O_3) und Zn-II-Oxid (ZnO) aus der Oxidmatrix freigesetzt und von der Methansulfonsäure aufgelöst (Gleichung (5) bis (7)).



[0041] Die vorstehend dargestellten chemischen Reaktion (Gleichungen (4) bis (7)) laufen zeitgleich ab.

[0042] Zur Beschleunigung der "HMnO₄-Reaktion" sowie der "Methansulfonsäure-Reaktionen" wird eine Prozesstemperatur von vorzugsweise 60°C bis 120°C eingestellt.

[0043] Entsprechend vorliegender Erfindung erfolgt die Dekontamination vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 85°C bis 105°C.

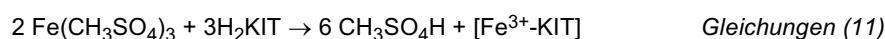
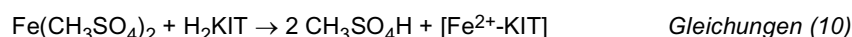
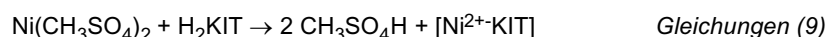
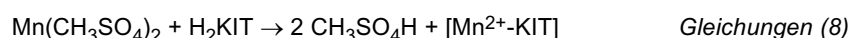
[0044] Dies soll auch anhand des Schaubilds in Fig. 3 verdeutlicht werden. Während der Umwandlung des Permanganats zu Mn²⁺ wird die Lösung im zu dekontaminierenden System (Kreislauf K1) umgewälzt. Nach der Umwandlung des Permanganats wird die Lösung durch den Ionenaustauscher IT im Bypass über einen Reinigungskreislauf K2 geführt.

[0045] Voraussetzung für die Einbindung eines Ionenaustauschers ist, dass sich das Permanganat vollständig oder im Wesentlichen vollständig zu Mn²⁺ umgesetzt hat und die Lösung frei von MnO₄⁻-Ionen ist (Richtwert < 2 ppm MnO₄⁻).

[0046] Während des Betriebes des Ionenaustauschers IT werden die zwei- und dreiwertigen Kationen (Mn-II, Fe-II, Fe-III, Zn-II und Ni-II) sowie die Radionuklide (Co-58, Co-60, Mn-54 etc.) aus der Lösung entfernt. Zeitgleich wird die Methansulfonsäure freigesetzt und steht dem Prozess wieder zur Verfügung. Siehe Gleichungen (8) bis (11).

Freisetzung der Methansulfonsäure

[0047]



[0048] Der Betrieb des Ionenaustauschers IT erfolgt bei einer Prozesstemperatur von ≤ 100°C.

[0049] Der Betrieb des Ionenaustauschers IT erfolgt solange im Bypass, bis alle gelösten Kationen, Anionen und Radionuklide auf dem Ionenaustauscherharz fixiert sind.

[0050] Entsprechend der vorliegenden Erfindung wird nach erfolgter Ionenaustauscher-Reinigung der Pypass Kreislauf K2 geschlossen und in den Kreislauf K1 erneut Permangansäure zugegeben. Die zuvor erläuterten Verfahrensschritte werden solange wiederholt, bis kein weiterer Aktivitätsaustrag aus dem zu dekontaminierenden System K1 mehr erfolgt.

[0051] Fig. 2 zeigt die zwei Phasen des Dekontaminations-Verfahrens, wobei die einzelnen Phasen wie folgt definiert sind:

- HMnO₄-Phase = Aufbrechen und Auflösen der Oxidmatrix, Kreislaufbetrieb K1
Methansulfonsäure + Permangansäure
- IT-Betrieb = Fixieren der gelösten Kationen und Radionuklide an Ionenaustauscherharze
Kreislaufbetrieb K1 + paralleler Kreislaufbetrieb K2 Methansulfonsäure / Methansulfonate

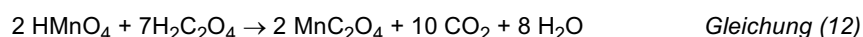
[0052] Fig. 2 zeigt beispielhaft die Verläufe der Kationenkonzentrationen bei einer viermaligen HMnO₄-Dosierung im Zuge einer DWR-Primärsystemdekontamination.

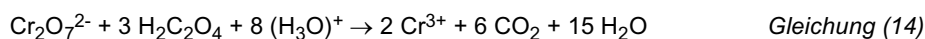
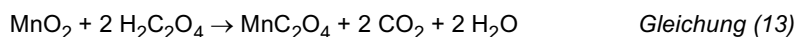
[0053] Nach dem Stand der Technik ist es üblich, nach Ablauf der Voroxidation, das überschüssige Permanganat mit Oxalsäure zu reduzieren (Schritt II) und anschließend durch eine Zugabe von weiteren Dekontaminationschemikalien den Dekontaminationsschritt (Schritt III) einzuleiten.

[0054] Zum Zeitpunkt der Reduktion (Schritt II) befinden sich bei diesen herkömmlichen Verfahren in der Lösung noch sämtliche Inhaltsstoffe des Voroxidationsschrittes (Rest-Permanganat, kolloidales MnO(OH)₂, Chromat und Nickel-Permanganat) sowie alle umgewandelten Metall-Oxide auf der System- bzw. Komponentenoberfläche.

