(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 483 053 B1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift : **01.03.95 Patentblatt 95/09**

(51) Int. Cl.[6] : **G21F 9/00,** C23G 1/10

(21) Anmeldenummer : **91810731.9**

(22) Anmeldetag : **16.09.91**

(54) Dekontaminationsmittel und Verfahren zur Lösung von radioaktiv kontaminierten Oberflächen von Komponenten aus Metall.

(30) Priorität : **26.10.90 CH 3429/90**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : **29.04.92 Patentblatt 92/18**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **01.03.95 Patentblatt 95/09**

(84) Benannte Vertragsstaaten : **BE CH DE ES FR GB LI SE**

(56) Entgegenhaltungen :
WO-A-86/07184
GB-A- 891 670
US-A- 3 565 707
US-A- 3 873 362

(73) Patentinhaber : **RECYTEC S.A.**
1, rue Perdtemps
CH-1260 Nyon (CH)

(72) Erfinder : **Hanulik, Jozef**
Pilatusstrasse 7
CH-8032 Zürich (CH)
Erfinder : **Equey, Jean-Francois**
Ch. des Vergers 11
CH-1162 St.-Prex (CH)

(74) Vertreter : **Feldmann, Clarence Paul et al**
c/o Patentanwaltsbüro FELDMANN AG
Postfach
Kanalstrasse 17
CH-8152 Glattbrugg (CH)

EP 0 483 053 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren sowie ein Dekontaminationsmittel zur Lösung von oxidierten oder nicht oxidierten, radioaktiv kontaminierten Oberflächen von Gegenständen aus Metall, gemäss Oberbegriff des Patentanspruches 1, bzw. des Patentanspruches 22.

An nuklearen Arbeitsplätzen werden Komponenten aus Blei oder bleienthaltenden Legierungen zur Abschirmung der radioaktiven Strahlung verwendet. Es ist bekannt, dass eine etwa 5 cm dicke Bleiplatte die radioaktive Strahlung um einen Faktor 10 reduziert. Deshalb bildet man aus Blei oder Bleilegierungen sogenannte Abschirmungssteine, mit denen ganze Mauern um hochradioaktive Bauteile erstellt werden. Stark radioaktiv strahlende Rohre werden auch mit Bleimatten ummantelt. Selbstverständlich können diese Abschirmungssteine, Bleimatten oder Bleiplatten ebenfalls radioaktiv kontaminiert sein. Sie müssen daher auch von Zeit zu Zeit dekontaminiert werden. Bisher geschah dies auf nicht zufriedenstellende Weise. Die Blei oder bleienthaltenden Elemente wurden oberflächlich abgekratzt oder manuell gebürstet, das kontaminierte abgekratzte Material radioaktiv entsorgt und die verbleibenden, immer noch leicht kontaminierten Komponenten eingeschmolzen.

Das Resultat war unbefriedigend und führte zusätzlich zu einer Verschleppung der Radioaktivität. Die wiedergewonnenen Komponenten aus Blei oder bleihaltigen Legierungen konnten zwar wiederverwendet werden, wiesen aber von Anfang an eine erhöhte Radioaktivität auf. Eine zweite Variante bestand darin, die Bleiabschirmungs steine oder Platten mit einer Plastikumhüllung zu versehen, die von Zeit zu Zeit erneuert wird. Die kontaminierte Plastikumhüllung wurde jedesmal wieder nuklear entsorgt. Beide Varianten führten zu einer relativ grossen Menge an nuklear zu entsorgendem Abfall.

Bleikomponenten werden in diversen nuklearen Anwendungen eingesetzt. So beispielsweise in nuklearen Waffen, wo Bleikomponenten unter anderem als Reflektorschilder eingesetzt werden. Von Zeit zu Zeit müssen diese Bleikomponenten zur Aufrechterhaltung der Funktionstüchtigkeit der nuklearen Waffen erneuert und die Bleiabfälle dekontaminiert werden.

Die gleiche Problematik, die bei Blei und Bleilegierungen auftritt, ist auch bei anderen Metallen relevant. So sind in Anlagen zur Herstellung von UF_6 in zivilen und militärischen Bereichen grosse Mengen von radioaktiv kontaminiertem Nickel vorhanden. Obwohl der Wert dieser Metalle gross ist, liess sich nur der geringste Teil zur Wiederverwertung gewinnen. Eine Anlage zur Herstellung von UF_6 enthält ca. 1'000 - 10'000 t reines Nickel. Ferner enthalten Wärmetauscher und Dampferzeugungsanlagen in Druckwasser-Reaktoren grosse Mengen von Nickel-Basislegierungen wie z.B. Inocel 600 mit einem Anteil von ca. 70% Ni. Aber auch Cu und Cu-Legierungen werden bei Wärmetauscher und Kondensatoren in nuklearen Anlagen verwendet.

Aus der US-A-4828759 ist ein Verfahren zur Dekontamination radioaktiv kontaminierter metallischer Materialien bekannt.

Die radioaktiv kontaminierten metallischen Komponenten werden in ein fluorobor-säurehaltiges Bad gegeben und dieses elektrochemisch regeneriert und die Metalle rückgewonnen, während die regenerierte Fluoroborsäure dem Prozess wieder zugeführt wird. Für die Dekontamination von Komponenten aus Blei und bleihaltigen Legierungen hat sich dieses Verfahren als zu zeitaufwendig erwiesen, dass zudem nur bei erhöhter Temperatur und Konzentration anwendbar ist. Die Löslichkeit von Blei und anderen Metallen wie Ni, Cu, Hg, Ag oder Stahl ist auch in HBF_4-Säure bei Raumtemperatur ein äusserst langsamer Prozess, der zudem unter Entwicklung von Wasserstoff H_2 abläuft.

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren sowie ein Dekontaminierungsmittel zu schaffen, das insbesondere zur Ablösung von oxidierten oder nicht oxidierten, radioaktiv kontaminierten Oberflächen von metallenen Gegenständen geeignet ist, und den Prozess der Ablösung gegenüber der Durchführung mit bekannten Verfahren erheblich beschleunigt und bei Raumtemperatur durchführbar macht.Diese Aufgabe löst ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruches 1, beziehungsweise ein Dekontaminationsmittel mit den Merkmalen des Patentanspruches 22.

Die Erläuterung des erfindungsgemässen Verfahrens und des Dekontaminations mittels erfolgt in der nachfolgenden Beschreibung anhand der beigefügten Figuren. Es zeigt:

- Fig. 1A + B — den Gewichtsverlust einer Bleiplatte in verschiedenen HBF_4 Konzentrationen in Funktion der Zeit A) unter Beifügung von 0,5 Vol % H_2O_2 und B) ohne Beifügung von H_2O_2;
- Fig. 2A + B — zeigen wiederum den Gewichtsverlust einer Bleiplatte in 5%iger HBF_4 mit verschiedenen Konzentrationen von H_2O_2;
- Fig. 3 — eine schematische Darstellung des Ablaufs des erfindungsgemässen Verfahrens
- Fig. 4 — die Versuchsanordnung der Elektrolysezelle und die Reagenzgleichungen
- Fig. 5 — den Verlauf der hier durchgeführten Elektrolyse in Abhängigkeit der Stromdichte, namentlich A bei 30 mA/cm^2 und B bei 45 mA/cm^2;

Wenn im nachfolgenden Text von Reagenz gesprochen wird, so wird hierunter das erfindungsgemässe Dekontaminations mittel verstanden.

