

EUR 4187 d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

**REINIGUNG UND DEKONTAMINATION
RADIOAKTIV VERSEUCHTER KLEIDUNG**

von

G. MOSSELMANS und J. NIENHAUS

1968



**Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien**

Protektion

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Gemeinschaften ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Kommission der Europäischen Gemeinschaften, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 3,20	FF 4,—	FB 40,—	Lit. 500	Fl. 3,—
------------------------	--------	---------	----------	---------

verkauft.

Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.

Gedruckt von Guyot, s.a.
Brüssel, Dezember 1968

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 4187 d

REINIGUNG UND DEKONTAMINATION RADIOAKTIV VERSEUCHTER KLEIDUNG, von G. MOSSELMANS und J. NIENHAUS

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM
Gemeinsame Kernforschungsstelle - Forschungsanstalt Ispra (Italien)
Protektion
Luxemburg, Dezember 1968 - 20 Seiten - FB 40

Es wird die Entwicklung eines Verfahrens zur vollständigen Dekontamination radioaktiv verseuchten Baumwolle-Cellulosematerials beschrieben. Das Verfahren hat sich im praktischen Betrieb über einen langen Zeitraum bewährt. Bei vollständiger Dekontamination wird das Material nicht geschädigt, die Abwasseraufbereitung nicht störend beeinflusst.

Modellvorstellungen für die Fixierung von Fremdstoffen am Gewebe, die auf die Besonderheiten der radioaktiven Kontamination und Dekontamination eingehen, werden gegeben.

EUR 4187 d

CLEANING AND DECONTAMINATION OF CLOTHES
by G. MOSSELMANS and J. NIENHAUS

European Atomic Energy Community - EURATOM
Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)
Protection
Luxembourg, December 1968 - 20 Pages - FB 40

The development of a process for complete decontamination of cotton-cellulose material is described. The method has been successful in practice for a long time. With complete decontamination the material becomes not damaged, trouble of waste-water treatment is not caused by the method.

Models for fixation of compounds on the textiles are given, which take in account the special cases of radioactive contamination and decontamination.

EUR 4187 d

CLEANING AND DECONTAMINATION OF CLOTHES
by G. MOSSELMANS and J. NIENHAUS

European Atomic Energy Community - EURATOM
Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)
Protection
Luxembourg, December 1968 - 20 Pages - FB 40

The development of a process for complete decontamination of cotton-cellulose material is described. The method has been successful in practice for a long time. With complete decontamination the material becomes not damaged, trouble of waste-water treatment is not caused by the method.

Models for fixation of compounds on the textiles are given, which take in account the special cases of radioactive contamination and decontamination.

EUR 4187 d

CLEANING AND DECONTAMINATION OF CLOTHES
by G. MOSSELMANS and J. NIENHAUS

European Atomic Energy Community - EURATOM
Joint Nuclear Research Center - Ispra Establishment (Italy)
Protection
Luxembourg, December 1968 - 20 Pages - FB 40

The development of a process for complete decontamination of cotton-cellulose material is described. The method has been successful in practice for a long time. With complete decontamination the material becomes not damaged, trouble of waste-water treatment is not caused by the method.

Models for fixation of compounds on the textiles are given, which take in account the special cases of radioactive contamination and decontamination.



EUR 4187 d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

REINIGUNG UND DEKONTAMINATION RADIOAKTIV VERSEUCHTER KLEIDUNG

von

G. MOSSELMANS und J. NIENHAUS

1968



Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra - Italien

Protektion

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Entwicklung eines Verfahrens zur vollständigen Dekontamination radioaktiv verseuchten Baumwolle-Cellulosematerials beschrieben. Das Verfahren hat sich im praktischen Betrieb über einen langen Zeitraum bewährt. Bei vollständiger Dekontamination wird das Material nicht geschädigt, die Abwasseraufbereitung nicht störend beeinflusst.

Modellvorstellungen für die Fixierung von Fremdsubstanzen am Gewebe, die auf die Besonderheiten der radioaktiven Kontamination und Dekontamination eingehen, werden gegeben.

SCHLAGWORTE

DECONTAMINATION
CELLULOSE
COTTON
ADSORPTION

REINIGUNG UND DEKONTAMINATION RADIOAKTIV VERSEUCHTER KLEIDUNG **)

1. EINLEITUNG

1.1 Allgemeines

Die in Reaktorbetrieben und heissen Labors vorgeschriebene Berufskleidung +) erleidet nicht nur eine normale Verschmutzung, sie wird zusaetzlich radioaktiv kontaminiert. Um Verschleppungen von Aktivitaet zu vermeiden, muss diese Berufskleidung betriebsintern gewaschen werden. Die Waescherei wird somit Teil der Dekontaminationsanlage. [1]

Kleidungsstuecke, die nicht vollstaending dekontaminiert werden koennen, muessen wie radioaktiver Abfall behandelt werden.

Hierbei entstehende hohe zusaetzliche Kosten - Brikettierung oder Veraschung zur Volumenverminderung, Ueberfuehrung in fixierte, gegen Verschleppung sichere Form, endgueltige Lagerung etc.-lassen eine vollstaendige Entfernung der Aktivitaet wuensenswert erscheinen.

Die in der Literatur und in Patenten beschriebenen Waschverfahren, die im Grunde darauf hinauslaufen, dass die handelsueblichen Waschmittel durch Zusatz von Chelat- oder Komplex-Bildnern erweitert werden, sind nach unseren Erfahrungen und Tests nur zu etwa 90% wirksam. Bis zu 10% der gewaschenen Stuecke bleiben auch nach wiederholten Waschungen noch kontaminiert.