[0055] Da die Metall-Ionen teilweise in gelöster Form (MnO₄⁻, CrO₄²⁻) als auch als leichtlösliche Metalloxide (NiO, FeO, MnO₂/MnO(OH)₂) vorliegen, treten bereits im Zuge des zweiten Verfahrensschrittes der Reduktion (Schritt II) hohe Kationengehalte in der Lösung auf.

[0056] Zeitgleich entstehen durch die Reduktion des Permanganats, des Chromats und des Braunsteins mit der Oxalsäure große Mengen an CO₂ (s. Gleichungen (12 bis 14)). Diese an der Oberfläche ablaufende CO₂-Bildung führt zu einer Mobilisierung von Oxidpartikeln, die sich dann in strömungsarmen Zonen des Systems absetzen und dort zu einer Erhöhung der Dosisleistung führen.





[0057] Die vorstehend beschriebene CO₂-Bildung und Freisetzung von Oxidpartikeln tritt bei der vorliegenden Erfindung nicht auf. Die Oxalat-Verbindungen, die aus zweiwertigen Kationen und der Reduktionschemikalie "Oxalsäure" gebildet werden, haben nur eine begrenzte Löslichkeit in Wasser. Je nach der Verfahrenstemperatur liegt die Löslichkeit der zweiwertigen Kationen bei:

	50 °C	80 °C	Einheit
NiC ₂ O ₄	ca. 3	ca. 6	mg Ni-II/ Liter
FeC ₂ O ₄	ca. 15	ca. 45	mg Fe-II/Liter
MnC ₂ O ₄	ca. 120	ca. 170	mg Mn-II/Liter

[0058] Rechnerisch werden bei einer Primärsystemdekontamination bei Einsatz der bisherigen Dekontaminationsverfahren pro Dekontaminationszyklus große Kationenmengen freigesetzt. Dies führt bereits im Reduktions-Schritt zu Oxalat-Ausfällungen auf den Innenflächen der Systeme.

[0059] Die oxidischen Schutzschichten eines Primärsystems eines Druckwasserkernkraftwerkes ergeben üblicherweise in Summe ein Gesamtoxidinventar von 1.900 kg bis 2.400 kg [Fe,Cr,Ni-Oxid].

[0060] Bei der Dekontamination eines Primärsystems eines Druckwasserreaktors muss daher mit folgender maximaler Kationenfreisetzung gerechnet werden:

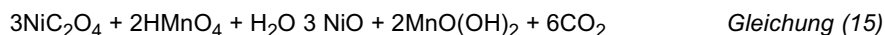
Chrom → 70 bis 80 kg Cr
Nickel → 100 bis 120 kg Ni
Eisen → 190 bis 210 kg Fe

[0061] Bei der Primärsystemdekontamination werden üblicherweise 3 Dekontaminationszyklen durchgeführt. Bei einem Gesamtvolumen von ca. 600 m³ und einer gleichmäßigen Verteilung der Kationen über 3 Zyklen ist pro Zyklus mit folgenden Konzentrationen an zweiwertigen Kationen zu rechnen:

Nickel → 67 ppm Ni
Eisen → 117 ppm Fe

[0062] Diese Überschlagsrechnung zeigt auf, dass bei allen bisherigen Dekontaminationsverfahren, die zur Reduktion und/oder Dekontamination Oxalsäure einsetzen, eine Fe²⁺ - und Ni²⁺- Oxalatbildung nicht vermieden werden kann.

[0063] Liegen, wie zuvor beschrieben, nach Beendigung eines Dekontaminationszyklusses noch Oxalat Reste im System vor, muss im darauffolgenden Zyklus mehr Permanganat eingesetzt werden, wie die Gleichungen (15), (16) zeigen:



[0064] Dies führt, ohne dass das Dekontaminationsergebnis verbessert wird, zu einem höheren Permanganatbedarf und daraus resultierend zu einer erhöhten MnO(OH)₂ Abscheidung auf den Oberflächen und letztendlich zu einem höheren Anfall an radioaktiven Abfall. Zusätzlich erhöht sich der Kationeintrag im Folgezyklus, die Gefahr einer erneuten Oxalatbildung steigt und der Anfall an Ionenaustauscherharzen wird weiter erhöht.

[0065] Die bereits gelösten Radionuklide (Co-58, Co-60, Mn-54) werden in die Oxalat-Schicht mit eingebunden. Dies führt zu einer Rekontamination in den Systemen.

[0066] Wie bereits zuvor beschrieben, liegen entsprechend der vorliegenden Erfindung alle freigesetzten Kationen (Ni-II, Mn-II, Fe-II, Fe-III, Zn-II) sowie das Dichromat in der oxidativen "HMnO₄-Phase" der Dekontamination gelöst vor und die Fixierung der Kationen und Anionen erfolgt durch Zuschalten des Bypasses (Kreislauf K2) zeitnah auf Ionenaustauscherharze.