Bei der Durchführung der nachfolgend beschriebenen Experimente wurde eine Bleiplatte mit der Dicke von 0,25 mm und einer Oberfläche von 2 x 88 cm^2 verwendet. Um zu vermeiden, dass die Bleiplatte mit einem schützenden Fettfilm überzogen ist, wurde diese jeweils vor dem Einbringen in die Lösung mit Aceton entfettet.

Bei der Verwendung der Fluoroborsäure HBF_4 wurde jeweils von einer 50%igen reinen Säure ausgegangen und die verschiedenen Verdünnungsgrade durch Zufügung von deionisiertem Wasser erreicht. Die Bleiplatte wurde vor und nach jedem Experiment gewogen. In einer ersten Versuchsreihe wurde der Gewichtsverlust einer genormten Bleiplatte der eingangs genannten Art in verschiedenen HBF_4-Konzentrationen in Abhängigkeit der Zeit ermittelt.

Hierbei ergab sich das Bild gemäss der Figur 1B. Bei einer reinen HBF_4-Säure zeigten sich nach 200 Minuten bei den unterschiedlichen Konzentrationen zwischen 5 und 50% kaum relevante Unterschiede. Erst nach rund 400 Minuten zeigten sich unterschiedliche Gewichtsverluste an den Bleiplatten, wobei Bleiplatten, die höherkonzentrierter HBF_4-Säure ausgesetzt waren, einen grösseren Bleiverlust zeigten. Nach rund 200 Minuten betrug der Bleigewichtsverlust pro Platte bei allen Konzentrationen der HBF_4-Säure ungefähr 0,05 Gramm. Die gleichen Versuche wurden wiederholt unter Beigabe von 0,5 Vol % H_2O_2 wiederum in Abhängigkeit verschiedener Konzentrationen der HBF_4-Säure. Das nun sich zeigende Bild gemäss der Figur 1A zeigte eine stark verbesserte Bleiablösung an den Platten.

Nach rund 100 Minuten wurde an allen Platten unabhängig der Konzentration der HBF_4-Säure ein Gewichtsverlust von rund 15 Gramm gemessen. Folglich zeigte sich, dass innert der halben Zeit die Bleiablösung sich um einen Faktor 300 erhöht hatte. Im Gegensatz zu den Versuchen ohne Zusatz von Hydrogenperoxyd zeigte sich, dass die Steigerung der Konzentration der HBF_4-Säure über 5% keine Resultatverbesserung brachte.

Es zeigte sich folglich, dass durch die Hinzufügung von 0,5 Vol % H_2O_2 der Aufbau der Oxydschicht sofort erfolgte und die Bleiauflösung schnell einsetzte. Die Auflösung war anfänglich schnell und wurde danach langsamer. Die Auflösung stoppte, wenn eine Konzentration von 55 Gramm-Blei pro Liter erreicht war.

Analoge Beobachtungen haben sich nach Versuchen mit Ni, Cu, Ag, Hg und Stahl gezeigt. Hiernach wurden die bisher bei Raumtemperatur durchgeführten Versuche bei einer Temperatur von 60° C wiederholt. Auch hier zeigte sich wiederum, dass die Auflösungsrate sich durch die Zufügung von 0,5 % H_2O_2 scharf anstieg, doch eine erhöhte Bleilöslichkeit gegenüber der Durchführung der Versuche bei Raumtemperatur wurde nicht festgestellt.

Metall	Abtragungskinetik in [mg/cm^2h]
Ag	ca. 1,0
Cu	1,0
Hg	0,8
Ni	3,0
Inocel 600	0,5

Diese Angaben beziehen sich auf ein Reagenz von 5% HBF_4 mit 0,5% H_2O_2 bei einer Temperatur von 25° C.

Aus den bisherigen Experimenten ergibt sich somit, dass eine 5%ige HBF_4-Säure ein optimales Resultat ergibt.

Es wurde nun die Löslichkeitsrate von Blei in 5%iger HBF_4-Säure in Abhängigkeit der Konzentration des darin vorhandenen Hydrogenperoxydes ermittelt. Das Resultat zeigen die Figuren 2A und 2B. Bei steigender H_2O_2-Konzentration wurde ein ständiger Anstieg der Auflösungsgeschwindigkeit des Bleies festgestellt, und zwar innerhalb dem Bereich von 0 bis 2 Vol %.

In jedem Fall war die Bleiauflösung anfänglich schnell und nach 60 Minuten langsamer. Bei Hydrogenperoxyd-Konzentrationen zwischen 0,5 und 1,0% erreichte die Lösung gegen Ende des Prozesses eine maximale Bleikonzentration von 80 Gramm pro Liter. Bei dieser Konzentration bildete sich ein weisser Niederschlag in

der Lösung und auf der Bleioberfläche. Bei höheren Konzentrationen von H_2O_2 verlief die Auflösungsreaktion stark exotherm. Bei der Versuchsanordnung mit 50 Milliliter Lösung begann diese sofort zu kochen, und fast gleichzeitig bildete sich ein weisser Niederschlag in der Lösung. Die maximale Bleikonzentration in einer 10%igen HBF_4-Lösung stellte sich bei etwa 120 Gramm pro Liter ein. Diese Konzentration ist zwar etwa 50% höher als die in den zuvor gemessenen Fällen, doch sind solche Auflösungsbedingungen bei einem Verfahren in industriellem Massstab nicht akzeptabel.

Aus der Gesamtheit der beschriebenen Versuche ergab sich, daß das bevorzugte Reagenz zur Auflösung der Oberflächen von oxidierten oder nicht oxidierten Bleiplatten am vorteilhaftesten mit einer Lösung bestehend aus einer 5%igen HBF_4-Säure mit einem Anteil von 0,5 Vol % Hydrogenperoxyd erfolgt. Mit dieser Lösung wurden die Versuche bezüglich dem Verfahren zur Dekontamination von radioaktiv kontaminierten Komponenten aus Blei oder bleienthaltenden Legierungen durchgeführt.

Einige wenige Versuche, Hydrogenperoxid durch andere Oxidationsmittel zu ersetzen, haben sich als ebenfalls gangbare Lösungen erwiesen. So zeigten Versuche unter Verwendung von Permanganate-HBF_4-Lösungen auch annehmbare Resultate.

Erstaunlicherweise die allerbesten Resultate ergaben sich bei der Kombination von verschiedenen Oxidationsmitteln zusammen mit einer 5%igen Fluoroborsäure. Insbesondere eine Mischung, bei der man der 5%igen Fluoroborsäure 0,5 bis 2% Hydrogen-Peroxid und 0,1 bis 2% Kaliumpermanganat beigab, führte dazu, dass die in der Tabelle bezüglich der Abtragungskinetik angegebenen Werte nochmals erheblich gesteigert werden konnten. Das Oxidationsmittel Kaliumpermanganat $KMnO_4$ oxidiert die Metalle resp. die Metalloxide und führt sie in eine in der Säure besonders gut lösliche Form über. Eine solche Lösung von Metallen und Metalloxide, welche die Radioaktivität beinhalten, ist beispielsweise:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \text{--------} > MnO_2 + 4OH^-$$

Im Gegensatz zum bekannten AP-Citrox Dekontaminationsverfahren wird hier kein Mangatdioxid MnO_2 an der Metalloberfläche ausgeschieden.