+) Ausschliesslich Baumwolle, chemisch zu betrachten als Cellulose [2].

**) Manuskript erhalten am 14. August 1968.

Wir koennen uns deshalb, aus einer Betrachtung des Problems in seiner Gesamtheit heraus, durchaus nicht der immer wieder in der Literatur [z.B.2] geaeusserten Behauptung anschliessen, dass die in der Haushalt- und Industriewaescherei ueblichen Verfahren fuer den Dekontaminationsbetrieb in gleicher Weise oekonomisch sind.

Abgesehen von diesem unbefriedigenden Ergebnis, ist die Moeglichkeit der Anwendung von Komplex- und insbesondere Chelat-Bildnern abhaengig von der Art der nachtraeglichen Wasseraufbereitung: eine Dekontamination der Abwaesser durch Faellungsmethoden schliesst die Anwendung dieser Substanzen im Waeschereibetrieb aus.

1.2 Besonderheiten der radioaktiven Kontamination

In der Waschtechnik unterscheidet man bei der konventionellen Verschmutzung - wobei "Schmutz" ganz allgemein als unerwuenschte gewebefremde Substanz aufgefasst wird - zwischen

- a) in das Gewebe eingelagerten oder auf der Gewebeoberflaeche abgelagerten Schmutzteilchen und
- b) auf die Faser aufgezogenem Schmutz, der aus Loesungen stammt.

Fuer die herkoemmlische Waschtechnik unterscheiden sich diese beiden Arten der Verschmutzung durch den Schwierigkeitsgrad der Entfernung vom Gewebe. Grundsaezlich sind beide Arten nur physikalisch an der Faser gebunden, wobei jedoch die letztere tiefer in das Gewebe eindringen kann.

Die verschiedenen, teilweise gruendlich durchgerechneten Theorien des Waschvorgangs sind ausfuhrlich z.B. in [4] behandelt.

Bei der radioaktiven Kontamination handelt es sich im allgemeinen um

mengenmässig sehr kleine Anteile an Fremdschubstanz, die entfernt werden müssen.

Die oben gegebene Unterteilung der Verschmutzungsarten reicht zur Erklärung der Phänomene bei der radioaktiven Kontamination nicht aus. Die beiden genannten Arten erfassen nur den Anteil der Kontamination, der an der Cellulose nicht chemisch fixiert ist. Hauptsächlich dieser Anteil, z.B. radioaktiver Staub aller möglichen Art, wird durch die herkömmlichen Waschprozesse, die vor allem durch Grenzflächenkräfte wirken, entfernt.

Siewert und Schiroka weisen in ihrem ausgezeichneten zusammenfassenden Bericht [5] auf weitere Möglichkeiten der Bindung von Kontamination an Baumwolle=Cellulose hin:

Die als Polyglucose aufgebaute Cellulose hat günstigstenfalls eine Glucosezahl ⁺⁾ von 2 000 - 800. Mit zunehmender Oxydation beim Gebrauch, beim Waschen etc. erhöht sich der Anteil an Carboxylgruppen auf ein Mehrfaches dieses Wertes. Diese Carboxylgruppen sind verantwortlich für die (eingehend studierte) Fähigkeit der Cellulose, ganz allgemein als Kationenaustauscher zu arbeiten. Hierbei werden Schwermetalle und Erdalkalien sowie Wasserstoff wesentlich fester gebunden als Alkali-Ionen.

Ein weiterer Mechanismus der Bindung von Kontamination besteht darin, dass die in wässrigem Medium vorwiegend negativ aufgeladenen Textilfasern (s.u.a. auch Lit. [4]). ganz allgemein positiv geladene Fremdteilchen und im besonderen in Kolloidform vorliegende Verbindungen von Elementen der 2.-4. Gruppe des Periodensystems sehr fest adsorbieren (Lit. s. [5]).

Bei der Übertragung der in der Färbetheorie gültigen Vorstellungen

⁺⁾ Glucosezahl=Anzahl Glucosereste, die auf eine Carboxylgruppe entfällt.

auf die Vorgänge bei der Kontamination ergeben sich eine Reihe weiterer Modelle für die Fixierung von Kontamination:

Einmal können Metallionen ausser an den Karboxylgruppen auch an der Hydroxylgruppe der Cellulose direkt gebunden werden. Derartige Komplexe entstehen z.B. bei der Beizung von Fasern mit Metallsalzen zur Beeinflussung der Färbbarkeit.

Zum anderen können auf die Faser organische Substanzen aufziehen, die zur H-Brückenbindung befähigte Gruppen enthalten. Diese wiederum bilden mit Metallionen in einem weiteren Schritt wasserunlösliche Verbindungen (in der Farbtechnik sog. Farblacke), die somit fest an der Faser gebunden sind. Derartige Fixierungen können resultieren

- a) aus der Beladung der Faser mit dem sehr komplex zusammengesetzten Schmutz+Kontamination,
- b) aus dem Waschprozess mit dem Nebeneinander von reaktionsfähigen Fettsäuren, Proteinbruchstücken, Tensiden mit kontaminierenden Metallionen, wobei die gleichzeitigen hohen Elektrolytkonzentrationen das Aufziehen auf die Faser fördern.