[0067] Jedes Kernkraftwerk [DWR, SWR etc.] hat eine eigene spezifische Oxidstruktur, Oxidzusammensetzung, Löseverhalten der Oxide und Oxid-/Aktivitätsinventar. Für die Vorplanung einer Dekontamination können nur Annahmen getroffen werden. Erst im Zuge der Durchführung der Dekontamination zeigt sich dann, ob die vorlaufend getroffenen Annahmen richtig waren.

[0068] Ein Dekontaminationskonzept muss daher in der Lage sein, während der Durchführung sich den jeweiligen Veränderungen anzupassen.

[0069] Mit vorliegender Erfindung kann gezielt auf alle nur denkbaren neuen Anforderungen reagiert werden. Die zuvor aufgezeigten Detailschritte können je nach Art und Menge des im System vorliegenden Oxid- /Aktivitätsinventars beliebig wiederholt werden.

[0070] Eine Dekontamination, entsprechend der vorliegenden Erfindung, benötigt im Vergleich zu den bisherigen Verfahrenstechniken eine sehr niedrige Chemikalien-Konzentration. Die benötigten Chemikalien-Mengen können daher mit in Kernkraftwerken (KKW) vorhandenen eigenen Dosiersystemen dosiert und die anfallenden Kationen mittels KKW eigenen Reinigungssystemen (Ionenaustauscher) entfernt werden. Große externe Dekontaminationseinrichtungen müssen nicht installiert werden.

[0071] Durch Steuerung des Gesamtprozesses von der Kraftwerkswarte des Kernkraftwerkes aus können die Prozessparameter schnell den jeweiligen neuen Anforderungen angepasst werden (Chemikaliendosierung, Chemikalienkonzentrationen, Prozesstemperatur, Zeitpunkt der IT-Tauscher-Einbindung, Schrittfolgen etc.).

[0072] Die Verfahrensvariationen können bei Bedarf solange durchgeführt werden, bis der gewünschte Aktivitätsaustrag bzw. die gewünschte Dosisleistungsreduktion erzielt wurde.

[0073] Die in der Lösung vorliegende Methansulfonsäure verbleibt während der Durchführung aller Verfahrensschritte in der Lösung. Die Konzentration wird dabei nicht verändert. Erst am Ende der Gesamtdekontaminationsdurchführung wird die Methansulfonsäure im Zuge der Endreinigung auf Ionenaustauscherharze gebunden.

[0074] Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen - für sich und/oder in Kombination-, sondern auch sowohl aus den bereits zuvor beschriebenen als auch nachstehend ergänzend erläuterten Figuren 1 bis 3, die selbsterklärend sind.

[0075] Die Figuren zeigen:

Fig. 1 der pH-Arbeitsbereich nach der Erfindung im Vergleich zum Stand der Technik,

Fig. 2 Änderung der Permangansäure-Konzentration und der Kationen- und Dichromsäure-Konzentration in Abhängigkeit von der Prozessdauer,

Fig. 3 Prinzipdarstellung des Dekontaminationskreislaufes (K1) sowie des IT-Reinigungsreislaufes (K2)

[0076] Anhand des Schaubilds in Fig. 1 wird verdeutlicht, dass dann, wenn der pH-Wert in Abhängigkeit von der Permangansäure-Konzentration unterhalb der in Fig. 1 gezeichneten schräg verlaufenden Gerade liegt, sichergestellt ist, dass Braunstein sich nicht bilden kann. Nach dem Stand der Technik wird bei einem pH-Wert und einer Permangansäure-Konzentration gearbeitet, die oberhalb der Geraden liegt. Hierdurch bedingt, bildet sich Braunstein. Die Gerade bestimmt sich dabei nach der Gleichung (2) und (3).

[0077] Die erfindungsgemäße Dekontamination ist rein prinzipiell der Fig. 2 zu entnehmen. Während aller Phasen der Dekontamination ist die Dekontaminationslösung, um einen pH-Wert von $\leq 2,5$ zu gewährleisten, mit Methansulfonsäure unterlegt. Im Verfahrensschritt "HMnO₄-Phase" wird in die Lösung Permangansäure zudosiert, um den unlöslichen Fe,CrNi-Oxidverband in leichtlösliche Metalloxide umzuwandeln, die Metalloxide zeitgleich aufzulösen und leicht lösliche Methansulfonate zu bilden. Das Cr-III-Oxid wird zu Cr-VI oxidiert und liegt in der Lösung als Dichromsäure vor. Nachdem das Permanganat vollständig oder im Wesentlichen vollständig zu Mn²⁺ umgesetzt worden ist und die Lösung im Wesentlichen frei von MnO₄⁻-Ionen ist, durchströmt im Verfahrensschritt "IT-Betrieb" die Lösung über einen Bypass den Ionenaustauscher IT (Kreislauf K2), in dem die gelösten Kationen und Radionuklide fixiert werden. Im Zuge des IT-Betriebes wird die Methansulfonsäure wieder frei und steht dem Prozess wieder zur Verfügung.