In einem ersten Schritt (1), wie in Figur 3 dargestellt, müssen die kontaminierten Komponenten entfettet werden. Hiernach werden sie in ein Lösungsbad (2) gegeben. Dieses enthält das bereits beschriebene Reagenz, bestehend aus einer 5%igen HBF_4-Säure und 0,5 % Hydrogenperoxyd.

Nachdem man die Reagenz abhängig von der notwendigen Abtragstiefe während ca. 60 Minuten auf die Bleiplatten hat einwirken lassen, entnimmt man (3) die nun dekontaminierten Bleiplatten dem Lösungsbad (2). Die Lösung, die nun kontaminiert ist, führt man (4) zu einem Elektrolysebad, indem man die Elektrolyse (5) durchführt. An der Anode bzw. Kathode lagern sich nun das kontaminierte Blei bzw. Bleidioxyd an. Das konzentrierte radioaktiv kontaminierte Material (6) liegt nun in hochkonzentrierter Form vor und kann nun auf bekannte Weise nuklear entsorgt werden. Die verbleibende HBF_4-Säure wird der Elektrolyse-Zelle entnommen (7). Nun kann die Rückführung (9) der HBF_4-Säure in das Lösungsbad (2) erfolgen. Dies geschieht unter Zufügung (8) von H_2O_2, bis die gewünschte Konzentration wieder erreicht ist. Sind sämtliche Komponenten dekontaminiert, so kann das Verfahren abgebrochen werden, indem man die Säure nach der Durchführung der Elektrolyse durch Zufügung von Kalzium-Hydroxyd neutralisiert oder an einem kationischen Ionentauscher bis zur reinen, nicht kontaminierten Säure regeneriert. Hierbei entsteht bekannterweise ein Niederschlag, den man ausfiltrieren oder sedimentieren kann. Der verbleibende, kontaminierte Filterkuchen lässt sich verfestigen und nuklear entsorgen. Das verbleibende Filtrat ist aktivitätsfrei und enthält auch kein Blei mehr. Es kann somit ohne zusätzliche Vorsichtsmassnahmen entsorgt werden, beispielsweise indem man es der Abwasserentsorgung zuführt.

In weiteren Versuchsreihen wurde ermittelt, bei welchen Bedingungen die Elektrolyse der 5%igen HBF_4-Säure durchgeführt werden soll, um eine möglichst effiziente Ausscheidung des Bleis bzw. des Bleioxydes zu erhalten.

Die Versuche wurden bei Raumtemperatur und bei Verwendung von rostfreiem Stahl an der Kathode und einer Grafitanode durchgeführt. Der Elektrolyt bestand aus einer 5%igen HBF_4-Säure mit einem Gehalt von ca. 30 Gramm pro Liter Pb2+. Der Elektrolyt wurde hergestellt durch die Lösung von Blei in einer 5%igen HBF_4-Säure mit einem Gehalt von 0,5% H_2O_2. Der anfängliche pH-Wert war etwa 0. Die Bleielektrolyse wurde gestartet bei einem Potential von ungefähr 2.0 Volt. Anfänglich bildeten sich Blasen an der Anodenoberfläche. Diese verschwanden, sobald sich Bleidioxyd gebildet hatte.

Die Spannung blieb stabil während der Elektrolyse sowohl bei 30 wie auch bei 45 Milliampère pro cm^2 Stromdichte bis die Bleikonzentration etwa 5 Gramm pro Liter betrug. Von diesem Punkt weg begann die Spannung zu steigen, während gleichzeitig Blasenbildung inbesondere an der Anode beobachtet werden konnte. Hiermit einher ging eine rapide Verschlechterung der coulomb'schen Effizienz. Bei einer Dichte des Elektrolysestroms von 30 mA pro cm^2 betrug die coulomb'sche Effizienz etwas mehr als 80%, während bei einer Erhöhung der Stromdichte auf 45 mA pro cm^2 die coulomb'sche Effizienz bei annähernd 100% lag. Die coulomb'sche Effizienz ist davon abhängig, ob sie vor oder nach dem Zeitpunkt der Spannungserhöhung berech-

net wird. Die Figur 5A zeigt zwei Beispiele der Bleielektrolyse. In beiden Fällen wurde der Strom auf einem festen Wert gehalten. Es wurde festgestellt, dass die Spannung stabil blieb solange wie die Bleikonzentration über 5 bis 6 Gramm pro Liter war.

Sobald diese Konzentration erreicht war, begann die Spannung zu steigen, und die coulomb'sche Effizienz sank. Eine Steigerung der Spannung führte auch zur Bildung von Sauerstoffblasen an der Oberfläche der Anode. Es scheint somit vorteilhaft die Elektrolyse unter Spannungskontrolle durchzuführen, um die Sauerstoffentwicklung zu verhindern.

Aus den Versuchen ging hervor, dass die Auflösung von metallischem Blei in HBF_4-Säure von weniger als 50% bei einem Gehalt von weniger als 2 Vol % H_2O_2 eine erheblich verbesserte Auflösung bewirkte. Besonders gute Resultate wurden mit einer 5%igen HBF_4-Säure mit einem Gehalt von 0,5% H_2O_2 erzielt. In dieser Lösung liessen sich 35 Gramm Blei pro Liter in etwa 90 - 120 Minuten auflösen. Nach der Bleiauflösung wurde die Lösung ohne zusätzliche Modifikation direkt als Elektrolyt für die Bleirückgewinnung verwendet. Die Elektrolyse ergab an der Stahlkathode homogenes Blei und an der Graphitanode entsprechend Bleidioxyd PbO_2. Die coulomb'sche Effizienz war höher als 90% solange die Elektrolysespannung auf einem Potential gehalten wurde, bei der sich kaum eine O_2-Entwicklung zeigte.

Bei der Verwendung eines Reagenz, das aus einer Mischung von 5%igem HBF_4 sowie 0,5 - 2% H_2O_2 und 0,1 - 2% $KMnO_2$ besteht, lassen sich verschiedene zusätzliche Anwendungsverfahren realisieren. Da bei der Verwendung dieser Reagenz lauter wasserlösliche Teile anfallen, können die dekontaminierten Metallteile schliesslich ganz einfach mit Wasser sauber gespült werden.

Ferner hat sich bei der hohen Geschwindigkeit der Auflösung gezeigt, daß dieses Reagenz auch direkt in ein geschlossenes Rohrsystem, beispielsweise einen Wärmetauscher in einem Kernkraftwerk, eingepumpt und in diesem während einigen Stunden umgewälzt werden kann und anschliessend das radioaktive Reagenz ausgepumpt und elektrolytisch regeneriert werden kann. Weil die Lösung vollständig wasserlöslich ist, kann danach das Rohrsystem mit Wasser durchgespült werden.