Die mitunter äusserst schwierig zu beseitigende Kontamination zwingt dazu, chemische Fixierung von Fremdschmutz neben der rein mechanischen Kontamination anzunehmen.

Grenzflächenaktive Stoffe, die im normalen Waschprozess eingesetzt werden, sind nicht in der Lage, dieserart fixierte Kontamination zu beseitigen. Auch Chelat-Bildner sind nicht fähig, die chemische Fixierung von Kontamination an der Cellulosefaser reversibel zu machen. Die häufig empfohlenen organischen Säuren [7], die lösliche Metallkomplexe bilden, schädigen die Faser bekanntermassen stark [3] und sind erfolglos im Falle fixierter Kontamination.

Kombinationen von grenzflächenaktiven Substanzen, die einen Umhüllungs- und Umpolungseffekt der Fremdteilchen zeitigen, mit Polyphosphaten [2], die teils als Komplexbildner im klassischen Sinne, teils als flüssige Ionenaustauscher wirken, haben in solchen Fällen - zumindest in vertretbaren Wasch- und Einwirkungszeiten - nur noch unvollständige Dekontaminationswirkung.

Die in der Färbeindustrie zum Entfernen der Metallbeizen eingesetzten Reduktionsmittel sind nur in speziellen Fällen erfolgreich, z.B. dann, wenn das Kation in einer höheren Wertigkeitsstufe auf die Faser aufzieht und leicht zu einer nichtfixierbaren tieferen Wertigkeitsstufe reduzierbar ist (Cr, Co,).

Aus der Betrachtung der Cellulose als Kationenaustauscher und den von Schönfeld und Broda aufgestellten Verdrängungsreihen (Lit.s. [5]) folgt, dass Säuren bzw. H^+ -Ionen ihre volle Wirksamkeit nur bei sehr niedrigen p_H -Werten um 1 entfalten können, d.h. wenn das Austauschgleichgewicht durch ein Überangebot an H^+ völlig auf der H^+ -Seite liegt.

Bei der Entwicklung spezieller Dekontaminationsschritte ist darauf zu achten, dass ursprünglich nur mechanisch aufgebraachte Kontamination nicht durch alkalisch oder sauer geführte Waschprozesse mit hoher Elektrolytkonzentration auf der Faser fixiert wird.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Dekontaminations - Versuche

Allgemeines

Die im folgenden beschriebenen Waschversuche wurden durchweg mit im praktischen Betrieb kontaminierten Material mit fixierter Kontamina-

tion durchgeführt.

Unter fixierter Kontamination verstehen wir hierbei solche, die sich durch mindestens 5-maliges Waschen mit One-shoot-Produkten unter Zusatz von EDTA und Polyphosphaten oder im zitronensauren Bereich nicht beseitigen liess. (Lit. [2], [5], [8], [9], [10], [11])

Die Ausgangskontamination ist immer ein Durchschnitt von mindestens zehn gekennzeichneten Stücken, der gleich 100% gesetzt wurde.

Bei allen Versuchen war die Waschflottenmenge konstant 100 ltr und die Wäschemenge konstant 10 kg.

Ein grundsätzlicher Nachteil der verwendeten 20 kg Trommelmaschine ist das Fehlen eines Schleuderganges:

Ein Gewichtsteil maschinennasse Wäsche enthält rund 2 Gewichtsteile Wasser; daher ist der Verteilungskoeffizient so niedrig, dass zum Auswaschen von gelösten und dispergierten Stoffen mit viel Wasser und häufig gespült werden muss. Der Verlauf des p_H des Spülwassers wird verfolgt; es wird mit entionisiertem Wasser bis zum Neutralpunkt gespült. Sogenannte Neutralisationen während der Spülung sind unsinnig, da die entstehenden Neutralsalze mit dem gleichen Verteilungsvorgang wie die jeweils neutralisierten H^+ - oder OH^- - Ionen aus der Wäsche ausgespült werden müssen.

Die Entfernung gelöster und dispergierter Kontamination unterliegt ebenfalls dem Verteilungsgesetz.

Die Bedingungen gehen aus den tabellierten Protokollen hervor. Die Angaben in der Spalte der Spülvorgänge verstehen sich für jede einzelne Spülung, d.h. bei einer Operation "Spülen (5x)" wurde 5 mal mit je 70 l Wasser gespült etc.; der p_H -Wert und die Temperatur in dieser Spalte sind die Werte nach der letzten Spülung.

Nach jedem Waschvorgang wurde das gesamte Material gemessen, die Dekontamination einzelner gekennzeichnete Stücke wurde verfolgt.

Kontamination mit Anionen, z.B. ^{131}J , wurde nicht untersucht, da bei den hochalkalischen Waschflotten eine vollständige Dekontamination von vornherein zu erwarten ist. Dies stimmt auch mit den Erfahrungen anderer Autoren überein. [7]

2.2 Messung der Kontamination

Hierzu wird ein rate-meter mit einer kombinierten Scintillationssonde (0,5 mm Plastik + ZnS, sog. ASPN-Monitor) verwendet. Die Nachweiswahrscheinlichkeit des Gerätes liegt für die meisten β -Strahler, d.h. im 1 MeV-Bereich, bei 30%.