[0078] Sodann wird erneut der Lösung, die nicht mehr den Kationenaustauscher durchströmt, entsprechend des zu oxidierenden Cr³ im Fe,CrNi-Oxidverband erneut Permangansäure zugegeben.

[0079] Im Verfahrensschritt "HMnO₄-Phase" erfolgt chemisch eine Umwandlung der schwer löslichen Fe, Cr, Ni-Struktur in leichter lösliche Oxidformen mittels Permangansäure. Das Lösen der umgewandelten Oxidformen erfolgt mit Methansulfonsäure. Verfahrenstechnisch wird dies in einem Kreislaufbetrieb (Kreislauf K1) (Fig. 3) in einer Methansulfonsäure /Permangansäure-Lösung durchgeführt. Der Kreislaufbetrieb K1 bleibt solange aufrechterhalten, bis die Permangansäure vollständig verbraucht und zu Mn²⁺ umgewandelt worden ist. Üblicherweise dauert die Umwandlung der Permangansäure zu Mn²⁺, wenn zu Beginn des Prozesses die Permangansäure-Konzentration im Bereich zwischen 30 und 50 ppm eingestellt wird, 2 bis 4 Stunden. Die Umwandlung der Oxidstruktur sowie das Auflösen der umgewandelten Oxide erfolgt zeitgleich. Die Endprodukte des Auflösungsprozesses sind Metallsalze der Methansulfonsäure. Nach Abschluss der "HMnO₄-Phase" beginnt die "IT-Phase". Dabei werden die als Methansulfonate vorliegende Metall-Kationen und Nuklide im Bypass (Kreislauf K2) über Ionenaustauscherharze gefahren und dort fixiert. Während der "IT-Phase" sind beide Kreisläufe K1 und K2 in Betrieb. Bei dem Tauschervorgang wird die Methansulfonsäure wieder freigestellt und steht der Dekontaminationslösung wieder zur Verfügung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abbau einer Chrom, Eisen, Nickel, Zink und Radionuklide enthaltenden Oxidschicht, insbesondere zum Abbau von auf Innenflächen von Systemen und Komponenten eines Kernkraftwerks abgeschiedenen Oxidschichten, mittels einer eine Säure enthaltenden wässrigen Dekontaminationslösung, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** das Auflösen der Oxidschicht in einem einzigen Behandlungsschritt mit Hilfe einer wässrigen in einem ersten Kreislauf (K1) strömenden Dekontaminationslösung mit Methansulfonsäure als Säure erfolgt, dass Methansulfonsäure während der gesamten Dekontaminationsdurchführung sowohl als Protonenlieferant zur Einstellung der Dekontaminationslösung auf einen pH-Wert $\leq 2,5$ als auch als Oxidlösemittel in der Dekontaminationslösung verbleibt, dass der Aufschluss von chromhaltigen Oxidschichten mit Permangansäure erfolgt und dass nach Abbau der Permangansäure die Lösung bei Aufrechterhaltung des Betriebs des ersten Kreislaufs (K1) über eine Bypass-Leitung in einem zweiten Kreislauf (K2) einen Ionenaustauscher (IT) durchströmt, in dem die in der Dekontaminationslösung vorhandenen 2- und 3-wertigen Kationen sowie die gelösten Radionuklide fixiert werden, bei gleichzeitiger Freisetzung von Methansulfonsäure.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** in der Dekontaminationslösung eine Methansulfonsäure-Konzentration von ≤ 3.500 ppm eingestellt wird, vorzugsweise 500 bis 1000 ppm.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** in der oxidativen Phase des Dekontaminationsprozesses, in der die Dekontaminationslösung in den ersten Kreislauf (K1) strömt, die Permangansäure auf eine maximale Konzentration von 200 ppm, vorzugsweise 50 ppm, eingestellt wird.
4. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die abzutragende Dicke der Oxidschicht durch die Menge des eingesetzten Permangansäure gesteuert wird.
5. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** alle Phasen der Dekontamination bei einer Temperatur zwischen 60 °C und 120 °C, besonders bevorzugt zwischen 85 °C und 105 °C, durchgeführt werden.
6. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** während des Strömens der Dekontaminationslösung durch die Ionentauscherharze im zweiten Kreislauf (K2) durch Entzug der Mn-II -/ Fe-II -/ Fe-III - /Ni-II -Ionen mittels der Ionentauscherharze die Methansulfonsäure regeneriert wird.
7. Verfahren nach vorzugsweise zumindest Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die auf den Innenflächen eines Kühlmittelkreislaufes eines Kernkraftwerks oder dessen Komponenten abgeschiedene Oxidschicht durch die im Kreislauf (K1) geführte Permangansäure und Methansulfonsäure enthaltende Dekontaminationslösung schichtweise oxidiert und aufgelöst wird, dass nach vollständigem Verbrauch der Permangansäure bei weiterem Kreislaufbetrieb die Dekontaminationslösung über einen Bypass durch einen Ionenaustauscher zum Binden der in der Lösung vorhandenen Fe-, Ni-, Zn-, Mn-Kationen und Radionuklide in einen zweiten Kreislauf (K2) geführt wird, dass anschließend der Methansulfonsäure-Lösung erneut Permangansäure zugeführt wird, dass zuvorige Verfahrensschritte (HMnO₄-Phase, IT-Phase) in einem Umfang wiederholt werden, bis aus dem zu dekontaminierenden System (Kreislauf K1) kein Aktivitätsaustritt (Radionuklid-Freisetzung) mehr feststellbar ist.
8. Verfahren nach zumindest Anspruch 1 oder Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** zu Beginn des Abbaus der Oxidschicht der pH-Wert mittels der Methansulfonsäure eingestellt wird und dass während des Abbaus der Oxidschicht und Durchführung der weiteren Verfahrensschritte ein weiteres Zugeben von

Methansulfonsäure unterbleibt.