Eine Alternative besteht darin, dass man das Reagenz im Rohrsystem belässt, jedoch nach einiger Zeit über einen Ionentauscher führt, mit dem sich alle radioaktiven Anteile und die gelösten Metalle aus dem System entnehmen lassen. Die Reinigung mittels Ionentauscher ist an und für sich eine bekannte Technologie, die hier nicht weiter erörtert werden muss.

Eine mögliche Alternative besteht darin, dass man die zu dekontamierenden Teile erst einem Oxidationsmittel aussetzt und danach erst in ein reines HBF_4-Säurebad gibt, beziehungsweise mit HBF_4-Säure besprüht. Diese Vorgehensweise kann mehrmals wiederholt werden, bis die zu dekontaminierende Metalloberfläche eine Radioaktivität unterhalt der Freimessgrenze aufweist.

Schlussendlich ist es aber auch möglich, erst eine Oxidation mittels einem Oxidationsmittel durchzuführen und anschliessend erst das bereits vorher beschriebene Verfahren durchzuführen und die radioaktiv zu dekontaminierenden Metallteile in ein Reagenz aus HBF_4 und einem Oxidationsmittel zu geben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Lösung von radioaktiv kontaminierten Oberflächen von Gegenständen aus Metall, wobei die zu dekontaminierenden Gegenstände mit einem Dekontaminationsmittel, enthaltend Fluoroborsäure in wässriger Lösung mit einer Konzentration von 0,05 bis etwa 50 Mol/Liter in Kontakt gebracht und die kontaminierten Komponenten oder zumindest deren Oberflächen vom Dekontaminationsmittel aufgelöst werden, worauf die kontaminierten Materialien nuklear entsorgt werden, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich die Oberflächen der radioaktiv kontaminierten Komponenten mit einem Oxidationsmittel in einen oxidierten Zustand überführt, welcher in der Fluoroborsäure eine erhöhte, schnellere Löslichkeit aufweist, worauf anschliessend die bekannten Dekontaminationsverfahrensschritte durchgeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxidationsmittel Hydrogen-Peroxid verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxidationsmittel Hydrogen-Peroxid in einer Konzentration von weniger als 20 Volumenprozent verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxidationsmittel eine Mischung von Hydrogen-Peroxid und einem weiteren Oxidationsmittel verwendet.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Oxidationsmittel erst mit der Oberfläche der radioaktiv kontaminierten Metallkomponente in Kontakt bringt und anschliessend mit der Fluoroborsäure, bevor die weiteren Dokontaminationsverfahrensschritte durchgeführt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden ersten Schritte mehrmals wiederholt werden, bevor die weiteren Dekontaminationsschritte durchgeführt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der radioaktiv kontaminierten Metallkomponenten abwechslungsweise mit dem Oxidationsmittel und der Fluoroborsäure besprüht werden.

8. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der radioaktiv kontaminierten Metallkomponenten abwechslungsweise in ein Oxidationsmittel und in Fluoroborsäure getaucht werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen der radioaktiv kontaminierten Metallkomponenten mit einer Mischung von vorzugsweise 5%iger Fluoroborsäure und 0,5 Volumenprozent Hydrogen-Peroxid in Kontakt bringt.

10. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche der radioaktiv kontaminierten Metallkomponenten mit einer Mischung von vorzugsweise 5%iger Fluoroborsäure, 0,5% bis 2% Hydrogen-Peroxid und 0,1 bis 2% Kalium-Permanganat in Kontakt bringt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächen der radioaktiven Metallkomponenten zuerst entfettet.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die radioaktiven Metallkomponenten bei Raumtemperatur in einem Bad aus Fluoroborsäure und Oxidationsmittel löst.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man eine regenerative Elektrolyse des kontaminierten Geschmisches aus Fluoroborsäure und Oxidationsmittel bei einer Temperatur von vorzugsweise 25° C mit einer Stromdichte von 5 - 500 mA/cm^2 durchführt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die regenerative Elektrolyse des kontaminierten Gemisches unterhalb einer Spannung, die zur Sauerstoffentwicklung führt, durchgeführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß eine Elektrolyse des Gemisches aus HBF_4-Säure und Oxidationsmittel solange durchgeführt wird, bis der Metallgehalt weniger als 0,1 g pro Liter beträgt, worauf die verbleibende HBF_4-Säure zur Wiederholung des Prozesses wiederverwendet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß nach Durchführung der Elektrolyse die Säure durch Zufügung von Calziumhydroxid $Ca(OH)_2$ neutralisiert wird und der entstehende Niederschlag ausfiltriert und/oder sedimentiert wird und der verbleibende, kontaminierte Filterkuchen verfestigt und nuklear entsorgt wird, während das verbleibende, aktivitäts- und bleifreie Filtrat der Abwasserentsorgung zugeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse der Mischung solange durchgeführt wird, bis der Bleigehalt weniger als 0,1 g pro Liter beträgt, worauf diese noch eine Restradioaktivität aufweisende Lösung durch einen Kathionentauscher geführt wird, wodurch eine aktivitätsfreie und bleifreie 5% HBF_4-Säure erhalten wird.

18. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die dekontaminierten Metallteile mittels einer Wasserspülung gereinigt werden.

19. Verfahren nach Anspruch 10 zur Dekontamination von radioaktiv kontaminierten, geschlossenen Rohrsystemen aus Metall, dadurch gekennzeichnet, daß in das Rohrsystem die Mischung eingepumpt und während einer Zeit umgewälzt wird und schliesslich während einer weiteren Zeit das Reagenz über einen Ionentauscher führt.

20. Verfahren nach Anspruch 10 zur Dekontamination von radioaktiv kontaminierten, geschlossenen Rohr-

systemen aus Metall, dadurch gekennzeichnet, daß in das Rohrsystem das Gemisch eingepumpt und während einer Zeit umgewälzt wird, worauf das verunreinigte Reagenz abgepumpt und das Rohrsystem mit Wasser durchgespült wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das abgepumpte Reagenz elektrolytisch regeneriert wird.

22. Dekontiminationsmittel enthaltend Fluoroborsäure in wässriger Lösung mit einer Konzentration von 0,05 bis etwa 50 Mol/Liter, zur Lösung von radioaktiv kontaminierten, oxidierten oder nicht oxidierten Oberflächen von Gegenständen aus Metall, dadurch gekennzeichnet, daß das Dekontaminationsmittel eine Mischung von zwei verschiedenen Oxidationsmitteln enthält, von denen mindestens eines Hydrogen-Peroxid ist.

23. Dekontaminationsmittel nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß dasselbe vorzugsweise 5%ige Fluoroborsäure, 0,5 bis 2% Hydrogen-Peroxid H_2O_2 und 0,1 bis 2% Kalium-Permanganat $KMnO_4$ enthält.

Claims

1. Process for dissolving radioactively contaminated surfaces of metal articles, the articles to be decontaminated being contacted with a decontaminating agent containing fluoroboric acid in aqueous solution and having a concentration of 0.05 to approximately 50 mole/litre and the contaminated articles or at least their surfaces are dissolved by the decontaminating agent and then the contaminated materials are disposed of in nuclear manner, characterized in that additionally the surfaces of the radioactively contaminated components are brought into an oxidized state with an oxidant having an increased, faster solubility in fluoroboric acid and then the known decontamination process stages are performed.