Die geringe Nachweiswahrscheinlichkeit des Gerätes für sehr weiche β -Strahler und γ -Strahler ist von geringer praktischer Bedeutung: einerseits liegen die höchstzulässigen Kontaminationen für diese Nuklide höher, andererseits wird bei einer Kontamination, die sich auf solche Nuklide beschränkt, der Messbetrieb entsprechend modifiziert. Die Nachweiswahrscheinlichkeit des Gerätes für α -Strahler liegt bei 40%. Allerdings bildet auch die Kontamination mit reinen α -Strahlern einen höchst seltenen Ausnahmefall. Rein α -kontaminiertes Material ist besonders gekennzeichnet und wird gesondert gemessen und dekontaminiert. +)

+) Nach von uns angeregten Untersuchungen von S. Orecher, CCR Ispra, kann ein mit Lösungen reiner α -Strahler getränktes Gewebe je nach Qualität bis zu 85% der enthaltenen α -Aktivität selbst absorbieren. Legt man die Verdopplung des Null-Effekts ($1-3 \text{ imp/sec} \times \text{dm}^2$) als Kontrollkriterium zugrunde, so ist man bei der gegebenen Nachweiswahrscheinlichkeit des Gerätes auch in diesen für die Messung extrem ungünstigen Fällen immer unter der höchstzulässigen Kontaminationsgrenze.

Bewirkt die Rest-Kontamination bei der Endkontrolle eine Verdopplung des Null-Effektes, so wird das Wäschestück nicht ausgeliefert.

Die Dimension der Messwerte ist $\text{imp/sec} \times \text{dm}^2$; der Nulleffekt liegt bei 10-15, die Messwerte des Testmaterials liegen im Bereich von 100 - 25 000. Oberflächenkontaminationen werden meist in $\mu\text{Ci}/\text{cm}^2$ angegeben. Aus der Definition des μCi als der Menge eines radioaktiven Nuklides, die $3.7 \cdot 10^4$ Zerfälle/sec liefert, lässt sich die Oberflächenkontamination aus der Impulszahl bei bekannter Nachweiswahrscheinlichkeit des Monitors berechnen:

Bei einer durchschnittlichen gegebenen Energie der β -Teilchen von 1 MeV hat der Monitor eine Nachweiswahrscheinlichkeit von $\approx 30\%$. Seine Messoberfläche beträgt 100 cm^2 . Wir erhalten bei einer Impulszahl von $n \text{ imp/sec} \times \text{dm}^2$.

$$\frac{n \text{ imp/sec}}{100 \text{ cm}^2 \times 30\% \times 3,7 \times 10^4 \frac{\text{Zerfälle}}{\text{sec} \times \mu\text{Ci}}} \approx n \times 10^{-6} \frac{\mu\text{Ci}}{\text{cm}^2}$$

Da die maximal zulässige Kontamination von Berufskleidung je nach Radiotoxizität bei $10^{-4} - 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$ liegt, ist die Messempfindlichkeit von etwa $10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$ auch bei grossem Messfehler ausreichend.

Für die in diesem Bericht angegebenen Messwerte kann der Fehler wie folgt abgeschätzt werden:

Die während der Dekontaminationsvorgänge verfolgten Stücke und auch die Stellen auf diesen Stücken, die eine bestimmte Kontamination aufweisen, waren gekennzeichnet. Dadurch ist der relative Messfehler gleich dem statistischen Fehler. Dieser liegt für die Messgrenze und bei kleinster Zeitkonstante des Gerätes bei 20%. Bei Messungen mit grösserer Zeitkonstante oder bei höherer Kontamination wird der

statistische Fehler vernachlässigbar.

Die Reproduzierbarkeit der Messwerte bleibt innerhalb weniger Prozent sicher konstant.

2.3 Produkte

Die handelsüblichen One-shoot Produkte sind gebrauchsfertige Mischungen der verschiedenen notwendigen Grundprodukte. Man hat jedoch mit einem One-shoot Produkt nur die Möglichkeit, die Konzentration zu variieren und ist im übrigen festgelegt.

Spezialisierte Firmen stellen dagegen Grundmischungen her, die eine bessere Anpassung an die jeweiligen Probleme erlauben.

Es empfiehlt sich jedoch aus der Gesamtproblemstellung des Umgangs mit oder der Beseitigung von Aktivität, auf Produkte mit unbekannter Zusammensetzung und mit Phantasienamen zu verzichten. Wir sind grundsätzlich bestrebt, nur wohldefinierte Chemikalien genau bekannter Zusammensetzung zu verwenden. Nur so behält man den Prozess unter Kontrolle und hat zusätzlich eine beträchtliche Kostenersparnis.

Als Grundchemikalien kommen in Frage und werden von uns verwendet:

- a) Seife: Na-Stearinseife mit geringer Schaumentwicklung.
- b) Na-alkylaryl-sulfonate: gebräuchliche Syndets.
- c) Na-carboxymethylcellulose (CMC): Waschhilfsmittel, erhöht Schmutztragevermögen, wird wasserunlöslich an der Faser adsorbiert und entfaltet dabei schmutzabweisende Wirkung.
- d) Nichtionogene Tenside: Emulgatoren, Dispersionsmittel
(z.B. mit Aethylenoxyd kondensierte Alkylphenole.)
- e) Na-perborat, Na-hypochlorit-Lösung, Na-Chlorisocyanur: Sauerstoffbleiche.