9. Verfahren nach zumindest Anspruch 1 oder Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
5 **dass** der pH-Wert mittels der Methansulfonsäure auf einen Wert $< 2,5$, vorzugsweise $< 2,2$, insbesondere $\leq 2,0$, eingestellt wird.
10. Verfahren nach zumindest Anspruch 1 oder Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
10 **dass** als der erste Kreislauf (K1) ein Kreislauf oder ein Teilkreislauf von diesem von einer kerntechnischen Anlage, insbesondere ein Kühlmittelkreislauf oder der Teil von diesem, verwendet wird.

Claims

1. A process for dissolving a chromium, iron, nickel, zinc and radionuclides containing oxide layer, in particular for breaking down oxide layers deposited on inner surfaces of systems and components of a nuclear power plant, by means of an aqueous decontamination solution containing an acid,
characterized in
20 **that** the dissolving of the oxide layer takes place in a single treatment step with the aid of an aqueous decontamination solution flowing in a first loop (K1) with methanesulfonic acid as the acid, such that during the entire carrying out of the decontamination methanesulfonic acid remains in the decontamination solution both as a proton donor to adjust the decontamination solution at a $\text{pH} \leq 2.5$ and as oxide solvent, that the dissolution of chrome-containing oxide layers is done with permanganic acid and that following break-down of the permanganic acid the solution flows,
25 while maintaining the operation of the first loop (K1) via a bypass line in a second loop (K2), through an ion exchanger (IT), in which the present 2- and 3-valent cations and the dissolved radionuclides are fixed, with simultaneous release of methanesulfonic acid.
2. The process according to claim 1,
characterized in
30 **that** in the decontamination solution, a methanesulfonic acid concentration of $\leq 3,500$ ppm is set, preferably 500 to 1000 ppm.
3. The process according to claim 1 or 2,
characterized in
35 **that** in the oxidation stage of the decontamination process, during which the decontamination solution flows into the first loop (K1), the permanganic acid is set to a maximum concentration of 200 ppm, preferably 50 ppm.
4. The process according to at least one of the preceding claims,
characterized in
40 **that** the thickness of the oxide layer to be removed is controlled by the amount of permanganic acid used.
5. The process according to at least one of the preceding claims,
characterized in
45 **that** all stages of decontamination are carried out at a temperature between $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, more preferably between $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $105\text{ }^{\circ}\text{C}$.
6. The process according to at least one of the preceding claims,
characterized in
50 **that** during flowing of the decontamination solution through the ion exchange resins in the second loop (K2) said methanesulfonic acid is regenerated by removing the Mn-II/Fe-II/Fe-III/Ni-II ions by means of said ion exchange resins.
7. The process according to preferably at least claim 1,
characterized in
55 **that** the oxide layer deposited on the inner surfaces of a coolant loop of a nuclear power plant or its components is oxidized and dissolved in layers by the decontamination solution containing permanganic acid and methanesulfonic acid recirculating in a first loop (K1) so that after complete consumption of said permanganic acid, in further recir-

culating operation the decontamination solution is recirculated in a second loop (K2) via a bypass through an ion exchanger to bind Fe, Ni, Zn, Mn cations and radionuclides present in the solution so that afterwards said methanesulfonic acid solution is again supplied with permanganic acid so that prior process steps (HMnO₄ stage, IT stage) are repeated to an extent until no more discharge of activity (radionuclide release) from the system to be decontaminated (loop K1) is detectable.

8. The process according to at least claim 1 or claim 7,
characterized in
that at the beginning of breaking down the oxide layer the pH is set by means of methanesulfonic acid and that during breaking down the oxide layer and carrying out further process steps a further addition of methanesulfonic acid is stopped.
9. The process according to at least claim 1 or claim 7,
characterized in
that the pH is set by means of methanesulfonic acid to a value < 2.5, preferably < 2.2, in particular ≤ 2.0.
10. The process according to at least claim 1 or claim 7,
characterized in
that a loop or a partial loop thereof of a nuclear installation, in particular a coolant loop or part thereof is used as the first loop (K1).