2. Process according to claim 1, characterized in that hydrogen peroxide is used as the oxidant.

3. Process according to claim 2, characterized in that hydrogen peroxide in a concentration of less than 20 vol. % is used as the oxidant.

4. Process according to claim 1, characterized in that a mixture of hydrogen peroxide and a further oxidant is used as the oxidant.

5. Process according to one of the claims 1 to 4, characterized in that the oxidant is firstly contacted with the surface of the radioactively contaminated metal components and then with the fluoroboric acid, before the further decontamination process stages are performed.

6. Process according to claim 5, characterized in that the first two stages are repeated several times before performing the further decontamination stages.

7. Process according to claim 5 or 6, characterized in that the surfaces of the radioactively contaminated metal components are alternately sprayed with the oxidant and the fluoroboric acid.

8. Process according to claim 5 or 6, characterized in that the surfaces of the radioactively contaminated metal components are alternately immersed in an oxidant and in fluoroboric acid.

9. Process according to claim 1, characterized in that the surfaces of the radioactively contaminated metal components are contacted with a mixture of preferably 5% fluoroboric acid and 0.5 vol. % hydrogen peroxide.

10. Process according to claim 4, characterized in that the surface of the radioactively contaminated metal components is contacted with a mixture of preferably 5% fluoroboric acid, 0.5 to 2% hydrogen peroxide and 0.1 to 2% potassium permanganate.

11. Process according to claim 1, characterized in that the surfaces of the radioactive metal components are firstly degreased.

12. Process according to claim 1, characterized in that the radioactive metal components are dissolved at

ambient temperature in a bath of fluoroboric acid and oxidant.

13. Process according to claim 12, characterized in that a regenerative electrolysis of the contaminated mixture of fluoroboric acid and oxidant is performed at a temperature of preferably 25°C with a current density of 5 to 500 mA/cm^2.

14. Process according to claim 13, characterized in that the regenerative electrolysis of the contaminated mixture is performed below a voltage, which leads to oxygen evolution.

15. Process according to claim 12, characterized in that an electrolysis of the mixture of HBF_4 acid and oxidant is continued until the metal content is less than 0.1 g/litre and then the remaining HBF_4 acid is reused for repeating the process.

16. Process according to claim 12, characterized in that after carrying out electrolysis, the acid is neutralized by adding calcium hydroxide $Ca(OH)_2$ and the resulting deposit is filtered off and/or sedimented and the remaining, contaminated filter cake is solidified and disposed of in nuclear manner, whereas the remaining, activity-free and lead-free filtrate is supplied to the sewage disposal system.

17. Process according to claim 12, characterized in that the electrolysis of the mixture is performed until the lead content is less than 0.1 g/litre and then the solution still having a residual radioactivity is passed through a cation exchanger, so that an activity-free and lead-free 5% HBF_4 acid is obtained.

18. Process according to claim 10, characterized in that the decontaminated metal parts are cleaned by water rinsing.

19. Process according to claim 10 for decontaminating radioactively contaminated, closed metal pipe systems, characterized in that the mixture is pumped into the pipe system and circulated for a period of time and then, during a further period of time, the reagent is passed over an ion exchanger.

20. Process according to claim 10 for decontaminating radioactively contaminated, closed metal pipe systems, characterized in that the mixture is pumped into the pipe system and circulated for a period of time and then the contaminated reagent is pumped out and the pipe system is rinsed with water.

21. Process according to claim 20, characterized in that the pumped out reagent is electrolytically regenerated.

22. Decontaminant-containing fluoroboric acid in aqueous solution with a concentration of 0.05 to approximately 50 mole/litre for dissolving radioactively contaminated, oxidized or non-oxidized surfaces of metal articles, characterized in that the decontaminating agent contains a mixture of two different oxidants, whereof at least one is hydrogen peroxide.

23. Decontaminating agent according to claim 22, characterized in that the same preferably 5% fluoroboric acid contains 0.5 to 2% hydrogen peroxide H_2O_2 and 0.1 to 2% potassium permanganate $KMnO_4$.

Revendications

1. Procédé pour la dissolution de surfaces contaminées par la radioactivité appartenant à des objets métalliques, à l'occasion duquel les objets à décontaminer sont amenés au contact d'un agent de décontamination constitué d'acide fluoroborique en solution aqueuse dont la concentration va de 0,05 à 50 Moles/litre environ, et où les composants contaminés ou du moins leurs surfaces, sont dissous par l'action de l'agent de décontamination, où les matériaux contaminés sont éliminés en tant que déchets nucléaires, procédé caractérisé en ce qu'on met en outre à l'état oxydé les surfaces des composants contaminés par la radioactivité à l'aide d'un agent d'oxydation, lequel présente dans l'acide fluoroborique une rapidité de solubilité améliorée, ce sur quoi, immédiatement après, on met en oeuvre les étapes des procédés de décontamination connus.

2. Procédé d'après la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme agent d'oxydation du peroxyde d'hydrogène.

3. Procédé d'après la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme agent d'oxydation du peroxyde d'hydrogène en concentrations inférieures à 20 % en volume.

4. Procédé d'après la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme agent d'oxydation un mélange de peroxyde d'hydrogène et d'un autre agent d'oxydation.

5. Procédé d'après les revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on place d'abord l'agent d'oxydation au contact de la surface des composants métalliques contaminés par la radioactivité et en ce qu'on met immédiatement après la surface métallique en contact avec l'acide fluoroborique, avant que ne soient mises en oeuvre les autres étapes du procédé de décontamination.

6. Procédé d'après la revendication 5, caractérisé en ce qu'on recommence plusieurs fois les deux premières étapes avant d'effectuer les étapes de décontamination suivantes.

7. Procédé d'après la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les surfaces des composés métalliques contaminés par la radioactivité sont aspergées alternativement par l'agent d'oxydation et l'acide fluoroborique.

8. Procédé d'après la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les surfaces des composants métalliques contaminés par la radioactivité sont plongées alternativement dans un agent d'oxydation et dans l'acide fluoroborique.

9. Procédé d'après la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en contact les surfaces des composants métalliques contaminés par la radioactivité avec un mélange constitué de préférence d'acide fluoroborique à 5 % et de 0,5 % en volume de peroxyde d'hydrogène.

10. Procédé d'après la revendication 4, caractérisé en ce qu'on met en contact les surfaces des composants métalliques contaminés par la radioactivité avec un mélange constitué de préférence d'acide fluoroborique à 5 %, de 0,5 % à 2 % en volume de peroxyde d'hydrogène et de 0,1 à 2 % en volume de permanganate de potassium.

11. Procédé d'après la revendication 1, caractérisé en ce que l'on dégraisse d'abord les surfaces des composés métalliques radioactifs.

12. Procédé d'après la revendication 1, caractérisé en ce que l'on dissout les composants métalliques radioactifs à température ambiante dans un bain constitué d'acide fluoroborique et d'un agent d'oxydation.