- f) Tri-Na-phosphat }
Na-Hydroxyd } Waschalkalien
- g) Na-metasilikat: Waschalkali, Dispersionsstabilisator (Schmutzträger),
Stabilisator für Sauerstoffbleiche, Inhibitor für Aluminium in alkalischer
Lösung.
- h) Na-Tripolyphosphat, Na-hexametaphosphat: Komplexbildner, "flüssige
Ionenaustauscher", Dispersionsstabilisator (sog. Calgone).
- i) Ammoniumbifluorid }
Salz-, Salpetersäure } Dekontaminationsmittel
- k) Für Versuchszwecke: Citronensäure, Na-Bisulfitlösung, Ammoniaklösung,
Na-Thiosulfat, Na-Aethyldiamintetraessigsäure (Na-EDTA), Soda,
Na-Sulfat.
- l) Solvents: hochsiedende Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Solvesso 150,
ein im Bereich 190-210°C siedendes Aromatengemisch.

Als Detergent "MN" verwenden wir ein von uns zusammengestelltes Produkt
(heiss mit gleichen Anteilen Wasser flüssig angesetzt, kalt eine
homogene Paste) mit folgender Zusammensetzung

Stearin-Seife	15%
Nonionics (Nonylphenole condensiert mit 7, 16, 34 Mol Aethylenoxyd, Tridecylalkohol condensiert mit 7 Mol Aethylenoxyd)	5
Carboxymethylcellulose	2,5
Dodecylbenzolsulfonat	2,5
Na-metasilikat	15
Na-hexametaphosphat	10
Natripolyphosphat	15
Na-hydroxyd	10
Na-triphosphat	25

Chelatbildner werden beim Waschprozess nicht verwendet, die Nuklide werden also keinesfalls in eine nicht-fällbare Form überführt.

Die Konzentration der einzelnen Produkte wird bei den Versuchsbedingungen angegeben.

2.4 Dekontaminations-Versuche, Protokoll

Dekontaminationstest Nr.1 , Solvent-Vorwaschung

Operation	t/min	T°C	Zusatz	P _H	Kontamination in % (Ausgangskont.=100%)
(1) Solvent- Waschung	10	80	Nonionics 100 g Solvesso 400 g	7	
(2) Spülen 2x	5	60		7	37
(3) Alkalische Bleichwaschung	10	80	MN 200 g Chlorisocyanur 50 g	11- 12	
(4) Spülen 5x	5	20		7	35

Dekontaminationstest Nr.2 , Ionenaustausch mit Alkali

Operation	t/min	T°C	Zusatz	P _H	Kontamination in % (Ausgangskont.=100%)
(1) Austausch kalt	60	20	NaOH 10 kg	14	
(2) Spülen 5x	5	20		7	100
(3) Austausch heiss	10	80	NaOH 5 kg	14	
(4) Spülen 5x	5	20		7	100

Dekontaminationstest Nr.3 , Waschung mit sauren Fluoriden, saure Oxydation

Operation	t/min	T°C	Zusatz	P _H	Kontamination in % (Ausgangskont.=100%)
(1) Alkalische Bleichwäsche	10	80	MN 200 g Chlorisocyanur 100 g	10	
(2) Spülen 5x	5	20		7	100
(3) saure Wäsche	10	80	NH ₄ HF ₂ 500 g	2	
(4) Spülen 5x	5	20		7	47
(5) saure Wäsche	10	80	NH ₄ HF ₂ 500 g	2	
(6) Spülen 5x	5	20		7	45
(7) saure Oxydation	10	80	Chlorisocyanur 500 g NH ₄ HF ₂ 500 g	2	
(8) Spülen 5x	5	20		7	23
(9) saure Wäsche	10	80	NH ₄ HF ₂ 500 g	2	
(10) Spülen 5x	20			7	17

Dekontaminationstest Nr.4 , Reduktion in saurer Lösung

Operation	t/min	T°C	Zusatz	p _H	Kontamination in % (Ausgangskont.=100%)
(1) saure Reduktion	10	80	NaHSO ₃ -Lg.25%ig:		
			2 ltr	2-3	
(2) Spülen 5x	5	20		7	65, starke cross-contamination
(3) saure Waschung	10	80	NH ₄ HF ₂ : 500 g	2	
(4) Spülen 5x	5	20		7	15

Dekontaminationstest Nr.5 , salzsaure Waschung

Operation	t/min	T°C	Zusatz	p _H	Kontamination in % (Ausgangskont.=100%)
(1) saure Wäsche	10	70	Techn.HCl:3 ltr	0-1	
(2) Spülen 5x	5	20		7	64
(3) saure Wäsche	10	80	Techn.HCl:3 ltr	0-1	
(4) Spülen	5	20		7	49

Dekontaminationstest Nr.6 , salpetersaure Waschung

Operation	t/min	T°C	Zusatz	p _H	Kontamination in % (Ausgangskont.=100%)
(1) saure Wäsche	10	60	techn.HNO ₃ :3 ltr	0-1	
(2) Spülen 5x	5	20		7	0

2.5 Bestimmung der Nuklide

Um Aufschluss über die als fixierte Kontamination vorliegenden Nuklide zu bekommen, haben wir einzelne Stücke mit dem 400-Kanal Instrument der TMC, Northhaven, Conn.,USA, Modell 402, untersucht. Zur Messung wurde ein NaJ -Kristall 3"x3" verwendet; die Versuchsbedingungen richteten sich nach der Höhe der Kontamination.

Die Ergebnisse der qualitativen Multikanal-spektrometrie sind in Tab.1 aufgeführt.

Die Zahlen in den Spalten der Nuklide sind so zu verstehen, dass durch (1) das jeweils wichtigste, durch (2) das jeweils zweitwichtigste Nuklid u.s.f. gekennzeichnet ist.