Revendications

1. Procédé de décomposition d'une couche d'oxyde contenant du chrome, du fer, du nickel, du zinc et des radionucléides, en particulier de décomposition de couches d'oxydes déposées sur des surfaces intérieures de systèmes et de composants d'une centrale nucléaire, au moyen d'une solution aqueuse de décontamination contenant un acide,
caractérisé en ce
que la décomposition de la couche d'oxyde a lieu lors d'une unique phase de traitement à l'aide d'une solution aqueuse de décontamination avec acide méthylsulfonique en tant qu'acide s'écoulant dans un premier circuit (K1), que durant la totalité du déroulement de la décontamination, l'acide méthylsulfonique reste dans la solution de décontamination en tant que fournisseur de protons pour régler la solution de décontamination sur un pH ≤ 2,5, ainsi qu'en tant que dissolvant d'oxydes, que la dissolution de couches d'oxydes contenant du chrome a lieu avec de l'acide permanganique, et qu'après décomposition de l'acide permanganique, le premier circuit (K1) étant maintenu en service, la solution, en passant par une conduite de dérivation dans un deuxième circuit (K2), traverse un échangeur d'ions (IT) dans lequel sont fixés les cations bivalents et trivalents présents dans la solution de décontamination ainsi que les radionucléides dissous, avec dégagement simultané d'acide méthylsulfonique.
2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce
que dans la solution de décontamination est établie une concentration d'acide méthylsulfonique ≤ 3500 ppm, de préférence comprise entre 500 et 1000 ppm.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2,
caractérisé en ce
que dans la phase oxydative du processus de décontamination, dans laquelle la solution de décontamination s'écoule dans le premier circuit (K1), la concentration de l'acide permanganique est réglée au maximum à 200 ppm, de préférence à 50 ppm.
4. Procédé selon au moins une des revendications précédentes,
caractérisé en ce
que l'épaisseur de couche d'oxyde à enlever est déterminée par la quantité d'acide permanganique mis en oeuvre.
5. Procédé selon au moins une des revendications précédentes,
caractérisé en ce
que toutes les phases de la décontamination sont effectuées à une température comprise entre 60 °C et 120 °C, en particulier et de préférence entre 85 °C et 105 °C.

6. Procédé selon au moins une des revendications précédentes,

caractérisé en ce

que durant l'écoulement de la solution de décontamination à travers les résines échangeuses d'ions dans le deuxième circuit (K2), l'acide méthylsulfonique est régénéré au moyen des résines échangeuses d'ions par extraction des ions Mn II / Fe II / Fe III / Ni II.

7. Procédé selon de préférence au moins la revendication 1,

caractérisé en ce

que la couche d'oxyde déposée sur les surfaces intérieures d'un circuit de réfrigérant d'une centrale nucléaire ou de ses composants est oxydée et décomposée en couches successives par une solution de décontamination circulant dans le circuit (K1) et contenant de l'acide permanganique et de l'acide méthylsulfonique, qu'après consommation intégrale de l'acide permanganique, le circuit étant maintenu en service, la solution de décontamination, en passant par une conduite de dérivation dans un deuxième circuit (K2), traverse un échangeur d'ions afin de fixer les cations Fe, Ni, Zn, Mn et les radionucléides présents dans la solution, qu'ensuite est de nouveau ajouté de l'acide permanganique à la solution d'acide méthylsulfonique, que les phases de procédé précédentes (phase HMnO₄, phase IT) sont réitérées jusqu'à ce qu'aucun dégagement d'activité (dégagement de radionucléides) ne soit constaté en provenance du système à décontaminer (circuit K1).

8. Procédé selon au moins la revendication 1 ou la revendication 7,

caractérisé en ce

qu'au début de la décomposition de la couche d'oxyde, le pH est réglé au moyen de l'acide méthylsulfonique, et que durant la décomposition de la couche d'oxyde et le déroulement des phases successives du procédé, un ajout supplémentaire d'acide méthylsulfonique n'a pas lieu.

9. Procédé selon au moins la revendication 1 ou la revendication 7,

caractérisé en ce

que le pH est réglé au moyen de l'acide méthylsulfonique sur une valeur < 2,5, de préférence < 2,2, en particulier $\leq 2,0$.

10. Procédé selon au moins la revendication 1 ou la revendication 7,

caractérisé en ce

qu'en tant que premier circuit (K1) est utilisé un circuit ou une partie dudit circuit d'une installation de technique nucléaire, en particulier un circuit de réfrigérant ou la partie dudit circuit.