13. Procédé d'après la revendication 12, caractérisé en ce que l'on procède à une électrolyse pour régénérer le mélange contaminé constitué d'acide fluoroborique et d'un agent d'oxydation, de préférence à une température de 25°C et avec une densité de courant comprise dans l'intervalle allant de 5 à 500 mA/cm^2.

14. Procédé d'après la revendication 13, caractérisé en ce que l'on procède à l'électrolyse régénératrice du mélange contaminé sous une différence de potentiel qui provoque un dégagement d'oxygène.

15. Procédé d'après la revendication 12, caractérisé en ce que l'on procède à une électrolyse du mélange constitué d'acide HBF_4 et d'un agent d'oxydation jusqu'à ce que la teneur en métal soit inférieure à 0,1 g/litre, procédé dans lequel l'acide HBF_4 restant est réemployé pour la répétition du processus.

16. Procédé d'après la revendication 12, caractérisé en ce que, après avoir procédé à l'électrolyse, on neutralise l'acide par l'adjonction d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ et que l'on procède à la filtration et/ou à la sédimentation du précipité qui s'est formé, et en ce qu'on procède au compactage du gâteau de filtrage contaminé qui reste et qu'on l'élimine sous forme de déchet nucléaire, tandis que le filtrat restant qui est exempt de plomb et de radioactivité est éliminé dans les eaux résiduaires.

17. Procédé d'après la revendication 12, caractérisé en ce que l'on procède à l'électrolyse du mélange jusqu'à ce que la teneur en plomb soit inférieure à 0,1 g/litre, procédé dans lequel cette solution qui présente encore une radioactivité, est amenée au contact d'un échangeur de cations grâce auquel on récupère une solution d'HBF_4 à 5 % exempte de radioactivité et de plomb.

18. Procédé d'après la revendication 10, caractérisé en ce que l'on nettoie les pièces métalliques déconta-

minées en les rinçant à l'eau.

19. Procédé d'après la revendication 10, pour la décontamination des systèmes fermés de tuyauteries métalliques contaminées par la radioactivité, caractérisé en ce que l'on injecte le mélange par pompage à l'intérieur du système de tuyauteries et en ce qu'on le fait circuler pendant un certain temps, après quoi on amène le réactif au contact d'un échangeur d'ions, pendant un certain temps.

20. Procédé d'après la revendication 10, pour la décontamination des systèmes fermés de tuyauteries métalliques contaminées par la radioactivité, caractérisé en ce qu'on injecte le mélange par pompage dans le système de tuyauteries et en ce qu'on le fait circuler pendant un certain temps, après quoi l'on extrait par pompage le réactif pollué et l'on rince le système de tuyauteries avec de l'eau.

21. Procédé d'après la revendication 20, caractérisé en ce que l'on régénère par électrolyse le réactif extrait par pompage.

22. Agent de décontamination contenant de l'acide fluoroborique en solution aqueuse suivant une concentration allant de 0,05 à environ 50 Moles/litre, pour la mise en solution des surfaces contaminées par la radioactivité, oxydées ou non oxydées, appartenant à des objets métalliques, caractérisé en ce que l'agent de décontamination contient un mélange constitué de deux agents d'oxydation différents, dont l'un au moins est du peroxyde d'hydrogène.

23. Agent de décontamination selon la revendication 22, caractérisé en ce que ce même agent de décontamination contient de préférence 5 % d'acide fluoroborique, de 0,5 à 2 % de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et de 0,1 à 2 % de permanganate de potassium $KMnO_4$.