Gruppe 1 umfasst Stücke, die nur alkalisch-grenzflächenaktiv mit EDTA-Zusatz gewaschen worden waren.

In Gruppe 2 sind Stücke aufgeführt, die nach 1-maligem Waschen mit 1%iger HNO_3 noch Kontamination zeigten.

Gruppe 3 enthält Stücke, die auch nach 3maligem Waschen mit 1%iger HNO_3 noch eine Restkontamination aufwiesen.

Bemerkung zu der Nuklid-Verteilung:

Bei Gruppe 1 ist besonders bemerkenswert, dass nach mindestens 5maligem Waschen mit grenzflächenaktiven Zusätzen und damit mindestens 30maligem Spülen mit Klarwasser immer noch das Alkalimetall Cs als Kontamination auftritt, was im Gegensatz zu den Erfahrungen von Stevenson [8] steht. Zr und Nb bilden bekanntermassen salpetersäureunlösliche Oxyde; die Beseitigung dieser immer nur in Spuren auftretenden Kontamination gelingt wohl letztlich durch Grenzflächenkräfte bei immer wiederholtem Waschen.

Die Gruppe 3 macht einen verschwindenden Anteil der Gesamt-Wäsche aus: Im nunmehr 4-jährigen Wäschereibetrieb sind insgesamt etwa 10 kg dieses Typs angefallen.

Ueber die Art der Fixierung der Nuklide Ag, Zn und Co in Gruppe 3 können wir nichts aussagen. Die relativ kurze Halbwertszeit von Ag und Zn (beide 249 Tage) gestattet bei dem geringen Anfall ein Abklingen durch Lagern.

Bei interessehalber ausgeführten orientierenden Versuchen konnten wir erstaunlicherweise feststellen, dass die Kontamination durch Ag auch nach Waschen mit bis zu 8%iger Thiosulfat-Lösung und bis zu 15%iger Ammoniak-Lösung konstant bleibt.

Durch saure Waschprozesse, bei denen freies Chlor entwickelt wird, lässt sich die Restkontamination beseitigen, z.B. durch längere Kaltwäsche mit einer Lösung, die 1% HNO_3 + 0,1% NaOCl enthält.

Wegen der ausserordentlichen Giftigkeit und des ausserordentlichen Korrosionsvermögens des freien Chlors wenden wir eine solche Waschstufe in der Praxis nie an.

3. DISKUSSION

3.1 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

a) Man hat nach unseren Erfahrungen zu unterscheiden zwischen einer fixierten und einer nicht fixierten Kontamination. Letztere lässt sich durch die in den herkömmlichen Waschverfahren wirksamen Grenzflächenkräfte beseitigen, die fixierte Kontamination hingegen nicht.

Modellvorstellungen über den Mechanismus der Fixierung lassen sich aus Kapitel 1.2 ableiten.

b) Schwer dispergierbare hydrophobe Verschmutzungen, z.B. Paraffin, Bodenwaxe, Terphenyle können Kontaminationen umschliessen und mit der Faser verkleben. Damit wird eine chemische Fixierung der Kontamination an der Faser vorgetäuscht. Es empfiehlt sich also eine hydrophilisierende Vorwaschung mit nichtionogenen Tensiden und lösenden bzw. schmelzpunktserniedrigenden Solvents.

Wegen der in Kapitel 1.2 angegebenen Möglichkeiten für eine chemische Fixierung der Kontamination während der Waschvorgänge muss diese Vorwaschung elektrolytfrei erfolgen.

c) Fixierte Kontamination ist durch alkalische Chlorbleiche, d.h. durch Sauerstoffbleiche nicht angreifbar. Chlorbleiche im sauren

Bereich mit dem Nebeneinander von unterchloriger Säure und Salzsäure ist teilweise wirksam, jedoch wegen der Wäsche- und Maschinenkorrosion nicht zu empfehlen .

Schwache Fluorwasserstoffsäure in Form von Bifluorid wirkt teilweise dekontaminierend.

Organische komplexierende Säuren sind wirkungslos, ebenso Chelatbildner.

- d) Ein Austausch von Nukliden, die chemisch an der Faser gebunden sind, gegen Alkali-Ionen ist nicht möglich.
- e) Reduktion in schwefligsaurer Lösung bewirkt neben einer allgemeinen Verminderung der Kontamination eine Erhöhung der Kontamination verschiedener Einzelstücke. Aus dieser cross-contamination lässt sich schliessen, dass Teile der Kontamination in höherwertiger Form gebunden und durch Reduktion in Lösung gebracht wurden.
- f) Durch Salzsäure lassen sich Teile der fixierten Kontamination beseitigen, jedoch bleibt auch bei wiederholter salzsaurer Waschung ein hoher Anteil gegen Salzsäure beständiger Kontamination konstant.
- g) Die leichte Löslichkeit aller Nitrate und die Beständigkeit der Cellulose gegenüber verdünnten Mineralsäuren legt es nahe, Salpetersäure als Dekontaminationsmittel für Baumwolle zu versuchen.

Wir fanden, dass sich durch einen Waschprozess von 10' Dauer bei 60°C mit 1-3%iger Salpetersäure die fixierte Kontamination auch in schwierigsten Fällen restlos ⁺⁾ beseitigen lässt, ohne dass das Gewebe

⁺⁾ Die Restkontamination von 99,5 kg einer 100 kg-Wäsche liegt unter der doppelten Nullanzeige.

merklich geschädigt wird ⁺⁾ . Man muss beim Ansetzen der Waschflotte lediglich darauf achten, dass die Salpetersäure vorverdünnt in der berechneten Menge kalt zugegeben wird, so dass ein Kontakt des Gewebes mit konzentrierter Säure vermieden wird.