Fig. 1

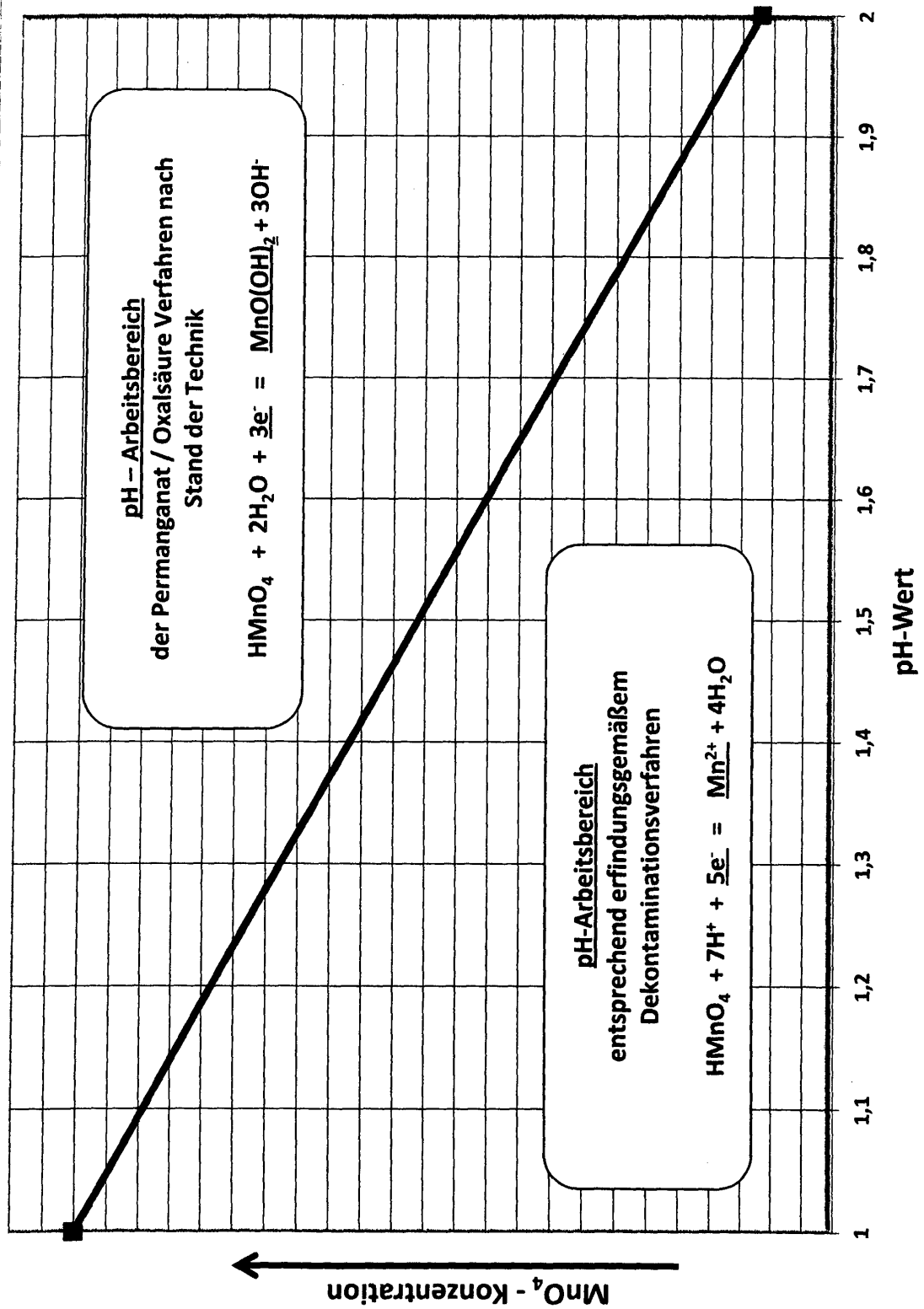


Fig. 2

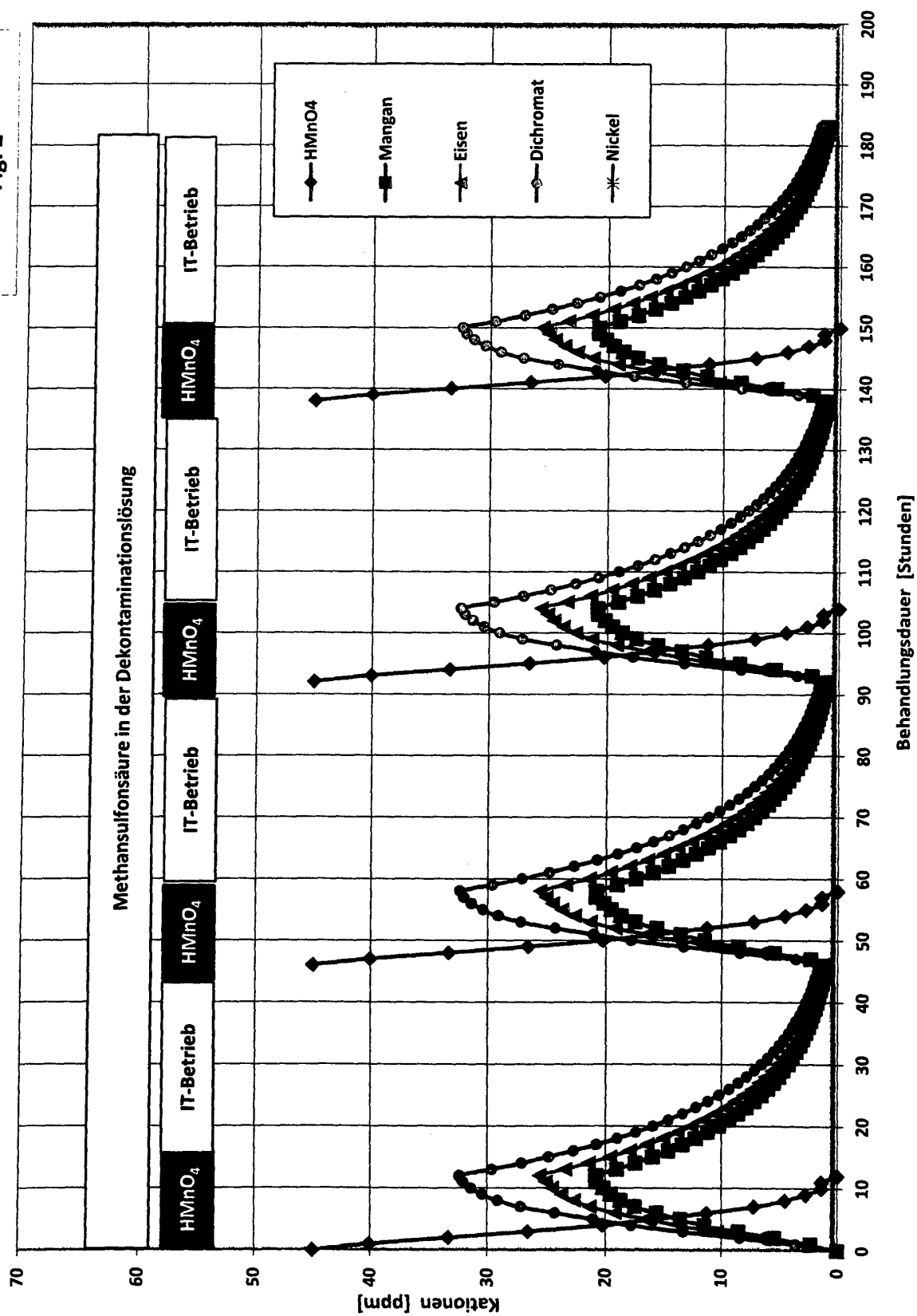
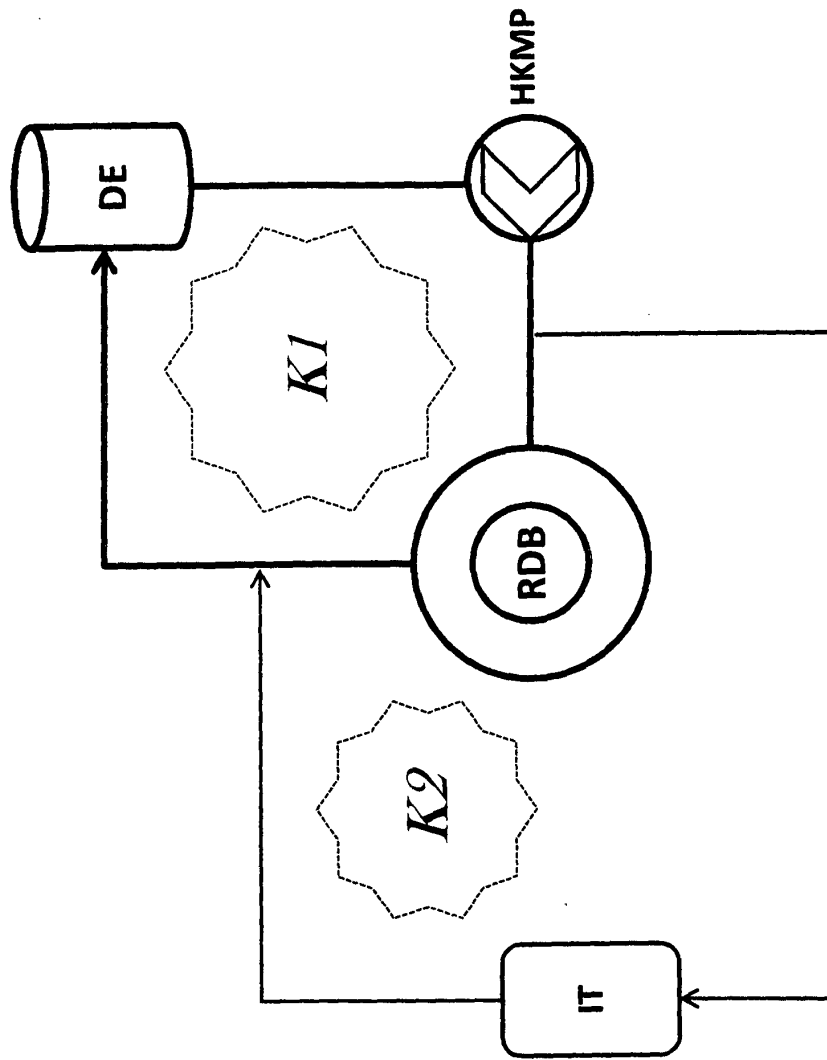


Fig. 3



K1 = Dekont-Kreislauf des Primärsystems
 DE = Dampferzeuger
 RDB = Reaktordruckgefäß
 HKMP = Hauptkühlmittelpumpe

K2 = Bypass-Kreislauf zur Entfernung der gelösten Kationen, Anionen sowie Radionuklide
 IT = Ionenaustauscherharz-Behälter

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

- EP 0675973 B1 [0005]
- EP 0071336 A1 [0005]
- EP 0160831 B1 [0005]