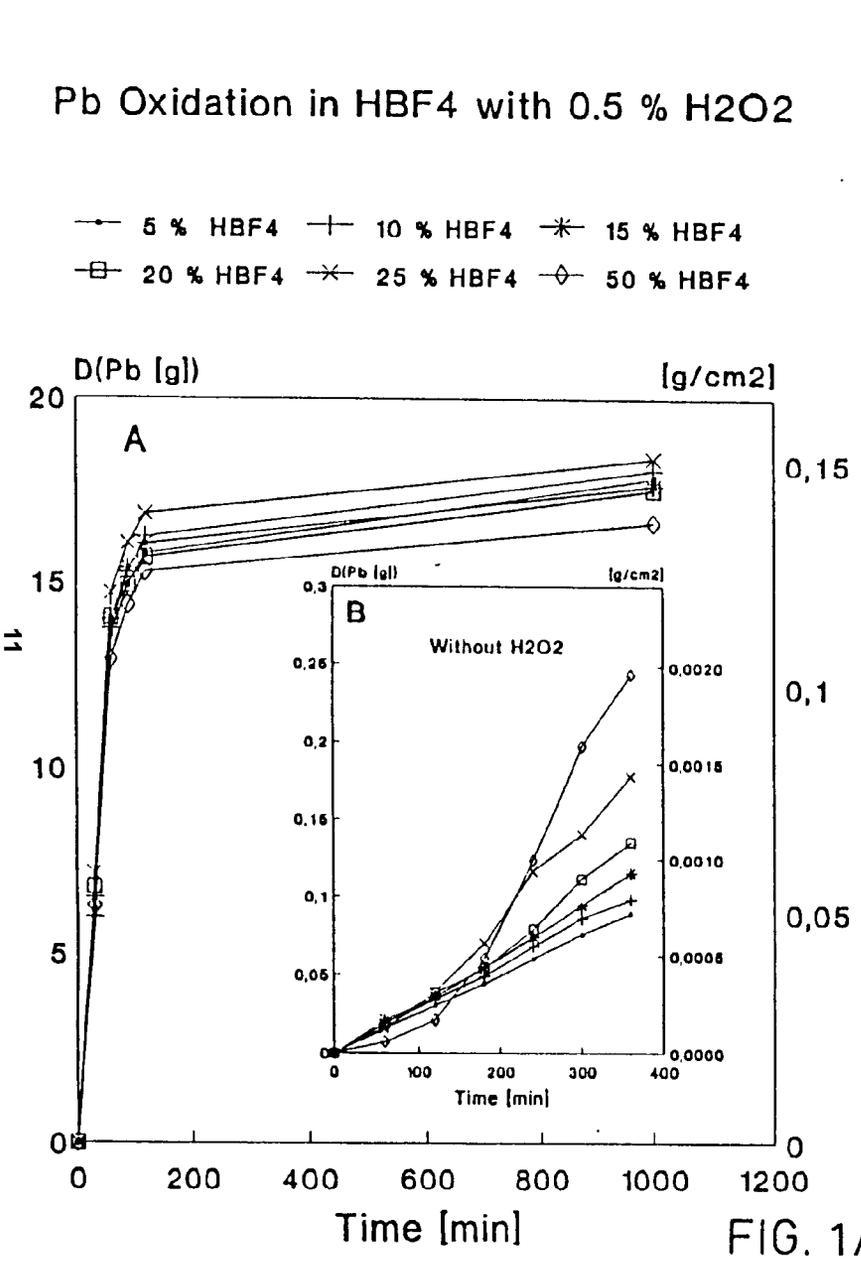

FIG. 1A+B

Kathode: $Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$

Anode: $Pb^{2+} - 2e^- + 2HO \longrightarrow PbO_2 + 4H^+$

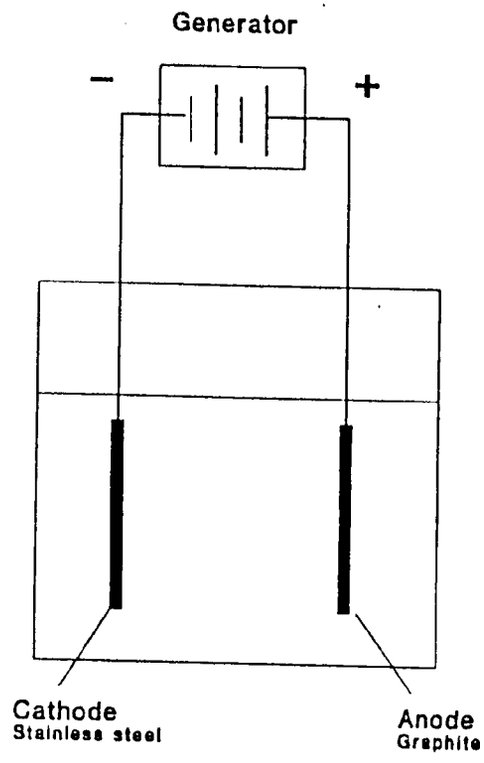

FIG. 4

EP 0 483 053 B1

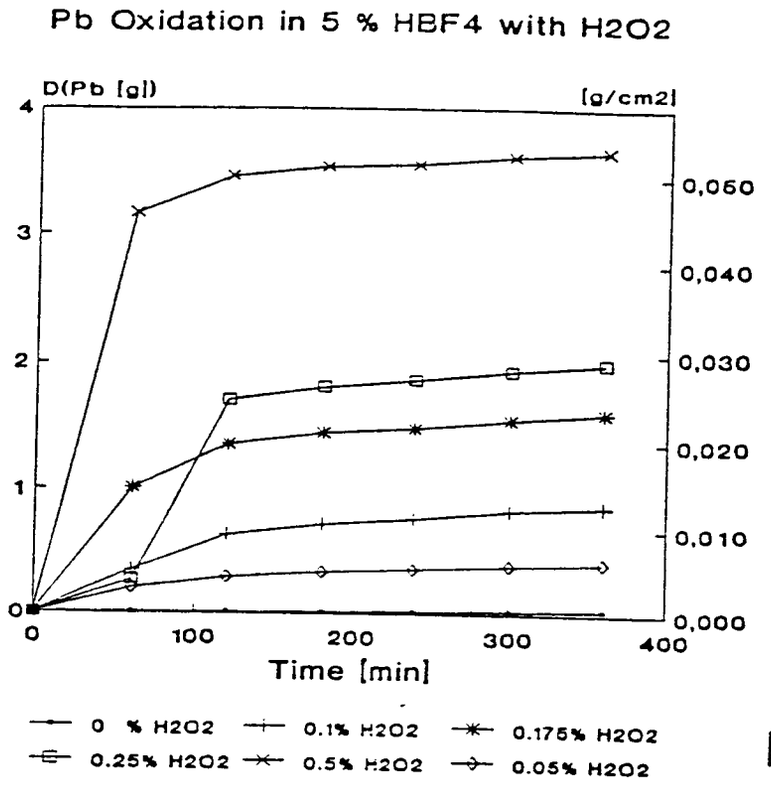
Pb Oxidation in 5 % HBF4 with H2O2
D(Pb [g])
[g/cm2]
4
3
2
1
0
0,060
0,040
0,030
0,020
0,010
0,000
0
100
200
300
400
Time [min]
0 % H2O2
0.1% H2O2
0.175% H2O2
0.25% H2O2
0.5% H2O2
0.05% H2O2

FIG. 2A

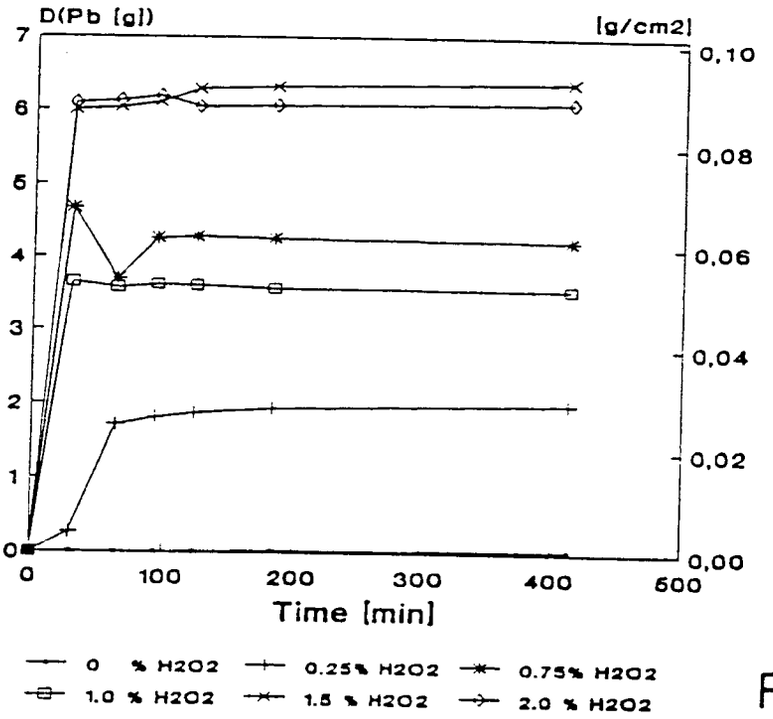
D(Pb [g])
[g/cm2]
7
6
5
4
3
2
1
0
0,10
0,08
0,06
0,04
0,02
0,00
0
100
200
300
400
500
Time [min]
0 % H2O2
0.25% H2O2
0.75% H2O2
1.0 % H2O2
1.5 % H2O2
2.0 % H2O2