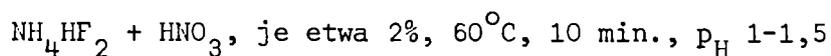
Weiter haben wir uns bemüht, Salzpaare zu finden, die in wässriger Lösung Salpetersäure freisetzen und so eine ungefährlichere Handhabung der Säure im Wäschereibetrieb erlauben. Ammonium- und Alkali-Bifluoride in stöchiometrischen Mengen mit Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalinitraten gemischt und in solchen Mengen zugegeben, dass man mit einer mindestens 1%igen Salpetersäure rechnen kann, ergeben bei einem p_H von 2 keine vollständige Dekontamination. Aehnlich unbefriedigend arbeiten Mischungen von sauren Phosphaten und sauren Sulfaten mit Nitraten, die ebenfalls nur Lösungen von einem p_H -Wert von 2 bis 4 ergeben.

Eine ebenso vollständige Dekontamination, wie mit Salpetersäure, lässt sich erzielen, wenn **man** mit der entsprechenden Menge eines Salzpaares von Kalziumnitrat und Alkali-Bisulfat arbeitet. Hierbei bildet sich unlösliches Kalziumsulfat, und es wird Salpetersäure neben Alkalinitrat frei, wobei die Lösung einen p_H -Wert von 1 erreicht. Das gebildete Kalziumsulfat wird durch die nachfolgenden Waschprozesse praktisch vollständig in dispergierter Form ausgewaschen.

Nach unseren Erfahrungen ist der Dekontaminationseffekt bei der An-

⁺⁾ Die Reissfestigkeit im nassen Zustand nimmt nach monatelanger regelmässiger Anwendung salpetersaurer Waschstufen im Routinebetrieb nicht merklich ab. Allerdings hat man darauf zu achten, dass die verwendeten Garne, evtl. verwendete elastische Bänder, Verschlussmaterial wie Knöpfe etc. ebenfalls von koch- und säurefester Qualität sind.

wendung des Salzpaares nur dann befriedigend, wenn man gleichzeitig mit dem Salzpaar einen nichtionogenen tensioaktiven Stoff in hoher Konzentration von etwa 0,3 bis 0,5% zugibt. Möglicherweise wird dadurch ein Niederschlagen des unlöslichen Kalziumsulfats auf dem Gewebe vermindert und die Kontamination bleibt der freien Salpetersäure besser zugänglich. In gewissen Fällen gelingt die vollständige Dekontamination nur dann, wenn der salpetersauren Waschung eine Stufe



nachgeschaltet wird. Es ist denkbar, dass hierbei salpetersäureunlösliche Oxyde als Fluoridkomplexe gelöst werden. Bei einer Konzentration der Salpetersäure von 7 bis 8% setzt Zerstörung des Gewebes ein.

3.2 Auswahl der nichtionogenen Tenside und Solvents

(Abwasser-Probleme bei organisch gekühlten Reaktoren)

Bei der Auswahl der Dekontaminationsmittel muss auf die anschließende Abwasseraufbereitung besondere Rücksicht genommen werden. Durch unser Verfahren tritt garantiert keine Störung der Fällbarkeit aller im Abwasser vorhandenen Nuklide ein.

Es ist jedoch technisch praktisch unmöglich - und wir sprechen hier ganz besonders im Hinblick auf organisch gekühlte Reaktoren - im Dekontaminationsbetrieb ohne Emulsionsprozesse auszukommen.

Für die Aufarbeitung von Wässern, die Solvents und organisches Material in Emulsionsform enthalten, bieten sich mehrere Arbeitsweisen an:

Der Präzipitation der Nuklide kann vorangehen

- a) eine biologische Klärung oder
- b) eine physikalisch-chemische Klärung.

Nach von uns gemeinsam mit V. Treccani durchgeführten Untersuchungen ist der biologische Abbau aller Aromaten durch adaptierte Pseudomonas-Kulturen möglich (wird an anderer Stelle veröffentlicht, Lit.S.auch [13-14]).

Um die phys.-chem. Klärung, d.h. eine Abscheidung, durchführen zu können, dürfen die Emulsionen nicht zu stabil sein. Versuche zur Kombination von Tensiden, um optimale HLB-Werte ^{+) für Aromaten und gleichzeitig leicht trennbare Emulsionen zu erhalten, werden an anderer Stelle veröffentlicht. Die Auswahl der passenden Solvents erfolgte in [12].}

3.3 Vollständiges Dekontaminationsverfahren

In Dekontaminationstest 7 ist unser vollständiges Dekontaminationsverfahren beschrieben, wie wir es seit Oktober 1966 mit entsprechender Anpassung in jeder Maschine mit bestem Erfolg anwenden.

Das Verfahren zeichnet sich durch die elektrolytfreie, hydrophilisierende Solvent-Vorwaschung und die salpeter-, evtl. salpeter-flusssäure Dekontaminationsstufe aus. Die Kenntnis der quantitativen Zusammensetzung der Zusätze gestattet jede etwa notwendige Abwandlung des Verfahrens.

Dekontaminationstest Nr.7 , vollständiges Dekontaminationsverfahren.

Operation	t/min	T °C	Zusatz	P _H
(1) elektrolytfreie, hydrophilisierende Solventwaschung	15	80	0,2 - 0,3% Nonionics 0,8 - 0,7% Solvesso	7
(2) Spülen 3x	5	40		7
(3) Dekontamination, sauer	15-30	60	1 - 2% HNO ₃ , evtl. 1% NH ₄ HF ₂	0-1 7
(4) Spülen 5x	5	20		7
(5) alkalisch-bleichende Waschung	15	80	Detergent "MN" 0,5-2% Na-perborat oder Chlorisocyanur-Na 0,2%	11- 13
(6) Spülen 5x	5	20		7

^{+) Hydrophilic-Lipophilic-Balance-Wert, Lit. s. z.B. [15]}

Tab.1 Ergebnisse der qualitativen Multikanal-Spektrometrie

Gruppe	Kontamination in imp/sec x dm ²	¹¹⁰ Ag	⁶⁰ Co	⁶⁵ Zn	³⁷ Cs	¹⁴⁴ Ce	⁹⁵ Zr+Nb	⁵¹ Cr
1. grenzflächen- aktiv- alkalisch mit EDTA dekont.	4000	5	3	4	2	1	6	-
	2000	2	1	-	-	3	4	-
	400	5	2	-	3	1	4	-
	300	4	2	-	3	1	5	-
	100	3	2	-	-	1	-	-
2. mit HNO ₃ 1%ig 1x dekont.	80	2	3	4	-	1	5	-
	60	1	3	-	-	2	4	-
	60	2	3	-	-	1	-	-
	50	2	3	5	-	1	6	4
3. mit HNO ₃ 1% ig 3x dekont.	50	1	2	-	-	-	-	-
	40	1	2	3	-	-	-	-
	40	1	2	-	-	-	-	-
	35	1	2	3	-	-	-	-
	25	1	2	3	-	-	-	-
	20	1	2	-	-	-	-	-

4. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Meixner, A.: Die Wäscherei eines Kernforschungszentrums.
Kerntechnik 4 , 391-393 (1962).
- [2] Reiff, F., Schuster, K., Spoor, H., Stöppler, M.: Comparative Literature Study of the Problems of the Decontamination of Radioactively Contaminated Textiles. EUR 3276.e
- [3] Chemie der Baumwolle etc. in Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, 3. Aufl. ab 1951, Urban+Schwarzenberg, München-Berlin.
- [4] Lindner, K.: Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe, 2 Bde. Wiss. Verlagsges.m.b.H. Stuttgart, 1964.
- [5] Siewert, G., Schiroka, Th.: Die Reinigung radioaktiv verseuchter Berufskleidung. Kernenergie 6 , 595-607 (1963) (mit 77 Literaturstellen)
- [6] Schönfeld, T., Broda, E.: Mh. Chem. 81 , 1153 (1950), (weitere in [5])
- [7] Talboys, A.P., Spratt, E.C., US AEC Report NYO-4990 (1954)
- [8] U.S. Pat. No. 3,108,080, Oct. 22, 1963 von E.L. Brevik, Purex Corporation, Ltd., Calif.
- [9] Ariss, B.W., Thomas, C.R.: Principles Involved in the Formulation of Decontaminating Reagents. Int. Symp. on the Decont. of Nucl. Installations, Harwell, May 1966.
- [10] Brit. Pat. 930 370 (1963)
- [11] Brit. Pat. 856 377 (1960)
- [12] Mosselmanns, G., Nienhaus, J.: Solubility of Terphenyls and OM_2 Mixtures in Pure and Technical Solvents. (im Druck)
- [13] Treccani, V.: Microbial Degradation of Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons, Z. allg. Mikrobiologie 5, 332-341 (1965).
- [14] Treccani, V.: Microbial Degradation of Hydrocarbons (in: Progress in Industrial Microbiology IV) Heywood and Co. Ltd., London 1962.
- [15] Davies, J.T., Rideal, E.K.: Interfacial Phenomena, 2nd Ed., Academic Press, New York-London, 1963.
- [16] Norwood, J.L.: A Study of the Effectiveness of Decont. Agents on Cont. Prot. Clothing. HW-38218 REV, Hanford (1955).

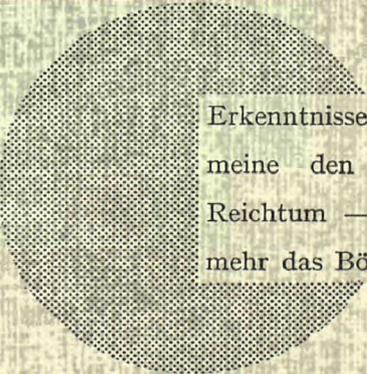
AN UNSERE LESER

Alle Euratom-Berichte werden nach Erscheinen in der von der Zentralstelle für Information und Dokumentation (CID) herausgegebenen Monatszeitschrift **EURATOM INFORMATION** angezeigt. Abonnements (1 Jahr : DM 60) und Probehefte sind erhältlich bei :

Handelsblatt GmbH
"Euratom Information"
Postfach 1102
D-4 Düsseldorf (Deutschland)

oder

Office de vente des publications
des Communautés européennes
2, Place de Metz
Luxembourg



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

VERTRIEBSSTELLEN

Alle Euratom-Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich (bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagsseite jedes Bericht stehen, deutlich angeben).

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSEBLAD
Leuvenseweg 40-42, - Brussel

LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)