FIG. 2B

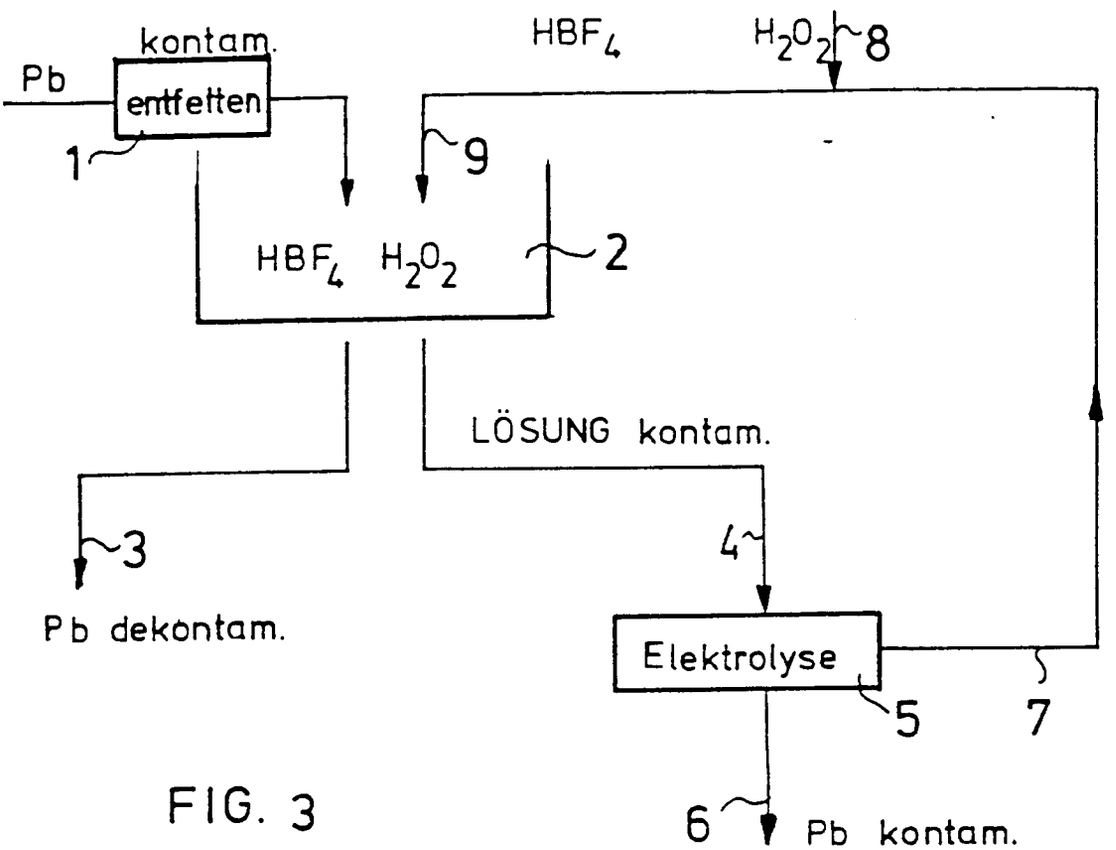
kontam.
Pb
entfetten
1
HBF4
H2O2
8
9
HBF4 H2O2
2
LÖSUNG kontam.
3
Pb dekontam.
4
Elektrolyse
5
7
6
Pb kontam.

FIG. 3

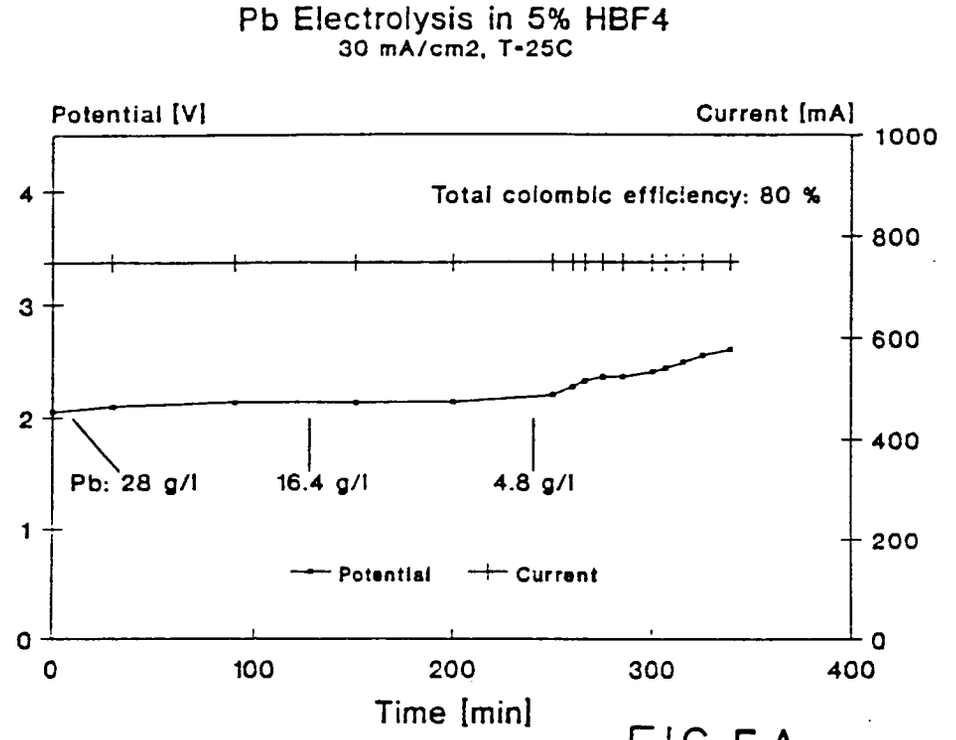
Pb Electrolysis in 5% HBF4
30 mA/cm2, T-25C
Potential [V]
Current [mA]
Total colombic efficiency: 80 %
Pb: 28 g/l
16.4 g/l
4.8 g/l
Potential
Current
Time [min]

FIG. 5A

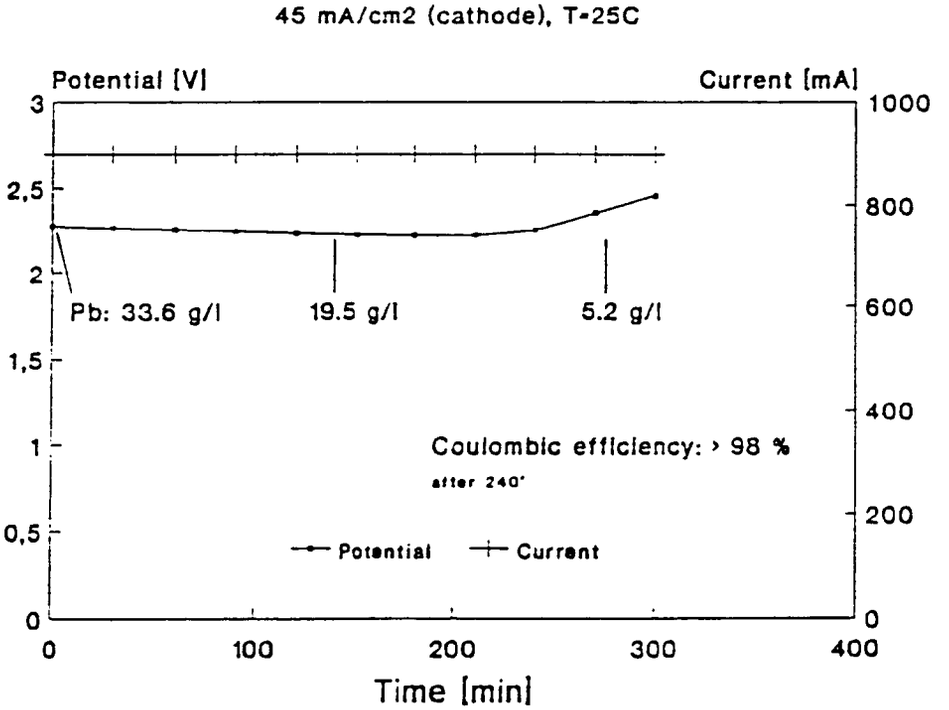
45 mA/cm2 (cathode), T-25C
Potential [V]
Current [mA]
Pb: 33.6 g/l
19.5 g/l
5.2 g/l
Coulombic efficiency: > 98 %
after 240'
Potential
Current
Time [min]

FIG. 5B